

ВЕСТНИК
НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА «ХПИ»

Сборник научных трудов

Тематический выпуск

«Химия, химическая технология и экология»

30'2010

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.
Л.М. Бесов, д-р техн. наук, проф.
А.В. Бойко, д-р техн. 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.
И.Ф. Домнин, д-р техн. наук, проф.
В.В. Епифанов, канд. техн. наук, проф.
Ю.И. Зайцев, канд. техн. наук, проф.
П.А. Качанов, д-р техн. наук, проф.
В.Б. Клепиков, д-р техн. наук, проф.
С.И. Кондрашев, д-р техн. наук, проф.
В.М. Кошельник, д-р техн. наук, проф.
В.И. Кравченко, д-р техн. наук, проф.
Г.В. Лисачук, д-р техн. наук, проф.
В.С. Лупиков, д-р техн. наук, проф.
О.К. Морачковский, д-р техн. наук, проф.
В.И. Николаенко, канд. ист. наук, проф.
В.А. Пуляев, д-р техн. наук, проф.
В.Б. Самородов, д-р техн. наук, проф.
Г.М. Сучков, д-р техн. наук, проф.
Ю.В. Тимофеев, д-р техн. наук, проф.
Н.А. Ткачук, 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

e-mail: szelentcov@kpi.kharkov.ua

Харьков 2010

УДК 621.833

Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. Збірник наукових праць. Тематичний випуск “Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2010. – № 30. – 218 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 № 6 від 06.07.2010 р.**

ISSN 2079-0821

© Національний технічний університет «ХПІ», 2010

Б.І. БАЙРАЧНИЙ, докт. техн. наук, зав. каф., НТУ “ХПІ”,
м. Харків, Україна

80 РОКІВ КАФЕДРИ ТЕХНІЧНОЇ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

Розглянуто підсумки діяльності викладачів і наукових співробітників кафедри технічної електрохімії за 80-річний період діяльності. Особливу увагу приділено роботам, що проводяться кафедрою за останні 15 – 20 років. Освітлена активна діяльність викладачів, аспірантів і студентів кафедри в удосконаленні навчального процесу, творчих зв'язків з виробництвом та науковими установами.

Рассмотрены итоги деятельности преподавателей и научных сотрудников кафедры технической электрохимии за восьмидесятилетний период деятельности. Особое внимание уделено работам, которые проводит кафедра за последние 15 – 20 лет. Освещается активная деятельность преподавателей, аспирантов и студентов кафедры по усовершенствованию учебного процесса, творческих связей с производством и научными учреждениями

The work of the Technical Electrochemistry Department and staff members over 80-years period is summed up. Particular attention is paid to the works carried out by the Department over the last 15 – 20 years. We widely cover the active work of lecturers, post graduate students and students of the Department on improving the educational process, creative relationships with production and research institutions.

У вересні 2010 року кафедрі технічної електрохімії виповнюється 80 років. За цей період діяльності наукові розробки кафедри технічної електрохімії дали змогу удосконалити та започаткувати нові електрохімічні виробництва в багатьох галузях промисловості.

Діяльність викладачів та науковців кафедри спрямована на вивчення теорії і практики електрохімічних процесів в гальванотехніці, хімічних джерелах струму, електросинтезі неорганічних речовин, гідроелектрометалургії кольорових, рідкісних, благородних металів і захисті металів від корозії.

Діяльність кафедри в 1950 – 1955 роках проводилась під керівництвом талановитого вченого проф. Сисоєва А.М.

Розбудову наукової діяльності в період 1960 – 1982 років було продовжено викладачами та науковцями кафедри під керівництвом проф. Ф.К. Андрущенко. Протягом цього періоду наукові дослідження значно розширились. На кафедрі було організовано бюджетну та галузеву лабораторії, які виконували дослідження в гальванотехніці (проф. Н.А. Марченко, проф. В.В. Орехова, проф. Г.Я. Якименко, доц. В.М. Артеменко), хімічних

джерелах струму (проф. Б.І. Байрачний, доц. Л.В. Ляшок, доц. Т.П. Ярошок), електросинтезі неорганічних речовин (проф. А.К. Горбачов, доц. Г.Г. Тульський, В.К.Нікіфоров).

З 1983 року до останнього часу кафедра функціонує під керівництвом проф. Байрачного Б.І.

З 1990 року на кафедрі розгорнуті роботи під керівництвом проф. Сахненка М.Д. (проф. Ведь М.В., доц. Штефан В.В.), діяльність яких спрямована на дослідження електрохімічного дизайну, діагностики і прогнозування властивостей функціональних покриттів.

За останнє десятиліття науковцями кафедри (проф. Б.І. Байрачний, проф. Г.Г. Тульський, проф. Г.Я. Якименко, проф. Л.В. Ляшок, доц. О.П. Поспелов, к.т.н. Л.В. Трубнікова, доц. В.М. Артеменко) виконано важливі роботи удосконалення процесів нікелювання, міднення, сріблення, осадження каталітичних сплавів залізо-нікель, залізо-кобальт, нікель-срібло та композиційних покриттів з використанням оксидів рідкісноземельних металів. Проводяться дослідження з електросинтезу неорганічних речовин та удосконаленню гідроелектрометалургійного отримання рідкісних і благородних металів з вторинної сировини.

Для основних виробництв досліджуються основи технологічних процесів, орієнтованих на малі підприємства. До цих робіт слід віднести:

– установки для синтезу окислювачів та дезінфікуючих розчинів активного хлору (д.т.н. Г.Г. Тульський, к.т.н. О.Ю. Бровін);

– технології електрохімічного синтезу антисептиків і фармацевтичних препаратів (доц. Л.В. Ляшок, пров. інж. Т.В. Орехова та Т.Ф. Байкова);

– технології регенерації відпрацьованих електролітів покриттів і травильних розчинів виробництва друкованих плат (с.н.с. Л.В. Трубнікова).

Держава фінансує дослідження процесів:

– розробка електролітів електросинтезу каталізаторів очищення газових викидів виробництва оксидних конденсаторів та удосконалення хімічних джерел струму (проф. Б.І. Байрачний, доц. В.П. Гомозов, доц. С.Г. Дерібо, к.т.н. Ю.І. Коваленко);

– виготовлення анодних матеріалів на основі оксидів неблагородних металів для виробництва хлора (проф. Г.Г. Тульський, к.т.н. О.Ю. Бровін);

– афінаж золота, срібла, платини та платинованих металів (доц. Л.В. Ляшок, пров. інж. Т.В. Орехова);

– технології і обладнання очистки, знезараження, дезодорування, знеба-

рвлення водних розчинів, регенерації відпрацьованих розчинів окисників (проф. Г.Г. Тульський, к.т.н. О.Ю. Бровін);

– вилучення благородних, платинових, рідкісних і розсіяних елементів з первинної та вторинної сировини і кольорових металів у вигляді порошку і електродних матеріалів (проф. Л.В. Ляшок, доц. О.Л. Смірнова, с.н.с. Л.В. Трубнікова, с.н.с. Ю.Л. Олександров);

У 2004 – 2006 рр. під керівництвом проф. Б.І. Байрачного та с.н.с., к.т.н. Л.В. Трубніковою виконувався міжнародний українсько-індійський проект ”Розробка електрохімічних процесів осадження функціональних покриттів сплавами для жорстких умов експлуатації”. За цим проектом розроблено нові електроліти, що дозволяють одержувати крупнокристалічні покриття сплавами нікелю з оловом і сріблом. Вони мають активні каталітичні властивості при окислюванні чадного газу. Розроблено способи, які дозволяють осаджувати покриття міддю і її сплавами з оловом і нікелем. Вони міцно зчеплені з вуглецевою та нержавіючою сталлю і забезпечують високий корозійний захист виробів. Для інтенсифікації проведення спільних досліджень з індійськими науковцями с. н. с. Л.В. Трубнікова в Індії доповіла про результати досліджень у ХПІ, прочитала лекції у Центральному електрохімічному дослідницькому інституті (м. Карайкуді) та на міжнародному симпозіумі “ISAEST-8” (м. Гоа). Їх прослухали вчені із Франції, США, Японії, Ірану, Мексики, Австралії, Кореї, Китаю, Росії, Індії.

Важливими аспектами діяльності викладачів та науковців кафедри є підготовка науково-педагогічних кадрів та видавнича діяльність.

За період з 1982 року під керівництвом проф. Б.І. Байрачного захищено 3 докторських та 26 кандидатських дисертацій, проф. М.Д. Сахненко підготував 5 кандидатів наук.

Результати наукових досліджень висвітлювались в різноманітних публікаціях (монографіях, підручниках, посібниках, статтях, авторських свідоцтвах, патентах та тезах конференцій).

Науково-педагогічними працівниками та аспірантами кафедри опубліковано біля 550 наукових праць.

Серед них: 420 статей, 130 авторських свідоцтв на винаходи та патентів України; дві монографії, серед яких найбільш вагоме видання 4-х томного підручника “Технічна електрохімія”, 5 підручників та 4 навчальних посібників.

Проф. Б.І. Байрачний, проф. М.Д. Сахненко, доц. Л.В. Ляшок,

доц. Т.П. Ярошок, доц. В.П. Гомозов, с.н.с. Л.В. Трубнікова та ін. систематично є учасниками міжнародних з'їздів, конференцій та симпозіумів (Республіка В'єтнам – 1978 р., Чехословаччина – 1984 р., Болгарія – 1990 р., Індія – 2006 р., Росія – 1990 – 2008 рр.). На них вчені НТУ «ХПІ» доповідають про результати НДР. В 2005 році працівниками кафедри підготовлений і проведений 4 з'їзд з електрохімії України, в якому взяли участь понад 20 іноземних вчених Польщі, Росії, Молдови.

Вчені кафедри беруть активну участь в різноманітних наукових радах та редколегіях журналів. Проф. Б.І. Байрачний входить до складу наукової ради по електрохімії НАН України та наукової ради з хімії та хімічної технології Міносвіти України. Він був членом експертної ради з хімічної технології Вищої атестаційної комісії України (2002 – 2006 рр.) та редколегії журналу «Гальванотехника и обработка поверхности» (Росія).

У 1993 році проф. Б. І. Байрачного і в 2009 році проф. М.Д. Сахненко обрано до складу Академії наук Вищої школи України, у в 2008 році проф. Б.І. Байрачному присуджено нагороду Ярослава Мудрого.

Викладачі та науковці кафедри велику увагу приділяють залученню до НДР студентів та аспірантів. В обласному конкурсі студентських робіт в 2007 році студенти отримали 3 дипломи. На Всеукраїнському конкурсі студентських наукових робіт з напрямку “Екологія” отримали нагороди: в 2007 році ст. Л.О. Помошник (диплом I ступеня, керівник доц. В.В. Штефан), в 2009 році ст. А.О. Майзеліс (диплом I ступеня, керівник проф. Б.І. Байрачний), в 2010 році ст. О.Ю. Смірнова (диплом III ступеня, керівник доц. В.В. Штефан), а з напрямку “Хімія і хімічна технологія” – у 2008 році ст. І.О. Афоніна (керівник доц. Л.В. Ляшок) отримала диплом III ступеня, у 2010 році ст. Г.М. Щічка (керівник доц. Л.В. Ляшок) – диплом I ступеня.

Ст. А.О. Майзеліс виступала з доповіддю на XVIII Менделєєвському з'їзді в 2007 році (Росія), на II Всеукраїнській виставці наукових робіт студентів в 2008 році вона отримала диплом I ступеня.

У 2010 році команда студентів кафедри посіли I місце у II етапі Всеукраїнської студентської олімпіади зі спеціальності технічна електрохімія, а ст. І.А. Токарева та А.Г. Тульська – переможці у особистому заліку.

На конференції студентів та аспірантів (м. Донецьк) отримано 2 дипломи: М.М. Проскурін – I ступеня, Глушкова М.О. – III ступеня.

Восьмидесятирічний ювілей колектив викладачів, науковців та студентів кафедри зустрічає творчим натхненням та ентузіазмом.

В.С. КУБЛАНОВСЬКИЙ, докт. хім. наук, ІЗНХ НАН України, м. Київ

ЕЛЕКТРОХІМІЯ В УКРАЇНІ

Подано історичний розвиток електрохімії на Україні та інституті загальної неорганічної хімії НАН. Останнім часом коло електрохімічних процесів розширюється, акумулюючи в собі різноманітні напрями науки. Прикладне значення електрохімії має суттєвий вплив на різні галузі техніки.

Представлено историческое развитие электрохимии на Украине и институте общей неорганической химии НАН. В настоящее время круг электрохимических процессов расширяется, аккумулируя в себе различные направления науки. Прикладное значение электрохимии имеет существенное влияние на различные отрасли техники.

The historical development of electrochemistry in Ukraine and, particularly, in the Institute of General Inorganic Chemistry of NAS, is presented. Currently, the scope of electrochemical processes is expanding, accumulating different fields of science. Applied electrochemistry value has a significant influence on various branches of engineering.

Електрохімія – наука, що вивчає хімічні процеси, пов’язані з проходженням або виникненням електричного струму і потенціалу, та явища на заряджених міжфазних границях.

Об’єкти електрохімії – конденсовані іонні системи; заряджені міжфазні границі; процеси на електродах – провідниках, напівпровідниках або діелектриках (зокрема на межі з вакуумом чи з газами) і в електролітах (іонних провідниках). Таким чином, електрохімія охоплює всі форми взаємодії між рухливими зарядженими частками в конденсованих фазах у статиці й у динаміці на границях розподілу фаз та в їх об’ємі.

Існують і інші визначення (дефініції) електрохімії. Наприклад, “електрохімія – це частина хімії, що вивчає перетворення речовин на межі розподілу електричний провідник першого роду – електричний провідник другого роду, що відбуваються за участю вільних електронів”; або “електрохімія – галузь науки, яка вивчає властивості систем, що містять іонні провідники, та перетворення речовин на межі поділу фаз з участю заряджених часток (іонів, електронів)”.

Останнім часом відбувається різке розширення кола електрохімічних процесів і нових електродних матеріалів, тому рамки електрохімічних досліджень розкриваються все ширше, акумулюючи в собі найрізноманітніші на-

прямки наук – і традиційні фізичні, біологічні, і дослідження в області матеріалознавства, хімії твердого тіла, тощо. Так, на стику наук, з'явилося багато зовсім нових розділів електрохімії – біоелектрохімія, фотоелектрохімія, наноелектрохімія, електрохімія поверхні, екологічна електрохімія та ін.

Традиційно електрохімію розділяють на теоретичну та прикладну (або технічну електрохімію чи електрохімічні виробництва). Теоретична електрохімія вивчає загальні закономірності електрохімічних реакцій і електролітів у статичному стані та в динаміці. Теоретична електрохімія є науковою базою прикладної електрохімії і забезпечує раціональний підхід до рішення проблем електрохімічної технології. Прикладна електрохімія розглядає можливості застосування електрохімічних реакцій для здійснення технологічних процесів та створення електрохімічних пристроїв.

Прикладне значення сучасної електрохімії важко переоцінити. Електрохімічні процеси є основою багатотоннажного хімічного металургійного виробництва різних речовин. Сучасні електрохімічні джерела струму різного призначення (первинні елементи й акумулятори) широко використовуються в багатьох галузях техніки й народного споживання, і виготовляються промислово мільярдними партіями. Не менш широкого розповсюдження набули й інші різноманітні електрохімічні процеси й пристрої.

З електрохімічними явищами зв'язані процеси корозії металів, що наносять величезні збитки народному господарству.

Електрохімія є відносно молодою наукою, вік якої нараховує трохи більше двох сторіч. Зародження електрохімії як науки зазвичай пов'язують із відкриттям італ. анатома, фізіолога та фізика Л. Гальвані, опублікованим у 1791 році (*“De Viribus Electricitatis in Motu Musculari Commentarius”* / *“Трактат про сили електрики при м'язовому русі”*). Іншому італійському вченому А. Вольта вдалося в 1800 році сконструювати перше хімічне джерело струму (воно складалося зі срібних і олов'яних електродів, розділених пористими прокладками, змоченими розчином солі). Саме після цього, надзвичайні властивості електрохімічних ланцюжків стали предметом вивчення нової науки – електрохімії.

Найбільш вагомими етапами розвитку електрохімії наступні: відкриття законів електролізу (Фарадей, 1832 р.), створення першої теорії подвійного електричного шару на межі метал-електроліт (Гельмгольц, 1879 р.), створення теорії виникнення напруги в електрохімічних системах, що дозволила одержати кількісні вирази для електродних потенціалів (Нернст, 1889 р.) В 1930 р.

Эрдей-Груз і Фольмер створили теорію уповільненого розряду-іонізації. Трохи згодом, у 1933 р. А.Н. Фрумкін об'єднав теорії уповільненого розряду іонів і будови подвійного шару Штерна, заклавши основи сучасної теорії кінетики електродних процесів.

Звертаючись до історії, можна показати, що в Україні рівень теоретичної та прикладної електрохімії завжди був високий і в ряді напрямків не поступався світовому. Становлення електрохімії в Україні як самостійної галузі хімічної науки відбувалося у другій половині XIX та на початку XX століть. Починаючи з 1860 року публікуються роботи дослідників, які працюють в Києві, Харкові, Одесі. Особлива роль в цьому належить видатним вченим того часу – О.М. Бутлерову, М.А. Бунге, М.Д. Зелінському, роботи яких присвячені електролізу органічних сполук; М.М. Бекетову, який встановив електрохімічний ряд напруг металів; В.О. Кістяковському – це роботи з електрокристалізації, корозії та пасивності металів, до речі термін “електрокристалізація” саме ним було введено в науку; А.Н. Саханову, Л.В. Писаржевському, В.О. Плотнікову, які успішно розвили теорію розчинів, зокрема електропровідності; М.М. Каяндеру, який на кілька років раніше за Ареніуса висловив думку про дисоціацію молекул у розчинах; О.І. Бродському та Н.А. Ізмайлову в галузі електрохімії розчинів; В.А. Ройтеру, який довів справедливність теорії сповільненого розряду для випадку металевого перенапруження; Е.С. Бургсеру, В.М. Кемулі, Є.М. Скобцу в області розвитку теорії та практики полярографії; М.І. Усановичу, який поширив поняття кислоти і основи на неводні електроліти; Л.І. Антропову, який запропонував приведену шкалу потенціалів, автору унікального підручника “Теоретична електрохімія”; С.Б. Шишковському, В.Ф. Тімофєєву та іншим.

Історично, на Україні дослідження в області електрохімії проводились в багатьох вузах, Інститутах Академії наук України та галузевих інститутах. Основні існуючі школи сформовані вченими-електрохіміками міст Києва, Дніпропетровська, Харкова, а також Одеси, Чернівців, Львова, Чернігова, Северодонецька, Запоріжжя, Хмельницького, та ін. Досягнення цих шкіл відображені у багатьох монографіях. Нижче наведені деякі з основних наукових напрямків українських електрохіміків.

Електрохімія іонних розплавів та неводних електролітів. В.О.Плотніков, започаткував дослідження електрохімії водних, неводних та розплавлених електролітів, які в 20 – 30-х роках XX сторіччя розвинулись в оригінальний науковий напрямок, що отримав назву “Київська електрохімічна школа”, та у

подальшому набув всесвітнього визнання. Створена В.О. Плотніковим теорія механізму провідності сумішей стала класичною. Роботи з електрохімії та термодинаміки іонних розплавів були продовжені В.О. Ізбековим і Ю.К. Делімарським та їх учнями. Були отримані фундаментальні результати з кінетики електродних процесів в розплавах (О.В. Городиський, Е.В. Панов, Д.А. Ткаленко, Н.Х. Туманова); з термодинаміки та будови подвійного шару (Б.Ф. Марков, ім'ям якого названо ефект дискретності іонів, специфічно адсорбованих на електроді); будови іонних розплавів та комплексоутворення (С.В. Волков, В.Д. Присяжний); кислотно-основних рівноваг в розплавах, електрохімічного синтезу функціональних матеріалів та сполук (В.І. Шаповал, М.С. Слободяник); природи провідності поліфункціональних провідників (А.А. Веліканов). Одержані фундаментальні результати дозволили створити принципово нові піроелектрометалургічні технологічні процеси та обладнання, що знайшли широке використання в різних галузях промисловості. Вперше в світі, в практику кольорової металургії впроваджено електрохімічні процеси отримання свинцю та вісмуту, утилізації вторинної сировини в іонних розплавах (О.Г. Зарубицький, А.О. Омельчук). Створено електрохімічну теорію і практику неводних розчинів (Я.А. Фіалков, І.А. Шека, Ю.Я. Фіалков, В.М. Плахотнік).

Інший напрямок – дослідження закономірностей кінетики та механізму електродних процесів в водних розчинах, привів до створення нових гідроелектрометалургічних процесів та синтезу неорганічних речовин (В.В. Стендер, А.К. Горбачов); одержання надчистих металів (І.А. Шека, Д.П. Зосімович, Л.Х. Козін); одержання дисперсних металів і сплавів (О.К. Кудра, Е.М. Натансон); створення теорії та практики функціональних покриттів металами та сплавами (Л.І. Каданер, В.В. Орехова, В.С. Кублановський, Н.Д. Іванова, М.І. Донченко); створення теорії адсорбційної хімічної поляризації та розробки на її основі технологічних процесів нанесення покриттів (М.О. Лошкар'єв, Ф.Й. Данілов, Ю.М. Лошкар'єв); створення теорії нестационарних процесів (О.В. Городиський, В.І. Черненко, Н.О. Костін); розробки технологічних аспектів гальванотехніки (А.М. Сисоєв, Б.І. Байрачний, Ф.К. Андрющенко), застосування нерівноважної термодинаміки (А.В. Памфілов, О.І. Лопушанська, Я.Ю. Тевтуль, В.В. Нечипорук); визначення ролі термодинамічних досліджень та періодично протікаючих процесів при електроосадженні (Д.Н. Грицан, В.І. Ларін, В.Д. Калугін).

Розвиваються роботи з органічної електрохімії – обґрунтування концеп-

ції використання іон-радикалів, як електрокаталізаторів різноманітних хімічних реакцій (В.Д. Походенко, В.Г. Кошечко); та електрохімії полімерів – теорія і практика одержання на поверхні металів впорядкованих макромолекулярних структур та їх деструкції (Г.С. Шаповал, О.А. Пуд, М.Д. Сахненко); електрохімічна полімеризація вінілових мономерів (Є.П. Ковальчук).

Хімічні джерела струму та перетворювачі енергії. О.К. Давтяну належить перша у світі монографія, в якій він теоретично обґрунтував електрохімічні процеси в паливних елементах, вперше у світі розробив середньотемпературні паливні елементи – базову складову сучасних електрохімічних генераторів струму. Були розроблені повітряно-цинкові батареї та алюміній-повітряні батареї для автотранспорту (О.К. Давтян, В.О. Преснов); електрохімічні генератори на основі системи гідрозин-пероксид водню (Н.Д. Кошель); літєві джерела струму різного призначення (В.Д. Присяжний, О.М. Шембель, Ю.М. Малетін), створено теорію електрохімічних процесів в пористих електродах та діафрагмах (О.С. Ксенжек); теорію і технологію кадмій-нікелевих акумуляторів (Л.Н. Сагоян); показано можливість одержання безметальних акумуляторів на основі органічних сполук (О.С. Ксенжек, В.З. Барсуков). Розроблені ефективні напівпровідникові аноди для фотоелектрохімічних систем перетворення сонячної енергії (В.А. Тягай, А.Т. Васько, Г.Я. Колбасов); електрохімічні сенсори екологічної безпеки повітря та техногенних середовищ (В.П. Чвірук).

Висококваліфікованих фахівців в галузі електрохімії готують в багатьох вузах України: Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”, Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Український державний хіміко-технологічний університет, “Львівська політехніка”, Київський національний університет технологій і дизайну.

Надійшла до редколегії 31.05.10

О.В. ЛІНЮЧЕВА, докт. техн. наук, НТУУ «КПІ», м. Київ, Україна

ІСТОРІЯ КАФЕДРИ ТЕХНОЛОГІЇ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ УКРАЇНИ «КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ» (ТЕХВ НТУУ «КПІ»)

В статті висвітлюються головні етапи становлення та розвитку кафедри технології електрохімічних виробництв Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут», наводяться дані про чисельність кафедри, кваліфікаційний склад, тематика наукових досліджень.

В статье рассматриваются главные этапы становления и развития кафедры технологии электрохимических производств Национального технического университета Украины «Киевский политехнический институт», приводятся данные о численности кафедры, квалификационный состав, тематика научных исследований.

The article highlights the main stages of formation and development of electrotechnology industries department of the National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute", shows the strength of the department, qualified staff, research topics.

Кафедра технології електрохімічних виробництв (ТЕХВ) НТУУ «КПІ» організована в 1929 році під керівництвом проф. М.О. Рабіновича, який почав створення методичних програм, лекцій, посібників та започаткував основи наукової діяльності кафедри. Перша група з 6 електрохіміків була сформована з числа студентів, які до 4-го курсу навчалися на кафедрі технології неорганічних речовин.

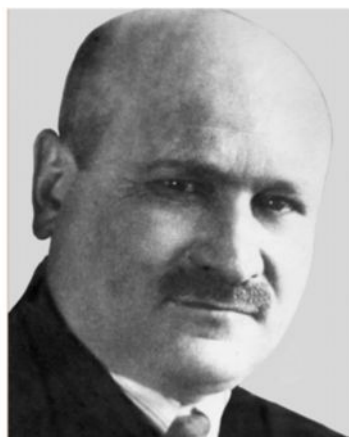
В 1930 – 1941 р.р. та з 1944 – 1956 р.р. кафедру очолював видатний спеціаліст в галузі електрохімії М.М. Воронін, який мав великий досвід виробничої діяльності і був відомий як автор оригінальних розробок нових технологічних процесів і електрохімічних методів контролю виробництва.

Під час Великої Вітчизняної війни кафедра ТЕХВ продовжувала роботу в Ташкенті, куди був евакуйований КПІ. Після повернення КПІ до Києва колектив кафедри, який складався в основному з її випускників, значну увагу приділяв написанню методичної та наукової літератури і організації науково-дослідницької роботи, до якої залучалися студенти. Наукові розробки кафедри ТЕХВ в цей період – галузь електроосадження металів, електролізу

хлориду натрію, виробництво свинцевих акумуляторів, знайшли застосування в промисловому виробництві. В 1949 – 54 р.р. були видані три книги з електроосадження металів, написано посібник з розрахунками та конструюванням ванн для технічного електролізу (зав. каф. М.М. Воронін).



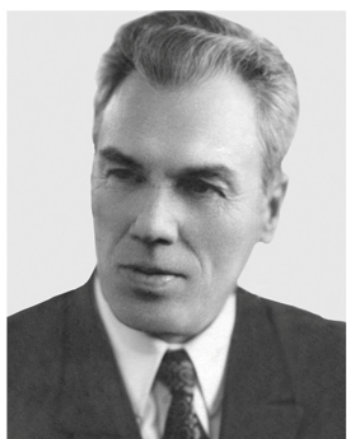
Рабінович М.О.



Воронін М.М.



Бармашенко І.Б.



Антропов Л.І.



Чвірук В.П.



Лінючева О.В.

Завідувачі кафедри ТЕХВ НТУУ «КПІ» (1929 – 2010 р.р.)

З 1956 – 1960 р.р. завідуючим кафедрою був доц. І.Б. Бармашенко, який також очолював кафедру в період евакуації КПІ в 1941 – 1944 роках. І.Б. Бармашенко розвивав наукові напрямки, запропоновані М.М.Вороніним, керував дослідженнями в галузі удосконалення хімічних джерел струму.

Подальший розвиток кафедри ТЕХВ, створення української електрохімічної школи пов'язані з іменем видатного вченого, організатора науки і педагога д.х.н., проф. Л.І. Антропова, який був завідувачем кафедри з 1960 по 1986 роки. Л.І.Антропов був членом бюро науково-технічних рад ГКНТ СРСР і УРСР із захисту металів від корозії, головою однієї з секцій, членом редколегій журналів ("Corrosion Science", "Електрохімія", "Захист металів"),

членом наукової Ради з електрохімії АН СРСР і спеціалізованих рад. За багатогранну науково-педагогічну й організаційну діяльність Л.І. Антропов був нагороджений орденами "Трудового Червоного Прапора", "Знак Пошани", Почесними грамотами й медалями, визнаний гідним звання лауреата Державної премії УРСР (1975 р.), Заслуженого діяча науки УРСР (1978р.), премії АН УРСР ім. Писаржевського (1991 р.), його було обрано членом-кореспондентом АН УРСР (1982 р.). Світова електрохімічна громада віднесла Л.І. Антропова до числа 12 вчених, що заклали фундамент сучасної електрохімії, а створена ним наукова школа Антропова – до провідних електрохімічних шкіл світу. Підручник Л.І. Антропова "Теоретична електрохімія" витримав чотири видання російською, українською, англійською, французькою, китайською, італійською, угорською мовами. За підручник автор був удостоєний Державної премії УРСР.

З ініціативи та за участю Л.І. Антропова у 1962 р. при кафедрі створена науково-дослідна лабораторія прикладної електрохімічної кінетики, що Постановою ВСНХ СРСР і СМ УРСР перетворюється в Проблемну науково-дослідну лабораторію (ПНДЛ) інгібіторів кислотної корозії металів (1964 р.). Основні її завдання: вивчення будови подвійного електричного шару й процесів адсорбції на границі розподілу метал-водні електроліти, удосконалення методів виміру адсорбції; дослідження закономірностей і механізмів корозії чорних і кольорових металів у водних, кислих, сольових і лужних розчинах електролітів; розробка теорії дії інгібіторів корозії металів і створення на її основі високоефективних інгібіторів різного призначення, комбінованих методів захисту металів; розробка контрольовано-вимірювальної апаратури для кількісної оцінки швидкості корозії металів і ефективності методів захисту; розвиток теорії дії й розробка нових електрохімічних, контактних і хімічних способів нанесення захисно-декоративних і функціональних покриттів; розробка нових і вдосконалення існуючих хімічних джерел струму (ХДС) на основі водних, неводних і розплавлених електролітів; удосконалення існуючих і створення нових технологічних процесів.

Під час діяльності ПНДЛ вивчено закономірності кінетики корозії заліза й особливості дифузії водню через залізну мембрану в сірчаноокислих розчинах (Ю.Я. Савгіра, 1967 р.), механізм дії інгібіторів кислотної корозії металів (І.С. Погребова 1970 р.), вплив ПАР на кінетику відновлення кисню (В.І. Мельников, 1970 р.), процес сірководневої корозії металів у кислих середовищах (В.Ф. Панасенко, 1972 р.), корозія заліза в нейтральних розчинах (Н.Ф. Ку-

лешова, 1972 р.).

Співробітниками кафедри, які спеціалізуються в області інгібіторного захисту металів (Л.І. Антроповим, Г.Г. Вржосеком, В.М. Ледовських, Г.І. Дрьомовою, І.С. Погребовою, В.Ф. Панасенко, Ю.Ф. Фатєєвим, Ю.П. Шаповал) у 60-і - 70-і роки розроблені і впроваджені у виробництво нові високоефективні інгібітори корозії металів у кислих і нейтральних середовищах серії КПП. Пізніше на основі інгібітору КПП-3 розроблений новий інгібітор кислотної корозії ИНКОР-3 і налагоджений його промисловий випуск.

Важливе теоретичне й практичне значення мали роботи з використання при антикорозійному захисті сталей процесів дофазового осадження металів (Н.В. Кондрашова, 1984 р.), розробки ефективних інгібіторів корозії алюмінію в лужних середовищах (В.В. Назаренко, 1986 р.), по створенню комбінованих інгібіторів на основі використання інгібіторів корозії й модифікаторів властивостей електродів (І.С. Погребова, А.А. Бабич, Г.І. Дрьомова (1980 – 1991 р.)) і інших. У цей же період на кафедрі виконана й захищена докторська дисертація з цілеспрямованого синтезу органічних інгібіторів корозії й регуляторів осадження металів, їхньому випуску й впровадженню в промисловість України (В.М. Ледовських, 1986 р.).

Починаючи з 1962 р., на кафедрі ТЕХВ проводилися систематичні дослідження з розвитку електрохімічних методів виміру швидкості корозії металів, зокрема, по вдосконаленню методу поляризаційного опору. Запропонований двохелектродний принцип виміру швидкості корозії для корозійних процесів, що перебігають із дифузійним контролем в умовах пасивації металу, так і для корозійних процесів з більшим часом перехідного процесу у нейтральних середовищах, атмосферна й ґрунтова корозія (Л.І. Антропов, Ю.С. Герасименко, С.Л. Олейников – канд. дис., 1973 р., М.А. Герасименко – канд. дис., 1968 р., Н.Ф. Кулешова, В.І. Сорокін і ін.).

У співдружності з ПО «Точелелектроприлад» розроблений і освоєний серійний випуск першого в СРСР вимірника швидкості корозії Р50, що отримав широке визнання в науково-дослідних лабораторіях і на промислових підприємствах. Підготований до випуску вимірювач Р5074 для роботи в системах з більшим часом перехідного процесу. На базі проведених досліджень створений новий автоматичний прилад із цифровим виходом – вимірювач поляризаційного опору Р5126, серійний випуск якого налагоджений на Ставищенському приладобудівному заводі (Київська обл.). На виробництві КПП

відкрита ділянка по випуску корозійно-індикаторних установок з комплектом корозійно-вимірювальних датчиків.

Проведені роботи із заміни ціаністих електролітів у гальваніці, що засновані на створенні нових способів подавлення контактного обміну металів. Ці ідеї розвивалися в роботах М.І. Донченко (канд. дис., 1973 р.) і її учнів. Нові способи усунення контактного обміну, що базуються на катодній (Т.В. Саєнко – канд. дис., 1979 р.) і анодній (канд. дис. Т.І. Мотронюк, 1989 р. і О.Г. Срібної, 1990 р.) захисту металів від розчинення, використані при розробці швидкісних електролітів сріблення міді і її сплавів, сталі, алюмінію, для міднення сталі й алюмінію. З 80-х років під керівництвом М.І. Донченко започатковані роботи в новому для кафедри напрямку, гальванотехніці – електросадженню покриттів в умовах нестационарного електролізу. Дослідження в області контактного обміну дозволили вирішити проблему керування цими процесами й застосування їх для вилучення кольорових і важких металів зі стічних вод гальванічного виробництва.

Одним з наукових напрямків кафедри є розробка хімічних джерел струму (ХДС). На початку 60-х років досліджено властивості марганцевих електродів в умовах роботи ХДС, запропоновано нові способи виготовлення гальванічних елементів (Л.А. Горбачевська канд. дис., 1965р). З 1978 р. ведуться роботи з вивчення механізму струмоутворюючих процесів і створенню нових ХДС з літєвими анодами високої надійності, розвинені уявлення про будову границі розділу літій - плівка електроліту, досліджений ефект фотоемісії з літїю в електроліт, механізми відновлення катодних матеріалів з халькогенідів, оксидів і інших сполук, запропоновані способи підвищення активності діоксидмарганцевих електродів, проведена оптимізація параметрів ХДС на основі системи літій – вода (кандидатські дисертації С.Л. Олейников – 1978 р., Л.С. Шунько – 1985 р. і В.Н. Ігнатович – 1995 р.). Розроблено й разом з іншими організаціями серійно випускаються літєві елементи різних типорозмірів і призначення.

В 1986 року на посаду завідувача кафедри запрошується д.т.н., проф, заслужений діяч науки і техніки України. В.П. Чвірук, визнаний електрохімік-науковець-промисловець, який був провідним спеціалістом хлорної промисловості СРСР. Під його керівництвом на кафедрі запроваджено новий науковий напрямок – створення електрохімічних газових сенсорів на основі твердих електролітів для визначення мікродомішок газів в атмосфері. Розроблено сенсори амперометричного типу хлору, водню, сірководню, окису вуглецю,

хлороводню й озону (створена молодіжна наукова група у складі: О.В. Лінючева, А.І. Кушмирук, С.В. Нефедов, О.І. Букет, Є.М. Заверач, О.В. Косогін, В.В. Недашковський). За цей напрямок у 2002 році В.П. Чвірук удостоєний Державної премії України у галузі науки і техніки, а в 2007 році група молоді – Премії Президента України для молодих вчених. Принципова новизна цих робіт складалася у виявленні природи ЕРС і розробки методу її розрахунку для систем із твердими протонними електролітами (ТПЕ), у виявленні ефекту іонної провідності повітряносухих оксидних електродів (кандидатська дисертація О.В. Лінючевої, 1994 р.), у встановленні здатності каталітично неактивних металів у певному діапазоні потенціалів проявляти селективність до цільових електрохімічних реакцій (С.В. Нефедов), у виявленні ролі іоннообмінних властивостей ТПЕ в кінетиці електродних реакцій (А.І. Кушмирук).

З липня 2008 р. на посаду завідувача кафедри призначена д.т.н., проф. О.В. Лінючева, яка є ученицею, як Л.І. Антропова так і В.П. Чвірука. Під керівництвом О.В. Лінючевої продовжується створення мініатюрних уніфікованих електрохімічних сенсорів нового покоління для моніторингу повітряного середовища, які за основними параметрами переважають кращі зарубіжні аналоги. На основі розроблених сенсорів створені багатоканальні прилади контролю повітря для промислових підприємств, медичного та іншого призначення в Україні, Росії, Білорусії, Німеччині, Франції.

Кафедра ТЕХВ продовжує розвивати досягнення в галузі корозії (І.С. Погребова, Д.А. Ткаленко), кінетики електрохімічних процесів (Ю.Ф. Фатеев, М.В. Бик), електроосадження металів (М.І. Донченко, С.В. Фроленкова), хімічних джерел струму (І.Ф. Хірх-Ялан, Т.І. Мотронюк), інгібіторів корозії та корозійно-вимірювальної техніці (Ю.С. Герасименко, Н.А. Білоусова).

На сьогоднішній день наукова робота кафедри ТЕХВ ведеться за декількома напрямками: наукові і технологічні основи нанесення композиційних покриттів; очищення стічних вод гальванічних виробництв; наукові і технологічні основи сенсорних пристроїв амперометричного типу для вимірювання концентрації різноманітних газів у повітряному середовищі; корозиметрія і захист від корозії; розробка і випробування інгібіторів корозії; вивчення кінетики процесів виділення водню і іонізації металів; електрохімічний моніторинг навколишнього середовища.

Досліджуються методи захисту від корозії за допомогою розчинних магнієвих анодів. Впроваджено десятки установок магнієвого захисту від коро-

зії трубопроводів гарячого водопостачання при будівництві житлових будинків холдинговою компанією “Київміськбуд”. Ведуться розробки нових, сучасних корозиметрів з мікропроцесорним управлінням (Герасименко Ю.С.).

Кафедра ТЕХВ НТУУ «КПІ» у 2009 році стала колективним членом Української асоціації корозіоністів.

Створені на кафедрі ТЕХВ сенсори нового покоління для моніторингу повітряного середовища використовуються в газоаналітичному приладобудуванні на НВФ «ОРІОН», м. Харків; ВАТ «Украналіт», м. Київ; «Хімавтоматика», м. Харків; «Мотор Січ», м. Запоріжжя, Франція («Detects Services»), Німеччина (AUER).



Співробітники кафедри ТЕХВ НТУУ «КПІ» (2008 рік)

У рамках співробітництва з ВАТ “Електрометалургійний завод “Дніпро-спецсталь” підібрані інгібітори травлення легованих сталей у гарячій сірчаній кислоті.

Кількість студентів кафедри ТЕХВ за період 1978 – 2010 р.р. збільшилась до двох груп, з різною спеціалізацією, організовані були групи заочного та вечірнього навчання. Викладачі та співробітники кафедри запрошуються для читання лекцій в Індії, Конго, Греції, Франції, Німеччині, Канаді, США, Болгарії, Чехії, Польщі, Росії та Білорусії.

На даний час науково-педагогічний склад кафедри це 32 співробітника, де працює 5 професорів, 7 доцентів, 3 асистенти, 4 аспіранти та 1 докторант.

Всі викладачі (100 %) мають наукові ступені. При кафедрі ТЕХВ функ-

ціонує науково-дослідна лабораторія, в якій виконуються наукові роботи за бюджетною та госпдоговірною тематикою, за міжнародними грантами та проектами. У 2009 – 2010 р.р. співробітники кафедри ТЕХВ НТУУ «КПІ» виконували 16 науково-дослідних робіт: 6 держбюджетні роботи, які фінансуються Міносвіти і науки України; 2 роботи за міжнародними договорами; 8 госпдоговірні роботи. Підтримуються міжвузівські зв'язки зі спорідненими кафедрами Харківської політехніки, Дніпропетровського хіміко-технологічного університету та «Львівської політехніки». При ІНЗХ НАНУ, Інституті зварювання ім. О. Патона діють філії кафедри ТЕХВ НТУУ «КПІ». Співробітництво кафедри з інститутами НАНУ ведеться згідно договорів ХТФ НТУУ «КПІ» про навчально-наукові комплекси. У 2005 – 2010 рр. в інститутах НАНУ виконано 48 наукових робіт студентами 4 – 6 курсів кафедри ТЕХВ НТУУ «КПІ». Сумісно з Грузинською АН проведено випробування ряду органічних матеріалів як інгібіторів кислотної корозії.

Основною метою на сучасному етапі розвитку є перетворення кафедри ТЕХВ в складі університету дослідницького типу (НТУУ «КПІ»), яка впроваджує інноваційну модель розвитку освіти, науки і високотехнологічного виробництва в єдиному комплексі, проводить фундаментальні та прикладні наукові дослідження, в тому числі на міжнародному рівні, має визнання в Україні і світі наукові школи (школи Л.І. Антропова та В.П. Чвірука), розвинену матеріально-технічну наукову інфраструктуру, в тому числі об'єкти Національного надбання, високий рівень кадрового забезпечення, спеціалізовану раду по захисту докторських дисертацій, штатних наукових і науково-технічних працівників і є провідним науковим, навчальним, інноваційним і методичним центром держави. Для переходу до моделі дослідницького університету, кафедра ТЕХВ НТУУ «КПІ» провела значну роботу щодо нормативно-правового регулювання змін у статусі та в системі функціонування нашого підрозділу.

Важливим показником оцінки результатів навчальної, наукової та інноваційної діяльності кафедри ТЕХВ є її місце в рейтингу, що проводиться в НТУУ «КПІ», а саме, ректорський контроль. За систематизованими результатами дев'яти турів комплексного моніторингу якості підготовки фахівців за спеціальностями НТУУ „КПІ”, кафедра ТЕХВ займає 39 місце зі 117 кафедр нашого університету.

Кафедра ТЕХВ НТУУ «КПІ» має славетні традиції, продовжує їх, передає естафету талановитій молоді!

Н.Д. КОШЕЛЬ, докт. хим. наук, зав. каф., ГВУЗ УГХТУ,
г. Днепропетровск, Украина

КАФЕДРА ТЕХНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ УКРАИНСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ХИМИКО- ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Розглянуті та проаналізовані шляхи становлення та розвитку кафедри технології електрохімічних виробництв з 1953 року і по даний час. Висвітлено внесок вчених, викладачів та випускників кафедри в розвиток електрохімічних процесів в різноманітних галузях техніки, також вплив наукових досягнень на розвиток навчального процесу спеціальності.

Рассмотрен и проанализирован путь становления и развития кафедры технологии электрохимических производств с 1953 года по настоящее время. Освещен вклад ученых преподавателей и выпускников кафедры в развитие электрохимических процессов в различных отраслях техники, а также влияние научных достижений на развитие учебного процесса. Специальности.

The path of foundation and development of the department of electrochemical technology productions since 1953 till the present time is reviewed and analyzed. The contribution of scientists, lecturers and graduates of the department to the development of the electrochemical processes in various branches of engineering is illustrated. We also show the influence of scientific achievements on the development of educational process of the speciality.

57 лет назад усилиями двух выдающихся ученых, которых сегодня относят к элите электрохимиков СССР – профессоров Михаила Александровича Лошкарева (чл.-корр. НАН Украины) и Владимира Вильгельмовича Стендера (чл.-корр. АН Казахстана), были заложены основы Днепропетровской школы электрохимии, и в 1953 г создана кафедра технологии электрохимических производств, с 2000 года – “кафедра технической электрохимии”.

Кафедрой ТЭП подготовлено более 3000 специалистов. Среди выпускников – около 200 стали кандидатами наук, 26 – докторами наук. Половина всех докторов наук электрохимиков Украины – это воспитанники большой Днепропетровской школы электрохимии, в которой уже задействован не только УДХТУ, но и Днепропетровский национальный университет, университет железнодорожного транспорта, академия строительства и архитектуры. Многие наши выпускники активно проявили себя в других областях деятельности: кандидат философии В.И. Чернобаев, соавтор семи учебников политологии, кандидат социологии И.Г. Гречухин, кандидат сельскохозяйствен-

ных наук П.М. Костин, председатель Госстандарта УССР Ю.Д. Северинов, депутат Верховной Рады Украины А.В. Бабурин, поэтесса и член союза писателей СССР В.Г. Гридасова.

Кафедра с самого начала ее организации была ориентирована В.В. Стендером на активную научную работу, как единственно возможную форму деятельности, позволяющую поддерживать на должном уровне качество преподавания, воспроизводить преподавательские кадры, и как следствие – качественно готовить специалистов.

Исторически первым на кафедре было гидрометаллургическое направление научных исследований – В.В. Стендер много уже сделал в этой области ранее (в Ленинграде и в Казахстане), и активно включился в эту работу в Днепропетровске, с молодыми аспирантами А.Ф. Никифоровым, Г.Н. Знаменским, Р.У. Бондарь. Ими и была впервые создана уникальная технология непрерывного получения цинковой ленты на барабанном катоде. Значительно позже эта идея получила дальнейшее развитие – профессором Ю.Г. Олесовым (зав. кафедрой ТЭ 1980 – 1993 г.) и В.Г. Артамоновым создана технология непрерывного получения специальной медной фольги для электронной промышленности. Уже в 90-е годы была создана принципиально новая технология электролитического разделения компонентов медно-серебряных сплавов (И.В. Гамали, В.Н. Стороженко, Н.Д. Кошель, сотрудники ДОН ИЦМ А.И. Самсонов и О.В. Чернюк)

Наиболее же полное развитие гидрометаллургическая тематика получила в работах ученика В.В. Стендера, выпускника кафедры 1957 г. И.В. Гамали с его учениками. Результаты их работы стали основой создания совершенных технологий получения марганца и диоксида марганца. По инициативе В.В. Стендера и его ученика А.Ф. Никифорова были начаты работы по созданию неразрушающихся анодов для электролиза водных растворов. Они были продолжены Р.У. Бондарь и Е.А. Калиновским. Впервые в СССР была разработана технология получения оксидно-рутениевых анодов, предложена для различных условий целая группа металло-оксидных анодов на титановой основе.

Разработка гальванических технологий стала областью профессиональной деятельности многих наших выпускников в вузах и НИИ. Крупные научные школы гальванохимии возглавили выпускники кафедры профессор Ю.М. Лошкарёв (выпуск 1961 г., зав. кафедрой физической химии Днепропетровского национального университета), профессор Ф.И. Данилов (выпуск

1962 г., зав. кафедрой физической химии УГХТУ, директор института гальванохимии). Электрохимической школой гальванохимии, фундамент которой заложил М.А. Лошкарёв, получены теоретические и экспериментальные обоснования фундаментальных механизмов действия ПАВ на образование и рост кристаллов, наводораживание поверхности при электроосаждении, сформулированы общие принципы выбора органических добавок для управления процессами электроосаждения металлов, для получения функциональных покрытий с заданными свойствами, для ингибирования коррозии. Разработанные Институтом гальванохимии УГХТУ электролиты внедрены более чем на 100 предприятиях СССР. Лицензии на процессы цинкования и подготовку поверхности проданы в Японию, Италию, Германию.

На кафедре ведутся научные разработки по очистке и обеззараживанию промышленных сточных вод. Разработан точный и эффективный метод компьютерной диагностики выноса растворов из гальванических ванн. Предложен компактный и экономичный проточный диафрагменный электрокоагулятор принципиально новой конструкции для локального извлечения тяжелых металлов из промывной воды, содержащей примеси ионов в малых концентрациях. На основе этой технологии разработан и внедряется в промышленность метод электрохимического синтеза гидроксида никеля для использования в аккумуляторной промышленности. Выпускником кафедры д.х.н. В.С. Геводом создано большое семейство экономичных и простых устройств различной мощности для очистки питьевой воды от поверхностно-активных веществ и некоторых тяжелых металлов методом пузырьково-пленочной экстракции.

Под руководством профессора О.С. Ксенжека совместно с институтом медико-биологических проблем разрабатывалась и испытывалась на спутнике КОСМОС-383 установка для регенерации кислорода электролизом воды в атмосфере гермообъектов. В 1975 – 1980 г. на летающих лабораториях ТУ-104а испытывался электролизер биоэлектрохимического реактора для регенерации атмосферы гермообъектов. В.Г. Нефедов (выпуск 1975 г.), доктор наук и профессор кафедры, лично в невесомости испытывал разработанные на кафедре специальные электрохимические устройства. Устройство “Сигма”, разработанное для электролиза воды в невесомости, космонавты А. Соловьев и А. Баландин испытывали на орбите.

С 1970 г. под руководством профессора О.С. Ксенжека начало развиваться новое плодотворное направление – биоэлектрохимия, в том числе изу-

чение процессов ионного транспорта на биологических мембранах и модельных монослоях. Выполнен комплекс очень интересных работ, включающих и разработку новых методов исследований, (электрофорез биополимеров, тонкослойная вольтамперометрия, дисковый микроэлектрод) и исследования новыми методами органических редокс-систем.

Докторская диссертация проф. О.С. Ксенжека, возглавлявшего кафедру технической электрохимии с 1969 г., по теории пористых электродов фактически положила начало целому научному направлению, которым занимались подавляющее большинство электрохимиков во всем мире в 60 – 70-х годах прошлого столетия. Это были фундаментальные вопросы глобальной технической проблемы, не решенной окончательно до сих пор – проблемы эффективного преобразования химической энергии природных топлив в электрическую энергию. Был создан экспериментальный модуль электрохимического генератора энергии на основе редокс-системы гидразин – пероксид водорода для глубоководных обитаемых аппаратов, резервный электрохимический генератор системы литий – пероксид водорода. На испытательном полигоне в Кронштадте в процессе стендовых испытаний макета батареи была зарегистрирована рекордная для водных химических источников тока удельная мощность – 7 кВт/кг.

Позже, в 90-х годах, на кафедре проводились работы по аналогичным мощным источникам тока для мирной энергетики.

Получены научные материалы, показывающие, что некоторые варианты редокс-аккумуляторов, например система цинк – гексацианоферрат железа, могут быть вполне конкурентоспособными в качестве аккумулирующей подсистемы для автономных установок солнечной и ветровой энергетики.

Украина после обретения независимости переживает переломный этап развития, который происходит в условиях стремительного ускорения научно-технического прогресса.

За исторически чрезвычайно короткий период в Днепропетровске появились пять аккумуляторных заводов научно-производственных корпораций «ИСТА» и «ВЕСТА» с новыми компьютеризованными технологиями, оборудованием, автоматизированными линиями.

Большая часть продукции корпорации «ВЕСТА», заводы которой являются лучшими в Европе, изготавливается на экспорт. Заметную долю в коллективе инженерно-технических работников этих предприятий составляют недавние выпускники кафедры технической электрохимии УДХТУ, они не то-

лько обеспечивают высокие стандарты качества продукции, но и постоянно совершенствуют технологию.

В 1973 г. под руководством профессора О.С. Ксенжека была создана отраслевая лаборатория химических источников тока (ОНИЛХИТ). Она начала свою деятельность с разработки принципиально новых источников тока с использованием органических веществ. Этапным пунктом было создание герметичного аккумулятора на основе хиноидных соединений. Аккумулятор хинон-гидрохинон был первым в мире источником тока, который вообще не содержал в своем составе металлов, даже в виде растворенных соединений, и был очень дешевым.

Позже основным направлением работ ОНИЛХИТ, которой сейчас руководит доктор химических наук Е.М. Шембель, стали литиевые источники тока с неводными электролитами. Лаборатория успешно функционирует, имеет широкие зарубежные контакты с научными лабораториями и предприятиями, ее научная продукция вполне конкурентоспособна на фоне современных бурно развивающихся технологий. Сотрудники лаборатории активно участвуют в международных симпозиумах по химическим источникам тока, публикуются в ведущих международных журналах. В лаборатории, оборудованной современной экспериментальной и компьютерной техникой, проходят исследовательскую практику лучшие студенты, здесь работают и учатся аспиранты, здесь они осваивают технологию научной работы и навыки преподавания. Сотрудники и студенты кафедры регулярно участвуют в отечественных и зарубежных научных конференциях и семинарах.

За период с 2000 г. кафедрой опубликовано 9 учебников и учебных пособий с грифом МОН Украины и монографий, защищены 5 кандидатских диссертаций.

Сегодня на кафедре технической электрохимии УДХТУ продолжают работы по совершенствованию химических источников тока, как промышленных, так и новых. Научно-техническая революция породила новые технические идеи, процессы и технологии в электрохимии, такие как литиевые источники тока, золь-гель методы получения высокодисперсных материалов, нанотехнологии и наноматериалы для различных химических источников тока. Применение и развитие этих идей позволяет рассчитывать на дальнейший значительный прогресс в электрохимической технологии и электрохимической энергетике.

Поступила в редколлегию 15.05.10

В.Т. ЯВОРСЬКИЙ, докт. техн. наук, проф., НУ “ЛП”,
К.І. БЛАЖІВСЬКИЙ, канд. техн. наук, проф., НУ “ЛП”,
О.І. КУНТИЙ, докт. техн. наук, НУ “ЛП”, Львів, Україна

ІСТОРИЧНІ АСПЕКТИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ НАУКИ ТА ОСВІТИ У НАЦІОНАЛЬНОМУ УНІВЕРСИТЕТІ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

Розглянуті головні віхи становлення та розвитку електрохімії у національному університеті “Львівська політехніка” протягом століття. Наведені імена та діяльність учених, які заснували кафедру “Хімічної технології і технічної електрохімії” і внесли вклад у поступ електрохімічної науки та освіти. Описані напрями досліджень кафедри та основні здобутки у науковій, науково-методичній роботі, підготовці фахівців з технічної електрохімії.

Рассмотрены главные этапы становления и развития электрохимии в национальном университете “Львовская политехника” на протяжении столетия. Приведены имена и деятельность ученых, которые основали кафедру “Химической технологии и технической электрохимии” и внесли вклад в развитие электрохимической науки и образования. Описаны направления исследований кафедры и основные достижения в научной, научно-методической работе, подготовке специалистов по технической электрохимии.

The main landmarks of formation and development of electrochemistry at Lviv Polytechnic National University during the century are described. The presented names and activities of scientists, who founded the department of Chemical Technology and Technical Electrochemistry and contributed to the advancement of electrochemical science and education. The research areas of the department and major achievements in the scientific, technical work, training specialists of technical electrochemistry are presented.

Заснування наукових досліджень і освіти в галузі електрохімії у Національному університеті “Львівська політехніка” відноситься до кінця ХІХ століття.

Вже у 1894 р. на факультеті технічної хімії тодішньої Львівської політехнічної школи, яка була другою за значенням після Віденської політехніки в Австро-Угорській імперії, виконувались електрохімічні дослідження і здійснювалось відповідне навчання студентів.

У хімічних лабораторіях був встановлений газовий двигун, що приводив у рух дві динамомашини. Вони живили батареї акумуляторів, які використовувались для електрохімічних досліджень [1].

Однак ґрунтовна підготовка фахівців у зазначеній галузі розпочалася з

1912 р., коли на пропозицію сенату Політехнічної школи д-р Ігнацій Мосціцький організував окрему кафедру “Хімічної технології (великої неорганічної промисловості) і технічної електрохімії”, де поєднав дві споріднені спеціальності – технологію неорганічних речовин і технічну електрохімію. На той час він був уже відомим вченим завдяки дослідженням з окиснення атмосферного азоту в електричній дузі, розробленню електротермічних печей та конденсаторів високої напруги для зазначеного процесу тощо.

У 1910 р. він збудував у Швейцарії фабрику з виробництва концентрованої нітратної кислоти електротермічним способом. У Політехнічній школі під керівництвом проф. Мосціцького були створені відповідні лабораторії, введено нові спеціальні дисципліни – “Електрохімія”, “Електрохімічні методи у хімічній промисловості”, започатковані наукові дослідження з технології сполук зв’язаного азоту, калійних солей, електролізу натрію та калію хлориду, електролітичного одержання цинку тощо [2, 3].

У 1916 р. спільно з однодумцями І. Мосціцький засновує у Львові спілку “Метан”, завданням якої було опрацювання, патентування і впровадження нових способів і технологій у хімічній промисловості. Серед наукових і технологічних здобутків спілки є розроблення оригінального методу електролізу NaCl і KCl, а також нового методу одержання CCl₄ з хлору і природного газу.

Після обрання проф. І. Мосціцького президентом Польщі (1926 р.) завідувачем кафедри став Тадеуш Кучинський, який з 1924 р. викладав як заступник професора “Фізичну і колоїдну хімію” та “Основи електрохімії”.

Проф. Кучинський разом із співробітниками розробляв теорію і практику протикорозійного захисту металів [4]. Результати цих досліджень знайшли застосування на калійних виробництвах Калуша. Він значно розширив викладання технічної електрохімії, зокрема читав теорію корозії і протикорозійного захисту, спеціальні сплави, застосування електролізу. До його лекційного курсу з технічної електрохімії входили такі розділи: теорія і будова хімічних джерел струму, акумулятори, основи електролізу, електроліз хлори-



І. Мосціцький – професор і ректор Львівської політехніки, 1925 р.

дів, води, електроліз під тиском, відновлення і окиснення, електрохімічний синтез, електроосмос і катафорез та ін.

Після приєднання Львова до радянської України в 1939 р. викладання і наукові дослідження з технічної електрохімії у Львівському політехнічному інституті були припинені.

Не була відновлена підготовка фахівців-електрохіміків і в післявоєнний період, незважаючи на те, що на кафедрі, створеній проф. Мосціцьким, вперше в Україні з 1912 року було започатковано викладання технічної електрохімії, і жоден ВНЗ західних областей України не готував таких фахівців. Водночас потреба в них у нашому краї, де у 50 – 60-х роках інтенсивно розвивались радіотехнічна, приладобудівна, машинобудівна, хімічна та інші галузі промисловості, була великою. Це завдало значної шкоди технічному рівню промисловості регіону, пригальмувало його розвиток. Складнощі в організації підготовки на кафедрі фахівців-електрохіміків у значній мірі зумовлювались відсутністю викладачів відповідного профілю, які були фізично знищені в період 1939 – 1945 р.р. німецькими та радянськими каральними органами. Зрештою у 1960 р. кафедра припинила своє існування як самостійна одиниця.

Новий період в історії кафедри хімії і технології неорганічних речовин розпочався у 1969 р., коли за ініціативою і під керівництвом Віктора Яворського вона була відновлена. Враховуючи гостру потребу регіону у фахівцях-електрохіміках, проф. В. Яворський з колективом створили необхідну лабораторну базу, навчально-методичне забезпечення і кадровий потенціал для відновлення підготовки фахівців-електрохіміків. 1999 рік ознаменувався першим випуском студентів-електрохіміків. Водночас на кафедрі започатковані і розвиваються нові перспективні наукові напрямки:

- електрохімія металевих порошків;
- електрохімічне одержання наноматеріалів на основі металевих систем;
- електрохімія металів у середовищі органічних апротонних розчинників;
- перероблення вторинної сировини кольорових, рідкісних і дорогоцінних металів електролізом;
- електрохімічний синтез неорганічних речовин, електрохімічне одержання напівпровідникових плівок;
- цементация кольорових і дорогоцінних металів магнієм.

Вагомим підсумком цієї діяльності є опублікована монографія [5], захи-

щені докторська (Кунтий О.І.) та кандидатська дисертація (Охремчук Є.В.) за спеціальністю “Технічна електрохімія”; кандидатська дисертація за спеціальністю “Хімічний опір матеріалів та захист від корозії” (Мерцало І.П.), дві кандидатські дисертації підготовлено до захисту; опубліковано понад 100 наукових праць, одержано понад 30 патентів України. Вийшли друком 4 навчальні посібники [6 – 9].

Результати наукових досліджень доповідались на багатьох вітчизняних та міжнародних конференціях, форумах: Українських електрохімічних з'їздах (Дніпропетровськ, Харків, Чернівці), Міжнародних конференціях-виставках “Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів” (Львів), Міжнародні конференції *HighMatTech* (Київ), *Midzynarodowe konferencje Galvanotechnicznej* (Варшава), Міжнародних конференціях “Materials and coatings for extreme performances” (Київ).

На базі кафедри завершується робота з організації українсько-німецького Науково-навчального комплексу “Центр оброблення поверхонь на електрохімічних виробництвах”. Його головним завданням буде підготовлення фахівців зі спеціальності “Технічна електрохімія” та перепідготовлення інженерних кадрів підприємств відповідно до сучасних технологій гальванічних виробництв.

На сьогодні кафедра має сучасну лабораторно-технічну базу і здійснює підготовку бакалаврів, спеціалістів і магістрів, кандидатів і докторів наук за спеціальністю “Технічна електрохімія”. Підготовка фахівців здійснюється на стаціонарній, заочній та екстернатній формах.

Список літератури: 1. *Zajaczkowski W.* C.K. Szkoła Politechniczna we Lwowie. Rys historyczny jej założenia i rozwoju, tudzież stan jej obecny / W. Zajaczkowski. – We Lwowie: Nakładem Szkoły Politechnicznej, 1894. 2. *Schroeder J.* Historia Wydziału Chemicznego: Politechnika Lwowska 1844 – 1945. – Wrocław: Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, 1993. – S. 231 – 295. 3. *Wasilewski K.* Elektrolityczne otrzymywanie cynku // *Przemysł Chemiczny*. 1925. – № IX. – S. 237. 4. *Kuczyński T.* Z badań nad korozją / *T. Kuczyński, M. Śmiałowski* // *Przemysł Chemiczny*, 1931. – S. 52 – 61, 93 – 104. 5. *Кунтий О.І.* Електрохімія та морфологія дисперсних металів: монографія / *О.І. Кунтий*. – Львів: Видавництво НУ “ЛП”, 2008. – 208 с. 6. *Яворський В.Т.* Електрохімічне одержання металів у водних розчинах: навчальний посібник / [*В.Т. Яворський, О.І. Кунтий, С.І. Козак, В.М. Срібний*]. – Львів: Видавництво ДУ “Львівська політехніка”, 1999. – 118 с. 7. *Яворський В.Т.* Електрохімічне нанесення металевих конверсійних та композиційних покриттів: навчальний посібник / *В.Т. Яворський, О.І. Кунтий, М.С. Хома*. – Львів: Видавництво ДУ “Львівська політехніка”, 2000. – 216 с. 8. *Кунтий О.І.* Гальванотехніка: навчальний посібник / *О.І. Кунтий*. – Львів: Видавництво НУ “Львівська політехніка”, 2004. – 236 с. 9. *Кунтий О.І.* Електроліз іонних розплавів. Виробництво магнію: навчальний посібник / *О.І. Кунтий, Г.І. Зозуля*. – Львів: Видавництво НУ “Львівська політехніка”, 2006. – 236 с.

Я.Ю. ТЕВТУЛЬ, докт. хім. наук, Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Україна

ЕЛЕКТРОХІМІЯ НА БУКОВИНІ

Подано електрохімічний розвиток електрохімічної науки і технологій на Буковині, які зосереджені головним чином в ЧНУ. Вони присвячені транспортним процесам в нерівноважних електрохімічних системах. Показаний зв'язок з електрохімічними колективами інших регіонів, та активну участь в наукових конференціях.

Представлена история развития электрохимической науки и технологий на Буковине, которые сосредоточены главным образом в ЧНУ. Они посвящены транспортным процессам в неравновесных электрохимических системах. Показана связь с электрохимическими коллективами других регионов и активное участие в научных конференциях.

We overview the history of development of the electrochemical science and technology in Bukovina which are concentrated mainly in ChNU. They are devoted to the transport processes in nonequilibrium electrochemical systems. We show the communication with electrochemical groups in the other regions and our active participation in scientific conferences.

Хоча хімічні дослідження на Буковині розпочаті з часу заснування у 1875 році Чернівецького університету – електрохімією почали займатися у середині минулого століття.

Започаткував ці роботи доктор хімічних наук, професор А.В. Памфілов, який з 1949 року працював у Чернівецькому державному університеті. За його наукового керівництва перші роботи (1957 р.) стосувалися вивчення впливу нафталінсульфоокислот на параметри процесу електроосадження нікелю (тепер д.х.н., проф. О.Е. Панчук); зокрема встановлено, що наявність хіноліну суттєво поліпшує блиск металевих покриттів. Показано (Р.М. Моргарт), що застосування реверсійного струму сприяє утворенню дзеркально-блискучих осадів нікелю. Кінетика електрохімічного осадження кадмію і адсорбційні явища відображені у дослідженнях В.С. Кузуба – пізніше доктора технічних наук, лауреата Державної премії СРСР, відомого вченого у галузі захисту від корозії. Електрокапілярні явища у неорганічних розчинах – предмет досліджень Г.А. Корчинського – згодом доктора хімічних наук.

Особливої уваги заслуговують роботи з використанням полярографічного методу аналізу. На той час було непогане апаратурне забезпечення – поля-

рографи з автоматичним записом вольтамперних кривих. Наші науковці – Т.С. Зуєва і Е.П. Пахомова підвищували свій фаховий рівень у Полярграфічному інституті Ярослава Гейровського (м. Прага, 1970 ÷ 1971 р.р.). Після смерті А.В. Памфілова у 1973 році роботи у галузі електрохімії продовжила його учениця доктор хім. наук, професор О.І. Лопушанська.

Значна увага була зосереджена на дослідженні електроосадження хрому з електролітів, що містять сполуки хрому (VI) і хрому (III), використанні термодинаміки незворотних процесів для опису електродних систем у стаціонарному стані; цей цикл робіт завершився захистом О.І. Лопушанською докторської дисертації у 1965 р. Дослідження у 60-тидесятих – 70-тих роках стосувалися транспортних процесів у нерівноважних електрохімічних системах (І.О. Цісар, Л.Б. Цветкова, М.А. Бербець, Я.Ю. Тевтуль, Б.І. Марковський та інші). Проведені оригінальні дослідження ефектів взаємодії потоків за наявності декількох регульованих термодинамічних сил. Зокрема визначено значення коефіцієнта Зеєбека і коефіцієнта Сорє для низки електрохімічних систем. Ця робота завершилася захистом докторської дисертації Я.Ю.Тевтуля.

Високий рівень досліджень у електрохімічних системах підтверджений проведенням на базі Чернівецького державного університету Всесоюзної літньої школи з електрохімії у 1972 році і двох Всесоюзних конференцій з термодинаміки незворотних процесів у 1972 та 1984 роках.

Електрохіміки Буковини мали прекрасну нагоду слухати лекції і доповіді провідних учених тих часів: М.І. Шапаронова, І.П. Виронова, Я.С. Підстригача, Я.Й. Буряка, О.С. Ксьонжека, Д.К. Белашенко, В.С. Кублановського, Й.А. Вейніка, Р.Р. Догондзе, Ю.Я. Фіалкова, І. Попієлавського (Польща), І. Самогіла, (Чехія), Б. Барановського (Польща), Ю. Плескова, О.Т. Васько, В.П. Галушко та інші.

Незабутнім для чернівецьких електрохіміків було проведення у 1988 році Всесоюзної конференції з електрохімії. Тут виступали усі провідні електрохіміки: академік Я.М. Колотиркін, проф. Ю.М. Полукаров, Г. Тедорадзе, О.В. Городиський, Л.Ф. Козін, О.О. Петрій, Б.Б. Дамаскін, В.С. Кузуб, В.С. Кублановський, М.В. Гудін та багато інших.

Значна увага електрохіміків Буковини була зосереджена на винахідницькій діяльності. Вона стосувалася удосконалення електролітів хромування і цинкування, створення пристроїв для нанесення електролітичних осадів і електрохімічної регенерації розчинів травлення міді, способу полірування кольорових металів і сплавів, конденсованого термоелектричного середови-

ща, розчинів для травлення сталей і кольорових металів.

Проф. О.І. Лопушанська, проф. Я.Ю. Тевтуль і к.х.н. Б.І. Марковський були нагороджені знаком „Винахідник СРСР”. Результати винахідницької діяльності були відзначені бронзовою медаллю ВДНГ СРСР (Я.Ю. Тевтуль) і Дипломом другого ступеня ВДНГ УРСР (Б.І. Марковський).

Електрохімічні системи – об’єкти дослідження проф. В.В. Нечипорука, який здобув науковий ступінь доктора фізико-математичних наук зі спеціальності „Фізична хімія” і був керівником кандидатських дисертацій (Б.В. Скіп, Д.П. Баб’юк) зі спеціальності „Електрохімія”.

Тривалі і плідні зв’язки існують між електрохіміками Буковини і м. Харкова. Ми мали нагоду спілкувати у Чернівцях з проф. А.Ф. Андрущенко, який приїздив на конференцію і Республіканський семінар з термодинаміки.

Чернівецькі науковці десятки років підтримують творчі контакти з професором В.І. Ларіним. Початок цій співпраці було закладено під час дискусій про теплові явища на електродах, зумовлені електроосадженням металів, ефекти взаємодії потоків тепла і заряджених частинок, можливості прогнозування величини ефекту Зеєбека. Із вдячністю ми згадуємо підтримку молодих науковців проф. Е.Б. Хоботовою у сфері процесів травлення кольорових металів, регенерації відпрацьованих розчинів травлення, створення ресурсозберігаючих технологій.

Вельми плідна співпраця з електрохіміками Харківського політехнічного інституту, професорами Б.І. Байрачним, М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Л.В. Ляшок. Вона охоплює сфери підтримки здобувачів наукових ступенів докторів і кандидатів наук, спільної участі у наукових форумах, обміну науковою літературою та новітніми методиками досліджень на Буковині та у м. Харкові.

Значною подією у житті електрохіміків Буковини було проведення на базі Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича 5-го Всеукраїнського з’їзду з електрохімії за участі закордонних вчених. Програмний комітет очолював академік НАН України С.В. Волков, а до його складу входили усі провідні учені України у галузі електрохімії. На з’їзді обговорено сучасні аспекти електрохімії, досягнення на ниві електрохімії органічних сполук, термодинаміки електрохімічних систем, електрохімічної енергетики, технічної електрохімії, а також створення екологічно безпечних електрохімічних систем і процесів.

Електрохіміки Буковини сповнені модерними творчими планами, можливостями нових плідних і приємних спілкувань з колегами.

В.Д. КАЛУГИН, докт. хим. наук, проф., Национальный университет гражданской защиты Украины, г. Харьков

ЭЛЕКТРОХИМИЯ В ХАРЬКОВСКИХ ВУЗАХ С 60-Х ГОДОВ ПРОШЛОГО ВЕКА

Описано розвиток наукових електрохімічних шкіл Харкова і їхня координація з науковими школами Києва, Дніпропетровська, Львова, Свердловська та ін. Фундаментальною основою наукових електрохімічних шкіл Харкова є науковий напрямок, створений після війни на кафедрі фізичної хімії ХГУ – «Електрохімія розчинів» чл. кор. АН УРСР, д.х.н., проф. Н. А. Измайловим.

Описано развитие научных электрохимических школ Харькова и их координация с научными школами Киева, Днепропетровска, Львова, Свердловска и др. Фундаментальной основой научных электрохимических школ Харькова являлось научное направление, созданное после войны на каф. физ. химии ХГУ – «Электрохимия растворов» чл. кор. АН УССР, д.х.н., проф. Н.А. Измайловым.

Development of scientific electrochemical schools of Kharkov and their coordination with scientific schools of Kiev, Dnepropetrovsk, Lviv, Sverdlovsk is described. Fundamental basis of scientific electrochemical schools of Kharkov the created after war on chair of physical chemistry Kharkov university - «Electrochemistry of solutions» member correspondent AN USSR, prof. N.A. Izmaylov.

В январе 1963 года по направлению гос. комитета по делам химии при Кабинете Министров СССР я приехал жить и работать в Харьков в отдел электродных процессов НИИХимии Харьковского Государственного университета им. А.М. Горького.

Директором НИИХ ХГУ был профессор, д.х.н. Д.Н. Грицан, которого до этого я знал только по статьям. Будучи студентом кафедры технологии электрохимических производств УПИ (г. Свердловск) под руководством проф. А.В. Помосова изучал кинетику электролитического осаждения металлов в порошкообразной форме, дневал и ночевал в исследовательской лаборатории кафедры, когда проводили длительные (недельные) эксперименты.

Таким образом, к концу обучения, на V курсе я уже имел очень интересные пионерские данные, позволяющие полностью автоматизировать технологию электролитического получения медных порошков с заданной дисперсностью и у проф. Д.Н Грицана продолжил исследования в области диффузионной кинетики процессов электроосаждения металлов. Эта область уника-

льна тем, что позволяет вскрыть причину динамических явлений, возникающих при электролизе (периодические изменения тока, потенциала, фазового состава осаждаемого металла и т.д.).

Я включился в активный учебно-исследовательский процесс по тематике «Установление механизмов автоколебательных электрохимических процессов».

И в это время судьба снова повернула меня к ХПИ: решающие диссертационные эксперименты по кинетике я проводил в лаборатории кафедры ТЭХП ХПИ у профессора Ф.К. Андриющенко в 1969 – 1970 г.г. (лаборатория д.т.н., проф. В.В. Ореховой), на первом в Харькове потенциостате с электро-механической развёрткой.

Фундаментальной основой научных электрохимических школ Харькова являлось научное направление, созданное после войны на кафедре физической химии ХГУ – «Электрохимия растворов» чл.-корр. АН УССР, д.х.н., проф. Н.А. Измайловым, и развитое впоследствии профессорами В.В. Александровым, Е.Ф. Ивановой, А.М. Шкодиным, В.И. Лебедем с сотрудниками.

В настоящее время фундаментальные исследования в этой области ведутся новой плеядой – профессорами Н.О. Мчедловым-Петросяном, И.Н. Вьюнником, В.И. Булавиным и др.

Прикладные аспекты вышеозначенной научной школы Н.А. Измайлова успешно использовали: при создании химических технологий в НТУ «ХПИ» (проф. В.К. Андриющенко, проф. В.В. Орехова, проф. Н.А. Марченко и др.); признанная в СССР школа гальваников д.т.н. проф. Л.И. Каданера (Харьковский национальный педагогический университет им. Г.С. Сковороды); школа химической электродики д.х.н., проф. Д.Н. Грицана (ХНУ им. В.Н. Каразина, НИИХимии); кафедры химии: НТУ «ХАИ», Академии железнодорожного транспорта, Академии городского хозяйства, Харьковского университета воздушных сил им. Ивана Кожедуба, Национального университета гражданской защиты Украины, лаборатории электрохимии НИОХима, УХИНА и др. НИИ с различным ведомственным подчинением.

Возникла настоятельная необходимость в жёсткой координации НИР в области теоретической и прикладной электрохимии, в связи с чем при АН Украины был создан проблемный совет «Термодинамика и электродные процессы», членами которого были от Харькова профессора Д.Н. Грицан, Ф.К. Андриющенко, в настоящее время являются профессора Б.И. Байрачный, В.И. Ларин, Н.Д. Сахненко, В.Д. Калугин и другие доктора наук от Харьков-

ского региона (северо-восточного отделения НАНУ).

В последние два десятилетия проблемный совет называется короче: «Электрохимия». Штаб-квартирой проблемного совета «Электрохимия» является ИОНХ им. В.И. Вернадского НАНУ, а фундатором – академик НАНУ Ю.К. Делимарский, потом его возглавляли академики НАНУ А.В. Городынский и С.В. Волков.

В настоящее время его возглавляет чл.-кор. НАНУ А.А. Омельчук.

Научный совет по проблеме «Электрохимия» является жёстким координирующим органом научно-технической тематики, проводимой во всех регионах Украины.

Через его выездные сессии, а также Украинские электрохимические съезды, ВАКовские специализированные научные издания обеспечивается информирование научной общественности регионов (ВУЗов, НИИ, НИЛ, фирм) о достижениях и проблемах современной теоретической и прикладной электрохимии у нас и в мире, даётся информация о новых, фундаментальных концепциях создания новейших технологий, материалов, источников энергии и т.п.

Харьковский центр теоретической и прикладной (технической) электрохимии (НТУ «ХПИ» и ХНУ) тесно связаны в Украине с ВУЗами и институтами академического профиля.

Среди академических институтов – ИОНХ им. В.И. Вернадского, ИФХ им. Л. В. Писаржевского, Институт проблем материаловедения и др. (г. Киев), Физико-механический институт (г. Львов), Институт физико-органической химии и углехимии (г. Донецк), Физико-технический институт низких температур, УНЦ «Украинский физико-технический институт», Институт сцинтилляционных материалов (г. Харьков), Институт физико-органической химии (г. Одесса).

Среди ВУЗов Украины постоянные научные контакты реализуются между университетами Харькова, Киева, Днепропетровска, Черновцов, Львова, Донецка, Симферополя, Полтавы, Ужгорода и других региональных центров.

Необходимо отметить, что НТУ «ХПИ», кафедра технической электрохимии (зав. проф. Б.И. Байрачный) совместно с НИИХимии ХНУ им. В.Н. Каразина (директор проф. В.И. Ларин) в течение последних лет обеспечивают проведение выездных заседаний научных советов «Электрохимия» и «Неорганическая химия» в Харькове или в Крыму (на собственной базе отдыха НТУ «ХПИ»).

Тандему НТУ «ХПИ» – ХНУ под силу проведение международных конференций и съездов по электрохимии и физической химии.

Такой тандем оказывается эффективным и в плане функционирования специализированных докторских советов ХПИ и ХНУ.

В совете НТУ «ХПИ» по специальности «Техническая электрохимия» членами со стороны ХНУ в 70 – 90-х годах являлись профессора Д.Н. Грицан и А.М. Шкодин, а в совете химического факультета ХНУ по специальности «Физическая химия» в 90-х годах прошлого века были профессора Б.И. Байрачный и А.К. Горбачёв.

В настоящее время в работе докторского совета НТУ «ХПИ» по «Технической электрохимии» участвуют профессора В.И. Ларин (ХНУ) и В.Д. Калугин (НУГЗУ).

В работе докторского совета ХНУ по специальности «Физическая химия» принимает участие со стороны профессор В.Д. Калугин (НУГЗУ).

В 1960 – 1980-х годах необходимо было резко поднять уровень теоретических и экспериментальных исследований в стране по электрохимии, включая все разделы её, особенно в области создания единых представлений об электродных процессах в различных по своей природе электрохимических системах.

С целью повышения электрохимической эрудиции молодых исследователей были организованы под эгидой АН Украины и АН СССР мастер-школы, которые проводили, как правило, осенью, на базах отдыха.

Вспоминаются школы в Качивели (Крым), Черновцах 1967 г. (Первая школа по термодинамике электродных процессов). В последней из них приняли участие профессор Г.Я. Якименко (ХПИ) и автор этих строк (ХНУ). Эти школы проводились и позже, но принять в них участия мне не удавалось.

Об этом приходилось постоянно сожалеть, поскольку на них, как нигде более, можно было обсудить любые важные электрохимические проблемы, новые экспериментальные результаты, даже очень быстро оформить научную статью в соавторстве с консультантами, оказавшими очень важную помощь в интерпретации того или иного эффекта. Научное общение на этих школах ценно тем, что устанавливаются новые, очень важные на перспективу, научные связи, позволяющие сделать качественный рывок в познании сути. Вспоминая сегодня пройденные почти 50 лет активного общения в электрохимическом поле Украины (и СССР), я не могу сказать, что мои грёзы заниматься научной работой в технологическом ВУЗе Харькова, совершенно

идентичном политехническому институту – УПИ Свердловска, не сбылись.

Я должен быть благодарен судьбе за то, что, хотя я и не «попал» физически в ХПИ, на кафедру «Технической электрохимии» в начале 1963 года, эта «потеря» с лихвой была потом компенсирована нашими очень плотными многолетними научными контактами сотрудников НИИХ ХНУ с профессорско-преподавательским составом и молодыми исследователями этой кафедры. Поэтому мне представляется, что взаимные научные контакты, присутствие и общение на специализированных семинарах в ХПИ и ХНУ, реальная помощь ХПИ в экспериментах и на этапах представления и защит моих диссертаций стоит очень многого, и это многое реально значительно превосходит просто фантастическое желание юношеского периода моей жизни.

Поступила в редколлегию 15.05.10

УДК 621.35

М.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, проф., НТУ "ХПИ",
м. Харків, Україна

ОДА ЕЛЕКТРОХІМІЇ: ВІД ГАЛЬВАНОХІМІЧНИХ ПЕЛЮШОК ДО ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ДИЗАЙНУ

Проаналізовано деякі аспекти науково-технічної проблеми створення функціональних покриттів металами, сплавами і складними оксидами засобами електрохімії. Висвітлено окремі історичні аспекти розвитку цього напрямку на кафедрі технічної електрохімії НТУ "ХПИ" та внесок її співробітників у вирішення широкого кола технічних і технологічних завдань.

Проанализированы некоторые аспекты научно-технической проблемы создания функциональных покрытий металлами, сплавами и сложными оксидами электрохимическими способами. Освещены некоторые исторические аспекты развития этого направления на кафедре технической электрохимии НТУ "ХПИ" и вклад ее сотрудников в решение широкого круга технических и электрохимических задач.

Some aspects of the scientific-technical problem of metal, alloys and composite oxides functional coatings electrochemical synthesis are analyzed in the article. Some historical view on this direction evolution at the NTU "KhPI" Technical electrochemistry department as well as colleges' contribution in wide range of technical and electrochemical problems solving are described.

*Явление идей – как таинство рожденья:
Чужие – принимают с сомненьем,
А на свои – взираешь с умиленьем!*

Будь-який опис подій, з деяким зазіханням на історичність їх висвітлення, завжди несе суб'єктивне забарвлення – такий-собі автентичний Photo Shop. Існує спокуса скористатись поверхневим шаром своєї пам'яті, деяким аналогом гелмгольцівської складової ПЕШ, який дозволить оприлюднити розмаїття яскравих фактів, важливих подій і неординарних особистостей, там закарбованих, і авторові залишиться тільки проставити знаки пунктуації, надати подіям деякої хронологічності та провести ранжування значущості наведеного. А вже після цього милуватись творінням своїм і, затамувавши подих, спостерігати за реакцією читачів, щось на кшталт "ну як"? З огляду на кількадесятирічний термін спілкування з колегами, студентством, науковою спільнотою України і закордонними колегами, і врешті-решт – однодумцями, такий шлях вбачався би цілком прийнятним. Але залишимо історію – історикам, і зосередимо увагу на речах більш значущих для матінки – електрохімії, посилаючись на вищенаведений алгоритм лише за необхідності, тим паче, що видання, яке Ви – шановний читачу, тримаєте в руках, орієнтовано саме на нову генерацію науковців, чий творчий шлях ще попереду.

Існує декілька писаних, а в більшості – неписаних правил, яких варто дотримуватись в наукових дослідженнях. Надам деякі з них, "спровоковані" намаганням поділитись надбанням.

По-перше, рекомендовано приблизно раз на п'ять років змінювати напрям наукових досліджень, бо якщо цього не робити, то в кращому випадку Ви станете засновником наукової школи (що не так і погано), але багато чого залишиться поза вашою увагою, втратите можливість до творчого розвитку, не зможете реалізувати повною мірою свій науковий потенціал і т.і.

По-друге, прочитайте роман Д. Граніна "Зубр" і багато чого зрозумієте в професії науковця.

По-третє, ознайомтесь з принципами системного аналізу (хоча мені не вдалось знайти бодай два різні видання, в яких співпадали б кількість і сенс тих принципів, але головні визначення – схожі), це надасть змогу зрозуміти методологію наукового пошуку краще, ніж знайомство з численними виданнями типу "Основи наукових досліджень".

По-четверте, при аналізі напрацьованого матеріалу не обмежуйтесь викладанням лише фактичної частини, а намагайтесь знайти закономірності,

зрозуміти внутрішні взаємозв'язки досліджуваного об'єкта, його поведінку у варіативних умовах, бо це вже шлях до прогнозу.

По-н'яте, читайте наукову періодику (на крайній випадок – знайомтесь з головними фаховими виданнями), і зрозумієте, що крім колег з інституту (університету) та Інтернету на вашій проблемі ще хтось розуміється, а терміни "моніторинг", "кластер", "дизайн" та ін. у вашому лексиконі з'являться не тому, що взимку було слизько... Крапка. Саме такі витoki зумовили сенс короткого історичного опису поглядів автора на ті науково-технічні проблеми, з якими довелось стикнутись під час роботи в Харківському політехнічному, та їх трансформацію.

Початок припадає на рік Олімпійських ігор в далекому Мехіко, коли весь спортивний світ був вражений рекордом Боба Бімона, який стрибнув у довжину на 8.90 м, а ми, група студентів-другокурсників, з не меншим захопленням знайомились з азами такої загадкової дисципліни як хімотроніка! Нехай з часом вона стала *хемотронікою*, надалі – молекулярною електронікою, а наші шляхи розійшлись, але логічний ланцюг понять *хімія – електрохімія – електроніка* був першим, тому запам'ятався назавжди. Після деяких реверансів у напрямку електричних властивостей молекул, дипольних моментів і т.і., лозунг "Electrochemistry – Forever!" став визначальним. Після завершення навчання і вступу до аспірантури була робота над дисертацією "Исследование и разработка полилигандного электролита лужения на основе протонированных пирофосфатных комплексов" під керівництвом проф. Ф.К. Андрющенка у співпраці з проф. В.В. Ореховою, яким я дуже вдячний за поштовх до наукового пошуку, плідні наукові дискусії, перші спільні публікації в журналі "Электрохимия" і знайомство з таким чудовим реагентом, як калію дифосфат. Проблема електроліту на основі протонованих дифосфатних комплексів, як, імовірно, і комплексів ряду інших багатоосновних кислот, виявилась цікавою з різних точок зору – вимірюваннями в широкому діапазоні рН вперше було визначено константи утворення декількох комплексів, екстремальний характер залежності від рН швидкості анодної реакції і стійкості робочих розчинів Sn (II) до окиснення, перехід якісних змін у системі в кількісні характеристики та інше, але найяскравішим виявився той факт, що означені зміни можна було наочно надати *орієнтованим графом станів електрохімічної системи*, який доволі чітко відбивав шляхи перетворень. З того часу моделі на графах нами багаторазово застосовувались для опису і формалізації електрохімічних систем, динаміки їх розвитку і відмови.

Наступним етапом наукових досліджень, який на десяток років “заволодів розумом”, став *електрохімічний моніторинг протикорозійних лакофарбових та полімерних покриттів*, при роботі над яким сформувався перелік правил наукового пошуку, частина з яких наведена вище. Під час заглиблення в проблему виявилось, що для електрохімії тут існує сила-силенна галузей застосування – електрохімія полімерів, їх селективна провідність і проникність, катодне відшарування, контроль дифузійних і сорбційних процесів, а також межі метал – полімер, зокрема адгезійної взаємодії та руйнування і т.і. У 80-х – 90-х роках над вирішенням цієї низки завдань працював колектив, до складу якого входили (за абеткою): О.В. Богоявленська – людина з золотими руками, витонченим художнім (і не тільки!) смаком, яка цього року захистила дисертацію; М.В. Ведь – доброзичлива і енергійна, талановита і цілеспрямована, з неабияким почуттям гумору (обидві дисертації – кандидатську і докторську – захистила достроково!); О.П. Поспелов – знавець балету і термодинаміки, Мацуди і Шопенгауера, теорії дифузії і японської мови (особистість непересічна!); Т.П. Ярошок – фахівець з металоксидних мікроелектродів, вентиляльних металів, історії і архітектури Харкова, голова профбюро і багаторічний співавтор публікацій. Значна кількість публікацій, оприлюднена в той час у провідних виданнях (“Електрохімія”, “ЖПХ”, “УХЖ”, “Защита металлов”, “ЛКМ” та ін.), містить ґрунтовні розв’язки окремих аспектів наведеної проблеми. Так, зокрема, було вирішено завдання з електрохімічної неруйнівної діагностики міжфазової межі “метал – полімер” і визначення площі порушення адгезії. Були побудовані математичні моделі для опису хронограм зміни діелектричної проникності гетерогенної системи адгезований полімер – розчин електроліту при експозиції виробів із захисними лакофарбовими покриттями в контакт з агресивними середовищами, запропоновано алгоритм обробки результатів вимірювання спектрів електродного імпедансу і визначення площі неадгезії. Застосування теорії графів і теорії випадкових процесів для опису динаміки руйнування таких систем дозволило провести їх формалізацію і побудувати прогностичні залежності, які у явному вигляді пов’язували критерії відмови з надійністю і терміном дії захисних покриттів в умовах експлуатації. Підґрунтям такої моделі була теоретично висунута і експериментально доведена гіпотеза про структуру системи метал – полімерне покриття в контакт з розчинами електролітів як сукупність дискретних фрагментів, що різняться природою фаз, ступенем локалізації елементарних процесів і окремих стадій, та їх імовірністю і інтенсивністю.

Таким чином було побудовано логічний ланцюг *складові електродного імпедансу – питома площа втрати адгезії – інтенсивність відмови покриву – термін служби в умовах експлуатації* та надано в явному вигляді аналітичні співвідношення між його окремими ланками. Означені напрацювання не втратили свої значущості і сьогодні, про що свідчить зацікавленість в публікаціях і запрошення на міжнародні конференції з доповідями саме з проблематики моніторингу та прогнозування терміну служби органічних покривів.

Кроком *назустріч сьогоденню* стала участь у виконанні двох проектів УНТЦ у співпраці з науковцями ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна та ХНУ ім. В.Н. Каразіна. В цих проектах послідовно розвивались ідеї створення високопровідних матеріалів на основі широкого класу іон-радикальних солей (так званих "синтетичних металів"), а також наноструктурних матеріалів для сенсорних елементів неінвазивної діагностики. Необхідно відзначити плідну співпрацю з науковцями ФТІНТ (Г.В. Камарчук, В.А. Хоткевич, О.С. Пишкін) та ХНУ (А.В. Кравченко, В.А. Стародуб), творчі стосунки з якими взаємобогачували, а також колегами-політехніками – Ю.Л. Александровим, М.В. Ведь, О.П. Поспеловим. Так, спільно з М.В. Ведь і В.В. Штефан одержано результати, що склали підґрунтя стратегії електрохімічного синтезу високопровідних синтетичних металів (які виявились чудовими модельними об'єктами для опрацювання технології електрокристалізації, хоча з ними електрохіміки майже не працюють!), а з Г.В. Камарчуком і А.В. Кравченко створено електрохімічний мікрогенератор нітроген (II) оксиду.

В поточний час напрямком творчого пошуку наукової групи є *електрохімічний дизайн функціональних матеріалів*, головним чином – протикорозійних і каталітично-активних (КМ), не тільки за першим принципом організації досліджень, а й відповідно до нагальних потреб сьогодення. Під впливом тематики корозійно-електрохімічного забарвлення, чому певною мірою сприяла багаторічна співпраця з проф. Е.А. Лунарською з Інституту фізичної хімії АН Польщі (в її лабораторії стажувались магістри, які згодом стали кандидатами наук К.В. Нікіфоров і С.Г. Желавський), вектор пошуку змістився в напрямку анодних процесів. Це розширило методологічний спектр засобів електрохімічного дизайну і сприяло пошуку шляхів створення функціональних матеріалів (ФМ), в дещо іншій площині, серед яких:

– електрохімічне формування покривів складними і змішаними оксидами на сплавах Al і Ti в режимах мікроплазмового оксидування;

- гальванохімічна обробка схильних до пасивації металів для розвинення поверхні (сплави Al, Ti, Zr, нержавіючі сталі) або підвищення корозійного опору (сплави системи Al-Cu) за рахунок гомогенізації поверхні;
- електрохімічний синтез і діагностика КМ для систем знешкодження газоподібних викидів хімічної промисловості і автотранспорту;
- створення металевих, оксидних, композитних і модифікованих електродних матеріалів.

В цих роботах, орієнтованих на розв'язання завдань гетерофазового та електрокаталізу (підвищення хімічного опору або питомої поверхні металевих носіїв, створення варіативних каталітичних шарів за єдиною методологією, обґрунтування експрес-методів оцінки активності КМ і т.і.), було створено наукові основи електрохімічного синтезу функціональних покривів сплавами металів d^{4-9} та змішаними оксидами і доведено високу ефективність електрохімічних технологій на всіх етапах технологічних процесів створення КМ, тобто їх електрохімічного дизайну.

Деяке уявлення про його системність (третій принцип) дає схема синтезу ФМ (рисунок), яка відбиває пріоритети і уподобання авторів (патенти на способи синтезу і/або складу електродитів).

Цікавим фактом, який доповнює цю доволі строкату схему, є обґрунтована нами можливість прогнозування каталітичної активності сплавів на підставі властивостей сплавотвірних елементів (докладно висвітлено у монографії: *Ведь М.В., Сахненко М.Д.*

Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами : електрохімічний синтез, прогнозування властивостей. – Харків: НТУ "ХПІ", 2010. – 272 с.), що дозволяє апріорі надавати відповідь на головне питання "сплавотвірців" – чи слід очікувати синергізму властивостей, чи праця – марна?

Неоціненним у створення такого погляду є, крім поіменованих раніше, внесок Ю.Л. Александрова, І.І. Степанової, Т.О. Ненастіної, Т.М. Байрачної, В.О. Савченко, О.С. Шепеленка, М.В. Баніної – без яких і схема була б неповною, і дискусії нецікавими, і синергізм би кудись подівся, і не отримала лабораторія неофіційну назву "ЛЕДИ" – аббревіатура від *Лабораторія електрохімічного дизайну*.

Активному налагодженню творчих стосунків з колегами сприяє участь автора у роботі Наукової ради з проблеми "Електрохімія" НАН України та Міжвідомчої науково-технічної ради з проблем корозії і протикорозійного захисту металів при Президії НАН України, Експертній раді з хімічних тех-

нологій ВАК та Методичній комісії з Хімічної технології та хімічної інженерії МОН України.

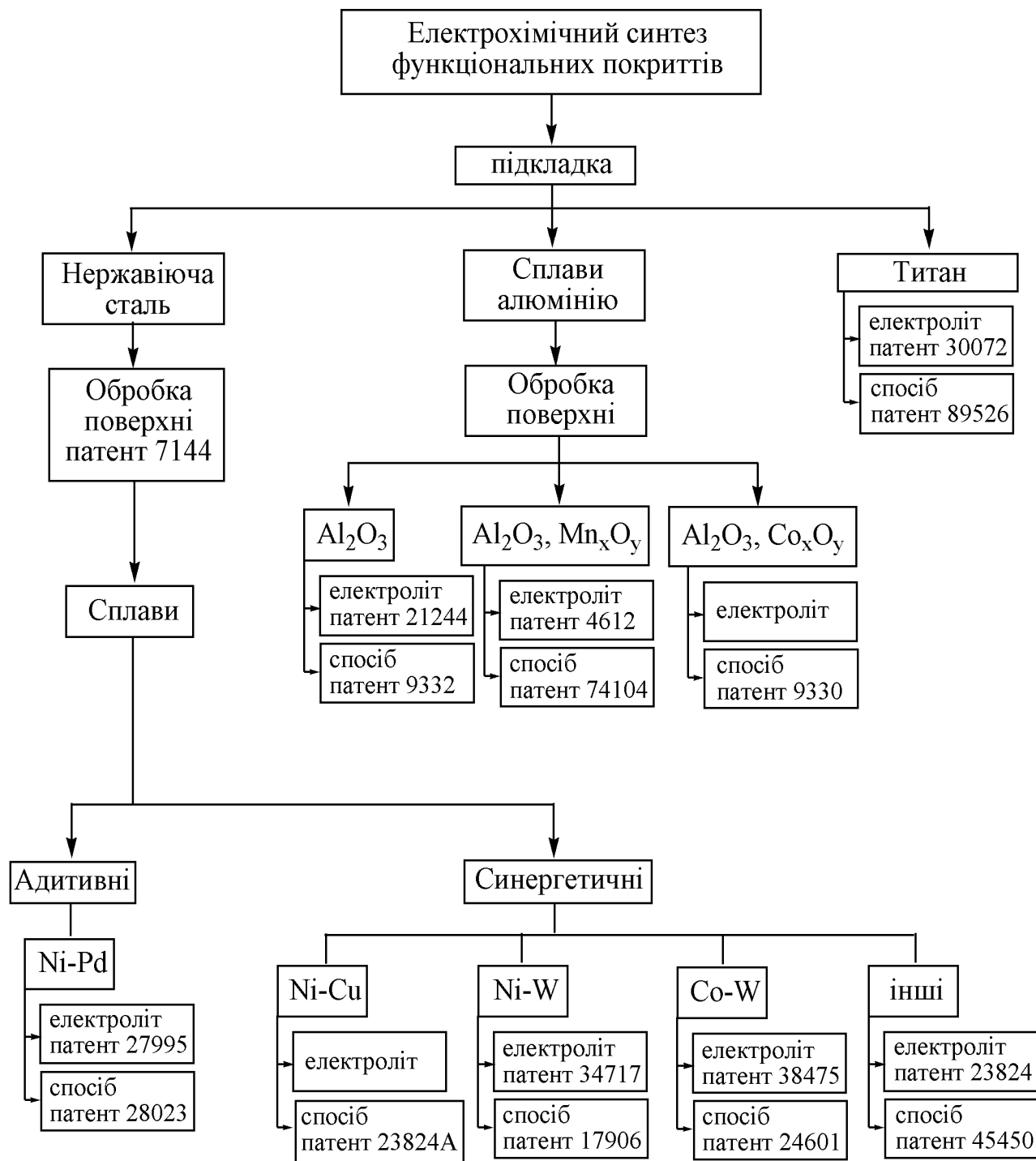


Рисунок – Узагальнена схема електрохімічного синтезу функціональних покриттів металами, сплавами і складними оксидами

Результати нашої діяльності висвітлено у 400 наукових публікаціях, серед яких 50 патентів і авторських свідоцтв, майже 150 матеріалів доповідей,

оприлюднених на наукових форумах – від регіональних до закордонних (Польща, Росія, Велика Британія, Болгарія, Австралія, Німеччина, Білорусь, Мальта та ін.).

Розповсюдженню наукового доробку сприяє як багаторічна робота міського науково-технічного семінару "Досягнення технічної електрохімії – виробництву" для представників підприємств, організація якого неможлива без доц. В.М. Артеменко та інж. Т.П. Кулікової, так і започаткована 2008 року на базі НТУ "ХПІ" Всеукраїнська науково-технічна конференція "Молодіжний електрохімічний форум", ініціаторами якого стали проф. М.В. Ведь, доц. В.В. Штефан, м.н.с. О.С. Шепеленко, аспіранти Т.О. Ненастіна, В.О. Савченко та Т.М. Байрачна.

Що ж до останньої – творча активність довела її аж до Бостона, де вона проходить стажування в університеті за підтримки фонду Фулбрайта, яке виборола завдяки своїй наполегливості і працездатності.

А що ж до історії – то, як кажуть в Україні:
"У кожної нації – свої номінації"!

Надійшла до редколегії 11.05.10

УДК 541.135:669.064

Л.В. ЛЯШОК, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», г. Харків, Україна

ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ В ОБЛАСТИ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Розглянуто досягнення роботи та впровадження наукових розробок творчого колективу галузевої лабораторії технічної електрохімії. Показано найважливіші проблеми, завдання сучасної технічної та прикладної електрохімії, а також перспективи подальших розробок в галузі нанотехнології та створення електродних матеріалів із заданими властивостями.

Рассмотрены достижения работы и внедрения научных разработок творческого коллектива отраслевой лаборатории технической электрохимии. Показаны важнейшие проблемы, задачи современной технической и прикладной электрохимии, а также перспективы дальнейших разработок в области нанотехнологии и создания электродных материалов с заданными свойствами.

Achievements of scientific development and implementation of the creative team of technical research laboratory of electrochemistry are considered. The most important problems, tasks of modern technical and applied electrochemistry, as well as prospects for further developments in the field of nanotechnology and the creation of electrode materials with desired properties are shown.

На кафедре технической электрохимии с 1965 по 1995 гг. успешно работала отраслевая лаборатория Министерства электронной промышленности.

Под руководством профессоров Ф. К. Андриющенко, Б. И. Байрачного, доцентов Л. В. Ляшок, Т. П. Ярошок, В. П. Гомозова, инженера Т. В. Ореховой и др. разработаны и усовершенствованы процессы производства ниобиевых, танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов, широко используемых в радиоэлектронной аппаратуре (рис. 1, 2).

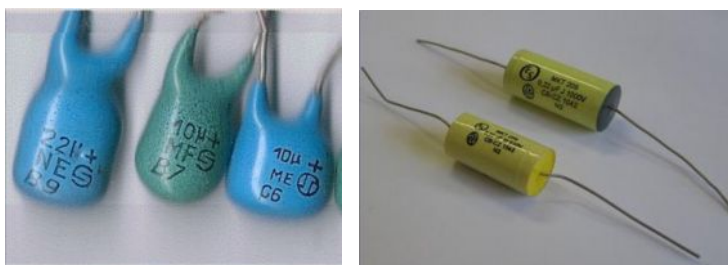


Рис. 1. Конденсаторы

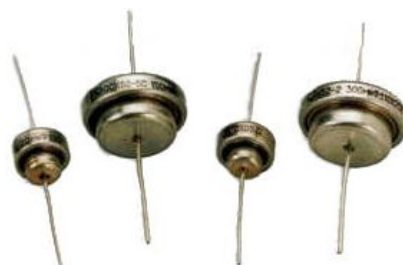


Рис. 2. Конденсаторы

Изучены механизм образования и кинетика роста анодной оксидной пленки на вентильных металлах (Nb, Ta, Al), что позволило получить диэлектрик с заданными характеристиками и улучшить качество оксидно-полупроводниковых конденсаторов. Результатом работы было получение 8 авторских свидетельств, защита докторской и трех кандидатских диссертаций, издание в 1985 г. монографии “Электрохимия вентильных металлов” (авторы: Байрачный Б. И., Андриющенко Ф. К.) и в 1992 г. – учебного пособия [1]. Создание курса лекций и лабораторного практикума.

Результаты работ успешно внедрялись на предприятиях отрасли.

По заказу предприятий Украины и России в отраслевой лаборатории Электрохимии проводились исследования по совершенствованию технологий первичных химических источников тока серебряно-цинковых и марганцево-цинковых систем, оптимизации состава активных масс положительных и отрицательных электродов.

Были разработаны сепараторы, которые обеспечивали свободный доступ электролита в межэлектродное пространство, быструю пропитку электродов, что делало невозможным его вытекание на поверхность корпуса.

На разработку сепаратора получено авторское свидетельство.

В 2003 г. проф. Б. И. Байрачным написан учебник [2]. Для студентов специальности “Техническая электрохимия” по направлению подготовки “Химическая технология и инженерия” создан курс лекций по технологии производства первичных и вторичных ХИТ, а также по проектированию оборудования, необходимому для таких производств.

Важным аспектом при решении проблемы ресурсосбережения в Украине является разработка и промышленная реализация эффективных гидроэлектрометаллургических методов комплексной переработки вторичных ресурсов, содержащих цветные, благородные и редкие металлы.

Содержание драгоценных металлов во вторичном сырье, значительно выше, чем в рудном. Эти металлы высоко ценятся и имеют постоянную ликвидность на широком рынке. В Украине, которая имела очень развитую промышленность, накопилось большое количество отходов электронной техники и отработанных катализаторов.

Для вовлечения в сферу промышленного использования вторичных благородных и редких металлов перспективными с точки зрения экологии и экономически целесообразными являются электрохимические технологии переработки техногенного сырья (рис. 3, 4).

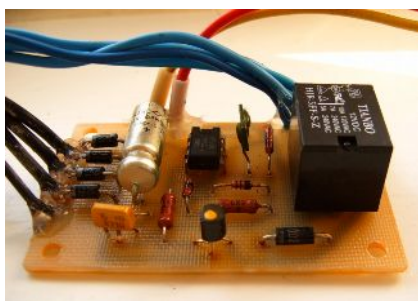


Рис. 3. Отходы электронной техники



Рис. 4. Отработанные катализаторы

Основные преимущества таких технологий – получение чистых металлов, минимальное количество реагентов, вовлекаемых в процесс, что существенно упрощает решение проблем оборота промышленных растворов и защиты окружающей среды; возможность полномасштабной автоматизации.

Электрохимические методы переработки техногенного сырья могут быть использованы на любых стадиях передела: предварительная стадия – концентрирование, заключительная стадия – аффинаж.

На кафедре технической электрохимии совместно с ОАО “УкрСибВДМ” в 1990 – 1995 гг. разработаны технологические процессы концентрирования

и переработки платино-, золото- и серебросодержащего вторичного сырья из отходов радиоэлектронной, электротехнической промышленности и др. Разработаны и внедрены в производство технологии, которые включают операции классификации и систематизации лома и отходов, содержащих драгоценные металлы; их подготовку к переработке. Созданы технологические схемы извлечения драгоценных металлов из вторичного сырья, аффинаж, проведено электрохимическое рафинирование с получением чистых металлов (рис. 5) [3, 4, 5].

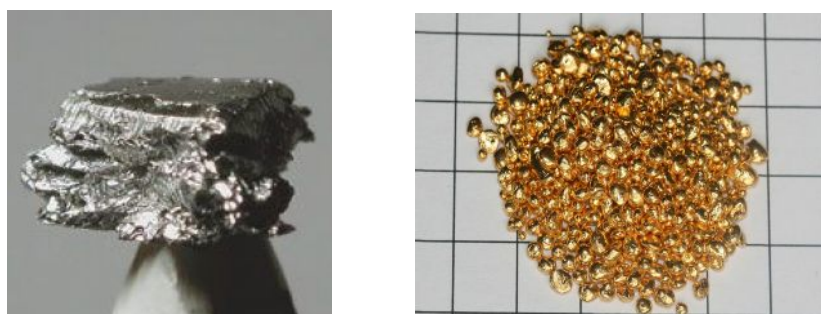


Рис. 5. Металлы высокой чистоты, полученные из вторичного сырья

Металлы высокой чистоты обладают уникальными свойствами и во многом определяют уровень развития техники и технологии. Для многих высокочистых металлов электролиз является единственным экономически оправданным промышленным методом их получения. Для повышения чистоты металлов, получаемых электрохимическим рафинированием, используют комплекс приемов, направленных на сведение к минимуму проникновения примесей в прикатодное пространство и создание неблагоприятных условий для включения этих примесей в катодные осадки.

Наиболее жесткие требования к чистоте металлов и материалов предъявляют полупроводниковая электроника и атомная энергетика. Это связано с тем, что электрофизические и ядерные свойства металлов и материалов более чувствительны к их чистоте, чем физико-химические, и сильно зависят от природы некоторых примесей, называемых лимитирующими.

Содержание примесей в металлах и элементах, применяемых в этих двух отраслях промышленности, использующих 4/5 всех химических элементов, не должно превышать $10^{-6} - 10^{-10} \%$. Требования к чистоте металлов и глубине их очистки непрерывно растут, в связи с этим совершенствуются известные и разрабатываются новые технологии получения сверхчистых металлов, металлоидов и материалов на их основе. По результатам работ получено 5 патентов.

Для студентов по направлению подготовки “Химическая технология и инженерия” написан учебник “Технічна електрохімія. Ч.IV. Гідроелектрометалургія” (авторы: Байрачный Б. И., Ляшок Л. В.), создан курс лекций, проводится лабораторный практикум.

Вольфрам, молибден и рений широко используют в современной технике. Вольфрам и молибден являются легирующими элементами в производстве специальных сталей. На основе карбида вольфрама изготавливают большинство твердых сплавов. Ввиду высокой стоимости металлов, переработка их отходов имеет важное значение.

Для переработки отходов тугоплавких металлов разработан электрохимический способ. Отходы металлов или сплавов растворяют электрохимически, при этом выход по току близок к 100 %.

Из раствора выделяют паравольфрамат аммония, из которого получают вольфрамовый ангидрид. С помощью электролиза ионных расплавов возможно получать порошок вольфрама и молибдена высокой степени чистоты и с высоким выходом по току. Для студентов по направлению подготовки “Химическая технология и инженерия” в 2007 году написан учебник по редким, рассеянным и благородным металлам, создан курс лекций, проводится лабораторный практикум [6].

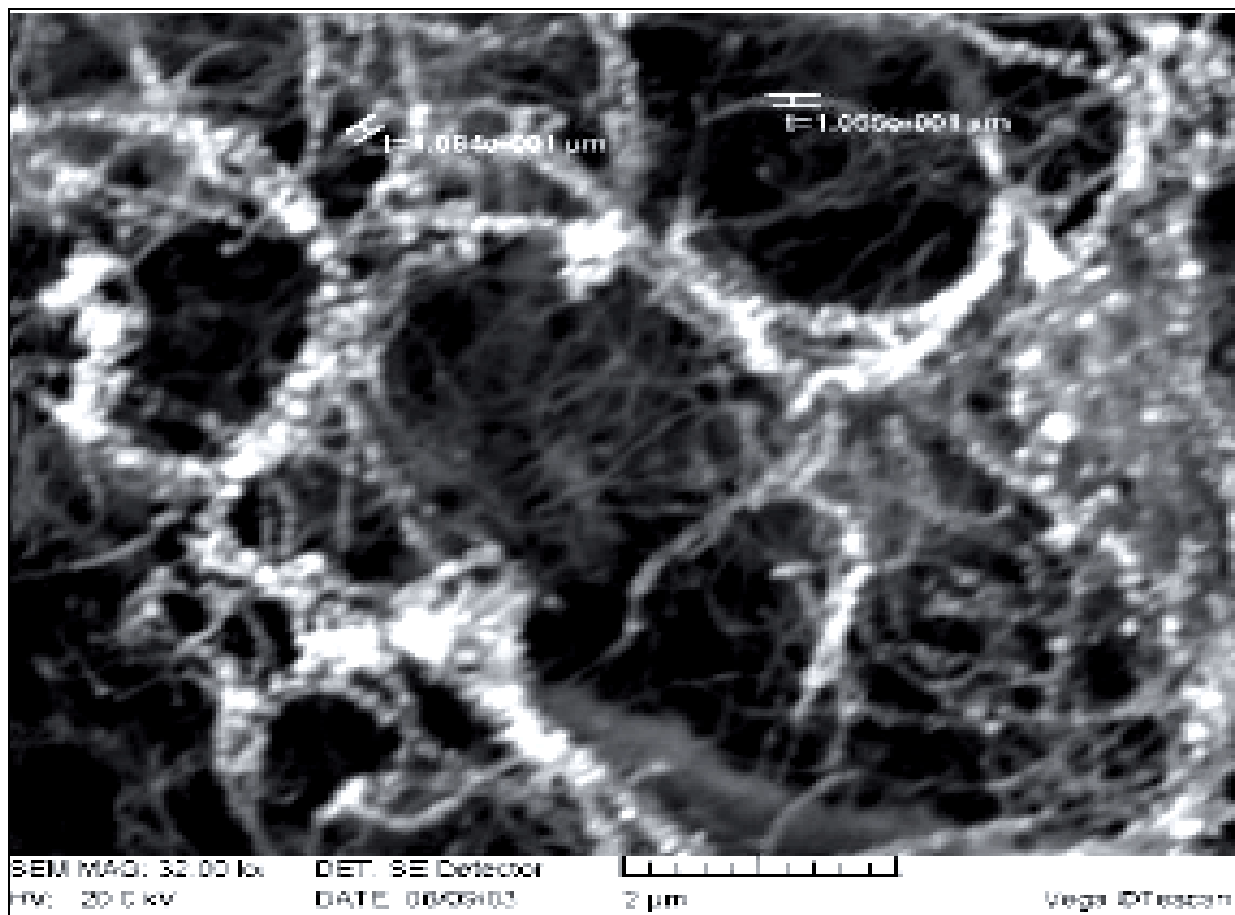
На кафедре технической электрохимии под руководством профессоров Байрачного Б.И. и Ляшок Л.В. активно разрабатывается новое научное направление – электрохимический синтез электронпроводящих полимеров – полианилина, полипиррола, политиофена.

На основе полианилина создан перезаряжаемый химический источник тока стержневой, таблеточной и рулонной конструкций с цинковым или литиевым анодом. Максимальная емкость составляла 110 – 150 А·ч/кг в зависимости от используемого электролита. По результатам работы защищена кандидатская диссертация [7].

В настоящее время перспективными являются технологии с использованием наноматериалов. Потому дальнейшие исследования направлены на конструирование каталитических систем путем иммобилизации в объем электропроводного полимера – полианилина, наноразмерных частиц палладия, которые являются эффективными электрокатализаторами для ряда процессов и используются в водородных сенсорах (рис. 6). Электрохимические сенсоры водорода обеспечивают селективность, долговременную стабильность параметров. Интерес к таким системам проявляется во всем мире.

На основе проведенной научно-исследовательской работы создан сенсор водорода с твердым электролитом. Чувствительность сенсора мало зависит от влажности, что очень важно при измерениях в криогенной технике.

По результатам работ получен 1 патент.



Вид образца сверху.

Рис. 6. Палладий покрывает почти всю поверхность полианилина

Использование электронпроводящих полимеров для создания газовых сенсоров имеет ряд преимуществ по сравнению с металлами и полупроводниками: их проще синтезировать, они дешевле и обладают пластичностью

Таким образом, завершая эту статью, с разумной долей преувеличения можно считать, что основной целью промышленного производства цветных, редких, благородных металлов, а также внедрения научных разработок творческого коллектива, является попытка сделать их доступными для самых различных отраслей промышленности, в том числе и ориентированных непосредственно на удовлетворение запросов человека.

Решение этой задачи – есть достижение цели.

Список литературы: 1. *Байрачный Б.И.* Физико-химические основы производства оксидно-полупроводниковых конденсаторов: учебн. пособие / *Б.И. Байрачный, Л.В. Ляшок, В.Н. Гурин.* – К.: УМК ВО, 1992. – 168 с. 2. *Байрачный Б.И.* Технічна електрохімія: підручник / *Б.И. Байрачный.* – Харків: НТУ “ХПІ”, 2003. Ч. 2: Хімічні джерела струму. – 2003. – 174 с. 3. Патент № 32700А, Україна, МПК С 25С 1/20. Спосіб вилучення паладію з матеріалів, які його містять / *Байрачний Б.І., Ляшок Л.В., Черкашин І.І., Байкова Т.Ф.*; заявник и патентовласник Харківський державний політехнічний університет та АТ “Українсько-Сибірська компанія вторинних дорогоцінних металів”. – № 98020660; заявл. 06.02.1998; опубл. 15.02.2001, Бюл. № 1. 4. Патент № 35790 Україна, МПК С22В 3/44, С22В 11/00. Спосіб отримання порошку срібла / *Байрачний Б.І., Ляшок Л.В., Орехова Т.В., Горова Т.М.*; заявник и патентовласник НТУ “ХПІ”. – № u200803918; заявл. 28.03.2008; опубл. 10.10.2008, Бюл. № 19. 5. Патент № 36293 Україна, МПК С25С 1/00, С22В 11/00. Спосіб отримання порошку паладію з паладієвмісного брухту / *Байрачний Б.І., Ляшок Л.В., Орехова Т.В., Афоніна І.О.*; заявник и патентовласник НТУ “ХПІ”. – № u200804530; заявл. 09.04.2008; опубл. 27.10.2008, Бюл. № 20. 6. *Байрачний Б.І.* Рідкісні, розсіяні, благородні елементи. Технологія виробництва та використання: підручник / *Б.И. Байрачный, Л.В. Ляшок.* – Харків: НТУ “ХПІ”, 2007. – 287 с. 7. Патент № 21180А, Україна, МПК НО1М 4/60, НО1М 10/40. Спосіб електрохімічного синтезу поліанілінового покриття / *Байрачний Б.І., Ляшок Л.В., Васильченко О.В., Орехова Т.В.*; заявник и патентовласник Харківський політехнічний інститут. – № 93005059; заявл. 06.04.1993; опубл. 04.11.1997, Бюл. № 6.

Поступила в редколлегию 10.06.10

УДК 621.357.7

Л.В. ТРУБНИКОВА, канд. техн. наук, ст. научн. сотруд., НТУ ”ХПИ”, г. Харьков, Украина

КОМПЛЕКСНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ – ОТ СТОЧНЫХ ВОД ДО НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Представлено результати дослідження електродних процесів виділення металів з комплексних електролітів і розробок нових технологічних процесів за новими напрямками - електроекстракції металів з ванн уловлювання гальванічних ліній у вигляді шарів металів на оброблюваних деталях й електрохімічного формування композиційно-модульованих металевих ламінатів.

Представлены результаты исследования электродных процессов выделения металлов из комплексных электролитов и разработок новых технологических процессов по новым направлениям – электроэкстракции металлов из ванн улавливания гальванических линий в виде слоя металлов на обрабатываемых деталях и электрохимического формирования композиционно-модулированных металлических ламинатов.

We study the electrode processes of metal recovery from the complex electrolytes and work out new technological processes in new directions. One of them is metal electroextraction from the catching baths of galvanic lines in the form of metal layer on the processed details. The other one is the electrochemical formation of the composite-modulated metal laminates.

У меня, как и у всей нашей студенческой группы, знакомство со специальностью «Технология электрохимических производств» и с кафедрой Технической электрохимии произошло неожиданно (группа на 3-м курсе обучения была переведена с другого факультета).

После первого же курса лекций по теоретической электрохимии, который нам читала профессор Орехова Виктория Васильевна по 4 – 6 часов ежедневно, мы все стали убежденными электрохимиками.

Так судьба связала меня с интереснейшей наукой – электрохимией и с прекрасным коллективом кафедры технической электрохимии.

Исследовательскую работу начала под руководством проф. Ореховой В.В. в научной группе, которая занималась разработкой полилигандных электролитов: доц. Артеменко В.М. – цинкованием, с.н.с. Дмитриева Л.Н. – меднением, с.н.с. Мозговая А.Г. – латунированием, доц. Гриценко Т.И. – осаждением сплавов группы железа.

Было чему поучиться у этих профессиональных исследователей, которые одновременно проводили как теоретические исследования по комплексообразованию в растворах и кинетике выделения металлов из электролитов, содержащих смешанные комплексы металлов, так и прикладные исследования, обеспечивающие успешное внедрение разрабатываемых электролитов одновременно на нескольких предприятиях страны.

Первые опыты, соосаждение меди и цинка в полилигандном электролите, проводила под руководством творческого экспериментатора – с.н.с. Мозговой А.Г., которая как-то «вдохнула» уважительное отношение к эксперименту.

Затем моим направлением стала разработка полилигандных электролитов для нанесения сплавов олова с висмутом и кобальтом.

Мощнейший рычаг влияния на электродные процессы – комплексообразование – ощущался на каждом исследовательском этапе.

Это была не просто возможность соосадить олово с легирующими добавками, но и повысить химическую устойчивость электролитов, получить блестящие мелкокристаллические покрытия, обладающие отличной способностью к пайке, низким переходным сопротивлением (что было особенно

важным для одного из предприятий г. Москвы при нанесении покрытий сплавом Sn-Co на контакты), низкими внутренними напряжениями.

Высокая пластичность покрытий сплавом олово-висмут, осажденных из полилигандного электролита, позволила одному из предприятий г. Киева выбрать именно этот электролит для нанесения покрытий на скручивающиеся в рулон гибкие печатные платы для аэрокосмической техники.

В конце 80-х годов на кафедре под руководством проф. Байрачного Бориса Ивановича развивается экологическая тематика. Другая цель исследований, другие комплексы металлов...

Для харьковского предприятия «Стома» разработан процесс переработки отработанных медно-никелевых прессформ электролизом в аммиачном растворе с утилизацией металлов в виде анодных материалов.

Извлекали металлы (Cu, Ni, Zn, Cd, Cr) из шламов станций нейтрализации гальванических цехов (з-д «Ливгидромаш», Россия).

Именно комплексообразование помогало разделять металлы и снижать расход электроэнергии на их электролитическое извлечение.

Были и отходы, которые уже сами по себе представляли собой комплексные электролиты.

Разработали процесс регенерации отработанных растворов травления печатных плат, содержащих аммиачные комплексы меди, в рецикле с травлением, с минимальными удельными затратами электроэнергии при извлечении избытка меди на катоде.

Из растворов ванн улавливания хлораммонийных электролитов цинкования извлекали цинк с низкими удельными затратами электроэнергии (ОАО «Гидропривод», ОАО «ХТЗ им.С. Орджоникидзе», совместно с вед. инженером Скориковой В.Н.).

Еще в конце 80-х г.г. пришли к выводу, что наиболее эффективно металлы извлекать не из стока, а из раствора ванны улавливания, проводить электролиз не периодически, с большим градиентом концентрации ионов металлов в растворе, а условно-постоянно, с поддержанием концентрации ионов металлов на заданном уровне.

Сравнив 2 варианта электролиза в условиях работы с нерастворимыми анодами в разбавленных по ионам металлов растворах ванн улавливания гальванических линий (табл. 1), пришли к выводу о том, что введение небольших количеств лигандов в раствор ванн улавливания сернокислых электролитов практически не скажется на общем выбросе цеха, но позволит эффек-

тивно извлекать и утилизировать металлы.

Кроме того, лиганды можно удалять из локального стока, используя зависимости свойств комплексных соединений от соотношения концентраций их составляющих и рН растворов.

Таблица 1

Варианты электролиза в растворах ванн улавливания

1 вариант	Сернокислые растворы на основе простых солей металлов	Низкая буферная емкость раствора, металлы выделяются с низким выходом по току, осадок хрупкий, загрязнен гидроксидами, требует переработки для утилизации
2 вариант	Растворы, содержащие аммиачные комплексы металлов	Высокая буферная емкость раствора, качественные осадки металлов, которые можно утилизировать в виде анодного материала, осаждаются с высоким выходом по току

В процессе разработки технологических схем очистки промывных вод гальванических линий сделали вывод о целесообразности использования комбинированных схем, включающих ступень электролитического извлечения 90 – 98 % выносимого из рабочего электролита количества ионов металлов и доочистку стока с использованием других физико-химических методов.

В качестве одного из вариантов предложена схема очистки промывных вод после никелирования с доочисткой стока на адсорбционном фильтре с фильтрующей загрузкой из термообработанного глинистого сырья (совместно с доц. Донским Д.Л.). Схема обеспечивает содержание ионов металлов и др. компонентов в стоке на уровне ПДК, регенерацию адсорбента в схеме очистки и полное извлечение ионов металлов в виде анодного материала.

Снижать содержание ионов металлов в системе промывных ванн, а значит снижать экологическую нагрузку на окружающую среду, – это, безусловно, нужно всем людям, но для предприятия – это лишние хлопоты и затраты, которые не окупаются.

С целью повышения экономической привлекательности мероприятий по очистке промывных вод от ионов металлов, на кафедре технической электрохимии и возникло новое направление в технологии извлечения металлов – использование операции извлечения ионов металлов в ванне улавливания для нанесения тонкого металлического слоя, который является частью рабочего покрытия.

Это самый эффективный вариант утилизации, т.к. без промежуточных

операций снижается расход анодов за счет уменьшения слоя покрытия в рабочей ванне, без затрат электроэнергии на формирование дополнительного анодного материала, в том числе и в ванне улавливания.

Конечно же, за качество такого слоя, в случае его осаждения из ванны улавливания сернокислого электролита с естественно накапливаемыми компонентами рабочего электролита, отвечать невозможно. Но, при условии модифицирования состава раствора ванны улавливания и стабилизации состава растворов системы промывных ванн, раствор ванны улавливания приближается по своим свойствам к электролиту для нанесения подслоя.

Электролиз в условиях работы с нерастворимым анодом протекает при постоянном поступлении компонентов рабочего электролита, т.е., в условиях замены анодного источника поступления ионов металлов солевым.

Для возможности стабилизации составов растворов промывных ванн разработаны программы расчета оптимальных параметров различных систем промывных ванн (совместно со студ. Коломийцем А.).

Но слой покрытия, полученный в растворе ванны улавливания, – это не просто какая-то доля всего покрытия.

Это слой, который может обладать гораздо лучшими свойствами, чем первый слой в рабочей сернокислой ванне.

Т.е., такой слой может выполнить функцию подслоя, который обычно в гальванических технологиях наносится в специально предусмотренной ванне, содержащей либо другой по типу электролит, либо разбавленный по ионам металлов рабочий электролит.

Модифицирование состава ванны улавливания введением лигандов позволяет получить разбавленный по ионам металлов комплексный электролит, из которого с большим перенапряжением выделяется металл – это обеспечивает возможность наносить с лучшим, по сравнению с рабочим электролитом, сцеплением покрытие на более электроотрицательную основу.

Так, например, разработан способ никелирования, обеспечивающий, при минимальном количестве технологических операций, хорошее сцепление покрытия с основой из алюминиевых сплавов (совместно со студ. Ляшко Т.).

В процессе анализа путей радиоанализации использования металлов в гальваническом цехе НПП «ХАРТРОН-ПЛАНТ» появилась необходимость утилизации различных металлов.

Совместно с аспирантом Майзелис А. их осаждали в виде чередующихся тонких слоев металлов и сплавов.

Сделали вывод о том, что покрытия, состоящие из микро- и наноразмерных слоев, гораздо менее пористые и более пластичные, чем такой же толщины однослойные, и что такого типа мультислойные покрытия перспективны для использования их в гальванотехнике.

В качестве одного из вариантов мультислойных покрытий формировали металлический ламинат Cu/(Cu-Ni) в модифицированной ванне улавливания объединенной системы промывки гальванической линии нанесения многослойных (меднение в пирофосфатном электролите, меднение в серно-кислом, никелирование) покрытий на стальные детали (совместно с аспирантами В. Савченко и А. Майзелис).

Разработка получила Золотую медаль на III Международном салоне изобретений “Новое время” (г. Севастополь, 2008 г.).

В отличие от известных способов осаждения мультислойных медно-никелевых покрытий, которые уже третье десятилетие направлены на использование магнитных свойств покрытий Cu/Ni, комплексы металлов обеспечивают получение качественных слоев, отсутствие подрастворения электроотрицательных слоев при осаждении электроположительных.

Очень низкая пористость мультислойного подслоя и прочное сцепление его со стальной основой позволяет отказаться от пирофосфатной ванны для нанесения медного подслоя и снизить толщину никелевого слоя, наносимого в рабочей ванне.

Таким образом, по-видимому, впервые наноструктурное мультислойное покрытие, полученное в растворе ванны улавливания, органично вписалось в технологический процесс никелирования, обеспечив экономию ресурсов.

Эти работы заинтересовали индийских электрохимиков (рис. 1).



Рис. 1. Ответственные исполнители проекта: с.н.с. Трубникова Л.В. (НТУ «ХПИ») и д-р Мэлэфи Пушпаванам (SECRI) в лаборатории гальванопокрытий SECRI, Карайкуди, Индия.

Исследования проводились в рамках совместного украинско-индийского проекта М/256-2004 «Разработка электрохимических процессов осаждения

функциональных покрытий сплавами для жестких условий эксплуатации» (с украинской стороны руководитель проекта – проф. Байрачный Б.И., зав. каф. технической электрохимии НТУ «ХПИ», с индийской – проф. Шукла К., директор SECRI – Центрального исследовательского электрохимического института).

Результаты доложены в открытой лекции в SECRI и на международном симпозиуме “ISAEST-8” (Гоа, Индия).

Ведутся работы по электроосаждению из полилигандных электролитов композиционно-модулированных никель-цинковых покрытий (совместно с доц. Артеменко В.М. и студ. Ильяшенко Ю.), предназначенных для замены кадмиевых покрытий, металлоксидных ламинатов на основе диоксида олова (совместно с доц. Артеменко В.М. и студ. Полевик И.), допированного в растворах комплексных соединений металлов сурьмой, для процессов электроокисления загрязнений сточных вод.

Наносили защитные покрытия на партии образцов, изготовленных из спеченного магнита NdFeB (совместно с аспирантом Майзелис А.).

Определили, что мультислойное Cu/(Ni-Cu) покрытие защищает их пористую, электрохимически неоднородную поверхность от коррозии более надежно, чем Zn, покрытие сплавами Zn-Ni и Cu-Ni, двухслойное Cu-Ni, трехслойное Ni-Cu-Ni и др.

Кроме того, оказалось, что мультислойное покрытие Cu/(Ni-Cu), осажденное из полилигандного электролита, обладает микротвердостью, значительно превышающей микротвердость никелевых покрытий.

Это позволяет наносить мультислойное покрытие на магниты NdFeB, предназначенные для эксплуатации в условиях повышенных механических нагрузок.

По сравнению с известными многооперационными способами нанесения защитных покрытий на магниты, используемыми, например, японской фирмой “Honda”, предложенный процесс позволяет экономить металлы, воду и электроэнергию.

К работе привлекались не только аспиранты и студенты, исследовательские работы которых отмечены дипломами победителей на всеукраинских выставках и конкурсах научно-исследовательских работ (рис. 2), но и школьники, члены Малой академии наук Украины.

За 7 лет работы с членами МАН получено 9 патентов Украины, опубликовано 15 статей, материалов 17 докладов на конференциях, в том числе на

11 международных.

Они стали победителями областных (11 дипломов 1 степени) и республиканских (8 дипломов 1 – 2 степени) конкурсов-защит МАН Украины.



Рис. 2. Студ. Майзелис А. (научный руководитель – проф. Байрачный Б.И.) рассказывает Министру образования и науки Украины И.А. Вакарчуку о своей работе (1 диплом на Всеукраинской выставке НИР студентов, Киев, 2008 г.).

Преимущества комплексных электролитов, обеспечивающих лучшее качество покрытий, очевидны.

Однако очевидны и такие недостатки комплексных электролитов, как более высокая стоимость электролитов, необходимость более внимательно относиться как к основному технологическому процессу, так и к процессам очистки сточных вод, содержащих комплексные соединения.

Поэтому целесообразность их использования должна оцениваться в каждом конкретном случае.

У нас в стране было производство, для которого нужны были функциональные покрытия и которое способно было эксплуатировать комплексные электролиты.

Надеемся, что такое производство будет, что специалисты захотят получать покрытия с лучшими функциональными свойствами, а не только блестящие покрытия, и что будет небезразлично, сколько времени прослужит это покрытие и куда попадет вынесенный из рабочего электролита в систему промывных ванн металл.

Поступила в редколлегию 31.05.10

Б.І. БАЙРАЧНИЙ, докт. техн. наук, проф, НТУ “ХП”, м. Харків, Україна; **Л.В. ЛЯШОК**, канд. техн. наук, проф., НТУ “ХП”, м. Харків, Україна; **І.О. АФОНІНА**, аспірант, НТУ “ХП”, м. Харків, Україна; **Т.В. ОРЄХОВА**, провідний інженер, НТУ “ХП”, м. Харків, Україна; **В.О. ЧЕРАНОВСЬКИЙ**, докт. физ.-мат. наук, проф., ХНУ ім. В.Н. Каразіна, м. Харків, Україна

ІММОБІЛІЗАЦІЯ НАНОЧАСТИНОК Pd В ПОЛІМЕРНУ МАТРИЦЮ

Запропоновано електрохімічний метод іммобілізації паладію в об'єм електропровідної полімерної матриці – поліаніліну (ПАН) шляхом сумісного осадження полімерної матриці ПАН з нанорозмірними частинами паладію. Розрахований розмір паладієвих частинок, які іммобілізуються в ПАН матрицю, і їх розподіл в полімері.

Предложено электрохимический метод иммобилизации палладия в объеме электропроводящей полимерной матрицы – полианилина (ПАН) путем совместного соосаждения полимерной матрицы ПАН с наноразмерными частицами палладия. Расчитан размер палладиевых частичек, которые иммобилизуются в ПАН матрицу, и их распределение в полимере.

An electrochemical method for immobilization of palladium in the bulk of electroconductive polymer matrix – polyaniline (PAN) by deposition of a compatible polymer matrix with nanoscale parts of Pd is proposed. The size of palladium particles, which immobilized in PAN matrix and their distribution in the polymer is estimated.

У зв'язку зі швидким розвитком водневої енергетики актуальною проблемою є створення нових типів електродних матеріалів для газових сенсорів.

Перспективним носієм для таких електродів являється провідникова полімерна матриця – поліанілін (ПАН) з іммобілізованими частинками металів платинової групи, наприклад, паладію.

З літературних даних відомо, що каталітичні властивості платинових металів збільшуються при включенні паладію у поліанілін.

Пориста структура полімерної матриці забезпечує вільний доступ водню до металу-каталізатора і при цьому не взаємодіє з ним.

Завдяки високій пластичності полімеру не відбувається руйнування матриці через зміну її об'єма при поглинанні водню паладієм.

Методика експеримента.

Паладій осаджали в полімерну матрицю методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА) в розчині $2 \cdot 10^{-3}$ М PdCl_2 + 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ + 1М H_2SO_4 шляхом циклювання потенціалу електрода від 0,1 В до 1,0 В при швидкості розгортки 10^{-2} В/с.

Дослідження проводили в скляній трьохелектродній комірці із застосуванням аргентум-хлоридного електрода порівняння, допоміжного електрода з графітізованого бутилкаучука (ГрБ) та робочого електрода – ГрБ фіксованою площею 1 см^2 .

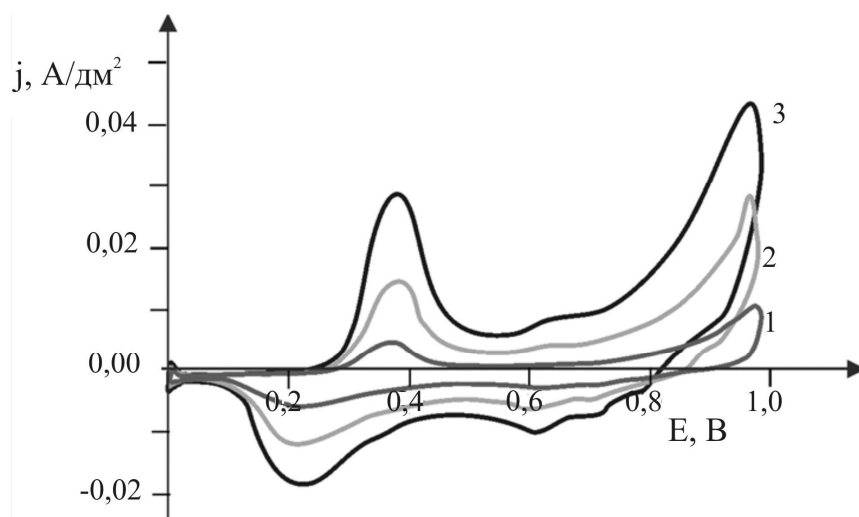
Циклічний режим поляризації реалізовували з використанням потенціостату ПИ-50-1 з програматором ПР-8.

Товщину плівки регулювали шляхом зміни кількості циклів поляризації електрода.

Оцінка товщини плівки здійснювалась по кількості електрики, яка пішла на окиснення ПАН. Методом СЕМ були зроблені знімки отриманих зразків з полімерним покриттям, модифікованим паладієм.

Результати та їх обговорення.

На рис. 1 представлені потенциодинамічні залежності отримання системи ГрБ – Пан + Pd.



1 – 15; 2 – 30; 3 – 60.

Рис. 1. Циклічні вольтамперограми отримання системи ГрБ – Пан + Pd у розчині $2 \cdot 10^{-3}$ М Pd + 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ + 1М H_2SO_4 протягом, хв.

Такий спосіб отримання Pd-Пан-електрода передбачає послідовне фор-

мування полімерної матриці з включенням наночастинок паладію, тобто достатньо рівномірний розподіл частинок паладію по всій товщині плівки.

При розгортанні потенціалу електрода в область позитивних значень на поверхні електрода відбувається синтез поліанілінового покриття і аніон PdCl_3^- включається в позитивно заряджену полімерну матрицю в якості протиіона.

При реверсі потенціалу в катодну область аніон в об'ємі полімеру відновлюється до високодиспергованого металу.

Відновлення до металевого паладію відбувається при $E = 0,35 \text{ В}$, а при реверсі потенціалу в анодний бік окислення до Pd^{2+} при $E = 0,65 \text{ В}$ не відбувається, так як при цих потенціалах з більшою швидкістю перебігає реакція окиснення аніліну до поліаніліну в високопровідній формі емеральдіна.

Змінюючи умови електроосадження можна одержати плівки з різним вмістом і розподілом по товщині часток металу (рис. 2).

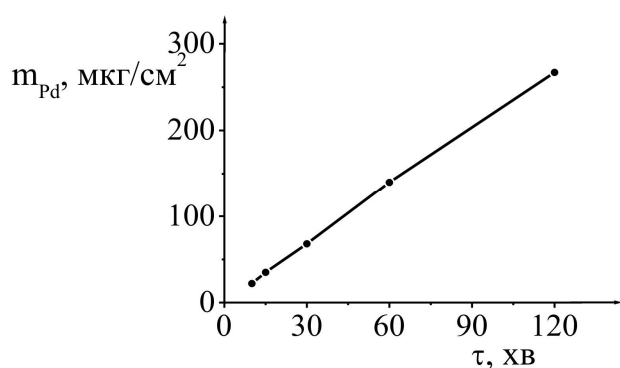


Рис. 2. Маса осаду Pd в залежності від часу для системи ГрБ-ПАН+Pd

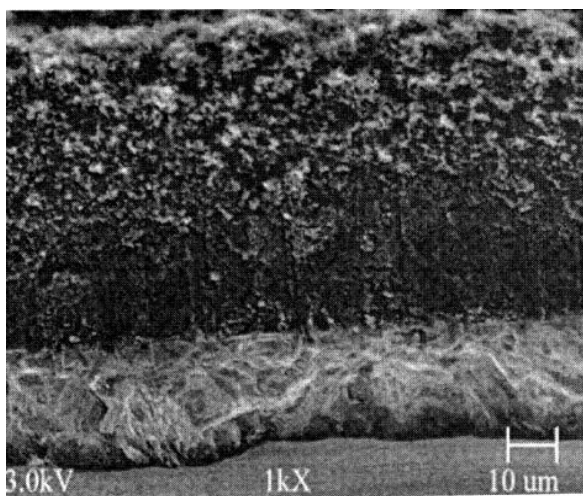


Рис. 3. Поперечний розріз зразка. Знизу вгору видно шари ГрБ і матрицю ПАН з Pd

Товщини плівок склали (280 – 3187) нм при вмісті (22 – 262) мкг паладію на 1 см² геометричної поверхні.

При цьому по даним СЕМ паладій рівномірно розподіляється по всій товщині плівки ПАН (рис. 3).

На рис. 4 представлена поверхня плівки ПАН + Pd на ГрБ та на графітизованій тканині. Циклювання потенціалу в інтервалі від досить високих позитивних значень, при яких відбувається переважно полімеризація мономера, до потенціалів, близьких до зворотного водневого, при яких в основному осаджується метал, дозволяє забезпечити в цілому рівномірний розподіл частинок металу-катализатора в плівці.

Осадження паладію в полімерну матрицю доволі складний процес.

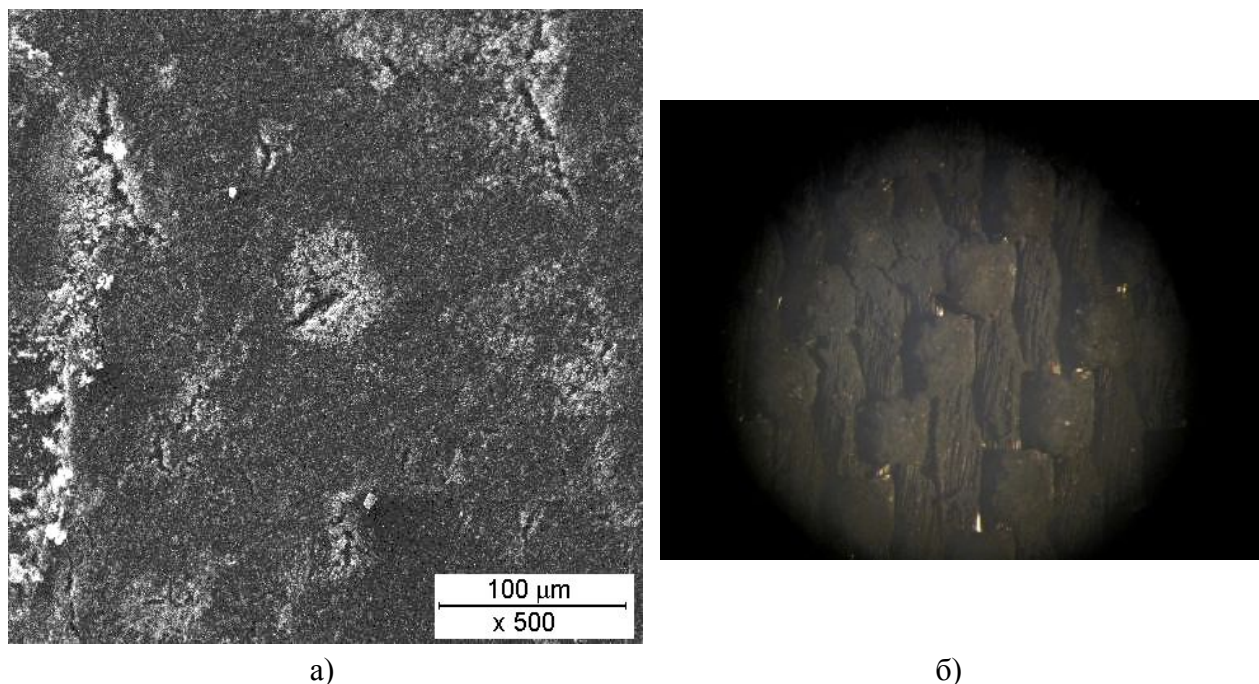


Рис. 4. Зображення поверхні плівки ПАН+ Pd на: а) ГрБ та б) графітизованій тканині

Для повноти розуміння процесів, які проходять, необхідно дослідити розподіл часток металу в поліаніліні при одночасному осадженні металу та полімеру.

Якщо для простоти припустити, що пори поліаніліну мають циліндричну форму, а частки паладію – сферичну форму можна розрахувати радіус осаджених металевих частинок.

Враховуючи, що маса паладієвих часток розраховується по формулі:

$$r_{Pd} = \frac{3m_{Pd}}{S_{Pd} \cdot \rho_{Pd}}, \quad (1)$$

де r_{Pd} – радіус паладієвих часток, нм; m_{Pd} – маса паладієвих часток, г; S_{Pd} – поверхня паладієвих часток, см^2 ; ρ_{Pd} – густина паладію, дорівнює 12 г/см^3 .

Загальну кількість паладієвих часток можна розрахувати за формулою:

$$N_{Pd} = \frac{S_{Pd}}{4\pi \cdot r_{Pd}^2}, \quad (2)$$

За значенням поруватості ПАН, яка складає 20 % від об'єму полімеру, розрахуємо кількість Pd частинок, які могли відновитись в порах ПАН.

$$N_{Pd} = \frac{V_p}{\pi r_{Pd}^2 r_p} \text{ або } N_{Pd} = \frac{0,2V_{пл}}{\pi r_{Pd}^2 r_p} \quad (3)$$

де V_p , $V_{пл}$ – об'єм пори та плівки ПАН, см^3 ; r_p – радіус пори ПАН, нм .

Рівняння (3) справедливе для максимального заповнення пор частинками металу, коли $r_{Pd} \ll r_p$. Якщо $r_{Pd} \approx r_p$, то рівняння (3) буде мати наступний вигляд:

$$N_{Pd} \approx N_p \cdot \frac{h}{2r_{Pd}} = \frac{0,2V_{пл}}{2\pi r_{Pd} r_p^2} \quad (4)$$

Використовуючи формули (1 – 4) були розраховані радіус Pd частинок, який дорівнює 4 – 15 нм , загальну питому кількість Pd частинок в полімері, яка дорівнює $2,6 \cdot 10^{21}$, і питому кількість паладію в порах – $4,4 \cdot 10^{17}$.

Отже з отриманих даних можна зробити наступний висновок, паладій осаджується в полімерну матрицю не тільки в порах, але й на поверхні полімеру. Для адекватного опису роботи ПАН-Pd-електроду в якості індикаторного електроду водневого сенсора та прогнозування його робочих характеристик був розрахований питомий вміст частинок в пористій матриці.

До того ж дисперсність паладію визначається параметрами матриці, яка формується.

Список літератури: 1. Байрачний Б.І. Електросинтез каталітично активного електрода поліанілін-паладій / Б.І. Байрачний, Л.В. Ляшок, І.О. Афоніна, Г.М. Щічка, Т.В. Орехова // Вісник НТУ “ХП” – 2009. – № 21. – С. 68 – 72. 2. Байрачний Б.И. Особенности синтеза пленок полианилина на графитизированном бутылкаучуке / Б.И. Байрачный, Л.В. Ляшок, О.В. Васильченко, Т.В. Орехова, Т.Ф. Байкова // Журнал прикладной химии. 1999. – Т. 72, Вып. 5. – С. 842 – 848. 3. Байрачний Б.И. Электроосаждение проводящего полимера полианилина из водных растворов / Б.И. Байрачный, Л.В. Ляшок, О.В. Васильченко // Электрохимия. – 1994. – Т. 30, Вып. 5. – С. 694.

Надійшла до редколегії 08.06.10

Н.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ», Харьков,
М.В. ВЕДЬ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ», Харьков,
Е.В. БОГОЯВЛЕНСКАЯ, канд. техн. наук, научн. сотр., НТУ «ХПИ»,
 Харьков, **М.В. БАНИНА**, аспирант, НТУ «ХПИ», Харьков,
Н.Н. ПРОСКУРИН, магистр, НТУ «ХПИ», Харьков

НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЫ АЛЮМИНИЯ И ТИТАНА МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

В статті запропоновано електроліти для одержання покриттів на сплавах алюмінію та титану методом мікроплазмового оксидування. Встановлено, що за присутності пірофосфат-іонів утворюються розчинні комплекси міді, що сприяє гомогенізації поверхні і формуванню покриттів значної товщини.

В статье предложены электролиты для получения покрытий на сплавах алюминия и титана методом микроплазменного оксидирования. Установлено, что в присутствии пирофосфат-ионов образуются растворимые комплексы меди, что способствует гомогенизации поверхности и формированию покрытий значительной толщины.

This article contains electrolytes for coatings producing on aluminum and titanium alloys by the method of microplasma oxidizing. It was found that soluble complexes of copper generate in the presence of diphosphate-ions, which leads to surface homogenization and thick continuous coatings forming.

Покрyття на сплавах алюмінія формували в щелочних електролітах с різничою концентрацією допанта (табл. 1) в гальваностатическом режиме в діапазонe щільностей тока 10 – 50 А/дм². Вспомогательним електродом служил вуглеродний контакт, площадь которого на 3 порядкa величини менше по сравнению с площадью рабочего електрода для мінімізації впливу продуктів катодної реакції и предотвращення перегреву електроліта [1, 2].

Таблиця 1

Состав електролітов на основe 0,035 моль/дм³ КОН

Концентрація допанта, моль/дм ³	Електроліт			
	1	2	3	4
KMnO ₄	0	0,05	0,1	0,5

В свежеприготовленном щелочном электролите № 1 при плотностях тока меньше 30 А/дм^2 процесс формовки протекает без искрения, в течение 30 минут напряжение не превышает 50 В, а покрытие не образуется (рис. 1, зависимость 1).

При повышении плотности тока до 30 А/дм^2 и выше характер формовочной зависимости идентичен общеизвестной – с тремя характерными областями процесса МДО:

1 – формирование фазового оксида до напряжения искрения $U_{и}$ ($U < 350 \text{ В}$);

2 – искрение ($U = 350 - 400 \text{ В}$);

3 – микродуги ($U > 400 \text{ В}$).

Следовательно, для перехода в режим микроплазменных или микродуговых разрядов необходима начальная плотность тока, превышающая 30 А/дм^2 , однако, после проработки электролита в течение 10 – 15 часов оксидирование можно вести и при начальной рабочей плотности тока 10 А/дм^2 .

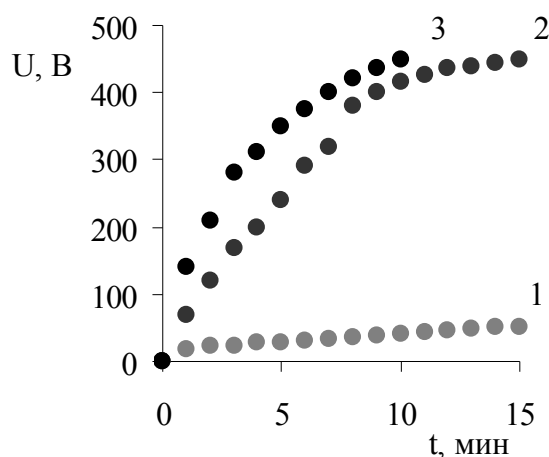


Рис. 1. Хронограммы напряжения формовки алюминия в водном растворе $0,035 \text{ моль/дм}^3 \text{ KOH}$ при плотности тока, А/дм^2 : 10 (1); 30 (2), 40 (3)

Объяснить подобное явление можно, исходя из следующих соображений: при анодном окислении сплавов алюминия образуются ионы Al^{3+} , которые в щелочном растворе ($\text{pH} = 10 - 12$) переходят в алюминатные комплексы, главным образом, состава $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Последние в электрическом поле переносятся в канал разряда и принимают участие в формировании покрытия. Именно для накопления этих комплексов в достаточном количестве и необходимо проработать электролит, который после этой операции представ-

ляет собой типичный коллоидный раствор, дающий конус Тиндаля.

Увеличение плотности тока приводит к усиленному растворению алюминия и накоплению коллоидных частиц в прианодном пространстве.

Следовательно, продукты растворения алюминия принимают непосредственное участие в образовании оксидных покрытий, особенно в зоне разрядного канала, где может происходить локальное повышение температуры до 10000 К, а наличие в щелочном электролите коллоидных частиц является важным условием формирования оксидных покрытий в слабощелочных средах при высоких напряжениях.

В свежеприготовленном водном растворе гидроксида калия и низких плотностях тока оксидирование в искровом режиме не происходит, а на поверхности электрода образуется пористое, неравномерное покрытие.

Добавление к щелочному электролиту манганата(VII) калия не изменяет характер формовочных зависимостей, но влияет на количественные характеристики процесса: напряжение искрения U_i и конечное напряжение формовки U_k .

Сравнительный анализ формовочных зависимостей (рис. 2) свидетельствует, что барьерный слой на чистом алюминии формируется за 3 – 5 мин., тогда как выход на режим микродугового оксидирования сплавов (АМц и Д16) происходит в течение более значительных промежутков времени: 5 – 10 мин.

При этом формовочные зависимости сплавов А99 и АМц ближе по характеру, а для Д16 она является более полой.

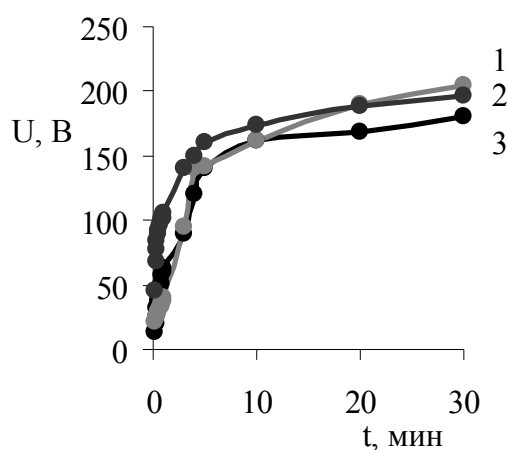


Рис. 2. Формовочные зависимости МДО алюминия (1), сплавов АМц (2) и Д16 (3) в 1 моль/дм³ растворе $K_4P_2O_7$ при $j = 5$ А/дм²

Такое явление объясняется наличием в составе сплава Д16 интерметаллических соединений разной природы, в присутствии которых часть анодного тока расходуется на процессы растворения легирующих компонентов, что и приводит, в итоге, к формированию гомогенных по составу поверхностных оксидов.

Результаты анализа состава и морфологии поверхности сплава Д16 в первые 10 минут микродугового оксидирования свидетельствуют о постепенном удалении меди с поверхности, сопровождаемое образованием "островков" оксида алюминия, которые простепенно разрастаются вплоть до формирования толстослойного покрытия микропористо-глобулярной структуры после 30 мин. обработки.

Конечное напряжение микродугового оксидирования сплавов алюминия зависит от концентрации пирофосфата калия и возрастает с разведением раствора вследствие повышения его омического сопротивления (рис. 3).

С другой стороны, рост напряжения обеспечивает проведение процесса именно в микродуговом режиме, который обеспечивает формирование покрытий большой толщины [3].

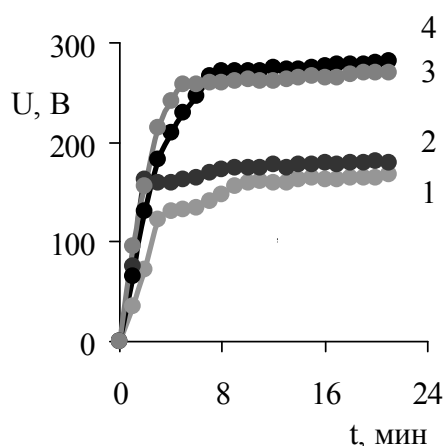


Рис. 3. Влияние концентрации пирофосфата калия на напряжение формовки сплава Д16:
 $c(\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7)$, моль/дм³:
1,0 (1); 0,5 (2); 0,1 (3); 0,01 (4)

По результатам исследования установлено, что напряжение искрения U_i в растворе пирофосфата составляет для А99 около 100 – 105 В, сплава АМц – 90 – 95 В, Д16 – 80 – 85 В, а микродуговой режим устанавливается при напряжениях 150 – 200 В.

Напряжение формовки, как и толщина оксидного слоя, повышаются с плотностью тока, причем при $j > 6$ А/дм² и $c(\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7) = 0,5 - 1,0$ моль/дм³ U стабилизируется в интервале, который отвечает микродуговому режиму.

Таким образом, гомогенизация поверхности медь- и марганецсодержащих сплавов алюминия, в частности Д16, и формирование стекловидных оксидных покрытий толщиной до 200 мкм осуществляется в течение 20 – 30 мин в растворе 0,5 – 1,0 М $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ при плотностях тока 515 А/дм² и напряжении 180 – 220 В [4].

Установлено, что для получения прочно адгезированных покрытий значительной толщины микродуговое оксидирование низколегированных сплавов А99 и АМц целесообразно проводить в слабощелочных растворах. Для систем алюминий-медь (Д16 или В95) в состав электролита необходимо вводить лиганд – пиррофосфат-ион .

Электрические и временные параметры процесса формирования оксидных покрытий на сплавах титана в микродуговом режиме отличаются от параметров оксидирования сплавов алюминия, однако находятся в полном соответствии с общими представлениями.

Несмотря на существенное различие химических и, в особенности, электрофизических свойств сплавов титана и алюминия, оказалось возможным разработать составы электролитов и режимы электролиза [5].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности распространения предложенной методологии формирования металлоксидных систем на другие металлы и сплавы.

Список литературы: 1. *Ведь М.В.* Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей / *М.В. Ведь, М.Д. Сахненко.* – Харків: НТУ «ХП», 2010. – 272 с. 2. *Гордиенко П.С.* Микродуговое оксидирование титана и его сплавов / *П.С. Гордиенко, С.В. Гнеденков.* – Владивосток: Дальнаука, 1997. – 185 с. 3. *Ведь М.В.* Закономерности формирования МДО систем для экотехнологий / [*М.В. Ведь, Т.П. Ярошок, Е.В. Богоявленская, Н.Д. Сахненко*] // Интегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ “ХП”, 2006. – № 1. – С. 109 – 114. 4. Деклараційний патент на корисну модель 9332 Україна, МПК 7С25D11/02, 11/06. Спосіб отримання оксидних покриттів на алюмінії та його сплавах / *М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, О.В. Богоявленська та інші*; заявник і власник патенту НТУ „ХП”. – U200502609, заявл. 22.03.2005; опубл. 15.09.2005; Бюл. № 9. 5. Патент на корисну модель 30072 Україна, МПК С25D 11/04. Електроліт для анодування сплавів титану / *М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Т.П. Ярошок, О.В. Богоявленська*; заявник і власник патенту НТУ „ХП”. – U200711446, заявл. 15.10.2007; опубл. 11.02.2008; Бюл. № 3.

Поступила в редколлегию 15.06.10

В.С. КУБЛАНОВСКИЙ, докт. хим. наук, проф., ИОНХ
НАН Украины, г. Киев,

О.Л. БЕРСИРОВА, канд. хим. наук, ИОНХ НАН Украины, г. Киев

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ЗОЛОТЫХ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ КОРПУСОВ ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОСХЕМ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КИНЕТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ

Досліджено міцність ультразвукової мікрозварки (розварки) та пайки функціональних покриттів золота, в залежності від різних кінетичних умов електроосадження з комплексного фосфатного електроліту на основі комплексу $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Встановлено, що осадження в діапазоні змішаної кінетики (густина струму $0,5 \text{ А дм}^{-2}$) дозволяє збільшити міцність мікрозварних з'єднань до 12сН за умов повної відсутності дефектних з'єднань в умовах їх автоматичної розварки. Дослідження механічної міцності паяних з'єднань по золотих покриттях корпусів ІС типа 401.14-5 після термозістарювання протягом 1000 годин при температурі $150 \text{ }^\circ\text{C}$ дозволили зробити висновки про те, що втрата міцності з'єднань у меншій мірі відбувається для щільноупакованих, дрібнозернистих покриттів, отриманих осадженням при потенціалах, що відповідають діапазону змішаної кінетики.

Исследовано прочность ультразвуковой микросварки и пайки функциональных покрытий золота, в зависимости от разности кинетических условий электроосаждения из комплексного фосфатного электролита на основе комплекса $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Установлено, что осаждение в диапазоне смешанной кинетики (плотность тока $0,5 \text{ А дм}^{-2}$) позволяет увеличить прочность микросварных соединений до 12сН при условии полного отсутствия дефектных соединений при их автоматической разварки. Исследования механической прочности паяных соединений на золотых покрытиях корпусов ІС типа 401.14-5 после термостарения в течении 1000 часов при температуре $150 \text{ }^\circ\text{C}$ позволил сделать вывод о том, что потеря прочности соединений в меньшей мере происходит для плотноупакованных мелкокристаллических покрытий, полученных осаждением при потенциалах, отвечающих диапазону смешанной кинетики.

Research strength ultrasonic microwelding and soldering functional coatings of gold, depending on various kinetic conditions electrodeposition complex phosphate-based electrolyte complex $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Analysis of data shows that precipitation in the range of mixed kinetics (current density 0.5 A dm^{-2}) to increase the strength of connections to mikrozvarnyh 12sN in complete absence of defective joints in their automatic rozvarky. Investigations of mechanical strength of soldered joints on gold surfaces quadruple type 401.14-5 after termozistaryuvannya for 1000

hours at 150 °C showed that the loss of strength in the joints occurs at least for closely packed, fine-grained coatings obtained at deposition potential range corresponding to mixed kinetics.

Введение. Для обеспечения качества сборочно-монтажных работ изделий микроэлектроники необходимы высокочистые покрытия драгметаллов, с заданными функциональными свойствами. Механизм образования осадков с заданными свойствами в настоящее время все еще изучен недостаточно. Основной задачей сегодняшней функциональной гальванотехники – является управление процессом получения покрытий с заданными свойствами. Эта задача не может быть решена без знания механизма процесса электрокристаллизации металлов. Электроосаждение металлов и сплавов позволяет модифицировать поверхностные свойства осадка, получать материалы с разной текстурой и наноструктурой при том же химическом составе покрытия, и таким путем изменить и функциональные свойства материалов (твердость, микронапряжения, прочность сцепления с металлом основы, электропроводность, коррозионную устойчивость, пористость, паяемость и разварку).

Свойства электролитических осадков являются производными их морфологии, структуры, кристалличности и степени ее совершенства, которые, в свою очередь, определяются кинетикой процесса электровосстановления комплексных ионов.

Зависимости структуры и морфологии осадков электролитического золота от кинетики разряда комплекса $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ в фосфатном буферном растворе, были изучены нами ранее методами SEM, REM, STM и XRD [1 – 5]. Структура резко изменяется для разных условий осаждения. Установлено, что нанокристаллические функциональные покрытия формируются лишь в условиях смешанной кинетики, лишь в небольшом интервале потенциалов – в условиях наиболее благоприятной энергетики роста кристаллов для формирования определенной структуры тонких покрытий золота [4 – 7].

Постановка задачи – выявление закономерностей влияния кинетики процесса электроосаждения тонких золотых покрытий, полученных из дицианоауратного электролита, на такие функциональные свойства как прочность ультразвуковой микросварки (разварки) и пайки с целью обеспечения высоконадежных монтажных соединений при использовании локального золочения корпусов ИС, облегчения процессов сборки и герметизации.

Основной материал. Оценка прочности ультразвуковой микросварки (разварки) золотых покрытий. Получение высоконадежных монтажных соединений при использовании локального золочения и ограничения толщины

золотых покрытий возможно путем решения ряда взаимосвязанных проблем: обеспечения оптимальных физико-механических и функциональных свойств золотых покрытий, моделирования и оптимизации сборочно-контактных операций в производстве изделий электроники.

Свариваемость оценивали по величине усилия отрыва проволочного вывода от покрытия контактной площади корпуса интегральной схемы и количеству дефектных соединений [8]. Прочность сварных соединений F_{cp} определяли как среднее арифметическое значение ряда распределения усилий отрыва проволочных выводов, состоящего из 100 значений:

$$F_{cp} = \frac{\sum_{i=1}^k F_i \cdot n_i}{\sum_{i=1}^k n_i} \quad (1),$$

где F_i – среднее значение прочности в интервале, n_i – количество значений в интервале, k – количество интервалов.

Воспроизводимость качества сварных соединений оценивали по величине коэффициента вариации K_v , определяемого как:

$$K_v = \frac{\delta'}{F_{cp}} \cdot 100\% \quad (2),$$

где δ' – среднеквадратическое отклонение прочности соединения.

Место отрыва проволочного вывода от контактной площадки исследовали с помощью микроскопа БМС-2 и по характеру отрыва определяли тип соединения. Качественным микросварным соединениям соответствовал обрыв проволочного вывода с сохранением сварной точки на контактной площадке, дефектным – отрыв по межсоединению без сохранения сварной точки, так называемый «отлип», а также в случае, если размер сварного соединения меньше 0,75 площади контакта, высота петли более 0,3 мм над уровнем кристалла и сильного натяжения проволоки.

Подготовка корпусов интегральных схем к сварке заключалась в обезжиривании в изопропиловом спирте в течение 2 – 3 минут и сушке при температуре 393 ± 10 К в течение 10 – 15 минут. Алюминиевая проволока марки

А999КО,9 толщиной 27 и 35 мкм проверялась на прочность и количество перегибов. Перед сваркой проволока обезжиривалась в водном растворе триэтаноламина и высушивалась в шкафу при температуре 343 ± 10 К.

Ультразвуковую сварку алюминиевой проволоки к контактными площадкам ИС вели на установке АМК 833-10 (ДВ-10) и автомате ультразвуковой микросварки ЭМ-4020 в соответствии с режимами, указанными в табл. 1.

Таблица 1

Режимы ультразвуковой сварки

Тип установки	Мощность колебаний, Вт	Частота колебаний, кГц	Время сварки, с	Давление на сварочный капилляр	Производительность, соединений/ч
ДВ-10	0,1 – 0,2	65 – 66	0,1 – 0,15	30 – 40	1050
ЭМ-4020	0,15	66	0,1	30	12500

Исследованиям подвергались выборки, содержащие по 100 микросварных соединений. Золотые покрытия, толщиной 3 – 5 мкм, осаждали из разработанного фосфатного электролита на основе дицианоауратного комплекса при различных плотностях тока, $A \text{ дм}^{-2}$: 0,3; 0,5; 1,0.

Гистограммы прочности микросварных соединений, полученных путем ультразвуковой микросварки алюминиевой проволокой толщиной 35 мкм на автоматической установке ЭМ-4020 контактных площадок на кристалле и травере корпуса ИМС приведены на рис. 1.

Функциональные свойства золотых покрытий, осажденных при различных плотностях тока, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Функциональные свойства золотых покрытий

Плотность тока осаждения, $A \text{ дм}^{-2}$	0,3	0,5	1,0
Средняя прочность микросварки, F, сН	8,0	12,0	6,4
Количество отливов, %	1	0	3

Анализ полученных данных показывает, что осаждение в диапазоне смешанной кинетики (при плотности тока $0.5 A \text{ дм}^{-2}$) позволяет увеличить прочность микросварных соединений до 12 сН при условии полного отсутствия дефектных соединений в условиях их автоматической разварки.

В процессе ультразвуковой микросварки алюминиевых проволочных выводов к контактными площадкам с золотым покрытием, осажденным при более

высоких плотностях тока, которые характеризуются повышенной микротвердостью, снижается степень пластической деформации гребешков микровыступов и растекание их в углублениях, что является препятствием дальнейшему увеличению прочности микросварных соединений.

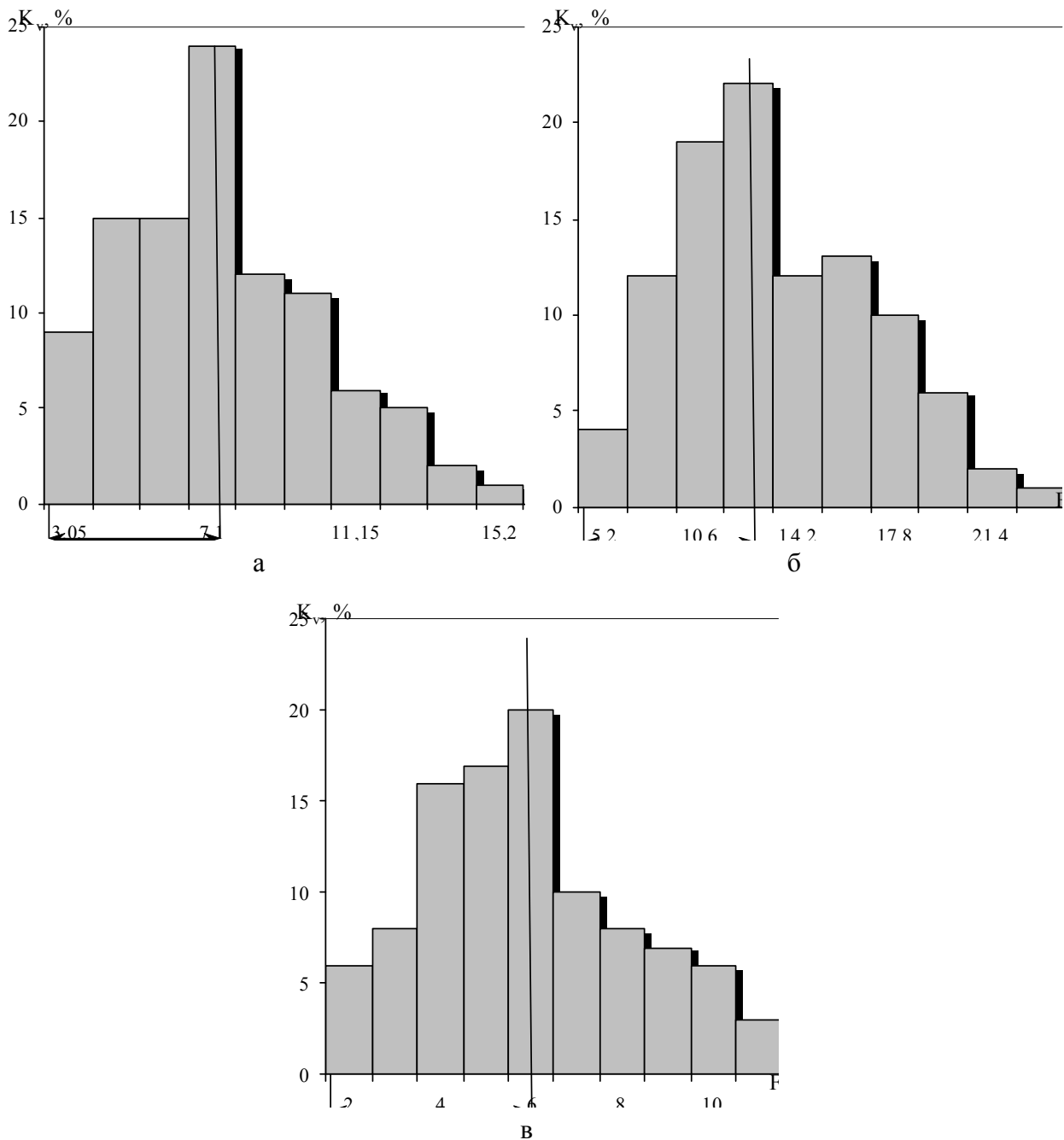


Рис. 1. Гистограмма распределения по механической прочности микросварных соединений, выполненных ультра-звуковой микросваркой по золотым покрытиям, полученным при плотности тока, $A \text{ дм}^{-2}$: 0,3 (а); 0,5 (б) и 1.0 (в). Проволока марки АК39ПТ-50: траверса с покрытием электро-литического золота (корпус КТ-1).

Оценка паяемости золотых гальванопокрытий. Для обеспечения высокой надежности изделий, облегчения процессов сборки и герметизации золотые покрытия корпусов ИС должны обладать хорошей паяемостью.

Паяемость металлов в настоящее время оценивают несколькими методами, соответственно ГОСТ 20.57.406-81 [9]. Наибольшее распространение получили методы, связанные с определением площади или высоты растекшегося припоя по паяемой поверхности. Коэффициент растекания припоя K_p в первом случае определяется как:

$$K_p = \frac{S_p}{S_0} \quad (3),$$

где S_p, S_0 – площади растекшегося припоя и его исходной дозы, соответственно.

Во втором случае K может быть определен с помощью отношения:

$$K = \frac{D - H_k}{D} \quad (4),$$

где D – диаметр гипотетической капли припоя, H_k – высота капли растекшегося припоя.

Диаметр гипотетической капли припоя определяется из предположения отсутствия влияния силы тяжести исходной дозы припоя:

$$D = \sqrt[3]{\frac{\delta \cdot M}{\pi \cdot \rho}} \quad (5),$$

где M – масса дозы припоя; ρ' – плотность припоя в расплавленном состоянии.

Значения различны, поскольку в первом случае при испытании гальванического покрытия с хорошей паяемостью $S_p > S_0$ и $K_p > 1$, а во втором случае $H_k < D$ и $K > 1$. это затрудняет сравнение данных о паяемости покрытий, исследованных различными авторами. Кроме того, при определении K_p в первом случае необходимо регламентировать массу исходной дозы припоя, которая оказывает влияние на площадь растекания припоя. Во втором случае диаметр гипотетической капли припоя, определяемый из выражения (5), не

учитывает влияния сил тяжести, что снижает значения коэффициента растекания по уравнению (4).

Для учета массы исходной дозы расплавленного припоя и влияния факторов внешней среды (атмосфера, флюсовая среда и т.д.) были рассмотрены условия равновесия «лежащей» капли на несмачиваемой поверхности.

$$H_{np} = \sqrt{\frac{2\delta' \cdot (1 - \cos\Theta)}{\rho' \cdot g}} \quad (6),$$

где Θ – угол смачивания поверхности припоем.

Высота «лежащей» капли расплавленного припоя на несмачиваемой поверхности определяется углом смачивания, который зависит от свойств паяемого материала и припоя, качества подготовки поверхности, наличия окисной пленки, влияния атмосферы и флюсующих сред.

Учитывая, что в реальных условиях пайки высота «лежащей» капли расплавленного припоя H_{np} всегда меньше диаметра гипотетической сферы припоя D , то расчет коэффициента растекания припоя K_{np} проводили с использованием выражения:

$$K_{np} = \frac{H_{np} - H_k}{H_{np}} \cdot 100\% \quad (7),$$

Приведенная формула определения коэффициента растекания позволила наиболее точно оценить паяемость поверхностей, а также применить бесконтактные способы регистрации высоты капли припоя [10].

Для измерения высоты капли припоя после растекания применяли прибор, в основу которого положен принцип бесконтактного измерения с помощью индуктивного преобразователя.

Перед началом испытаний в центре образца с гальваническим покрытием наносили навеску припоя дозированной массы 250 мг и дозированный объем флюса 0,01 мл.

Устанавливали на заданном уровне температуру испытаний.

Индуктивный преобразователь располагали на плоской заготовке припоя таким образом, чтобы игла фиксировала осевую симметрию преобразователя и заготовки припоя.

С помощью секундомера фиксировали начало и конец растекания капли припоя, определяли частоту по показаниям прибора, и, применяя построенные для данного типа покрытия номограммы, находили высоту капли растекающегося припоя, а затем, по формуле (7) – коэффициент растекания припоя.

Экспериментальные данные коэффициентов растекания припоя ПОС-61 в присутствии спиртоканифольного флюса ФКСп при температуре 220 ± 5 °С по различным типам гальванических покрытий приведены в табл. 3.

Таблица 3

Коэффициенты растекания припоя ПОС-61 по гальваническим покрытиям

Тип покрытия	Коэффициенты растекания припоя, K_p , %
горячее лужение	96 – 97
золочение	94 – 95
серебрение	88 – 89
палладирование	80 – 82
меднение	80

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что золотые гальванопокрытия имеют отличную паяемость (на уровне 94 – 95 %), сравнимую с паяемостью покрытий, полученных горячим лужением. Электролитические покрытия серебром, палладием и медью значительно уступают по паяемостью золотому покрытию.

Паяемость золотых покрытий в большой степени зависит от режимов электроосаждения и толщины покрытия.

Специфический брак золотых покрытий при неравномерной плотности тока – подгар может снижать коэффициент растекания до 88 – 90 %.

К снижению паяемости приводит также несоблюдение температурных режимов (рис. 2).

В процессе пайки происходит растворение золотого покрытия в припое, что может сопровождаться образованием интерметаллических соединений золота с оловом: $AuSn$, $AuSn_2$ и $AuSn_4$, и бинарного сплава со свинцом $AuPb_2$.

Хрупкие дендриты $AuPb_2$ и игольчатые кристаллы $AuSn_4$ снижают прочность паяного шва, и в отдельных случаях (при толщине золотого покрытия до 6 мкм) могут привести к потере герметичности корпусов ИС.

Исследования механической прочности паяных соединений по золотым покрытиям корпусов ИС типа 401.14-5 после термостарения в течение 1000

часов при температуре 150 °С показали, что потеря прочности соединений в меньшей степени происходит для плотноупакованных, мелкозернистых покрытий, полученных осаждением при потенциалах, соответствующих диапозону смешанной кинетики.

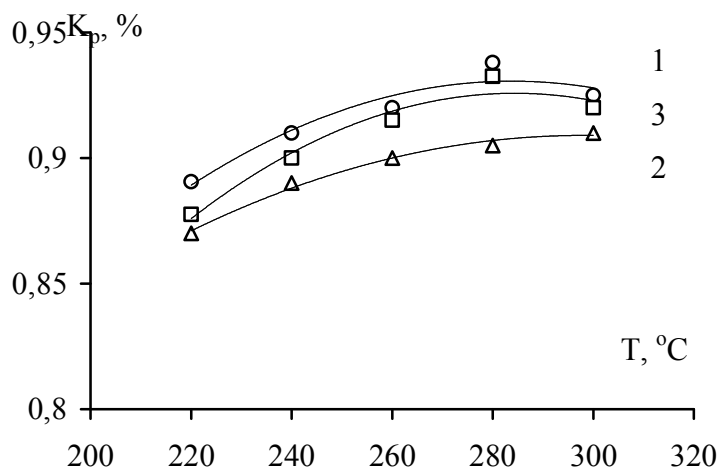


Рис. 2. Зависимость коэффициентов растекания припоя ПОС-61 по золотым покрытиям от температуры пайки.

Плотность тока осаждения, А дм⁻²: 1 – 0,3; 2 – 0,5; 3 – 1,0.

Это может свидетельствовать о том, что структура и морфология управляет функциональностью электролитических осадков и зависит главным образом от кинетических параметров процесса осаждения: от плотности тока и общего перенапряжения процесса.

Список литературы: 1. Bersirova O.L. The electrodeposition Conditions of Functional Gold films for Microelectronics / O.L. Bersirova, V.S. Kublanovsky // Materials Science. – 2004. – Vol. 10, № 4. – P. 308 – 312. 2. Берсирова О.Л. Теория и практика гальванопокрытий драгметаллами для микроэлектроники / О.Л. Берсирова, В.С. Кублановский // Вестник Харьковского Политехнического Университета. – 2005. – № 15. – С. 35 – 38. 3. Кублановский В.С. Электроосаждение и коррозионные свойства золотых покрытий / [В.С. Кублановский, О.Л. Берсирова, Л.П. Ануфриев и др.] // Физико-химическая механика материалов. – 2004. – № 4. – С. 613 – 619. 4. Герасименко В.А. Исследование функциональных свойств гальванопокрытий золотом и серебром для микроэлектроники / В.А. Герасименко, О.Л. Берсирова, В.С. Кублановский // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2006. – Т. 4, № 4. – С. 821 – 829. 5. Кублановский В.С. Спектрофотометрические исследования концентрационных изменений в приэлектродных слоях при электролизе сульфата меди (II) и дицианоаурата калия / В.С. Кублановский, О.Л. Берсирова // Электрохимия. – 2007. – Вып. 43, № 1. – С. 52 – 56. 6. Берсирова О.Л. Електрохімічне формування наноструктур срібла та золота, у зв'язку з їх функціональними властивостями / О.Л. Берсирова, В.С. Кублановський // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2008. – Вып. 399 – 400. – С. 165 – 167. 7. Берсирова О.Л. Электрохимическое формирование структуры осадков функционального золота из железистосинеродис-

того електроліта / *О.Л. Берсирова, В.А. Герасименко, В.С. Кублановский* // Вестник Харьковского национального университета. – 2009. – Вып. 17 (40), № 870. – С. 265 – 269. **8.** *Ерусалимчик И.Г.* Влияние свойств гальванических осадков золота на качество микросварных соединений / *И.Г. Ерусалимчик, М.А. Верников* // Электронная техника. Сер. 2. – 1978. – Вып. 3 (121). – С. 107. **9.** Комплексная система контроля качества. Изделия электронной техники, квантовой электроники и электротехнические методы испытаний: ГОСТ 20.57.406-81. **10.** *Лашко С.В.* Пайка металлов. / *С.В. Лашко, Н.Ф. Лашко.* – [4-е изд., перераб. и дополн.]. – М. : Машиностроение, 1988. – 377 с.

Поступила в редколлегию 15.05.2010

УДК 541.138.2

О.І. БУКЕТ, канд. техн. наук, доц., НТУУ “КПІ”, м. Київ, Україна

О.М. ВАЩЕНКО, аспірант, НТУУ “КПІ”, м. Київ, Україна

ЕЛІМІНУВАННЯ ЕЛЕКТРОМОТОРНОГО ЕФЕКТУ АМПЕРОМЕТРИЧНОГО СЕНСОРА КИСНЮ

Основною причиною стрибкоподібної зміни сигналу амперометричних газових сенсорів кисню з каліброваним отвором є конвективний рух електроліту у порах робочого електрода, названий електромоторним ефектом. Ефект еліміновано введенням спеціального підшару із пористого гідрофілізованого нікелю між робочим електродом і сепаратором (матрицею для електроліту).

Основной причиной скачкообразного изменения сигнала амперометрических газовых сенсоров кислорода с калиброванным отверстием является конвективное движение электролита в порах рабочего электрода, вызванное электромоторным эффектом. Эффект элиминирован введением специального подслоя из пористого гидрофилизированного никеля между рабочим электродом и сепаратором (матрицей для электролита).

The main reason for hopping signal amperometric oxygen gas sensors with calibrated hole is convective motion of electrolyte in the pores of the working electrode, named electromotive effect. The effect eliminated by entering a special underlayer of porous hydrophilic nickel between working electrode and separator (matrix for electrolyte).

Вступ

Проблема скорочення тривалості перехідних процесів завжди актуальна, оскільки повного її вирішення досягти практично неможливо через відсутність кількісного визначення взаємозв'язків всіх факторів, що визначають метрологічні характеристики сенсора.

Тому не лише внесення навіть незначних змін у конструкцію сенсора але й випадкові варіації при виготовленні серії однотипних електрохімічних пристроїв викликають непередбачувані зміни у першу чергу перебігу перехідних процесів встановлення їх достовірного сигналу.

При цьому, для розробників вторинних електронних приладів важливими є не лише тривалість, а й амплітуда зміни струмового сигналу у перехідний час та відповідна їй кількість електрики, оскільки названі величини визначають умови спрацювання сигналізації про вихід вмісту контрольованого газового компонента за допустимі межі.

Сучасний стан проблеми

Амперометричні сенсори відносяться до електрохімічних комірок відкритого типу і у галузі газоаналізу поділяються на дві групи, відмінність між якими полягає в особливостях масопереносу визначуваного компонента до поверхні плівки електроліту на робочому електроді: перша передбачає транспорт виключно у газовій фазі при застосуванні дифузійних опорів у вигляді пористих діафрагм та/або каліброваних отворів; друга окрім дифузії у газовій фазі включає дифузію через суцільну полімерну мембрану, що відділяє електроліт від аналізованого середовища.

Оскільки енергія активації газової дифузії на порядок менше такої для полімерної плівки, то температурний коефіцієнт сенсорів першої групи на порядок менше коефіцієнту для сенсорів з полімерною мембраною, який становить близько 5 % сигналу на 1 °C [1].

Проте сенсори першої групи мають низку недоліків порівняно з другою, серед яких найбільш помітним є чутливість до перепадів тиску аналізованого газового середовища, однією з причин чого є здатність останнього до стиснення – при різкому збільшенні зовнішнього тиску газ у камері перед робочим електродом стискується і додаткове конвективне нагнітання кисню викликає стрибкоподібне зростання сигналу з подальшим його падінням і стабілізацією на попередньому рівні.

Така поведінка сигналу може викликати спрацювання сигналізації для сенсорів токсичних газів.

При зниженні тиску спостерігається зворотна картина, що може викликати спрацювання сигналізації про зниженні кисню нижче норми, допустимої у повітрі, призначеного для дихання людини.

З літератури [2] відомо, що подібне явище спостерігається також для сенсорів кисню закритого типу (для сенсорів рідкого середовища, які однак є комірки відкритого типу, термін “закритого типу” означає наявність мембрани, що не дозволяє змішування електроліту комірки з аналізованим середовищем), призначених для вимірювання на великих глибинах.

З огляду на нездатність води до стиснення за умов ведення вимірювань, автори [2] довели, що причиною стрибків сигналу при незмінній концентрації кисню є конвективний рух електроліту у порах електрода, викликаний здатністю до стиснення конструктивних елементів сенсора.

Ефект впливу конвективного руху електроліту в робочому електроді на сигнал сенсора автори [2] назвали електромоторним.

Очевидно, що електромоторний ефект має свій вплив і на сигнал газових сенсорів. Визначення цього впливу та його елімінація є предметом даної роботи.

Методика роботи

Досліди проводили на амперметричних сенсорах двоелектродного типу уніфікованої серії НГУУ “КП”, розробленої під керівництвом проф. В.П. Чвірука. Електрохімічна комірка сенсора системи Pt/КОН/Pb виконувалася методом пошарового пресування робочого електрода, сепаратора і допоміжного електрода у полімерний корпус з послідовним просоченням водним 30 % розчином КОН.

Випробовування сенсора проводили за схемою з рис. 1 у герметичній камері 4, через яку пропускали повітря, контролюючи різницю тиску між нею й атмосферою манометром 6.

Реєстрація струмового сигналу велася двокоординатним потенціометром 3 за падінням напруги на резисторі навантаження 2.

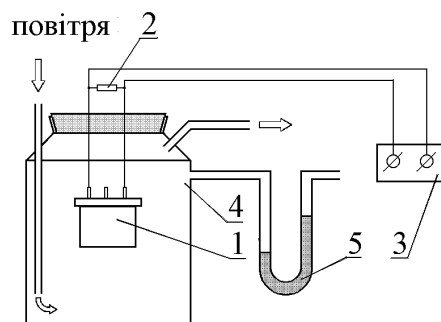


Рис. 1. Схема випробування сенсорів кисню:
1 – сенсор; 2 – резистор; 3 – потенціометр; 4 – камера; 5 – манометр.

Результати та їх обговорення

Експерименти із серією амперометричних сенсорів кисню на установці, зображеній на рис. 1, показали однакову для всіх сенсорів перехідну характеристику (рис. 2, п. 1) реакції струмового сигналу на стрибкоподібну зміну тиску.

Величини екстремумів струмового сигналу на кривій 1 з рис. 2 і кількості електрики під ними визначені усередненням значень, одержаних із результатів випробувань кількох десятків сенсорів, і приведені до середнього номінального значення сигналу на атмосферний кисень – близько 98 мкА.

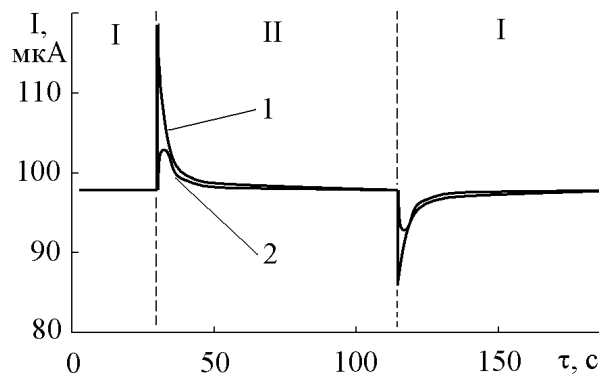


Рис. 2. Реакція струмового сигналу амперометричного сенсора кисню на перепад тиску аналізованого повітря:

Тиск: I – на 6 мм. водн. ст. менше атмосферного; II – атмосферний.

Електромоторний ефект: 1 – неелімінований; 2 – елімінований.

Як видно з рис. 2, навіть при відносно невеликому перепаді тиску в 6 мм водного стовпа стрибок сигналу досягає 20 %, що відповідає удаваній миттєвій зміні концентрації кисню від 21 об.% на 3...4 об.%.

Тобто дещо більший перепад тиску, або одночасне падіння тиску і нагрівання сенсора, яке викличе розширення газу над робочим електродом, може спричинити спрацювання сигналізації про недопустиме для дихання людини падіння концентрації кисню у повітрі.

Виходячи з особливостей конструкції досліджуваних сенсорів розраховували кількість електрики, яку сенсор може генерувати в максимумі, викликаному підвищенням тиску внаслідок здатності повітря до стискання.

Збільшення тиску викликає додаткове нагнітання об'єму ΔV , (m^3) свіжого повітря згідно закону ідеального газу:

$$\Delta V = \pi \cdot \left(6 \cdot 10^{-3} / 2\right)^2 \cdot 4 \cdot 10^{-4} \left(1 - \frac{745}{745 + 6/13,6}\right) = 6.7 \cdot 10^{-12} m^3, \quad (1)$$

де $6 \cdot 10^{-3}$ і $4 \cdot 10^{-4}$ м – діаметр і висота газової камери над робочим електродом сенсора; 745 мм рт. ст. – атмосферний тиск; 6 мм водн. ст. – зростання тиску; 1/13.6 – співвідношення густин води і ртуті.

Тоді додаткова кількість електрики під кривою максимуму складає:

$$Q = \frac{0.21 \cdot 6.7 \cdot 10^{-12} \cdot 4 \cdot 26.8}{0.0224 \cdot 760 / 745 \cdot 293 / 273} = 6.2 \cdot 10^{-9} \text{ А} \cdot \text{год}, \quad (2)$$

де 0.21 % – вміст кисню у повітрі; 26.8 А·год/г-екв – число Фарадея; 4 – число еквівалентів кисню; 0.0224 м³/моль – молярний об'єм ідеального газу; 760 і 745 мм рт. ст. та 273 і 293 К – нормальні умови і умови досліду.

При однаковому перепаді тиску амплітуда і кількість електрики максимуму на рис. 2 має бути рівна амплітуді й електриці мінімуму.

Проте, як видно з рис. 2, ці величини для мінімуму є меншими.

Очевидно, що при збільшенні тиску електроліт відтікає у глиб пор робочого електрода внаслідок стиснення газу у паразитних і технологічних об'ємах сенсора, що викликає зростання сигналу.

При зниженні тиску азот із газової камери і пор робочого електрода витісняється назовні гальмуючи дифузію кисню, що знижує сигнал.

Проте електроліт заповнюючи пори робочого електрода вище межі, до якої омичні втрати при постійному тиску дозволяють перебіг відновлення кисню, включає у катодний процес поверхню електрода з адсорбованим але не відновленим киснем, що генерує додаткову електрику, що й скорочує амплітуду мінімуму на рис. 2.

Розрахунки за рис. 2 показують, що кількість електрики під максимумом кривої 1 становить $2.8 \cdot 10^{-8}$ А·год і переважає значення з рівняння (2) у 4.4 рази.

Додаткові досліди з газовою камерою більших об'ємів показали, що кількість електрики між екстремумами і стабільним сигналом зростають рівно на величину розраховану відповідно рівнянню (2).

Збільшення товщини робочого електрода із платинової черні викликало майже пропорційне зростання впливу перепаду тиску.

Отже, вплив електромоторного ефекту можна вважати доведеним.

З метою елімінування електромоторного ефекту під робочий електрод ввели підшар особливим чином гідрофілізованого пористого нікелю, попередні експериментальні і теоретичні дослідження якого показали відсутність впливу його корозії на аналітичний сигнал сенсора.

Основним призначенням підшару є гальмування конвективного руху електроліту у порах між робочим електродом і сепаратором (матрицею для електроліту) сенсора.

Результати випробувань модифікованих сенсорів ілюструє крива 2 на рис. 2, з якої видно зниження амплітуди екстремумів у 4 рази.

При цьому кількість електрики між максимумом і інтерполяцією стабільного сигналу становить величину, лише у 2 рази більшу за розрахунок за рівнянням (2).

Висновки.

Виявлено електромоторний ефект спотворення сигналу амперометричних газових сенсорів кисню з дифузійним опором у вигляді каліброваного отвору, який полягає у стрибкоподібній зміні сигналу на неприпустиму для нормальної роботи вторинних електронних пристроїв величину, причиною чого є конвективний рух електроліту у порах робочого електрода, викликаний перепадами тиску між аналізованим середовищем і внутрішніми газовими об'ємами сенсора.

Ефект було еліміновано зменшенням товщини робочого електрода і введенням спеціального підшару зі спеціальним чином гідрофілізованого пористого нікелю, який перешкоджав конвективному руху електроліту між робочим електродом і сепаратором (матрицею для електроліту) сенсора.

Список літератури: 1. Таммевески Р.Х. О диффузионных процессах в датчике кислорода / Р.Х. Таммевески, А.А. Винне, Т.Т. Тенно // Электрохимические средства анализа и охрана окружающей среды: Всесоюз. науч.-техн. конф. – Тарту, 3 – 5 окт. 1989: тезисы докл. – С. 76 – 77.
2. Паст В.Э. Об определении концентрации растворенного кислорода электрохимическим способом на больших глубинах / В.Э. Паст, Р.Я. Пуллеритс // Электрохимические средства анализа и охрана окружающей среды: Всесоюз. науч.-техн. конф. – Тарту, 3-5 окт. 1989.: тезисы докл. – С. 52 – 54.

Надійшла до редколегії 31.05.10

М. В. ВЕДЬ, докт. техн. наук, проф., НТУ "ХПІ", м. Харків, Україна

І. Ю. ЄРМОЛЕНКО, інженер, НТУ "ХПІ", м. Харків, Україна

М. Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, проф., НТУ "ХПІ", м. Харків,
Україна

Д. І. ЛЮБИМОВ, бакалавр, НТУ "ХПІ", м. Харків, Україна

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО РОЗЧИНЕННЯ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ВОЛЬФРАМУ

Досліджено вплив концентрації пірофосфатів і цитратів на швидкість анодного розчинення сплаву ВК-10. Для інтенсифікації процесу запропоновано використовувати полілігандні електроліти, яким притаманна диференційована спорідненість до складових сплаву. Значення енергії активації свідчить про кінетичний контроль процесу.

Исследовано влияние концентрации пирофосфатов и цитратов на скорость анодного растворения сплава ВК-10. Для интенсификации процесса предложено использовать полилигандные электролиты, которым присуще дифференцированное сродство к компонентам сплава. Значение энергии активации свидетельствует о кинетическом контроле процесса.

Phosphate and citrate concentration effect on WC-10 alloy anodic dissolution is studied. Polyolegand electrolytes demonstrating different complementary for alloy components were proposed for process intensification. Activation energy value testifies the process kinetic controlling.

Вольфрам досить широко використовують як легувальний елемент для забезпечення червонотривкості швидкоріжучих сталей типу Р9 – Р18 (вміст вольфраму 9 – 18 %); підвищення жаротривкості сплавів нікелю (вміст вольфраму 1 – 9 %); отримання твердих сплавів карбиду вольфраму з кобальтом ВКЗ – ВК10 (вміст кобальту 3 – 10 %) для хірургічних, різальних інструментів, лопаток турбін тощо [1]. Крім того відомо, що оксиди вольфраму виявляють каталітичні властивості та застосовуються як складова контактів у реакціях неорганічного синтезу [2]. Однак, сам метал відносять до рідкісних елементів, тобто сировинна база його досить обмежена, а в Україні – навіть відсутня. Тому певну увагу дослідників привертає рециклінг сплавів вольфраму, організований таким чином, щоб продукти переробки вихідного брухту та вторинної сировини безпосередньо можна було використовувати для синтезу нових вольфрамвмісних матеріалів.

З огляду на такий підхід досить перспективними вбачаються електрохі-

мічні методи, які дозволяють здійснити селективне розділення компонентів сплаву при низьких витратах енергії та використанні досить нескладного серійного обладнання. Попередні дослідження авторів дозволили обґрунтувати склад електроліту для анодного розчинення сплавів вольфраму [3]. Але нагальною залишається проблема інтенсифікації процесу як за рахунок варіювання температурного режиму, так і характеру поляризації. Саме розв'язанню такого завдання і присвячено роботу.

Методика експерименту. Досліджували процеси анодного розчинення сплаву вольфраму ВК-10, який містить до 90 % карбїду 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 пірофосфату калію або цитрату натрію [3], величину рН 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 ЕВЛ-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. Попередні дослідження [4] довели, що використання лігандів (пірофосфат- та цитрат-іонів), які утворюють комплекси с кобальтом та сприяють залуженню електроліту за рахунок гідролізу, суттєво прискорює процес анодного розчинення сплавів вольфраму. Однак, було встановлено необхідність додавання певної кількості активаторів (хлоридів) до пірофосфатного електроліту з метою подолання явища пасивації. З іншого боку, ненульова вірогідність утворення змішаних хелатних комплексів вольфраматів з пірофосфатами та обмежена розчинність останніх викликають необхідність зниження концентрації і пошуку нових шляхів інтенсифікації процесу. Одним з найефективніших підходів вважається використання полілігандних електролітів, тим більше, що у складових досліджуваних сплавів спостерігається диференційована спорідненість до лігандів: кобальт утворює більш міцні комплекси з пірофосфат-іонами, а вольфрамат – гетероядерні комплекси з цитратами [5].

За результатами поляризаційних вимірювань у розчинах пірофосфатів

варійованої концентрації (табл.1) встановлено, що максимальний струм, а, відповідно, і швидкість розчинення ВК-10 отримано у розчині з вмістом $P_2O_7^{4-}$ 1 моль/дм³. Така концентраційна залежність характеристичних параметрів анодного процесу цілком логічна. Оскільки при низьких концентраціях пірофосфату зменшується здатність до утворення координаційно насичених і більш міцних комплексів з кобальтом, а при високих – перевищується добуток розчинності відповідних речовин.

Таблиця 1

Характеристичні параметри розчинення сплаву ВК-10 у пірофосфатному електроліті

Концентрація $P_2O_7^{4-}$, моль/дм ³	Стаціонарний потенціал E_c , В	Потенціал піку E_p , В	Густина струму піку j_p , А/дм ²
0,10	-0,37	0,058	0,070
0,25	-0,36	0,055	0,067
0,50	-0,34	0,044	0,072
1,00	-0,36	0,020	0,120
3,00	-0,40	-0,040	0,033

На відміну від пірофосфатів, витрати не схильні до формування нерозчинних сполук, але для них також виявлено концентраційні залежності характеристичних параметрів анодного процесу (табл. 2).

Таблиця 2

Характеристичні параметри розчинення сплаву ВК-10 у цитратному електроліті

Концентрація Cit^{3-} , моль/дм ³	Стаціонарний потенціал E_c , В	Потенціал піку E_p , В	Густина струму піку j_p , А/дм ²
0,250	-0,36	0,19	0,13
0,500	-0,29	0,28	0,17
0,625	-0,35	0,36	0,13

Отримані результати свідчать, по-перше, що використання цитратного електроліту суттєво інтенсифікує розчинення сплаву; а, по-друге, максимальна швидкість спостерігається у розчині з концентрацією іонів Cit^{3-} 0,5 моль/дм³. Виходячи з отриманих результатів, був запропонований полілігандний електроліт на основі пірофосфату і цитрату, ефективність якого майже на порядок величини перевищує монолігандні системи. Анодний вихід за струмом значно більший 100 %, що свідчить про перебіг як електрохімічного, так і хімічного окиснення компонентів сплаву і відсутність явища пасивації.

За результатами температурно-кінетичних досліджень (рис.) встановлено енергію активації E_a процесу анодного розчинення сплаву ВК-10, яка становить близько 50 кДж/моль, що відповідає кінетичному контролю.

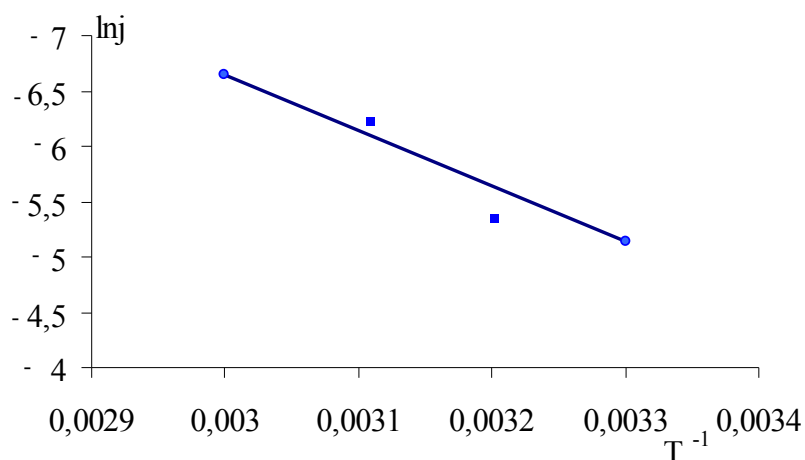


Рисунок – Залежність логарифму густини струму від зворотної температури

Такий висновок є цілком прогнозованим, оскільки при окисненні окремих складових сплаву відбувається перенос бруто або стадійно 6 – 10 електронів. Отже зростання температури сприятиме прискоренню, зокрема, хімічної реакції. Дійсно, при підвищенні температури полілігандного електроліту до 50 °С швидкість розчинення сплаву зростає, але подальший розігрів не є доцільним з огляду на енергетичні витрати та ефективність процесу.

Висновки.

Інтенсифікація анодного розчинення сплаву ВК-10 досягається при використанні полілігандного електроліту за рахунок диференційованої спорідненості сплавотвірних компонентів до різних лігандів та одночасного перебігу електрохімічних і хімічних реакцій.

Енергія активації анодного процесу $E_a=50$ кДж/моль свідчить про кінетичний контроль процесу.

Список літератури: 1. *Елисеєв Ю.С.* Химико-термическая обработка и защитные покрытия в авиадвигателестроении / Ю.С. Елисеєв, Н.В. Абраимов, В.В. Крымов: учеб. пособие для вузов. – М.: Высш. Шк., 1999. – 525 с. 2. *Попова Н.М.* Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств / Н.М. Попова. – М.: Химия, 1991. – 176 с. 3. Патент 50653 Україна, МПК С22В 34/36, С25В 1/00. Електроліт для швидкісного розчинення сплавів вольфраму / М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, І.Ю. Єрмоленко, М.С. Панкратьєва; заявник і патентовласник Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут". – № u200909621; заяв. 21.09.2009; опубл. 25.06.2010, Бюл. № 12. 4. *Ведь М.В.* Анодна поведінка вольфрамвмісних сплавів у лужних компле-

кських електролітах / [М.В. Ведь, М.Д. Сахненко, І.Ю. Єрмоленко, М.С. Панкратьєва] // Вісник НТУ "ХП". – 2009. – № 21. – С.37 – 42. 5. Ведь М.В. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей : монографія / М.В. Ведь, М.Д. Сахненко. – Харків: НТУ "ХП", 2010. – 280 с.

Надійшла до редколегії 15.05.10

УДК 541.138:620.193

Д.А. ТКАЛЕНКО, докт. хім. наук, НТУУ «КПІ», м. Київ

Ю.П. ВИШНЕВСЬКА, НТУУ «КПІ», м. Київ

М.В. БИК, канд. хім. наук, НТУУ «КПІ», м. Київ,

М.Д. ТКАЛЕНКО, канд. хім. наук, НТУУ «КПІ», м. Київ

ФАЗОВІ ЗАХИСНІ ШАРИ НА МЕТАЛАХ У ПРИСУТНОСТІ ПОХІДНИХ ГУАНІДИНУ

З використанням гравіметричного методу визначення швидкості корозії, вольтамперометрії та модифікованого методу поляризаційного опору встановлено, що похідні гуанідину ПГМГ і ПГМБ суттєво знижують швидкість корозії сталі в розчинах сірчаної кислоти. Гальмівний ефект обумовлений формуванням на поверхні металу фазових шарів з малорозчинних продуктів взаємодії ПГМГ і ПГМБ з катіонами заліза, що утворюються на межі розподілу метал/розчин. Особливості зміни корозійної поведінки металу в часі у присутності ПГМГ і ПГМБ визначаються сповільненою дифузійною стадією у фазовому шарі.

С использованием гравиметрического метода определения скорости коррозии, вольтамперометрии и модифицированного метода поляризационного сопротивления установлено, что производные гуанида ПГМГ и ПГМБ существенно снижают скорость коррозии стали в растворах серной кислоты. Эффект торможения обусловлен формированием на поверхности металла фазовых слоев с малорастворимых продуктов взаимодействия ПГМГ и ПГМБ с катионами железа, которые образуются на границы раздела металл/раствор. Особенности изменения коррозионного поведения металла во времени в присутствии ПГМГ и ПГМБ определяются замедленной диффузионной стадией в фазовом слое.

The steel corrosion in sulphuric acid solutions with addition of guanidine derivatives (polyhexamethyleneguanidine and polyhexamethylenebiguanidine) was studied with mass loss, voltammetric methods and modified method of polarization resistance. It has been shown that guanidine derivatives considerable reduce corrosion rate. A protective effect caused by layer of slightly soluble product formation, which formed at metal ions and guanidine derivatives interaction. The corrosion behavior of studied process can be explained by limiting diffusion stage of layer growth.

Ефект гальмування корозійних процесів, що спостерігається після введення органічних інгібіторів, може бути обумовлений формуванням на поверхні металу фазових захисних 3D-шарів [1, 2].

Нами було показано, що такі шари складаються з малорозчинних комплексів органічних інгібіторів з катіонами кородуючого металу і виконують роль дифузійних бар'єрів [1 – 3].

Це підтверджується зниженням граничного струму відновлення кисню на досліджуваних металах [4].

Зображення, отримані методами растрової електронної (SEM) та атомно-силової мікроскопії (AFM), також підтверджують наявність фазових шарів на поверхні металу, що захищається.

В даній роботі досліджується вплив похідних гуанідину – полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) та полігексаметиленбігуанідину (ПГМБ) на швидкість корозії заліза у розчинах сірчаної кислоти.

Вибір ПГМГ і ПГМБ базувався на уявленнях про роль комплексоутворення при захисті металів від корозії і був зумовлений здатністю цих речовин утворювати малорозчинні металоорганічні комплекси з катіонами важких і перехідних металів [5].

Якісний аналіз впливу добавок ПГМГ та ПГМБ показав, що на відміну від контрольних зразків, що знаходилися у чистому 0,5 М розчині H_2SO_4 і через 168 годин були уражені нерівномірною корозією, зразки, що витримувалися у розчинах з ПГМГ та ПГМБ, не мали видимих ознак корозії та зберегли металевий блиск.

Результати гравіметричних досліджень показали, що величина ступеня захисту Z при концентрації інгібіторів 5 г/л досягає значень 83 % і 95 % відповідно.

Аналіз вольт-амперних кривих показав, що ПГМГ і ПГМБ впливають як на анодний, так і на катодний процеси на залізних електродах.

Це може свідчити про те, що досліджені інгібітори не змінюють механізм парціальних процесів, а тільки приводять до блокування активної поверхні металу. Дещо більше зниження парціальних струмів спостерігається у разі ПГМБ.

Характерно, що у розглянутих випадках проявляється «ефект післядії», тобто, утворений фазовий шар може захищати метал в розчинах, що не містять інгібітор протягом певного часу.

Така поведінка є додатковим свідченням утворення на поверхні фазових

захисних шарів з продуктів взаємодії інгібіторів з катіонами металу.

Кінетику росту захисного шару досліджували з використанням методу поляризаційного опору (ПО), основи якого були розроблені в роботах [6, 7].

На відміну від традиційної еквівалентної схеми [6] при аналізі характеру зміни ПО у часі використовували схему, що включала і омичний опір утворених на поверхні металу фазових шарів.

Встановлено, що при контакті залізних зразків з розчинами, що містять ПГМГ і ПГМБ, величина ПО з часом збільшується за параболічним законом на декілька порядків.

Ми припустили, що вимірювана величина включає не тільки опір переносу заряду R_p , але і омичний опір плівок R_f , що формуються на поверхні двох металевих електродів електрохімічно [6, 7].

Вимірювану величину ПО позначали як $R_p + R_f$, а приріст цієї величини в часі відносили, в основному, за рахунок зміни параметрів і властивостей поверхневих плівок.

Таким чином, зростання загального поляризаційного опору в часі нами вперше пов'язано з ростом захисного фазового шару (3D-шару).

Плівка, сформована з продуктів взаємодії інгібітору з катіонами кородуючого металу, може відігравати роль дифузійного бар'єру і активного омичного опору.

У випадку, коли плівка формується з неелектропровідного матеріалу її опір визначається іонною провідністю електроліту в порах плівки.

При збільшенні товщини плівки росте її опір і при цьому, збільшується сумарний поляризаційний опір $R_p + R_f$ електрохімічної системи в цілому.

Таким чином, при $R_p + R_f \gg R_p$ характер зміни $R_p + R_f$ в часі у першому наближенні дає уявлення про кінетику росту захисної плівки і, відповідно, про кінетику зміни швидкості корозії металів.

Характер зміни $R_p + R_f$ в часі дозволяє зробити висновки як щодо властивостей плівки (її щільність, проникність), так і про природу лімітуючої стадії, що визначає швидкість її росту (рисунок).

У випадках, коли на поверхні металу формується досить щільна плівка, характер наростання її товщини у часі описується параболічним законом росту [8], який можна представити виразом:

$$h^2 = k \cdot t = (2 \cdot D \cdot C) \cdot t, \quad (1)$$

де D і C – коефіцієнт дифузії і концентрація частинок, що беруть участь в

процесі росту плівки.

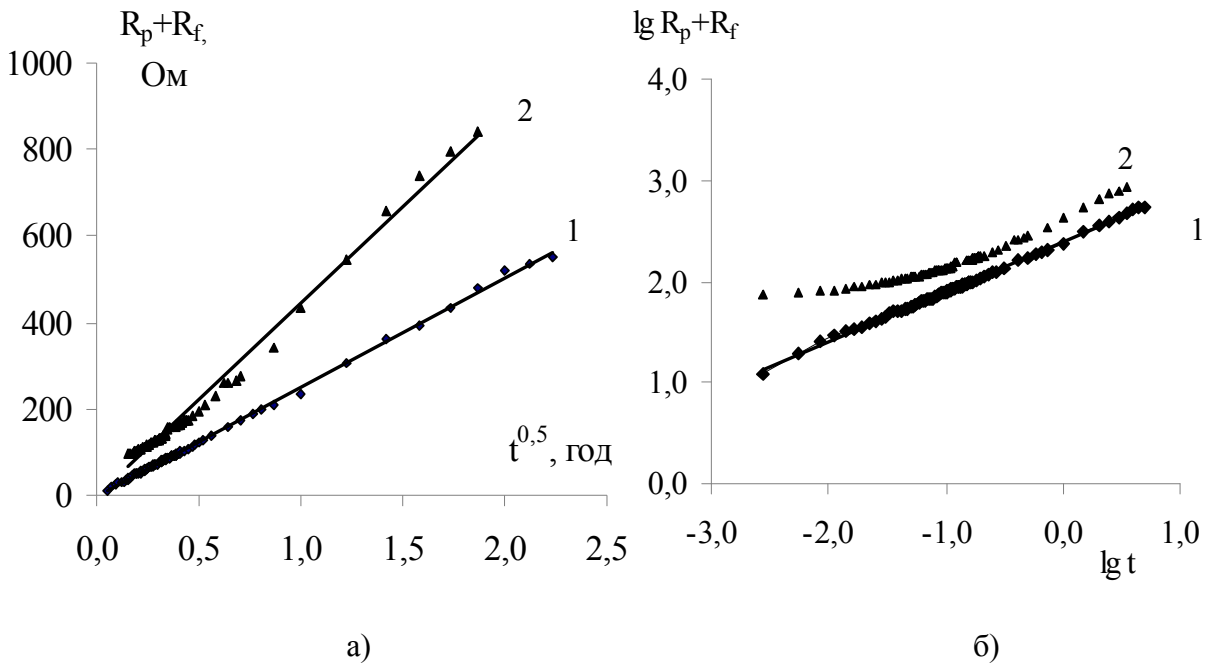


Рисунок – Зміна поляризаційного опору в часі в розчинах:
 1 – 0,5 М H₂SO₄ + 5 г/л ПГМГ, 2 – 0,5 М H₂SO₄ + 5 г/л ПГМБ у координатах:
 а) $(R_p + R_f) - t^{0,5}$, б) $\lg(R_p + R_f) - \lg t$

У першому наближенні можна допустити, що величина $R_p + R_f$ лінійно пов'язана з товщиною плівки. У такому разі, за параболічним законом повинен змінюватися з часом і поляризаційний опір $R_p + R_f$.

Справедливість співвідношення:

$$R_p + R_f = (2 \cdot D \cdot C)^{0.5} \cdot \rho \cdot t^{0.5} \quad (2)$$

підтверджується даними, наведеними на рисунку, де ρ – питомий опір плівки.

Представлення результатів у координатах $\lg(R_p + R_f) - \lg t$ дозволяє уточнити показник степеня в рівнянні (2).

Нахил кривих в цих координатах близький до $n=0,5$; що узгоджується з рівнянням (3):

$$\lg h = \lg K + 0.5 \lg t = 0.5 \lg(2 \cdot D \cdot C) + 0.5 \lg t \quad (3)$$

для чисто дифузійного режиму росту плівки [8]. Зміна поляризаційного опору в часі, представлена у координатах $R_p + R_f - t^{0.5}$ описується лінійною залежністю.

Таким чином, ця залежність підпорядковується рівнянням, що були виведені нами на основі використання законів масопереносу з дифузійним контролем.

Висновки.

З використанням гравіметричного методу визначення швидкості корозії, вольтамперометрії та модифікованого методу поляризаційного опору встановлено, що гальмівний ефект ПГМГ і ПГМБ обумовлений формуванням на поверхні металу фазових шарів з малорозчинних продуктів взаємодії ПГМГ і ПГМБ з катіонами заліза.

Особливості зміни корозійної поведінки металу в часі у присутності використаних інгібіторів можна інтерпретувати на основі уявлень про те, що кінетика росту фазових шарів і, отже, характер зміни швидкості корозії металу визначаються швидкістю сповільненої дифузійною стадії у фазовому шарі.

Запропонований критерій доцільно використовувати при підборі та визначенні механізму гальмівної дії інгібіторів корозії металів.

Список літератури: 1. *Vishnevskaya Yu. P.* About role of metalocomplexes in corrosion protection of metals by organic inhibitors in acid solutions / *Yu. P. Vishnevskaya, D.A. Tkachenko, M.V. Bick* // 57-th Annual meeting of Internat. Soc. of electrochemistry. – 2006. – S. 5. – P. 116. 2. *Вишневіська Ю.П.* Використання процесів комплексоутворення при захисті металів від корозійного руйнування / [Ю.П. Вишневіська, Д.А. Ткаченко, Ю.В. Савченко, М.В. Бик] // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2008. – № 7. – С. 606 – 611. 3. *Ткаченко Д.А.* Новые подходы к выбору ингибиторов коррозии / [Д.А. Ткаченко, Ю.П. Вишневіська, М.В. Бик, С.О. Кравченко] // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование. Экологически безопасные технологии: материалы научно-техн. конференции, 19-20 ноября 2008 г. – Минск, 2008. – С. 205 – 208. 4. *Вишневіська Ю.П.* Коррозия металлов и катодное восстановление кислорода в присутствии органических ингибиторов / [Ю.П. Вишневіська, Д.А. Ткаченко, С.К. Позняк и др.] // Вісник НТУ «ХП». – 2009. – № 29. – С. 7 – 11. 5. *Нижник Т.Ю.* Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов с использованием азотсодержащего полимерного реагента: дис. ... канд. техн. наук / *Т.Ю. Нижник*. – К., 2007. 6. *Новицкий В.С.* Коррозионный контроль технологического оборудования / *В.С. Новицкий, Л.М. Писчик*. – К.: Наукова думка, 2001. – С. 124 – 128. 7. *Герасименко Ю.С.* Развитие метода поляризационного сопротивления и разработка на его основе коррозионно-измерительной техники: дис. ... докт. техн. наук: 23.06.81. – К., 1981. – 383 с. 8. *Жук Н.П.* Курс коррозии и защиты металлов / *Н.П. Жук*. – М.: Металлургия, 1968. – 406 с.

Надійшла до редколегії 30.05.10

В.І. ВОРОБЕЛЬ, Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАНУ

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА КОРОЗІЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАЛІ 08X18H10T В РЕАКТОРНІЙ ВОДІ ДРУГОГО КОНТУРУ З ГІДРАЗИННО-АМІАЧНИМ РЕЖИМОМ

В статті представлені результати дослідження поведінки нержавіючої сталі 08X18H10T у середовищі другого контуру АЕС з гідразинно-аміачним режимом. Встановлено схильність сталі до пітінгоутворення. Показано вплив температури та концентрації гідразину на опірність пітінгоутворенню.

В статье представлены результаты исследования поведения нержавеющей стали 08X18H10T в среде второго контура АЭС с гидразинно-аммиачным режимом. Установлено склонность стали к питтингообразованию. Показано влияние температуры и концентрации гидразина на сопротивляемость питтингообразованию.

In the articles was presented results stainless steel 08Cr18Ni10Ti behaviour investigation in the environment of the second to the contour of nuclear plant with the hidrazine-ammonia adjusting. It was established disposition to pitting of steel. It shown influence of temperature and concentrations of gidrazone on the resistance to pitting.

Постановка завдання. Одним з основних показників роботи енергоустановок є коефіцієнт використання встановленої потужності (КВВП). Середнє значення КВВП на українських АЕС подані в таблиці. Натомість значення КВВП електростанцій економічно розвинених країн досягає 92,9 %, тому очевидна пріоритетна задача вітчизняної ядерної енергетики: підвищення надійності діючих енергоблоків. Величина КВВП залежить від часу незапланованих зупинок енергоблоків.

Таблиця

Середнє значення КВВП на українських атомних електростанціях

рік	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
КВВП	62,9	62,0	66,7	67,8	61,3	62,8	66,9	71,9	67,8	64,2
рік	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
КВВП	68,0	73,5	75,2	78,5	81,4	75,0	74,5	76,4	73,9	68,4

Як показує досвід експлуатації АЕС з реакторами ВВЕР, більшість випадків простою енергоблоків пов'язані з виходом з ладу теплоенергетичного

обладнання, переважно парогенераторів (23,8 %) [1]. Корозійна пошкоджувальність теплообмінних трубок парогенераторів представляє велику проблему для АЕС [2].

Специфіка умов роботи парогенераторів енергоблоків із реакторами PWR полягає в тому, що деякі частини їх елементів, насамперед трубки поверхонь теплообміну, контактують з теплоносієм першого та другого контурів, тобто матеріал цих елементів зазнає одночасно дії з обох боків корозійних середовищ з різними фізико-хімічними властивостями [3].

Протягом довгого періоду другий контур АЕС розглядався як контур стандартної теплової електростанції середнього тиску на органічному паливі.

Вимоги до якості живильної води були відповідно не високими, і відчищення трубного конденсату, що ліквідує забруднення за рахунок підтягування охолоджуючої води, не передбачувалося.

Проте парогенератори двоконтурних АЕС належать в рівній мірі першому та другому контурам і перетікання в другий контур через корозійні пошкодження можуть проходити саме в цій частині АЕС [4].

Останніми роками масовим явищем стали аварії та незаплановані зупинки, обумовлені розтріскуванням та розгерметизацією теплообмінних трубок. Утворення тріщин в стінках трубки приводить до радіоактивного забруднення другого контуру.

Пошкодження теплообмінних трубок вимагає проведення негайного ремонту з їх заглушкою або заміною.

Коли кількість заглушених трубок сягає $\sim 15\%$ сильно знижується теплообмін парогенератора, що зменшує його економічність.

Заміна парогенераторів потребує трудомістких і дорогих робіт і супроводжується радіоактивним опроміненням персоналу.

Основним механізмом, за яким відбуваються пошкодження теплообмінних трубок є електрохімічна корозія, ускладнена наявністю механічних навантажень та корозійно-активних домішок, які занесені в парогенератор з конденсатно-живильного тракту [5 – 8].

На АЕС України використовують в основному реактори типу ВВЕР-1000, в яких використовують парогенератори ПГВ-1000М.

Трубки парогенераторів виготовляються з аустенітної корозійностійкої сталі 08X18H10T.

Аналіз пошкоджень теплообмінних трубок парогенераторів показав, що найімовірнішими корозійними процесами можуть бути [9]:

- корозійне розтріскування під напруженням;
- виразкова та пітингові корозія.

Дані пошкодження протікають за електрохімічним механізмом, отже електрохімічні методи дослідження (зокрема поляризаційні) будуть найефективнішими.

Методика досліджень. Досліджували корозійну поведінку нержавіючої сталі 08X18H10T, у середовищі другого контуру АЕС з гідразинно-аміачним режимом. Вимірювання проводили відносно внутрішнього хлоридсрібного електроду порівняння з 0,1 моляльним розчином хлориду калію, в діапазоні температур 25...300 °С та рівноважних тисків, за концентрації гідразину в межах 0...0,2 мг/кг. Всі поляризаційні дослідження проводили зі швидкістю розгортки 0,5 мВ/с.

Дослідження проводили наступним чином. Поверхню зразка зачищали на повітрі. Зразок встановлювали в автоклав і поляризували при -1500 мВ. Не знімаючи поляризації автоклав герметизували, нагрівали до заданої температури і термостатували при ній протягом 10 хв. Після цього поляризацію припиняли, зразок пасивували (витримували до стабілізації потенціалу). На записованому зразку знімали катодну частину поляризаційної залежності. Після цього виключали поляризацію, витримували зразок до стабілізації потенціалу і знімали анодну вітку. Такий метод оновлення поверхні має той недолік, що зразок може наводнюватися. Проте просто нагрівати зачищений зразок не можна, оскільки, отримується великий розкид експериментальних даних (потенціалу) [10].

Отримані результати та їх обговорення. Потенціал сталі 08X18H10T за всіх температур і концентрацій гідразину, за яких проводили дослідження, з часом облагороджується, отже дана сталь схильна до пасивації.

На усіх одержаних поляризаційних кривих наявна пасивна область, що свідчить про те, що сталь 08X18H10T знаходиться в пасивному стані та є корозійно стійкою за умов досліджень.

При зростанні температури від 25 до 300 °С струми корозії зростають більш, ніж на порядок у всьому досліджуваному інтервалі концентрацій гідразину.

Причому, при концентраціях гідразину 0,06 та 0,1 мг/кг струми корозії зростають інтенсивніше, ніж за інших концентрацій (рис. 1).

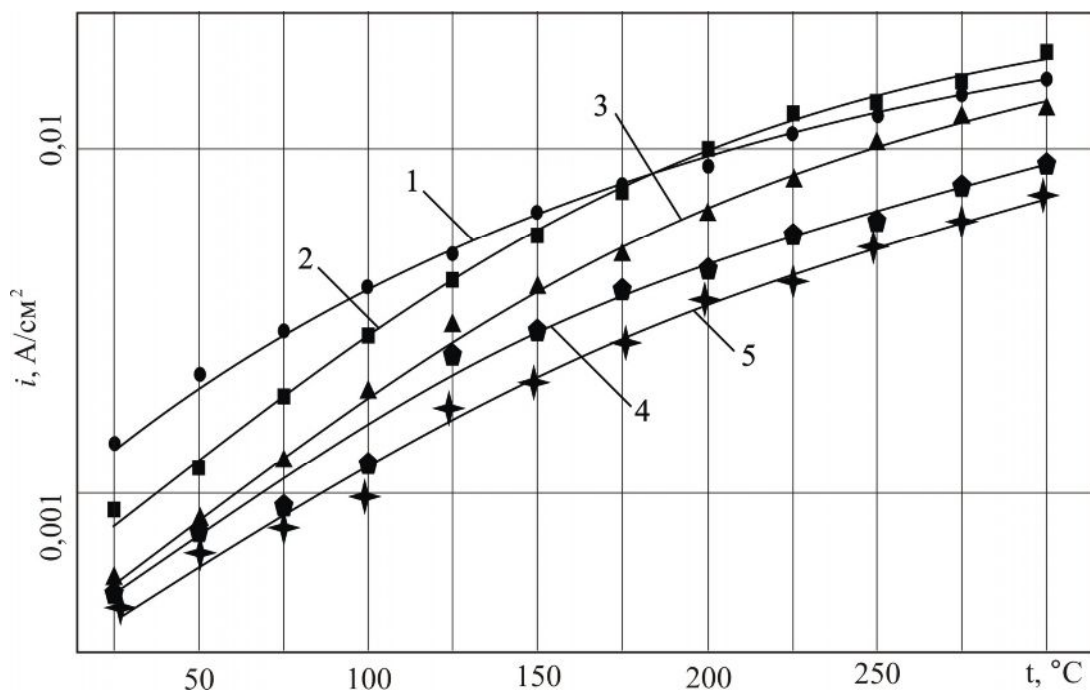


Рис. 1. Температурні залежності струмів корозії сталі 08X18N10T реакторній воді аміачно-гідразинного регулювання за концентрацій гідразину, мг/кг:
1 – 0; 2 – 0,06; 3 – 0,1; 4 – 0,13; 5 – 0,2.

Наявність петлі гістерезису на анодних вітках поляризаційних залежностей свідчить про схильність сталі 08X18N10T 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 температур, за яких проводили дослідження, знаходиться поза зоною петлі гістерезису. Отже пітінги, які зародилися з якоїсь причин, будуть пасивуватися і не буде відбуватися їхній подальший розвиток.

З різниці потенціалів пітінгоутворення і корозії (рис. 2.) видно, що за всіх концентрацій сталь 08X18N10T в реакторній воді аміачно-гідразинного регулювання найбільше схильна до пітінгоутворення за температури 200 °С. Найменша схильність сталі до пітінгоутворення спостерігається за температури 300 °С.

З різниці потенціалів репасивації і корозії (рис. 3) видно, що за всіх концентрацій гідразину, окрім 0,2 мг/кг сталь 08X18N10T в реакторній воді аміачно-гідразинного регулювання найбільше схильна до репасивації за температури 125...200 °С. За концентрації гідразину 0,2 мг/кг спостерігається різкий пік за 200 °С. Найменша схильність сталі до репасивації спостерігається за температури 300 °С.

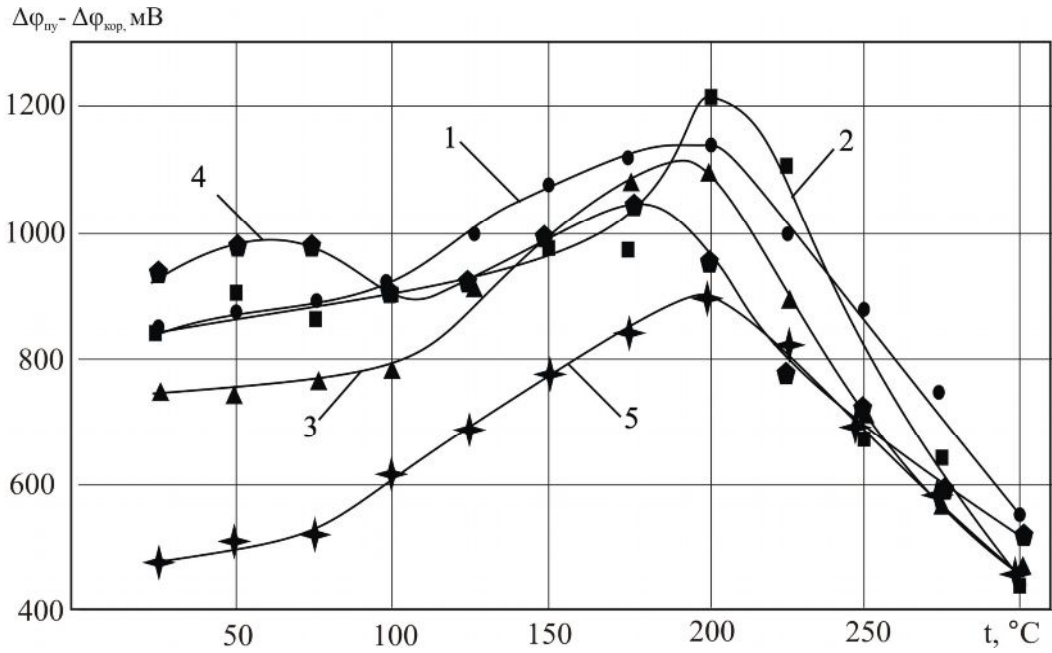


Рис. 2. Температурні залежності різниці потенціалів пітінгоутворення та корозії сталі 08X18H10T в реакторній воді аміачно-гідразинного регулювання за концентрацій гідразину, мг/кг:
 1 – 0; 2 – 0,06; 3 – 0,1; 4 – 0,13; 5 – 0,2.

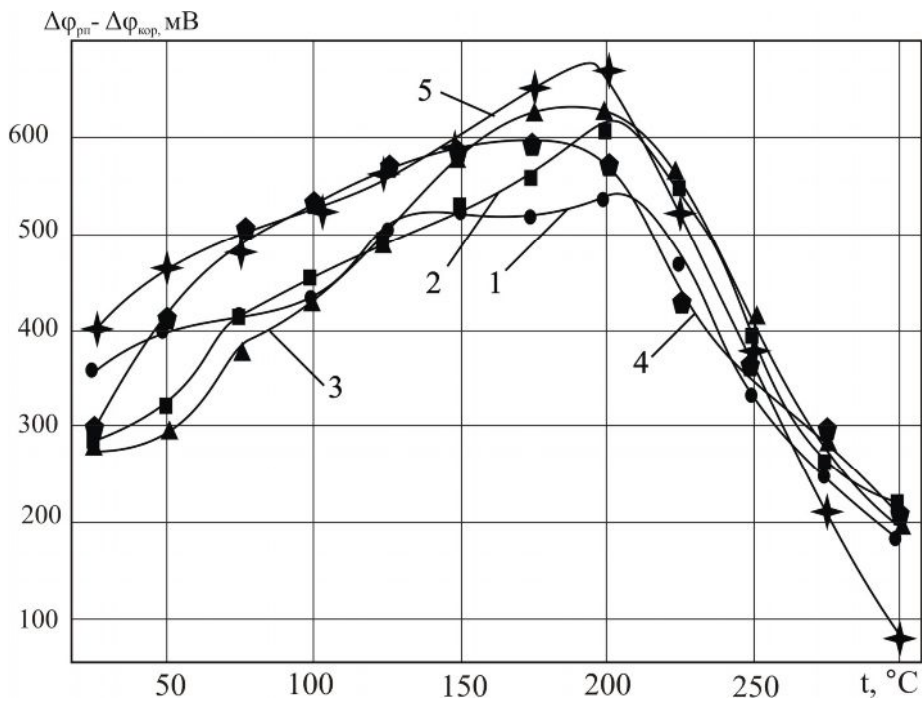


Рис. 3. Температурні залежності різниці потенціалів репасивації та корозії сталі 08X18H10T в реакторній воді аміачно-гідразинного регулювання за концентрацій гідразину, мг/кг:
 1 – 0; 2 – 0,06; 3 – 0,1; 4 – 0,13; 5 – 0,2

Висновок.

Таким чином, сталь 08X18H10T в реакторній воді аміачно-гідразинного регулювання у всьому досліджуваному інтервалі концентрацій та температур схильна до пітінгоутворення, проте пітінги, які можуть зародитися будуть репасивуватися і подальший їх ріст не відбуватиметься.

Зародження пітінгів можливе при підвищенні окисдно-відновного потенціалу системи, наприклад внаслідок потрапляння в неї сильних окисників.

Причому за температури 300 °С зародження пітінгів відбуватиметься при підвищенні редокс потенціалу приблизно на однакову величину (400 ... 500 мВ). Якщо потенціал системи не повернеться до потенціалу репасивації, то їх ріст буде продовжуватися і може призвести до зародження корозійних тріщин.

Потенціали репасивації за всіх концентрацій гідрозину, окрім 0,2 мг/кг знаходяться на 200 мВ позитивніше потенціалу корозії. За концентрації N₂H₄ 0,2 мг/кг $\Delta\varphi_{\text{рп}}$ знаходиться лише на 82 мВ позитивніше $\Delta\varphi_{\text{кор}}$, тому ймовірність розвитку пітінгів за цих умов є найбільшою.

Список літератури: 1. *Неклюдов И. М.* Состояние и проблемы материалов атомных реакторов Украины / *И.М. Неклюдов* // Вопросы атомной науки и техники: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2002. – № 3. – С. 3 – 10. 2. *Неклюдов И.М.* Коррозионные повреждения теплообменных труб парогенераторов Южно-Украинской АЭС / [*И.М. Неклюдов, Л.С. Ожигов, А.С. Митрофанов и др.*] // Вопросы атомной науки и техники: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2003. – № 6. – С. 71 – 76. 3. *Мелехов Р.К.* Конструкційні матеріали енергетичного обладнання / *Р.К. Мелехов, В.І. Похмурський.* – К.: Наукова думка, 2003. – 384 с. 4. *Мартьянова О.И.* Водно-химические режимы АЭС, системы их поддержания и контроля / *О.И. Мартьянова, А.С. Копылов.* – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 96 с. 5. *Семенов В.К.* Разработка электронного паспорта прогноза состояния трубчатки АЭС с ВВЭР / *В.К. Семенов, Д.С. Румянцев, Н.А. Забелин* // Вестник ИГЭУ. – 2008. – Вып. 2. – С. 1 – 3. 6. *Trunov N.* WWER steam generators tubing performance and aging management / [*N. Trunov, S. Davidenko, V. Grigoriev and oth.*] // Proceedings of PLIM+PLEX conference. – Paris. – 2006. 7. *Staele R.W.* Quantitative assessment of submodes of stress corrosion cracking on the secondary side of steam generator tubing in pressurized water reactors / *R.W. Staele, J.A. Gorman* // Corrosion. – 2003. – Vol. 59, № 11. 8. *Cochet B.* Is it possible to prevent secondary side tube corrosion from the design stage? Steam generators repair and replacement / *B. Cochet, G. Slama* // Proceedings of IAEA Specialists meeting. – Ostrava, Czech Republic. – 1996. – P. 163–167. 9. *Трунов Н.Б.* Опыт эксплуатации ПГ АЭС с ВВЭР / [*Н.Б. Трунов, Ю.Г. Драгунов, Г.Ф. Банюк и др.*] // Сборник трудов конференции ВАНО-МАГАТЭ. – Кузнецовск, Украина. – июнь, 2002. 10. *Антощак І.* Устаткування та методичний підхід для проведення електрохімічних досліджень за високої температури під тиском / *І. Антощак, І. Гнип, Е. Личковський* // Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів. – 1998. – С. 515 – 518.

Надійшла до редколегії 31.05.10

М.А. ГЛУШКОВА, магистр, НТУ "ХПИ", г. Харьков, Украина,
М.В. ВЕДЬ, докт. техн. наук, проф., НТУ "ХПИ", г. Харьков, Украина

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕРЕБРА И КОБАЛЬТА ИЗ ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В статті досліджено кінетичні закономірності відновлення іонів срібла та кобальту з цитратного електроліту. Визначено, що швидкість процесу лімітується стадією перенесення заряду, хімічною реакцією та ускладнена адсорбційними явищами. Встановлено, що співосадження срібла та кобальту в сплав можна проводити з нетоксичного електроліту при контролюванні співвідношення концентрацій сплавотвірних компонентів і лігандів.

В статье исследованы кинетические закономерности восстановления ионов серебра и кобальта из цитратного электролита. Определено, что скорость процесса лимитируется стадией переноса заряда, химической реакцией и усложнена адсорбционными явлениями. Установлено, что соосаждение серебра и кобальта в сплав можно проводить из нетоксичного электролита при контроле соотношения концентраций сплавообразующих компонентов и лиганда.

In the article the kinetic patterns of reduction both silver and cobalt ions from citrate electrolyte are studied. Process rate is limited by the stage of charge transfer, chemical reaction and is complicated by adsorption phenomena. Codeposition of silver and cobalt in the alloy may be carried out from non-toxic electrolyte under ratio of alloy components and leagand concentration control.

Актуальность темы. Покрyтия сплавом серебро-кобальт наносят на контактные детали и устройства микроэлектроники [1], известна также его высокая каталитическая активность в различных газофазных реакциях [2, 3]. Ранние исследования показали, что из цианистого и пирофосфатного электролитов совместное осаждение серебра и кобальта в сплав невозможно в связи с большой разницей их потенциалов [4]. Использование смешанного пирофосфатно-цианистого электролита позволяет сблизить потенциалы, однако его токсичность, как и проблемы, возникающие при эксплуатации, являются главными недостатками, ограничивающими использование в лабораторных и производственных условиях. Поэтому исследования, направленные на разработку нецианистого электролита для получения мелкокристаллических хорошо сцепленных с основой покрытий сплавом серебро-кобальт являются, безусловно, актуальными. Для обоснования состава электролита необходимо провести детальное исследование кинетических закономерностей и механизма соосаждения металлов.

Методика проведения эксперимента. Характеристические критерии катодных реакций определяли по результатам анализа поляризационных зависимостей восстановления серебра и сплава серебро-кобальт из цитратного электролита. Потенциодинамические вольтамперограммы регистрировали с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 и программатора ПР-8 при варьировании скорости развертки потенциала (s) рабочего электрода в интервале $2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$ В/с. Измерения проводили в стеклянной электрохимической ячейке с неразделенными электродными пространствами, в качестве рабочего электрода использовали серебряную проволоку площадью $0,285 \text{ см}^2$, вспомогательного – платиновую спираль; электродом сравнения служил хлорид-серебряный (ХСЭ) полуэлемент ($E = 0,199 \text{ В}$). Все потенциалы в работе приведены по ХСЭ. Исследования проводили при температуре $20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Все растворы готовили из реактивов марки "х.ч.", "ч.д.а." на дистиллированной и бидистиллированной воде. В рабочие растворы на основе $1,0 \text{ М NaNO}_3$ и $0,5 \text{ М Cit}$ вводили нитраты серебра и кобальта различной концентрации.

Результаты эксперимента и их обсуждение. На основании анализа поляризационных зависимостей, полученных на серебряном электроде в различных электролитах (рис. 1) установлено, что при добавлении цитрата стационарный потенциал серебра смещается в отрицательную сторону, ток пика значительно уменьшается, а наклон первой восходящей ветви существенно возрастает. Исходя из этого, можно сделать вывод об образовании в растворе цитратных комплексов серебра.

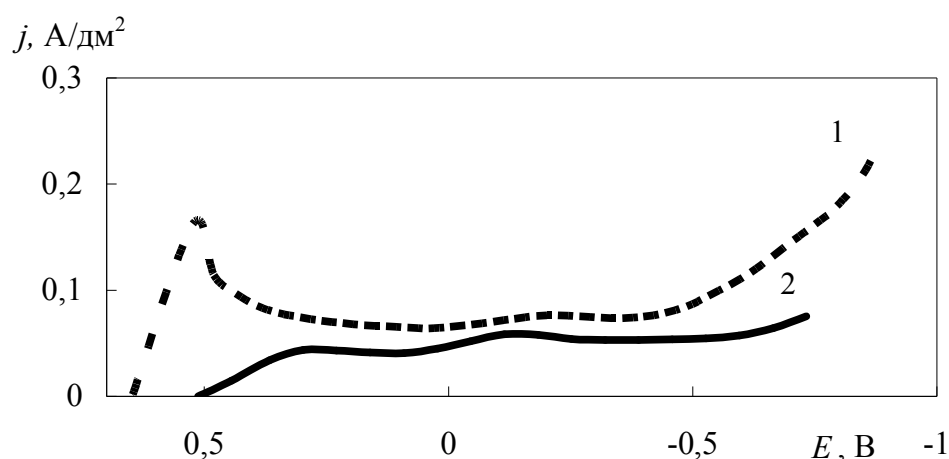


Рис. 1. Катодные поляризационные зависимости на серебряном электроде в электролитах:
 1 – $0,01 \text{ М AgNO}_3$, 1 М NaNO_3 ; 2 – $0,01 \text{ М AgNO}_3$, 1 М NaNO_3 , $0,5 \text{ М Cit}$
 при $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $s = 5 \cdot 10^{-2} \text{ В/с}$

Для определения механизма восстановления серебра из нитратного электролита и цитратных комплексов была проведена графоаналитическая обработка зависимостей (рис. 1) в координатах $j_n - \sqrt{s}$ и $j_n\sqrt{s} - s$ (рис. 2).

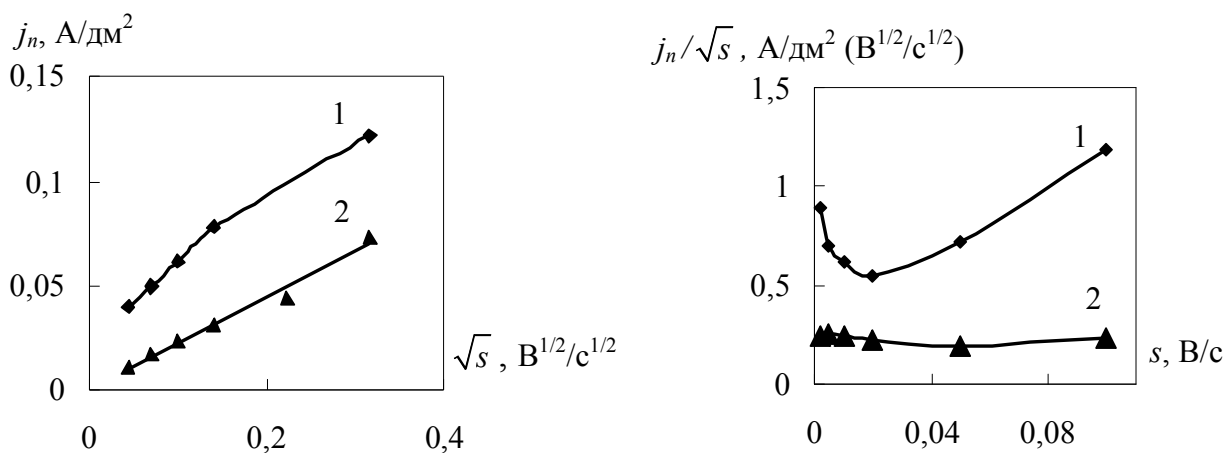
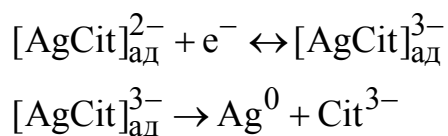


Рис. 2. Характеристические критерии реакций восстановления серебра из нитратного (1) и цитратного (2) электролитов.

Из характера зависимостей (рис. 2) следует, что восстановление серебра из цитратных комплексов по механизму отличается от процесса, протекающего в нитратном электролите.

Согласно [4], линейная зависимость j_n от \sqrt{s} , а также отсутствие зависимости $j_n\sqrt{s}$ от скорости развертки потенциала свидетельствуют о необратимом характере процесса, причем замедленными стадиями являются адсорбция реагента, разряд и последующая химическая реакция.

Очевидно, катодный процесс можно представить схемой:



Исследование вольтамперных зависимостей выделения серебра и кобальта в сплав в широком диапазоне концентраций ионов серебра и кобальта показало, что на вольтамперограмме появляется пик при потенциале 0,3 В только в электролите, содержащем 0,005 М AgNO₃ и 0,05 М Co(NO₃)₂ (рис. 3, зависимость 3).

Можно предположить, что этот пик соответствует восстановлению кобальта с серебром в сплав.

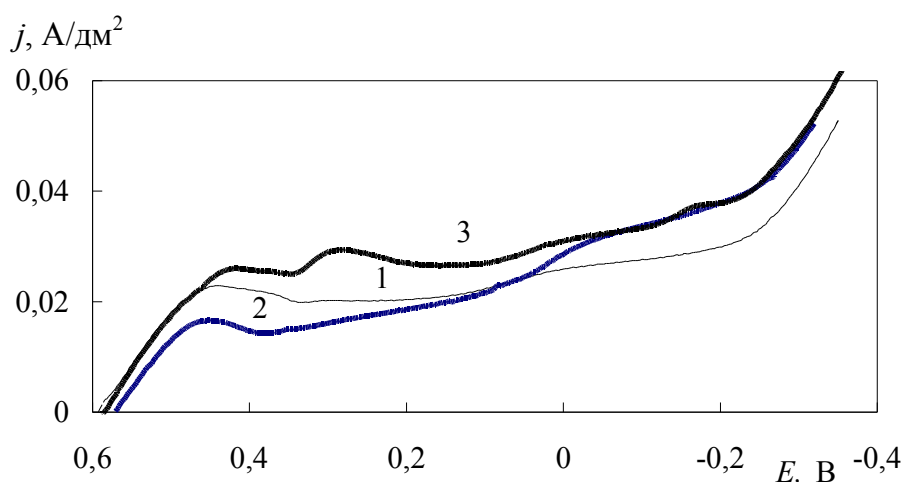


Рис. 3. Катодные поляризационные зависимости на серебряном электроде в электролите 1,0 М NaNO₃, 0,5 М Cit при добавлении:
 1 – 0,01 М AgNO₃; 2 – 0,005 М AgNO₃, 0,1 М Co(NO₃)₂;
 3 – 0,005 М AgNO₃, 0,05 М Co(NO₃)₂
 при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $s = 5 \cdot 10^{-2}\text{ В/с}$.

Анализ характеристических критериев катодной реакции свидетельствует, что механизм восстановления металлов при указанном соотношении их концентраций меняется (рис. 4). Причем замедленной является уже предшествующая химическая реакция и адсорбция реагента.

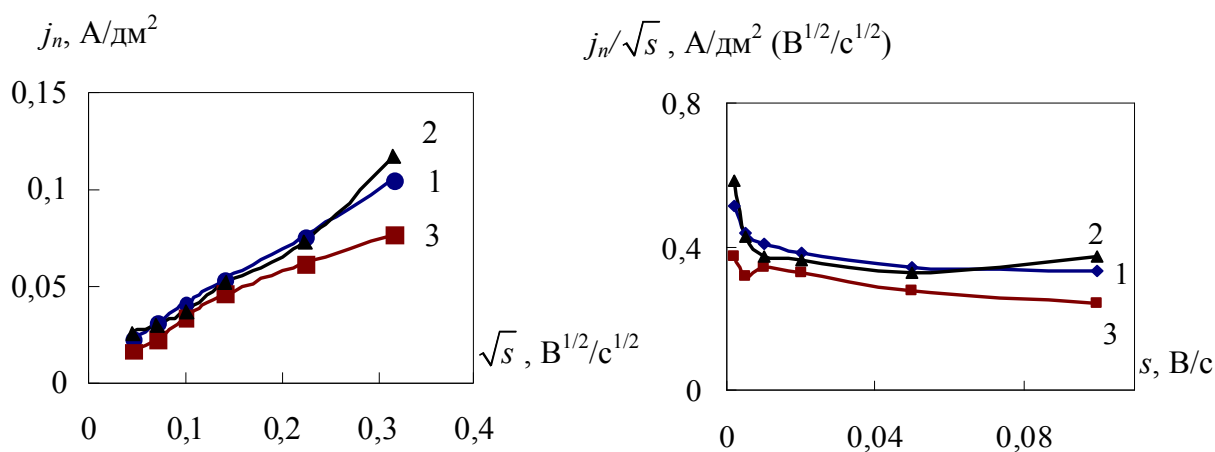


Рис. 4. Характеристические критерии реакций восстановления серебра (1) и соосаждения серебра с кобальтом (2, 3) из цитратных электролитов при соотношении солей:
 2 – 0,005 М AgNO₃, 0,1 М Co(NO₃)₂; 3 – 0,005 М AgNO₃, 0,05 М Co(NO₃)₂.

Кинетические параметры (стационарный потенциал E_c , потенциалы пика E_{II} и полупика $E_{II/2}$, ток пика j_p , критерий Семерано X_s и эффективное число электронов αz) реакции восстановления серебра и кобальта из цитратных комплексов изменяются при варьировании содержания нитрата кобальта в

электролите (таблица). Это свидетельствует об участии ионов кобальта в катодной реакции, а, следовательно, о возможности соосаждения кобальта с серебром в сплав из цитратного электролита при контролируемом соотношении концентраций сплавообразующих металлов.

Таблица

Кинетические характеристики восстановления металлов
из электролита 1 М NaNO₃, 0,5 М Cit (рН 2)

Состав раствора		E_c , В	E_p , В	j_p , А/дм ²	$E_{п/2}$, В	X_s	αz
0,005 М	0,05 М Co(NO ₃) ₂	0,587	0,406	0,026	0,523	0,58	0,4
AgNO ₃	0,1 М Co(NO ₃) ₂	0,57	0,452	0,016	0,567	0,66	0,41

Выводы.

На основании результатов исследования кинетических закономерностей совместного восстановления кобальта и серебра в присутствии цитрат-ионов установлено, что скорость процесса лимитируется стадией переноса заряда и осложнена предшествующей химической реакцией и адсорбционными явлениями.

При соотношении концентраций ионов серебра и кобальта в цитратном электролите 1 : 10 возможно образование сплава.

Список литературы: 1. Глушкова М.А. Электроосаждение сплава серебро – кобальт / М.А. Глушкова, Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь // IV Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів та молодих вчених [Хімічні проблеми сьогодення], (Донецьк, 16-18 березня 2010 р.): тези доповідей / М-во освіти і науки України, Донецький нац. ун-т ім. Л.М. Литвиненка НАНУ. – Донецьк: Донецький нац. ун-т ім. Л.М. Литвиненка НАНУ, 2010. – 312 с. 2. Яцимирський В.К. Вплив природи носія та умов формування Со-вмісних каталізаторів на їх активність в реакції окиснення СО / В.К. Яцимирський, Л.П. Олексєенко, Л.В. Луценко // Укр. хім. журн. – 2003. – Т. 69, № 8. – С. 94 – 99. 3. Олексєенко Л.П. Природа активних центрів нанесених Со-вмісних каталізаторів окиснення СО / Л.П. Олексєенко // Укр. хім. журн. – 2006. – Т. 72, № 3. – С.40 – 43. 4. Баніна М.В. Синтез функціональних покриттів на металах та сплавах / [М.В. Баніна, М.О. Глушкова, В.В. Штефан, В.О. Савченко]: III Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, (Київ, 20 – 23 квітня 2010 р.): тези доповідей / М-во освіти і науки України, НТУУ "КПІ". – К. : НТУУ "КПІ", 2010. – 258 с.

Поступила в редколлегию 15.05.2010

С.Г. ЖЕЛАВСКИЙ, канд. техн. наук, ООО НПФ «НТБ», г. Харьков,
В.В. ШТЕФАН, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ», г. Харьков

ДАТЧИК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА ДИФФУЗИОННО-ПОДВИЖНОГО ВОДОРОДА В МЕТАЛЛЕ

В роботі для оцінки проникності водню через метали обладнання нафтогазовій та хімічній промисловості запропоновано конструкцію удосконаленого електрохімічного датчика, що забезпечує збільшення точності вимірювань та зменшення витрат дорогоцінних металів та агресивних речовин. Аналіз наведених даних волюмометрії, електрохімічного дифузійного методу водопроникності та розробленого датчику свідчать про високу достовірність визначення кількості дифузійно-рухливого водню.

В работе для оценки проникновения водорода через металлы нефтегазовой и химической промышленности предложена конструкция усовершенствованного электрохимического датчика, который обеспечивает увеличение точности измерений и уменьшение затрат дорогостоящих металлов и агрессивных веществ. Анализ приведенных данных волюмометрии, электрохимического диффузионного метода водопроницаемости и разработанного датчика свидетельствует о высокой достоверности определения количества диффузионно-подвижного водорода.

In this paper construction of improved electrochemical sensor for the assess of penetration of hydrogen through the metals of oil-gas and chemical industries was proposed, wich provides with increasing of measurement accuracy and reducing costs of expensive metals and corrosive substances. Analysis of the data volyumometrii, electrochemical diffusion method and the permeability of the developed sensor shows a high reliability of determining the number of difuzionno-mobile hydrogen.

В настоящее время для оценки проникновения водорода через металлы используют двойные ячейки с тонкостенной металлической мембраной [1].

Атомарный водород генерируется на входной стороне мембраны за счет ее свободной коррозии или катодной поляризации.

Продиффундировавший через мембрану атомарный водород электрохимически окисляется на выходной стороне мембраны за счет анодной поляризации от потенциостата.

По величине анодного тока рассчитывают поток водорода, исходя из того, что плотности тока ионизации, равной 1 мкА/см^2 , согласно закону Фарадея, соответствует поток через металл диффузионно-подвижного водорода (ДПВ), равный $1,16 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с}$

$$P_H = 1,16 \cdot 10^{-7} \frac{I}{S},$$

где P_H – поток ДПВ, $\text{см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с}$; I – ток ионизации водорода, регистрируемый устройством, мкА ; S – площадь, контролируемая устройством, см^2 .

Данное устройство требует использования сложных и дорогостоящих потенциалзадающих и контрольно-измерительных приборов, а сами испытания проводятся в лабораторных условиях с использованием искусственных агрессивных сред. Экстраполяция данных, полученных в таких условиях, на эксплуатационные среды и условия представляется некорректной. К тому же это устройство не применимо для продолжительного во времени процесса установления стационарного потока водорода, который может наблюдаться для толстостенных металлических мембран (например, для углеродистых сталей – более 1 – 2 мм) либо слабоагрессивных сред. Данное ограничение обусловлено максимально допустимым временем непрерывной работы потенциалзадающих приборов.

Компания Metal Samples, входящая в корпорацию Alabama Specialty Products, Inc. (ASPI), разработала систему мониторинга водородной проницаемости MS3112 [2], состоящую из портативного прибора MS3112 и электрохимического датчика НУУ00330100. Прибор MS3112 представляет собой потенциостат с регистрирующим устройством, позволяющим обрабатывать сигналы от 12 датчиков. Датчик выполнен в виде трехэлектродной электрохимической ячейки с палладиевой мембраной. Вспомогательный электрод и электрод сравнения изготовлены из сплава Hastelloy В, электролитом является 96 %-ная серная кислота. Основным недостатком данной системы мониторинга водородной проницаемости MS3112 является высокая стоимость, как самого прибора, так и электрохимического датчика, содержащего палладиевую мембрану. К недостаткам можно отнести и использование в датчике сильноагрессивного электролита.

Наиболее близким аналогом разработанному нами датчику является электрохимический датчик диффузионно-подвижного водорода (ДПВ) в металле [3], реализующий потенциостатический способ контроля водородопроницаемости металлов. Устройство представляет собой диэлектрический корпус, заполненный электролитом, включающий вспомогательный потенциалзадающий металлоксидный электрод и проницаемую по отношению к ато-

марному водороду металлическую мембрану. Металлическая мембрана изготавливается из палладия или углеродистой стали, покрытой со стороны камеры слоем палладия. Мембрана и вспомогательный электрод электрически закорочены через шунт, что позволяет контролировать ток ионизации ДПВ по падению напряжения на шунте. Для устранения неплотности прилегания мембраны датчика к контролируемому объекту рекомендовано использовать силиконовую вакуумную смазку. Общим существенным различием известного и разработанного нами датчиком является промежуточная металлическая мембрана, на выходе из которой регистрируется поток проникающего ДПВ.

При работе известного датчика [3] ДПВ на пути движения атомарного водорода металлической мембраной создается дополнительный барьер, что снижает точность и достоверность измерений. Кроме того, использование силиконовой вакуумной смазки также снижает надежность результатов измерений. К числу недостатков относится наличие в металлической мембране неконтролируемого количества дефектов кристаллической структуры, способных к связыванию ДПВ в газообразном виде. Кроме того, в случае использования в конструкции датчика стальной палладированной мембраны толщиной 1 мм увеличивается время установления стационарного потока водорода до двух дней и, как следствие, увеличивается длительность мониторинга.

В связи с чем, нами была поставлена задача совершенствования устройства для определения ДПВ в металле, в котором путем модификации конструкции обеспечивается повышение точности и достоверности измерения выходного сигнала устройства.

Поставленная задача решается тем, что, в отличие от известного устройства-прототипа, содержащего палладиевую или палладированную мембрану, создающую дополнительный барьер на пути потока ДПВ, – в нашем датчике поток водорода измеряют непосредственно на контролируемой стальной поверхности.

Предложенная нами конструкция позволила уменьшить время, необходимое для преодоления ДПВ всего пути от момента его сорбции на рабочей поверхности контролируемого объекта до момента его электрохимического окисления в устройстве для определения количества ДПВ в металле. При этом уменьшается стоимость устройства за счет использования в конструкции благородных электродных материалов, что позитивно скажется на его экономичности.

Предлагаемый датчик (рисунок) может найти широкое применение для контроля оборудования нефтегазовой и химической промышленности, так как при мониторинге ДПВ в условиях эксплуатации используются серийно выпускаемые промышленностью приборы. Суть предложенного нами решения поясняется чертежом, на котором изображена схема устройства для определения количества ДПВ в металле.

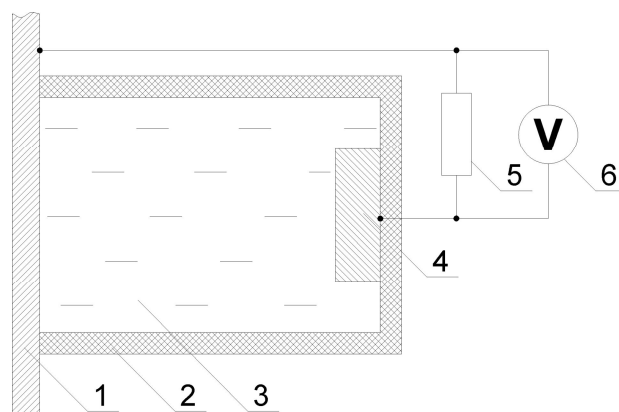


Рисунок – Датчик для определения количества ДПВ в металле

Контролируемая металлическая поверхность (1) образует с устройством, включающим диэлектрический корпус (2), герметический отсек, заполненный электролитом (3). Вспомогательный электрод (4) через постоянное электрическое сопротивление (5) соединен с контролируемым объектом (1) для создания короткозамкнутой электрохимической системы. Протекающий в электрической цепи ток контролируется по падению напряжения на сопротивлении (5) при помощи высокоомного вольтметра (6).

Устройство работает следующим образом.

На поверхности исследуемого объекта (1) герметично закрепляют неэлектропроводный корпус (2) с вспомогательным электродом (4), заполняют его электролитом (3) и с помощью вольтметра (6) регистрируют хронограмму падения напряжения на электрическом сопротивлении (5) до стабилизации его значений.

С использованием вспомогательного электрода (4) на металлической поверхности (1) в контакте с электролитом (3) поддерживается потенциал, необходимый для ионизации водорода, продиффундировавшего через стенку контролируемого объекта. При ионизации атомарного водорода в цепи контролируемая поверхность – электрод (1-5-4) возникает ток, являющийся количественной мерой потока ДПВ, проходящего через металл.

Для измерения тока ионизации ДПВ в состав электрической цепи вводят постоянное электрическое сопротивление (5), используя в качестве выходного сигнала падение напряжения, что исключает из измерительной цепи микроамперметр и позволяет собрать систему мониторинга ДПВ на базе одного вольтметра и n -го количества датчиков. Использование сопротивления (5) также повышает точность измерения тока ионизации, так при использовании сопротивления 1 кОм падению напряжения 1 мВ соответствует ток ионизации водорода 1 мкА. По установившемуся во времени значению напряжения можно судить о стационарности потока ДПВ, проникающего через стальную поверхность контролируемого оборудования.

Достоверность данных, полученных с использованием предлагаемого устройства, установлена на основании сопоставительного анализа с результатами независимых испытаний, выполненных волюмометрией (измерение объема продиффундировавшего через металл водорода) и электрохимическим диффузионным методом водородопроницаемости (ЭДМВ) [1]. Измерения потока водорода, проникающего через металл, были проведены на пластинах из стали Ст20 толщиной 1 мм при их свободной коррозии в 2,5 М растворе серной кислоты. Сопоставление данных, полученных с использованием заявляемого устройства, волюмометрических измерений и метода ЭДМВ, приведено в таблице.

Таблица

Сопоставление результатов измерения потока ДПВ

Метод измерения	Предложенный датчик	Волюмометрия	ЭДМВ
Ток ионизации ДПВ j , мкА/см ²	$2,24 \pm 0,11$	$2,23 \pm 0,25$	$2,27 \pm 0,12$
Поток ДПВ $P_H \cdot 10^7$, см ³ /см ² ·с	$2,60 \pm 0,13$	$2,59 \pm 0,29$	$2,63 \pm 0,14$

Хорошая корреляция результатов, полученных с использованием различных методов определения количества ДПВ в металле, свидетельствует о достоверности результатов, полученных с использованием разработанного нами датчика ДПВ.

Список литературы: 1. *Devanathan M.A.V.* The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium / *M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski* // Proc. Roy. Soc. – 1962. – Vol. A270, № 1340. – P.90–102. 2. Metal Samples. Corrosion Monitoring Systems catalog; CD catalog; Web page: www.alspi.com. 3. *Meron M.* // Metal Progress. – 1981. – July. – P. 52 – 56.

Поступила в редколлегию 15.05.10

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

ЗАЩИТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ИФХАНАЛ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ Д16

Вивчено формування і захисні властивості конверсійних покриттів на алюмінієвому сплаві Д16 в лужних конверсійних розчинах ИФХАНАЛ. Показано, що наповнення покриттів, отриманих в розробленому бесхроматном конверсійному складі, в розчинах інгібіторів корозії різко підвищує їх захисну здатність в хлоридвмісних середовищах. Результати корозійних випробувань свідчать, що такі покриття не поступаються за захисними властивостями стандартним хроматним покриттям.

Изучено формирование и защитные свойства конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве Д16 в щелочных конверсионных растворах ИФХАНАЛ. Показано, что наполнение покрытий, полученных в разработанном бесхроматном конверсионном составе, в растворах ингибиторов коррозии резко повышается их защитные способность в хлоридсодержащих средах. Результаты коррозионных испытаний свидетельствуют, что такие покрытия не уступают по защитным свойствам стандартным хроматным покрытиям.

The kinetic formations of conversion coatings on D16 aluminum alloys (Russian analogue A2024 alloy) in alkaline converting formulations IFHANAL and their protective properties in chloride solutions by corrosion and electrochemical methods are investigated. The filling of the obtained conversion coatings in corrosion inhibitor solutions increases their protective properties up to level of chromate coatings. The various corrosion tests have shown high corrosion resistance new developed chromateless coatings.

Для защиты от коррозии алюминиевых сплавов широко используют конверсионные покрытия (КП). Ранее КП получали химическим оксидированием сплавов в растворах хроматов, но в настоящее время применение хроматных конвертирующих составов (КС) ограничено из-за их высокой токсичности. В качестве замены хроматных предложено использовать щелочные КС, содержащие различные модификаторы [1 – 3]. Однако, проблема разработки бесхроматного состава для медьсодержащих алюминиевых сплавов остаётся актуальной.

Исследования бесхроматных КП на алюмомагниевого сплавах [4, 5], медьсодержащих алюминиевых сплавах системы Al-Mg-Cu [6, 7] и сплаве В95 [8] привели к разработке раствора ИФХАНАЛ-3. В настоящей работе исследована возможность получения защитных КП на медьсодержащем алюминиевом сплаве Д16 при его оксидировании в растворе ИФХАНАЛ-3.

Методика эксперимента. КП получали на пластинах размером 20×50 мм из алюминиевого сплава Д16Т. Предварительно подготовленные образцы погружали в различные КС при $80\text{ }^\circ\text{C}$ на 50 мин. Наполнение КП проводили в растворах ингибиторов коррозии при $96 \div 98\text{ }^\circ\text{C}$. Анодные поляризационные кривые образцов сплава с КП (рабочая поверхность $0,5\text{ см}^2$) снимали в боратном буферном растворе ($\text{pH} = 7,36$), содержащем $0,01$ моль/л NaCl в стандартной термостатированной электрохимической ячейке при $t = 20 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$. Вспомогательным электродом служил пирографит.

Поляризацию электродов (1 мВ/с) обычно начинали с потенциала свободной коррозии (E_k) спустя $20 \div 30$ мин. экспозиции их в исследуемом растворе.

Коррозионные испытания по ГОСТ 9.913-90 в камере влажности Г-4 (15 сут.) проводили при следующих условиях – 8 ч образцы находились в камере при 100% относительной влажности и $t = 40\text{ }^\circ\text{C}$, 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. После 50 мин оксидирования в щелочном растворе ИФХАНАЛ-3 на исследуемых образцах сплава Д16 сформировались хорошо сцепленные с подложкой КП серого цвета, толщиной $3,3\text{ мкм}$. Потенциал коррозии за первые 5 мин. оксидирования смещается в положительную сторону на $0,2\text{ В}$, а затем, в последующие 45 мин., стабилизируется в пределах $-1,0 \div -0,95\text{ В}$. Такие высокие значения потенциала коррозии в процессе оксидирования в ИФХАНАЛ-3 сплава Д16 обусловлены наличием в нем медьсодержащих фаз, определяющих его коррозионное поведение как в нейтральных [9], так и в щелочных [6] средах.

Расчётное соотношение соотношения массы, пошедшей на образование КП, к общей растворённой массе образца составило 24% . Относительно большие значения этого соотношения для сплава Д16, по сравнению с магнийсодержащими сплавами [2], обусловлено значительной долей оксигидроксидов меди в составе гетерооксидной структуры КП, что показано ранее [6, 7] при оксидировании этого сплава в щелочных молибдатсодержащих растворах.

Результаты электрохимических исследований показали, что потенциалы локальной анодной активации исследуемых КП ($E_{пр}$), полученных в растворе

ИФХАНАЛ-3, в хлоридсодержащем боратном буфере были ниже по сравнению с таковыми для хроматных покрытий (рис. 1).

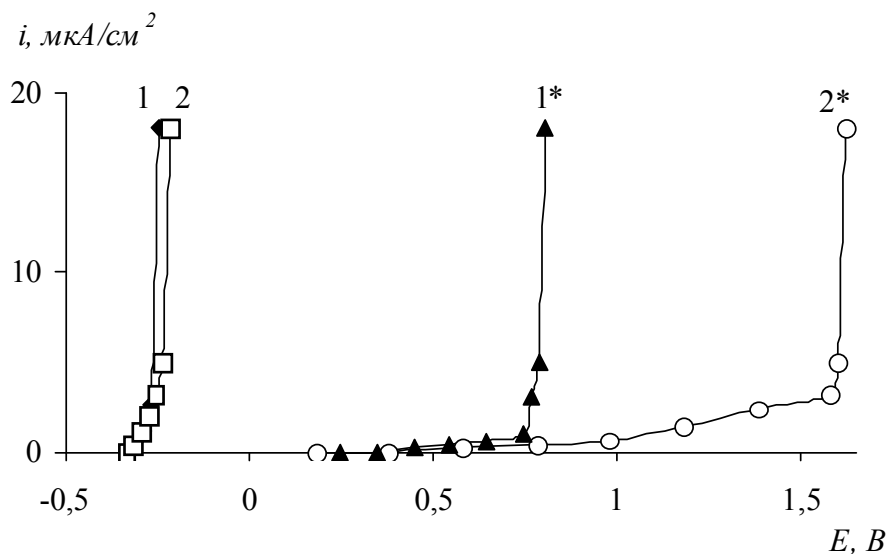


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые на медьсодержащем алюминиевом сплаве Д16 с КП, полученными в растворе ИФХАНАЛ-3 (1) и в модифицированном растворе ИФХАНАЛ-3 (2) с наполнением в растворе ИФХАН-25 с БТА (1*, 2*)

Однако наполнение таких оксидных плёнок в растворе ингибитора ИФХАН-25 с добавлением бензотриазола (БТА) приводит к значительному сдвигу $E_{пр}$ в положительную сторону. Следует отметить, что наполненные ингибитором ИФХАН-25 КП превосходили по величине $E_{пр}$ хроматные покрытия.

По данным рентгеноспектрального микроанализа КП на сплаве Д16 характеризуются сложной гетерооксидной структурой (рис. 2).

Неравномерная гидратация разнородных оксидов, высокое содержание оксидов меди и общая дефектность покрытия не способствуют эффективно-му наполнению такой оксидной плёнки, что существенно влияет на её коррозионную стойкость. Снизить влияние, входящих в состав покрытия оксидов, возможно путем связывания образующихся при растворении сплава разнообразных катионов в растворимые комплексные соединения. Действительно, введение в состав КС такого комплексообразующего агента приводит к существенной модификации состава получаемых оксидных плёнок, при сохранении их толщины (рис. 2).

Значительное снижение содержания оксидов в покрытии, полученного в растворе ИФХАНАЛ-3 с добавлением комплексоната, особенно двукратное уменьшение концентрации оксидов меди, положительно влияет на его на-

полнение в растворе ингибиторов коррозии (рис. 1). Область пассивного состояния для такой оксидной плёнки увеличивается с 0,5 до 1,4 В, а $E_{пр}$ сдвигается в положительную сторону на 0,8 В по сравнению с покрытием, полученным в не модифицированном КС.

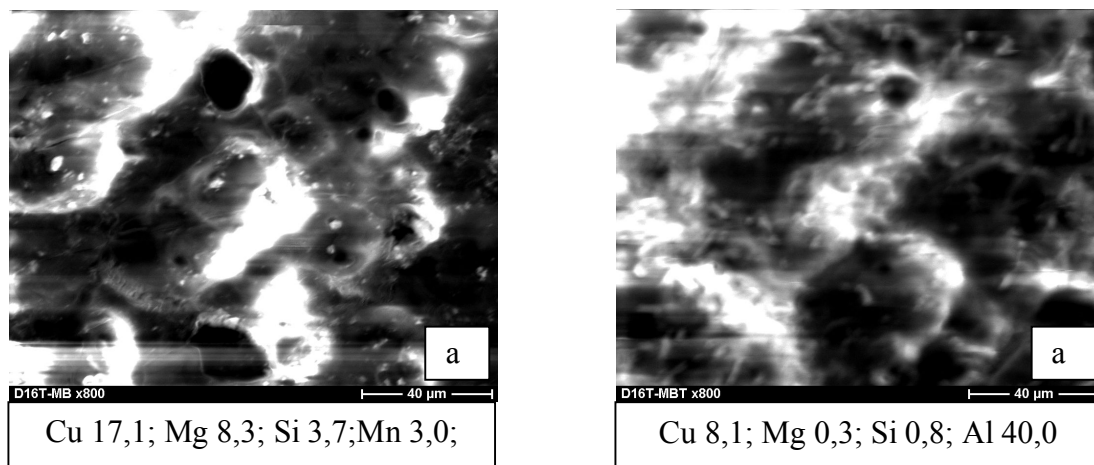


Рис. 2. Микрофотографии поверхности КП на сплаве Д16, полученном в не модифицированном (а) и модифицированном растворе (б) ИФХАНАЛ-3. Элементный состав покрытия приведен в %масс.

Коррозионные испытания КП на сплаве Д16, которые проводили в камере влажности Г4, показали, что на покрытии, полученном в КС без добавления комплексопата питтинги появились на 9 день испытания. Покрытия, полученные в модифицированном составе ИФХАНАЛ-3, обладают большей коррозионной стойкостью. Первые коррозионные поражения на таких КП обнаружены только на 15 сутки испытаний.

Выводы:

1. Сочетание химического оксидирования медьсодержащего алюминиевого сплава Д16 в конвертирующем растворе ИФХАНАЛ-3 с последующим наполнением образующихся конверсионных покрытий в растворе ингибитора ИФХАН-25 повышает их защитные свойства.

2. Введение в состав КС комплексообразующего агента модифицирует покрытие, полученное на сплаве Д16, что существенно повышает эффективность его наполнения в растворе ингибитора ИФХАН-25.

Список литературы: 1. Олейник С.В., Малыгина Е.М., Зими́на Ю.М. // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 2. – С. 29. 2. Олейник С. В., Зими́на Ю.М. // Коррозия: материалы и защита. – 2008. – № 10. – С.35 – 40. 3. Yu.M. Zimina, S.V. Oleyunik // Eurocorr-2009: the European corrosion congress – Nice, France, 2009; CD with full text of paper. – P. 7890. 4. Кузнецов Ю. И., Олейник С. В.,

Хаустов А. В. // Защита металлов. – 2003. – Т. 39, № 3. – С. 352 **5.** Олейник С.В., Малыгина Е.М. // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 11. – С. 38. **6.** Олейник С.В., Кузнецов Ю.И., Кузенков Ю.А., Макарычев Ю.Б. // Коррозия: материалы и защита. – 2007. – № 3. – С. 28. **7.** Кузенков Ю.А., Олейник С.В. // Коррозия: материалы, защита. – 2008. – № 11. – С. 38. **8.** Кузенков Ю.А., Олейник С.В., Трубецкая Л.Ф. // Коррозия: материалы, защита. – 2009. – № 4. – С. 36. **9.** Сияевский В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В.С. Сияевский, В.Д. Вальков, В.Д. Калинин. – М.: Металлургия, 1986. – 368 с.

Поступила в редколлегию 15.05.10

УДК 620.197

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

ЗАЩИТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

В даний час застосування хроматних конверсійних електролітів обмежена через їх високу токсичність. У якості заміни хроматних розчинів пропонується використовувати лужні розчини, що містять різні модифікатори. В роботі розроблено універсальний розчин для оксидування, бесхроматний розчин ИФХАНАЛ-3, який дозволяє отримувати на магнійвмісних сплавах захисні конверсійні покриття. Електрохімічні дослідження у хлоридних середовищах показали, що комбінація оксидування сплавів у розчині ИФХАНАЛ-3 з наступним наповненням покривів в гарячій воді, інгібованому ИФХАН-25 дозволяє отримати покриття, що не уступає хроматному. Результати корозійних випробувань в 3 %-вому розчині хлориду натрію і камерах вологості солоного туману показали, що покриття, отримані в ИФХАНАЛ-3 не поступаються хроматним покриттям у своїх захисних властивостях.

В настоящее время использование хроматных конверсионных электролитов ограничено из-за их высокой токсичности. В качестве замены хроматным растворам предлагается использовать щелочные растворы для оксидирования, бесхроматный раствор ИФХАНАЛ-3, который позволяет получать на магнийсодержащих сплавах защитные конверсионные покрытия. Электрохимические исследования в хлоридных средах показали, что комбинация оксидирования сплавов в растворе ИФХАНАЛ-3 с последующим наполнением покрытий в горячей воде ингибированной ИФХАН-25 позволяет получать покрытия не уступающие хроматному. Результаты коррозионных исследований в 3 %-ном растворе хлорида натрия и камерах влажности солоного тумана показали, что покрытия, полученные в ИФХАНАЛ-3, не уступают хроматным покрытиям в своих защитных свойствах.

Currently application of the chromate converting formulation (CF) is limited because of their high toxicity. As replacement of chromate solutions it is offered to use the alkaline solutions containing various modifiers. The multipurpose solution for oxidation has been designed. The chromateless IFHANAL-3 solution allows to receive on magnesium-containing alloys the protective conversion coatings (CC). Elec-

trochemical researches in chloride-containing media have shown that the combination of oxidation of alloys in IFHANAL-3 solution with the subsequent filling of the coatings in the hot water, inhibiting by IFHAN-25 allows to obtain the coating is not inferior to chromate CC. Results of corrosion tests in 3 % NaCl solution and in humidity and salt spray chambers have shown that the coatings received in IFHANAL-3 CF on researched alloys do not concede to chromate coatings in their protective properties.

Для оксидирования алюминиевых сплавов в настоящее время предлагается использовать щелочные конвертирующие составы (КС), содержащие различные модификаторы [1 – 3] вместо токсичных хроматных КС. Однако, проблема разработки универсального состава для различных систем алюминиевых сплавов остаётся актуальной. Исследования бесхроматных КП на алюмомагниевого сплавах [4, 5], медьсодержащих алюминиевых сплавах системы Al-Mg-Cu [6, 7] и сплаве В95 [8] привели к разработке раствора ИФХАНАЛ-3. В настоящей работе исследована возможность получения защитных КП на алюминиевых сплавах с различным содержанием магния.

Методика эксперимента. КП получали на образцах из чистого алюминия и из магнийсодержащих алюминиевых сплавов 6063, 5154, 1550, 1561.

Образцы травили 1 мин в 10 %-ном растворе NaOH, осветляли 3 мин в 50 %-ном растворе HNO₃. После этого образцы погружали в конвертирующий раствор ИФХАНАЛ-3. Толщину КП оценивали по потере массы образцов после травления в стандартном хроматно-фосфатном растворе. Анодные поляризационные кривые на образцах сплавов с КП снимали в боратном буферном растворе (рН 7,36), содержащем 0,01М NaCl при $t = 20 \pm 2$ °С.

Поляризацию электродов (1 мВ/с) начинали с потенциала коррозии после 20 мин экспозиции их в исследуемом растворе.

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

Коррозионные испытания проводили на образцах с КП в течение 15 сут в камере влажности Г-4 по ГОСТ 9.913-90.

В процессе испытаний осуществлялся ежедневный осмотр образцов, и фиксировалось время появления первых коррозионных поражений.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Потенциалы коррозии (E_k) сплавов 6063, 5154 и 1550 в процессе оксидирования в конвертирующем составе ИФХАНАЛ-3 сопоставимы или ниже по сравнению с технически чистым алюминием АВ00 (рис. 1), что связано с наличием в таких

сплавах более электроотрицательных относительно их основы интерметаллидов типа Al_3Mg_2 , Al_2MgS [9].

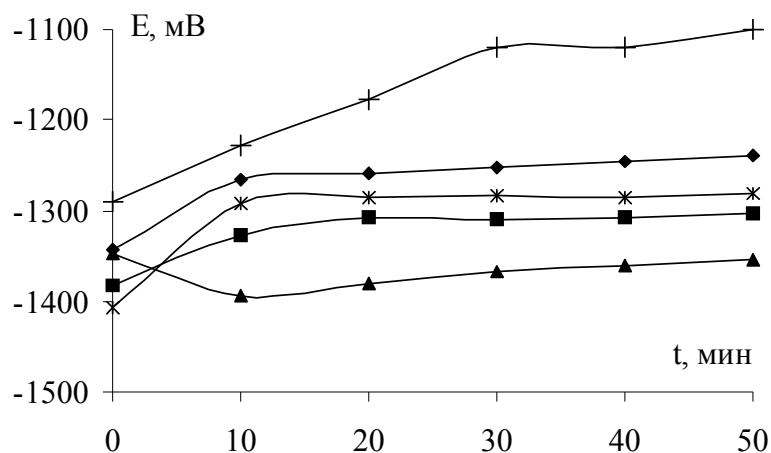


Рис. 1. Хронопотенциометрические кривые при оксидировании в растворе ИФХАНАЛ-3 для сплавов 1010 (1), 6063 (2), 5154 (3), 1550 (4), 1561 (5).

По-видимому, это обусловлено преимущественным растворением этих фаз. Подобный характер растворения сплавов типа АМг наблюдался при оксидировании в щелочных молибдатсодержащих КС [10]. При этом с увеличением содержания магния в сплаве наблюдалось обогащение образующихся КП оксигидроксидами магния. Так, например, содержание последних в КП на сплаве АМг-6 достигало 15 %.

Представляется логичным предположить, что превышение определенного предела магнийсодержащих фаз в сплаве приводит к быстрому накоплению оксигидроксидами магния в КП и связанным с ним торможением его анодного растворения в процессе оксидирования.

Это предположение согласуется с заметным повышением E_k сплава 1561 и снижением толщины КП (табл. 1), по сравнению со сплавом 1550, при его оксидировании в исследуемом КС.

После 50 мин оксидирования в щелочном растворе ИФХАНАЛ-3 на всех исследуемых сплавах сформировались хорошо сцепленные с подложкой КП серого цвета. С увеличением содержания магния в этих сплавах до 5 % прослеживается тенденция роста толщина покрытия (табл. 1).

Это объясняется тем что, скорость растворения сплава с повышением содержанием магния увеличивается, при этом в приэлектродном слое растет концентрация алюминатов, что облегчает образование составляющего основу КП оксида алюминия по реакции: $Al(OH)_4^- \rightarrow AlOON + H_2O + OH^-$. Косвенным

подтверждением этого является и симбатное повышение значения соотношения $\Delta m_{пл}/\Delta m_{общ}$ (табл. 1), где $\Delta m_{общ}$ – общая убыль массы образца сплава после удаления КП, а $\Delta m_{пл}$ – доля растворенного металла, пошедшего на образование оксида.

Таблица 1

Зависимость толщин КП от содержания магния в сплаве

Сплав	Кол-во Mg в сплаве, % масс	Толщина, мкм	Кол-во $\Delta Al_{в\ пленке}/\Delta Al_{раств}$, %
AV00 (1010)	0,03	1,27	8,55
6063	0,45–0,9	2,57	13,36
5154	3,1–3,9	3,79	17,28
1550	4,8–5,8	5,03	22,25
1561	5,5–6,5	3,86	28,38

Результаты электрохимических исследований показали, что потенциалы локальной анодной активации исследуемых сплавов с КП ($E_{пр}$), полученных в растворе ИФХАНАЛ-3, в хлоридсодержащем боратном буфере были ниже по сравнению с таковыми для хроматных покрытий (рис. 2).

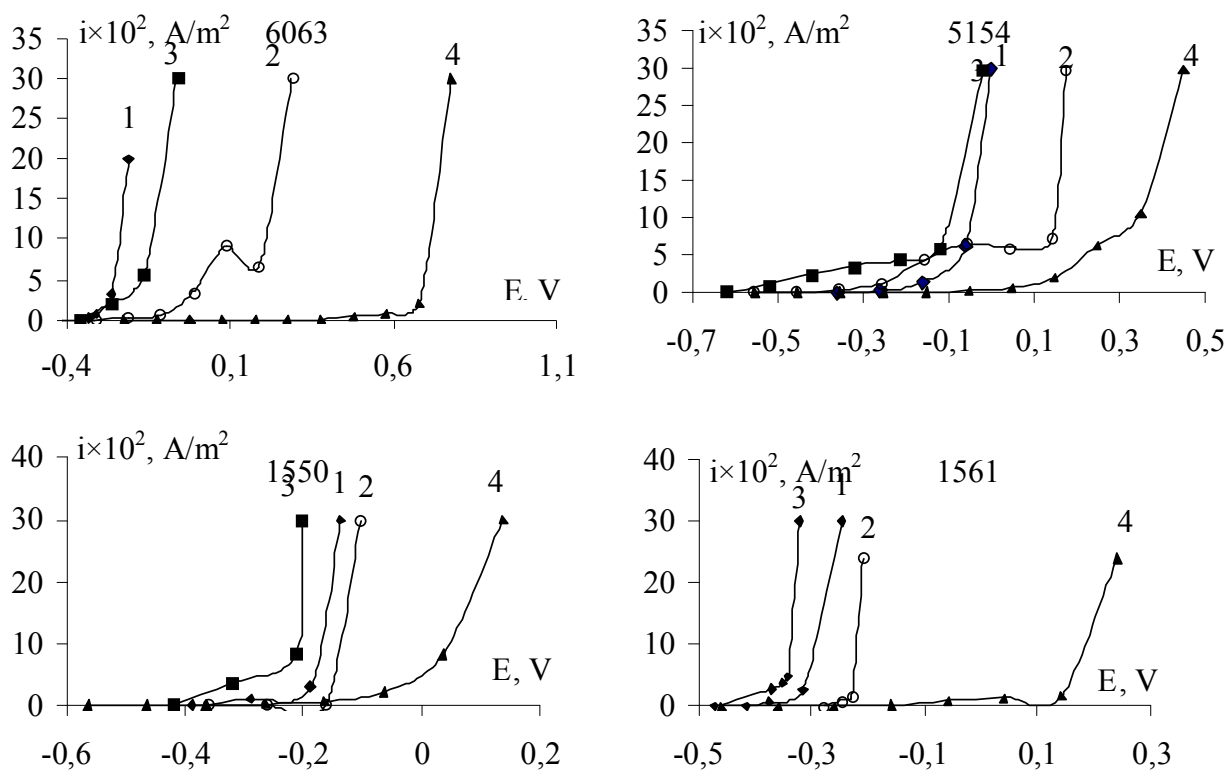


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые на магнийсодержащих алюминиевых сплавах без покрытия (1) и с КП, полученными в хроматном растворе (2) и в ИФХАНАЛ-3 (3) и наполненными в растворе ИФХАН-25 (4).

Однако наполнение полученных КП на исследуемых сплавах (рис. 2) в растворе ингибитора ИФХАН-25 приводит к значительному сдвигу $E_{пр}$ в положительную сторону.

Следует отметить, что наполненные ингибитором ИФХАН-25 КП превосходили по величине $E_{пр}$ хроматные покрытия в случае покрытий, формирующихся на остальных магнийсодержащих сплавах.

Коррозионные испытания в камере влажности Г-4 магнийсодержащих алюминиевых сплавов 6063, 5154, 1550, 1561 с КП, полученными в растворе ИФХАНАЛ-3, показали высокую коррозионную стойкость этих покрытий. В течение 15 сут, испытаний на образцах с данным КП не образовалось ни одного питтинга, а на образцах с хроматным КП уже на вторые сутки испытаний наблюдалось значительное количество питтингов.

Выводы.

Сочетание химического оксидирования магнийсодержащих алюминиевых сплавов 6063, 5154, 1550, 1561 в конвертирующем растворе ИФХАНАЛ-3 с последующим наполнением образованных конверсионных покрытий в растворе ингибитора ИФХАН-25 повышает их защитные свойства до уровня хроматных покрытий.

Список литературы. 1. Олейник С.В., Малыгина Е.М., Зими́на Ю.М. // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 2. – С. 29. 2. Олейник С. В., Зими́на Ю.М. // Коррозия: материалы и защита. – 2008. – № 10. – С. 35 – 40. 3. Zimina Yu.M. Chromateless conversion coatings on 6063 and 5154 aluminium alloys / Yu.M. Zimina, S.V. Oleynik // The European corrosion congress «Eurocorr-2009» – Nice, France, 2009; CD with full text of paper. – P. 7890. 4. Кузнецов Ю. И., Олейник С. В., Хаустов А. В. // Защита металлов. – 2003. – Т. 39, № 3. – С. 352 – 356. 5. Олейник С.В., Малыгина Е.М. // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 11. – С. 38. 6. Олейник С.В., Кузнецов Ю.И., Кузенков Ю.А., Макарычев Ю.Б. // Коррозия: материалы и защита. – 2007. – № 3. – С. 28. 7. Кузенков Ю.А., Олейник С.В. // Коррозия: материалы, защита. – 2008. – № 11. – С. 38. 8. Кузенков Ю.А., Олейник С.В., Трубецкая Л.Ф. // Коррозия: материалы, защита. – 2009. – № 4. – С. 36. 9. Хэтч Дж.Е. Алюминий. Свойства и физическое металловедение: справочник / Дж.Е. Хэтч. – М.: Металлургия, 1989. – 422 с. 10. Олейник С. В, Ю. И. Кузнецов, Е. М. Малыгина. // Коррозия: материалы, защита. – 2006. – № 3. – С. 38.

Поступила в редколлегию 15.05.10

А.О. МАЙЗЕЛІС, аспірант, НТУ"ХП", м. Харків, Україна,

Б.І. БАЙРАЧНИЙ, докт. техн. наук, проф., НТУ"ХП", м. Харків,
Україна,

Л.В. ТРУБНІКОВА, канд. техн. наук, ст. наук. спів., НТУ"ХП",
м. Харків, Україна

ВПЛИВ СПІВВІДНОШЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙ СПОЛУК МІДІ І НІКЕЛЮ НА КАТОДНИЙ ПРОЦЕС В АМІАЧНО-ПРОФОСФАТНОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ

Представлені результати дослідження кінетичних закономірностей катодних процесів виділення нікелю й міді в змішаному пірофосфатно-аміачному розчині. Встановлено, що механізм виділення міді у розчинах, що мають концентрації сполук нікелю і міді при більшому значенні співвідношення, а також при осадженні на основу, що має більший вміст нікелю, відрізняється від механізму розряду міді в однойменних розчинах і на однойменній основі.

Представлены результаты исследования кинетических закономерностей катодных процессов выделения никеля и меди в смешанном пиофосфатно-аммиачном растворе. Установлено, что механизм выделения меди в растворах, имеющих концентрацию соединений никеля и меди при большем значении соотношения, а также при осаждении на основу с большим содержанием никеля, отличается от механизма разряда меди в одноименных растворах и на одноименной основе.

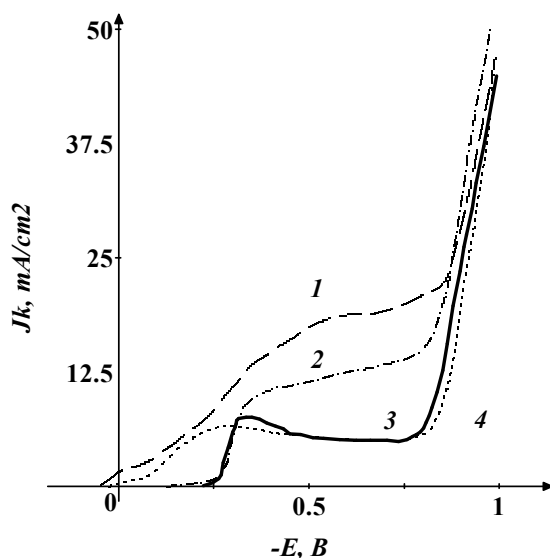
The kinetic laws of cathodic processes of nickel and copper electrodeposition in the mixed pirophosphate-ammoniac solution are studied. We examine the mechanism of copper electrodeposition in the solutions with different values of the Ni^{2+} and Cu^{2+} concentrations. We show that the growth of the ratio of these concentrations, as well as using the substrates with greater nickel content, leads to considerable changes in the copper deposition mechanism, as compared to the case of pure cupric solutions and copper substrates.

Вступ. Для осадження декоративних і корозійно-стійких мідно-нікелевих сплавів використовують декілька комплексних електролітів [1, 2]. Більш поширені кислі цитратні електроліти і лужні пірофосфатні. У пірофосфатних електролітах сплав осаджується при більш негативних потенціалах, що, в порівнянні з цитратними електролітами, розширює сферу застосування покриття на більш електронегативні основи. Але осадження сплаву, що збагачений нікелем, протікає в пірофосфатному розчині в області інтенсивного виділення водню, вихід його за струмом, залежно від густини струму, може знижуватися до 20 – 50 %. Тому запропонований новий електроліт для осадження мід-

но-нікелевих покриттів, що містить додатковий ліганд – аміак, який деполяризує процес відновлення сполук нікелю з підвищенням виходу за струмом виділення нікель-мідного сплаву на 30 – 40 % [3].

Методика досліджень. Кінетичні закономірності катодних процесів на міді і нікелі в аміачно-пірофосфатному електроліті вивчали шляхом аналізу вольтамперограм і хронопотенціограм. Виміри проводили в триелектродній ячeyці за допомогою потенціостату ПІ-50.1. Площа поверхні робочих електродів з міді і нікелю становила 1 см^2 . У якості електрода порівняння використовували насичений хлоридсрібний електрод. Потенціали наведено відносно хлоридсрібного електроду.

Результати досліджень. Незважаючи на невелику різницю (15 мВ) в стаціонарних потенціалах (у присутності кисню, що розчинений в електроліті) міді й нікелю в електроліті для осадження сплаву, робочі області потенціалів відрізняються більш істотно (на 150 – 200 мВ) при виділенні міді на однійменній основі й на нікелі, як з перемішуванням (кр. 1 і 2 рис. 1), так і без нього (кр. 3 і 4).



3, 4 – без перемішування; 1, 2 – з перемішуванням.

Рис. 1. Катодні поляризаційні залежності на міді (1, 4) і нікелі (2, 3)

Введення в електроліт міднення іонів нікелю приводить до поліпшення якості мідного покриття. Покриття нікелем, легованим міддю, більш пластичні, ніж нікелеві. Це знаходиться у відповідності з результатами структурних досліджень, що наведені у [4].

При електрокристалізації нікелю в присутності міді атоми, що виділяються на катоді, осаджуються на виникаючих зародках і знижують їхній поверхневий натяг, що утрудняє подальший ріст кристалітів, і стимулює утворення нових зародків на менш активних центрах підложки.

Звідси, чим більше концентрація іонів міді в розчині, тим менше швидкість росту й, отже, розмір що утворяться кристалітів, але тем вище їхня щільність на поверхні катода. Зі збільшенням вмісту другого компонента в сплаві розмір зерен сплаву поступово зменшується, це підтверджує вже зроблений висновок про те, що соосадження з основним металом (міддю) легуючого нікелю збільшує число зародків на катоді й тим самим сприяє здрібнюванню структури отриманих покриттів.

При однаковому сумарному вмісті іонів металів в електроліті, що містить більш високу концентрацію іонів міді при відповідному зменшенні вмісту іонів нікелю, стаціонарний потенціал зміщається в позитивну сторону, знижується поляризація виділення міді й збільшується граничний струм (рис. 2 а). В області потенціалів виділення сплаву, збагаченого нікелем, граничний струм маскується виділенням водню.

Поляризаційні залежності в умовах однакової сумарної концентрації іонів металів (рис. 2 а) відображають різний механізм виділення міді роздільно і в сплав і більшу поляризуємість виділення нікелю в сплав в порівнянні з роздільним виділенням.

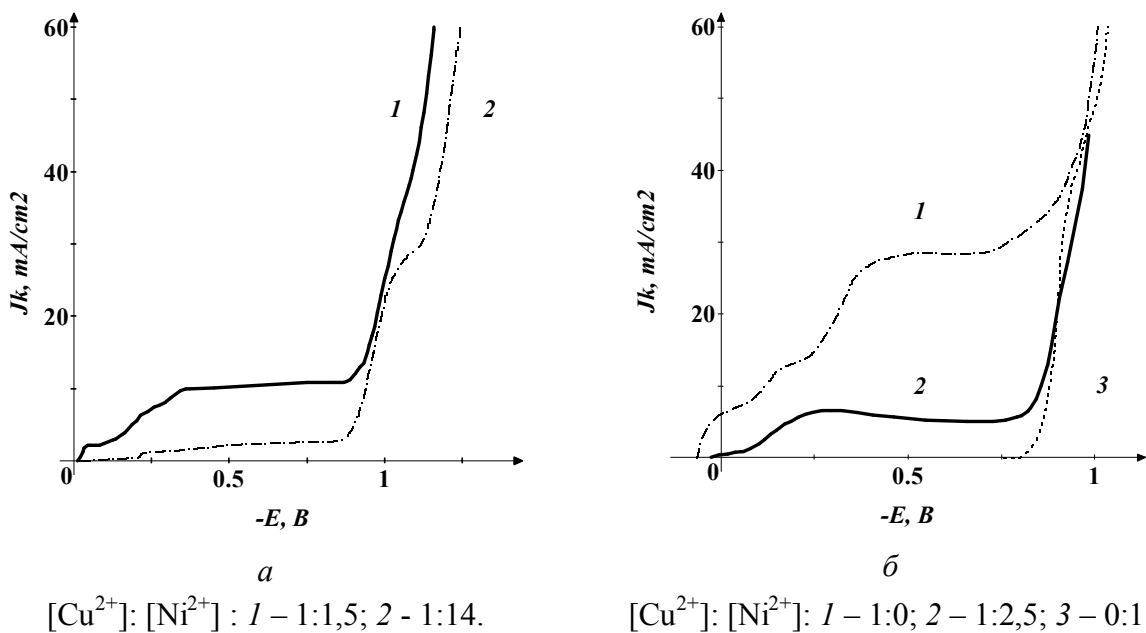
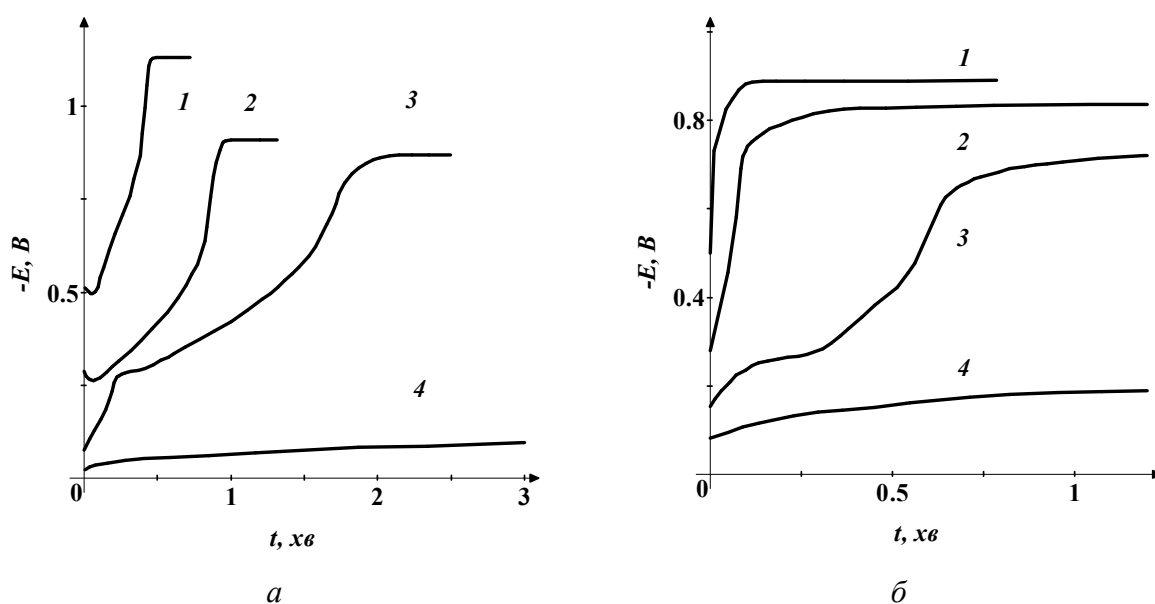


Рис. 2. Вплив співвідношення концентрацій іонів металів на катодні поляризаційні залежності

Катодні хронопотенціограми свідчать про те, що в області потенціалів виділення міді основа перекривається покриттям постійного складу (кр. 4 рис. 3 а). При збільшенні катодної густини струму ближче до граничної потенціал при осадженні покриття стає більше негативним, мідний шар перекривається сплавом (кр. 3).

В електроліті з переважним вмістом іонів нікелю в порівнянні з іонами міді (рис. 3 б) при більш високих значеннях густини струму мідна основа швидше перекривається нікель-мідним сплавом (кр. 1 і 2).



$j_k, \text{ mA/cm}^2$: 1 – 100; 2 – 90; 3 – 70; 4 – 10. $j_k, \text{ mA/cm}^2$: 1 – 90; 2 – 50; 3 – 20; 4 – 10
 $[\text{Cu}^{2+}]: [\text{Ni}^{2+}]$: а – 1:1,5; б – 1:14.

Рис. 3 – Катодні хронопотенціограми виділення сплаву

Висновки.

Таким чином, встановлено, що покриття сплавами, збагаченими міддю або нікелем, мають більш дрібнокристалеву структуру, ніж покриття окремими металами.

Механізм виділення міді у розчинах, що мають концентрації сполук нікелю і міді при більшому значенні співвідношення, а також при осадженні на основу, що має більший вміст нікелю, відрізняється від механізму розряду міді в однойменних розчинах і на однойменній основі.

Результати дослідження впливу співвідношення концентрацій сполук міді і нікелю в аміачно-пірофосфатному електроліті дозволяють вибрати оптимальні параметри для осадження покриттів сплавами заданого складу.

Список літератури: 1. Якименко Г.Я. Гальванічні покриття. Аспекти вибору, функціональні властивості і технологія одержання: навч. посіб. для студ. ВНЗ / Г.Я. Якименко, В.М. Артеменко; за ред. Б.І. Байрачного. – Х.: НТУ «ХП», 2009. – 148 с. 2. Якименко Г. Я. Технічна електрохімія. Ч. 3. Гальванічні виробництва: підручник / Г.Я. Якименко, В.М. Артеменко; за ред. Б.І. Байрачного. – Х.: НТУ «ХП», 2006. – 272 с. 3. Деклар. патент на корисну модель 48590 України, МПК С25D 3/56, С25D 5/10, С25D 7/00. Спосіб електроосадження нікель-мідного покриття / Майзеліс А.О., Трубнікова Л.В., Байрачний Б.І., Девізенко О.Ю.; заявитель и патентообладатель НТУ «ХП». – № u 2009 09930; заявл. 29.09.2009; опубл. 25.03.2010; Бюл. № 6. 4. Захаров М.С. Структура электролитических сплавов Cu-Ni, полученных из трилонатных растворов / [М.С. Захаров, О.В. Девяткова, В.В. Поветкин и др.] // Химия и химическая технология. – 2002. – Т. 45, № 6. – С. 82 – 86.

Надійшла до редколегії 31.05.10

УДК 541.138.2

О.В. ЛИНЮЧЕВА, докт. техн. наук, доц., НТУУ «КПИ», Киев, Украина

А.И. БУКЕТ, канд. техн. наук, доц., НТУУ «КПИ», Киев, Украина

А.И. КУШМИРУК, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., НТУУ «КПИ», Киев, Украина

Ю.С. МИРОШНИЧЕНКО, студентка, НТУУ «КПИ», Киев, Украина

О.В. НАГОРНЫЙ, аспирант, НТУУ «КПИ», Киев, Украина

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МОДУЛЬ СЕНСОРА И ГЕНЕРАТОРА ГАЗА

Розроблено модуль у складі амперометричного сенсора і генератора хлору. Генератор призначено для дистанційного тестування і скорочення тривалості перехідних процесів сенсора. Показано, що з метрологічної точки зору паралельне розміщення сенсора і генератора в одній площині має перевагу над тандемним осьовим, проте змушує використовувати нестандартні корпуси збільшених габаритних розмірів.

Разработан модуль в составе амперометрического сенсора и генератора хлора. Генератор предназначен для дистанционного тестирования и сокращения продолжительности переходных процессов сенсора. Показано, что с метрологической точки зрения параллельное размещение сенсора и генератора в одной плоскости имеет преимущество над тандемным осевым, которое однако вынуждает использовать нестандартные корпуса увеличенных габаритных размеров.

A module within the amperometric sensor and generator chlorine is developed. Generator is designed for remote testing and reduction continuance of transitional sensor's processes. Shown that the metrological point of view the parallel sensor and generator arrangement in one plane preponderate than the tandem axial, but constrains to use non-typical bodies with increased overall sizes.

Введение. Проблема метрологического обеспечения средств мониторинга окружающей среды актуальна всегда вследствие значительных материальных затрат на ее проведение, которые включают как стоимость эталонных газовых смесей и амортизацию оборудования, так и оплату квалифицированного персонала. Особенно велики затраты на обслуживание многоканальных стационарных газоанализаторов, датчики которых часто расположены в труднодоступных и опасных местах, вследствие чего их демонтаж, замена и отправка на поверку, как и тестирование по месту установки, представляют значительные трудности и сопряжены с немалыми расходами. Поэтому всякое упрощение процедуры метрологического обеспечения в рамках допустимого с точки зрения государственных и отраслевых стандартов является целью большинства поисковых и прикладных исследований в области разработки средств измерений.

Особенностью химических сенсоров, в том числе и амперометрического типа, является рост времени переходных процессов, который наблюдается при длительном их нахождении в анализируемой среде без определяемого компонента, что связано с адсорбционными явлениями и принципиально не может быть устранено другим способом, кроме как периодической тренировкой сенсора поверочной газовой смесью [1].

Целью данной работы является разработка способа дистанционной поверки амперометрических газовых сенсоров и снижения времени их переходных процессов при длительном отсутствии определяемого компонента в анализируемом воздухе. Для практических целей дистанционного мониторинга промышленных объектов стационарными многоканальными газоанализаторами особый интерес представляют системы, в которых газовый сенсор, например, хлора и импульсный электрохимический генератор хлора (далее – микрогенератор) совмещены в едином модуле. В нем обе электрохимические ячейки ориентированны друг относительно друга определенным образом, позволяющим как измерение концентрации хлора в анализируемом воздухе, так и периодическую диагностику сенсорного элемента при помощи микрогенератора.

Результаты работы. Определили конструкционные материалы, пригодные для создания системы, изображенной на рис. 1: фторопласт, минеральное стекло и не содержащие хлора полимерные материалы, детали из которых имеют гладкую поверхность. Сенсор (1) и микрогенератор (5) закрепляли в разъемных полиэтиленовых обоймах (9). Обоймы (9) содержат кольцевые контакты (6) из титановой фольги, к усам которых крепили гибкие токоподводы (8). Между обоймами сенсора и микрогенератора устанавливали фиксаторы (4). Блок электрохимических ячеек при помощи эпоксидного компаунда (7) крепили к днищу корпуса ячейки (2), изготовленной из стекла. Хлор из окружающей среды попадал на катод сенсора, сориентированный к открытой части корпуса (2). При включении микрогенератора хлор через диффузионный зазор (3) поступал в газовое пространство сенсора, вызывая его реакцию и частично уходя в атмосферу.

Исследовали зависимость сигнала сенсора с рис. 1 от силы тока на микрогенераторе, хлор от которого мог как восстанавливаться на рабочем электроде сенсора, так и через штуцера выводиться в окружающую среду.

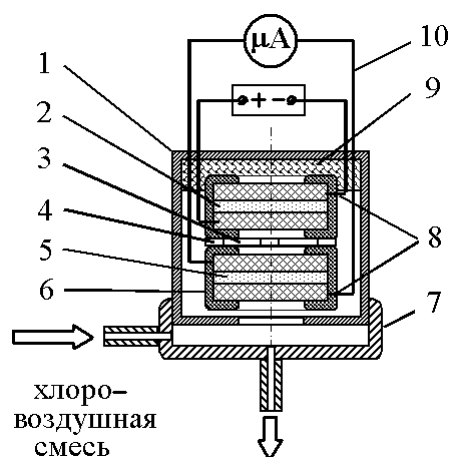


Рис. 1. Схема электрохимического модуля с осевым тандемным размещением сенсора и микрогенератора хлора. Пояснения в тексте.

Показано (рис. 2), что при силе тока на микрогенераторе от 0,5 до 1,0 мА величина сигнала сенсора составляла приблизительно 50 % от этой силы тока, т.е. степень извлечения хлора сенсором составляла 50 %, а вторая половина хлора уходила в атмосферу.

Стабилизация сигнала сенсора достигалась не менее чем за 500 с.

При токах на генераторе менее 0,75 мА длительность переходных процессов возрастает настолько, что ожидать их окончания не имело смысла.

Для сравнения на рис. 2 приведены результаты калибровки сенсора от внешнего генератора поверочной смеси [2], хлоровоздушная смесь от которого поступала с расходом 20 л/ч в адаптер (7).

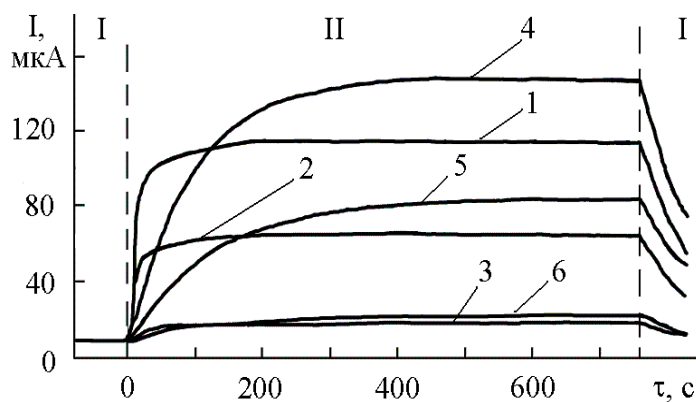


Рис. 2. Переходная характеристика сенсора электрохимического тандемного модуля при подаче хлора от стационарного (1 – 3) и встроенного (4 – 6) генераторов.

Сила тока, мА: 1, 4 – 4; 2, 5 – 2; 3, 6 – 0.5.

Как видно из рис. 2, подача хлора от микрогенератора характеризуется более длительными переходными процессами, но, при одинаковом количестве пропущенного через систему хлора, более высокой степенью его извлечения. При проверке сенсора от микрогенератора в импульсном режиме наблюдается переход сигнала через максимум, величина которого линейно возрастает с увеличением силы тока.

По данным рис. 2 и дополнительных опытов на рис. 3 построена зависимость сигнала сенсора от силы тока соответственно на микрогенераторе и на внешнем генераторе хлора. Линейность обеих зависимостей указывает на допустимость проверки сенсоров от встроенного микрогенератора.

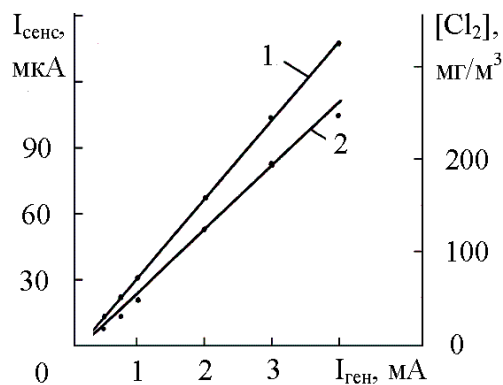


Рис. 3. Зависимость токового сигнала сенсора электрохимического тандемного модуля от постоянного тока на испытываемом (1) и стационарном (2) генераторах хлора

Также проведено измерение хлора в воздухе электрохимическим модулем с рис. 1 в диффузионном режиме, что показало более медленное установление сигнала в 1.5 раза меньшего, чем при подаче поверочной смеси с расходом 20 л/ч.

Таким образом, показана возможность поверки сенсоров электрохимического модуля как в импульсном режиме микрогенератора, так и в диффузионном от внешнего источника поверочной смеси. Длительное время переходных процессов при тандемном расположении сенсора и генератора, ориентированных друг за другом по общей оси симметрии, заставило искать иные способы их размещения с целью ускорения процесса калибровки и соответственной экономии ресурса встроенного генератора.

Предложена конструкция модуля во фторопластовом корпусе с плоскопараллельным расположением сенсора и генератора в виде отдельных электрохимических ячеек, рабочие электроды которых лежат в одной плоскости (рис. 4).

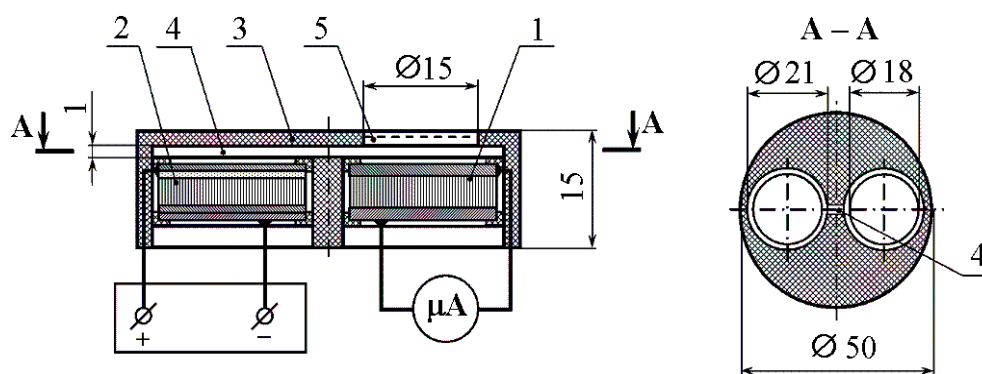


Рис. 4. Схема электрохимического модуля с плоскопараллельным расположением сенсора и генератора:

1 – сенсор; 2 – генератор; 3 – корпус; 4 – газовый зазор; 5 – диффузионное окно.

Показано, что общий вид переходных характеристик реакции сенсора на работу встроенного генератора одинаков для тандемного и параллельного расположения. Однако в последнем варианте длительность переходного процесса сокращается, а сигнала сенсора повышается. Причина состоит в сокращении времени адсорбционного насыщения конструкционных элементов электрохимического модуля вследствие уменьшения площади контакта последних с генерируемым хлором.

Дополнительными экспериментами показано, что с целью экономии ресурса микрогенератора следует сокращать количество электричества пове-

рочного импульса повышая силу тока в нем за счет уменьшения его длительности. При этом качество поверки сенсора не страдает благодаря сокращению адсорбционных потерь хлора при плоскопараллельном размещении ячеек электрохимического модуля.

Выводы.

Разработан электрохимический модуль в составе сенсора и микрогенератора хлора, который допускает дистанционную поверку и тренировку сенсора без участия человека.

Доказано допустимость поверки сенсора в импульсном режиме работы встроенного генератора.

Показано, что плоскопараллельное расположение сенсора и генератора наиболее выгодно с точки зрения метрологических характеристик модуля, хотя имеет недостаток – корпус нестандартных габаритных размеров, которые увеличены более чем в два раза по сравнению с размерами сенсоров унифицированной серии НТУУ «КПИ».

Рекомендуется с целью экономии ресурса генератора проводить поверку сенсора импульсами с меньшим количеством электричества, пропущенного через генератор, сила тока которых увеличена за счет сокращения их длительности.

Список литературы: 1. *Лінючева О.В.* Вплив адсорбції визначуваного компонента на час перехідних процесів в амперометричних газових сенсорах / *О.В. Лінючева, О.І. Букет, А.І. Кушмирук* // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2009. – № 3 (65). – С. 131 – 137; 2. А.с. 1684600 СССР, МКИ G 01 F 11/00. Кулонометрический дозатор хлора / *Чвирук В.П., Яцюк Л.А., Герасименко М.А., Нефедов С.В.*; – № 4471646/31; заявл. 3.07.1989; опубл. 15.10.1991, Бюл. № 38.

Поступила в редколлегию 30.05.10

Е.Н. МУРАТОВА, мл. науч. сотр., НТУ «ХПИ», Харьков, Украина

А.В. АНТОНОВ, ассистент, «ХГУПТ», Харьков, Украина

А.Г. ТУЛЬСКАЯ, магистр, НТУ «ХПИ», Харьков, Украина

КИНЕТИКА ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА PbO_2 В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Дослідження кінетики виділення кисню дозволяє визначити можливість гальмування або інтенсифікації процесу виділення кисню на PbO_2 електроді. Розрахували значення коефіцієнту b рівняння Тафеля в залежності від концентрації H_2SO_4 при 333 К. Отримали залежність перенапруги виділення кисню від густини струму для всього діапазону густин струму. Проаналізували залежності точки нульового заряду поверхні PbO_2 електрода на перебіг процесу виділення кисню.

Исследование кинетики выделения кислорода позволяет определить возможности торможения или интенсификации выделения кислорода на PbO_2 электроде. Рассчитали значение коэффициента b уравнения Тафеля в зависимости от концентрации H_2SO_4 при 333 К. Получили зависимость перенапряжения выделения кислорода от плотности тока для всего диапазона плотности тока. Проанализировали зависимость точки нулевого заряда поверхности PbO_2 электрода на протекание процесса выделения кислорода.

Investigate selection oxygen kinetics to determine the possibility of intensification or inhibition oxygen selection process on the PbO_2 electrode. Value of coefficient b Tafelya equation depending on the concentration N_2SO_4 at 333 K is calculated. A oxygen selection overvoltage dependence of current density for the entire range of current densities is received. Depending on the charge zero point PbO_2 electrode surface on the course selection process oxygen is analyzed.

Вступление. При электролизе серной кислоты с использование композиционного анода на основе PbO_2 возможно протекание нескольких сопряженных процессов, среди которых: выделение кислорода, образование пероксидсерной кислоты, монодисерной кислоты, пероксида водорода.

Механизм реакций и кинетика протекающих процессов определяется концентрацией серной кислоты, температурой электролиза, материалом анода, добавками в электролит.

Процесс выделения кислорода может быть как целевым (электролиз), так и побочным (синтез пероксидсерной кислоты).

Поэтому исследование кинетики выделения кислорода позволяет определить возможности торможения или интенсификации выделения кислорода на PbO_2 электроде.

Методика. Исследования кинетики выделения кислорода на PbO_2 проводили в сульфатных растворах следующих концентраций (моль·дм⁻³): 0,05; 0,37; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 8,68; 11,67, в диапазоне плотности тока $1 \cdot 10^1 \dots 1 \cdot 10^4 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$.

Для электропитания стандартной электрохимической ячейке СЭЯ-2 использовали источник тока Б5-47.

Измерения проводились с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 и цифрового вольтметра В7-35.

Для определения $\Delta E_{\text{ом}}$ использовался запоминающий осциллограф СЗ-38.

Анод состоял из титанового токоподвода с подслоем из диоксида рутения и каталитически активного слоя PbO_2 , с рабочей поверхностью $0,5 \text{ см}^2$.

Вспомогательным электродом служила платиновая пластина размером $15 \times 25 \text{ мм}$, впаянная в стеклянную трубку.

Температура электролита 333 К поддерживалась с помощью термостата.

Результаты и обсуждение. Для определения перенапряжения выделения кислорода, рассчитывали равновесный потенциал кислородного электрода:

$$E_{\text{O}_2}^{\text{р}} = 1,228 - \frac{2,3RT}{F} \text{pH} - \frac{2,3RT}{2F} \lg a_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{2,3RT}{4F} \lg P_{\text{O}_2}$$

Концентрация H_2SO_4 оказывает значительное влияние на кинетику выделения кислорода.

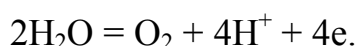
Поляризационные зависимости состоят из двух прямолинейных участков с различным наклоном.

В области малых плотностей тока наблюдается участок с наклоном в 130 мВ , на этом участке концентрация серной кислоты не влияет на кинетику процесса во всем диапазоне концентраций и описывается уравнением: $\eta_{\text{O}_2} = 1,107 + 0,130 \lg i$.

Величина предлогарифмического множителя соответствует $2,3RT/\beta F$, где $\beta = 0,5$ [1].

Нулевой порядок по рН и независимость от концентрации серной кислоты для этого участка указывает, что наиболее вероятным механизмом выделения кислорода является разряд воды [2].

Вода переносится к аноду в составе гидратированных ионов серной кислоты:



В области высоких плотностей тока появляются другие прямолинейные Тафелевские участки. По наклону их можно разделить на две группы: при низких значениях концентрации H_2SO_4 – $0,05 \dots 2,5$ моль·дм⁻³, при высоких – $5,0 \dots 11,67$ моль·дм⁻³ (таблица).

Таблица

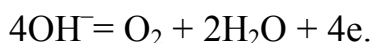
Значения коэффициента b уравнения Тафеля в зависимости от концентрации H_2SO_4 при 333 К

Концентрация H_2SO_4 , моль·дм ⁻³	Интервал плотностей тока, А·м ⁻²	b , В
0,05	$1 \cdot 10^1 \dots 1 \cdot 10^4$	0,062
0,37	$1,3 \cdot 10^1 \dots 1 \cdot 10^4$	0,063
1,0	$4,2 \cdot 10^1 \dots 1 \cdot 10^4$	0,065
2,5	$6,9 \cdot 10^1 \dots 1 \cdot 10^4$	0,073
5,0	$1,6 \cdot 10^3 \dots 1 \cdot 10^4$	0,122
7,5	$1,5 \cdot 10^3 \dots 1 \cdot 10^4$	0,145
8,68	$1,2 \cdot 10^3 \dots 1 \cdot 10^4$	0,181
11,67	$8,3 \cdot 10^2 \dots 1 \cdot 10^4$	0,196

При низких концентрациях H_2SO_4 коэффициенты b уравнения Тафеля мало отличаются и составляют величину $\approx 2,3RT/F$ при 333 К. Зависимость перенапряжения выделения кислорода от концентрации серной кислоты $\Delta\eta_{\text{O}_2} / \Delta \lg C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \approx 60$ мВ, что равно $2,3RT/F$ при 333 К. Таким образом, зависимость перенапряжения выделения кислорода на ОСТП для $0,05 \dots 2,5$ моль·дм⁻³ H_2SO_4 описывается уравнением:

$$\eta_{\text{O}_2} = a + \frac{2,3RT}{F} \lg i_a + \frac{2,3RT}{F} \lg C_{\text{H}_2\text{SO}_4},$$

а процесс выделения кислорода описывается суммарной реакцией:



Предложенный механизм согласуется с первым порядком по OH^- и торможением скорости выделения кислорода с увеличением концентрации серной кислоты на логарифмической зависимости плотности тока от концентрации серной кислоты.

Повышение наклона ПК выделения кислорода из раствора H_2SO_4 с концентрацией более $2,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ может быть связано со сменой лимитирующей стадии в рамках одного и того же механизма реакции.

Но в данном случае вероятнее, что различный наклон Тафелевских участков поляризационных зависимостей обусловлен изменением характера адсорбции сульфат-ионов на поверхности PbO_2 .

На механизм выделения кислорода влияют заряд поверхности композиционного оксидного покрытия и природа адсорбированных на нем активных частиц.

Сульфат ионы на PbO_2 адсорбируются двояко.

Вероятно, именно слабая химическая адсорбция SO_4^{2-} приводит к снижению поляризуемости во второй ветви поляризационной зависимости для низких значений концентрации H_2SO_4 .

Рост концентрации серной кислоты не влияет на поляризуемость первого Тафелевского участка вплоть до достижения точки нулевого заряда ТНЗ, что согласуется с теорией замедленного разряда [3].

При достижении ТНЗ на PbO_2 наблюдается перегиб в ходе поляризационных зависимостей для высоких концентраций H_2SO_4 $5,0 \dots 11,67 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

При потенциалах, превышающих ТНЗ PbO_2 , на поверхности композиционного оксидного покрытия происходит адсорбция сульфат ионов, что тормозит процесс выделения кислорода.

При исследовании адсорбции ионов на PbO_2 радиоизотопным методом [4] была установлена высокая прочность адсорбции SO_4^{2-} и HSO_4^- .

Выводы.

Описанное влияние концентрации H_2SO_4 и заряда поверхности PbO_2 на перенапряжение выделения кислорода подтверждает предположения о том, что разряд и адсорбция гидроксида воды являются наиболее вероятной замедленной стадией.

Для всего исследуемого диапазона концентрации серной кислоты характерен первый порядок реакции выделения кислорода на втором Тафелевском участке по рН, как при потенциалах анода ниже ТНЗ, так и выше.

Список литературы: 1. Справочник химика. Т. 3. – М.: Химия. – 1964. – С. 1008. 2. Ковалев С.В. Выделение кислорода на модифицированном фтором диоксиде свинца / С.В. Ковалев, Д.В. Гиренко, А.Б. Величенко // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УДХТУ. – 1999. – № 1. – С. 156 – 159. 3. Веселовский В.И. Механизм процессов электрохимического синтеза при высоких кислородных потенциалах / В.И. Веселовский, А.А. Раков, Э.В. Касаткин // Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. – М.: Наука. – 1972. – С. 132 – 170. 4. Кокарев Г.А. Исследование адсорбции анионов на двуокиси свинца / [Г.А. Кокарев, В.А. Колесников, Л.Т. Горохова, М.Я. Фиошин] // Электрохимия. – 1984. – Т 20, № 9. – С 1155 – 1158.

Поступила в редколлегию 10.06.10

УДК 621.35

О.І. ПИЛИПЕНКО, аспірант, НТУ «ХП», м. Харків, Україна;
О.П. ПОСПЄЛОВ, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХП», м. Харків,
Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІКИ ІОННОЇ ІММОБІЛІЗАЦІЇ В РОЗЧИНАХ СУЛЬФАТУ МІДІ З ДОБАВКАМИ ЖЕЛАТИНУ І АГАР-АГАРУ

В статті розглядаються результати дослідження впливу добавок желатину і агар-агару на динаміку іонної іммобілізації водних розчинів сульфату міді. Показано вплив природи полімерного агенту та концентрації сульфату міді на величину і енергію активації електропровідності розчину.

В статье рассматриваются результаты исследования влияния добавок желатина и агар-агара на динамику иммобилизации водных растворов сульфата меди. Показано влияние природы полимерного агента и концентрации сульфата меди на величину и энергию активации электропроводности раствора.

In article results research of influence additives of gelatin and agar on dynamics immobilization of water solutions sulphate copper are considered. Influence nature of the polymeric agent and concentration of copper sulphate on size and critical increment energy of electric conductivity solution is shown.

Невід’ємним елементом будь-якої електрохімічної системи є наявність в ній електроліту, властивості якого мають визначальний вплив на параметри цієї системи [1]. Попередні експерименти доводять, що в якості перспективних електролітів для електрохімічного синтезу наноструктурних матеріалів,

зокрема металевих точкових контактів, можна використовувати розчини солей металів з добавками високомолекулярних іон-іммобілізуючих агентів [2].

В звичайних умовах іммобілізовані електроліти мають вигляд студнів і здатні довго підтримувати стабільність свого стану при експлуатації та забезпечувати стаціонарність умов перебігу електрохімічних реакцій. Крім того, внаслідок застуднівання в розчині утворюється так званий каркас з макромолекул іммобілізуючого агента, який забезпечує підвищення механічної стабільності отриманих наноструктур. Важливим моментом при практичному використанні таких електролітів є визначення динаміки процесу і часу, необхідного для утворення стабільного студню з вихідного розчину.

У відповідності до цього в даній роботі було досліджено динаміку процесу іонної іммобілізації в розчинах $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з концентрацією сульфату міді 0,02 – 1,40 моль/дм³. В якості іммобілізуючого агента використовували желатин і агар-агар, які вводили в розчини у кількості 20 г/дм³. Розчини готували на дистильованій воді з використанням реактивів марки «ХЧ».

Для оперативного контролю стану системи проводились виміри електропровідності досліджуваних розчинів. Відомо, що величина електропровідності електроліту визначається рухливостями іонів, які входять до його складу, а також значенням в'язкості розчину [3]. Тому ця характеристика є зручним параметром, за допомогою якого можна швидко оцінити, в якій мірі носії заряду зафіксовані макромолекулярним каркасом. Визначення електропровідності зразків досліджуваних розчинів проводили за допомогою комплексного приладу CRL-E-7-13 на змінному струмі частотою 1 кГц. Комірка для вимірювань представляла собою циліндр з паралельно розташованими платиновими електродами в формі дисків.

Отримані залежності (рис. 1) дозволяють зробити висновок, що час, необхідний для утворення студню з вихідного розчину, складає у випадку іммобілізації желатином близько 90 – 100 хв. (рис. 1, а), а у випадку іммобілізації агар-агаром – 50 – 60 хв. (рис. 1, б).

Значення електропровідності розчинів сульфату міді з добавкою желатину більші, ніж при іммобілізації агар-агаром, що співвідноситься з відомими літературними даними, згідно яких застуднівання колоїдних розчинів на основі агар-агару відбувається з високою швидкістю при одночасному утворенні більш міцних зв'язків між молекулами полімеру, чим для макромолекул желатину [4, 5].

Слід зазначити, що для досліджуваних зразків розчинів зменшення елек-

тропровідності спостерігалось на протязі, принаймні, доби з початку експозиції.

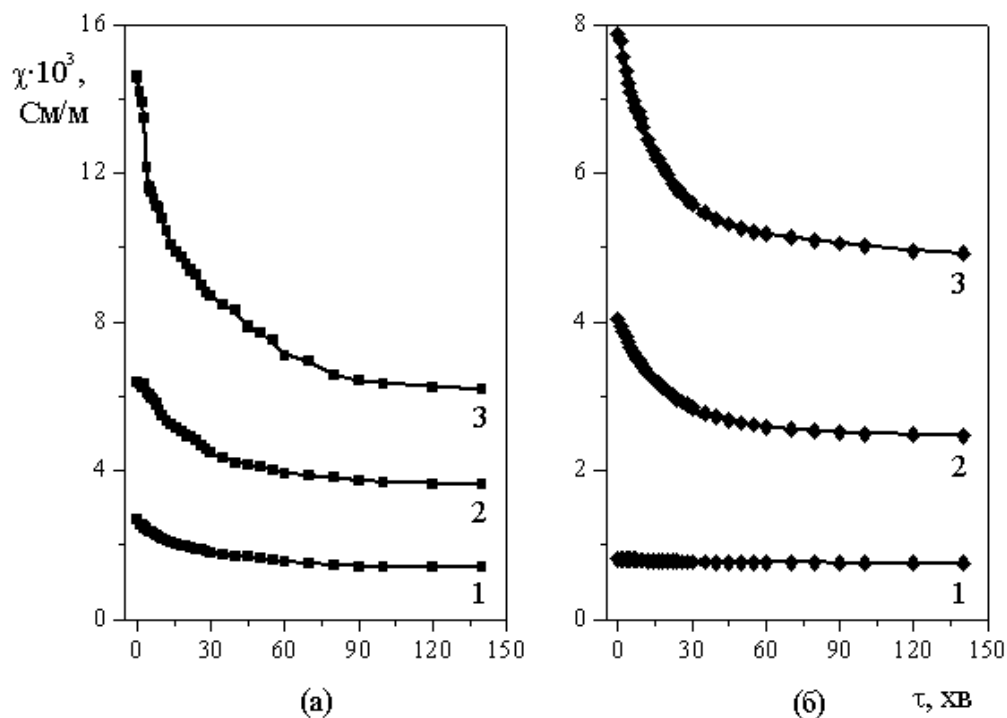


Рис. 1. Динаміка зміни електропровідності розчинів сульфату міді з добавками желатину (а) і агар-агару (б).
Концентрація $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 1 – 0,02; 2 – 0,20; 3 – 1,40 моль/дм³

Це може бути пояснено протіканням уповільнених процесів подальшої стабілізації студнів за рахунок утворення нових зв'язків між окремими ділянками макромолекул [5]. Внаслідок таких процесів відбувається перехід структури студню в більш упорядкований стан з мінімальним рівнем вільної енергії системи. Проведені експерименти показали, що охолодження всіх зразків розчинів відбувається однаково, незалежно від вмісту $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і природи полімерної добавки, присутньої у складі розчину.

На кривих охолодження (рис. 2) не спостерігається будь-яких прямолінійних ділянок або перегинів, що зазвичай присутні на кривих охолодження розплавів кристалічних речовин. Перехід розчинів високомолекулярних сполук в студні рівно як і протилежний процес зі зміною температури здійснюється безперервно, оскільки для студнів не існує визначених температур критичних точок, які відповідають температурам плавлення чи кипіння кристалічних тіл [6].

Оскільки при проведенні експериментів проводилась паралельна фіксація значень електропровідності і температури досліджуваних розчинів, отри-

мані дані дозволили розрахувати значення енергій активації електропровідності за рівнянням:

$$\chi = \chi_0 \cdot e^{(-U/RT)} \quad (1)$$

де χ – електропровідність розчину, См/м; χ_0 – електропровідність при енергії активації, що дорівнює 1; U – енергія активації електропровідності, кДж/моль; R – газова стала, $R = 8,31$ Дж/моль·К; T – температура, К.

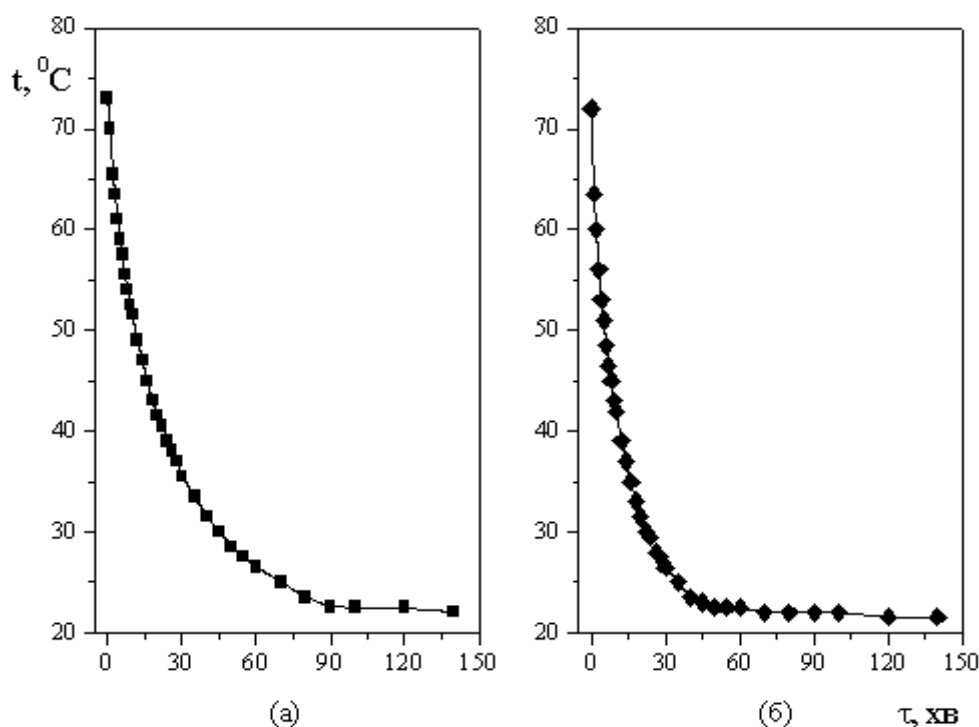


Рис. 2. Типові температурні криві охолодження розчинів сульфату міді з добавками желатину (а) та агар-агару (б).
Концентрація $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – $0,40$ моль/дм³

Після логарифмування рівняння (1) енергію активації електропровідності можна визначити як тангенс куту нахилу прямої, побудованої в координатах $\ln\chi=f(1/T)$.

Результати розрахунків показали, що для розчинів сульфату міді з добавкою желатину енергії активації складає біля $10,50 \div 11,50$ кДж/моль і не залежить від концентрації $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

У випадку використання у якості іммобілізуючого агенту агар-агару спостерігається різке збільшення енергії активації електропровідності від приблизно $1,50$ кДж/моль ($0,02$ моль/дм³ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) до $10,00$ кДж/моль ($0,1$ моль/дм³ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

При наступному підвищенні вмісту сульфату міді у розчині енергія активації знижується і складає $7,5 \div 7,8$ кДж/моль. Пояснення даного експериментального факту потребує подальших досліджень.

Слід зазначити, що експериментальні значення енергій активації електропровідності розчинів сульфату міді з добавкою желатину доволі гарно співпадають з літературними даними [6] для водних розчинів $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ тих же концентрацій (біля $11,30 \div 11,40$ кДж/моль). Це вказує на те, що присутність желатину не впливає на механізм переносу іонів в розчині під дією електричного поля.

Варіювання концентрації сульфату міді дозволило отримати концентраційні ізотерми електропровідності для розчинів з добавками желатину і агар-агару (рис. 3).

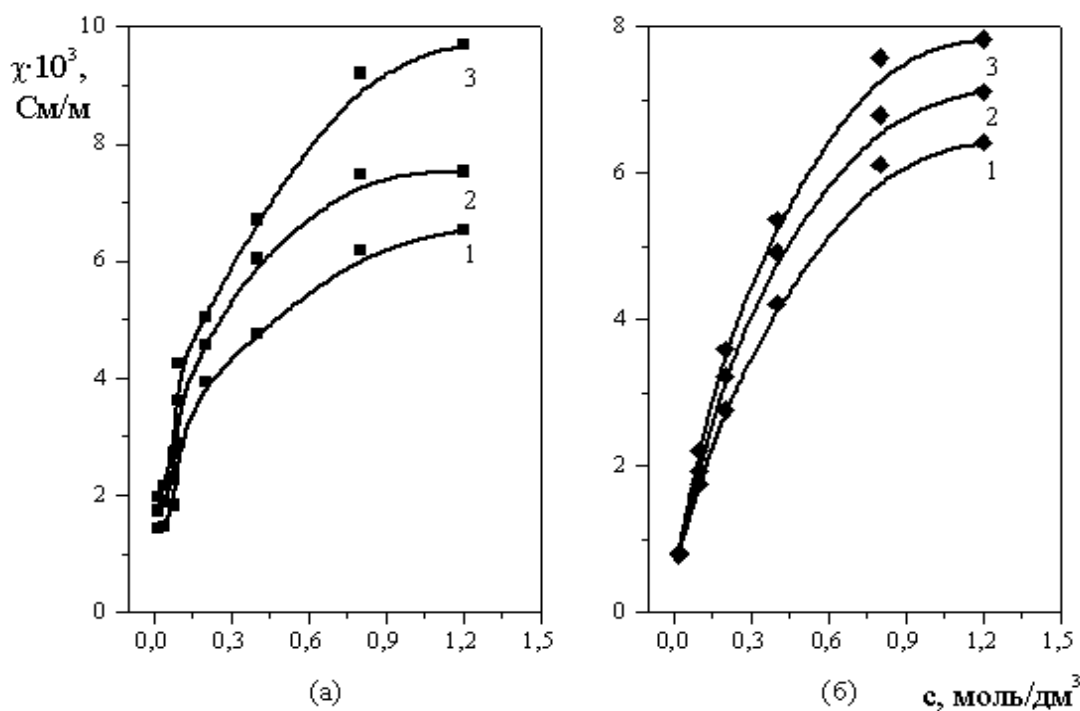


Рис. 3. Концентраційні ізотерми електропровідності розчинів сульфату міді з добавками желатину (а) та агар-агару (б).
Температура розчинів: 1 – 20 °С; 2 – 30 °С; 3 – 40 °С

Залежності мають нелінійний характер і показують, що максимальне збільшення електропровідності спостерігається при підвищенні концентрації $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в розчині від $0,02$ до $0,10$ моль/дм³ та з $0,02$ до $0,4$ моль/дм³ при іммобілізації відповідно желатином або агар-агаром.

В подальшому збільшення вмісту сульфату міді приводить до уповільнення швидкості зростання значень електропровідності в обох випадках.

Таким чином, проведені дослідження дозволили отримати дані про динаміку іонної іммобілізації в розчинах сульфату міді з добавками желатину і агар-агару. Отримані результати сприятимуть розробці нових прийомів електрохімічного синтезу наноструктур з підвищеною стабільністю.

Список літератури: 1. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика / *К. Феттер.* – М.: Химия, 1967. – 849 с. 2. Пат. 41750 Україна. МПК⁹ В 82 В 3/00. Спосіб одержання провідних наноструктур / *Поспелов О.П., Пилипенко О.І., Александров Ю.Л., Камарчук Г.В.*; заявник та власник патенту НТУ "ХПІ". – № u 2008 14007; заявл. 05.12.2008; опубл. 10.06.2009, Бюл. № 11. 3. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов / *Н.А. Измайлов.* – М.: Химия, 1976. – 488 с. 4. *Папков С.П.* Студнеобразное состояние полимеров / *С.П. Папков.* – М.: Химия, 1974. – 256 с. 5. *Гликман С.А.* Процессы гелеобразования / *С.А. Гликман.* – Саратов: изд-во Саратовского университета, 1968. – 289 с. 6. *Добош Д.* Электрохимические константы / *Д. Добош.* – М.: Мир, 1980. – 368 с.

Надійшла до редколегії 30.06.10

УДК 621.35

Є.О. ОНИЩЕНКО, магістр, НТУ "ХПІ", м. Харків, Україна

Т.М. БАЙРАЧНА, канд. техн. наук, асистент, НТУ "ХПІ", м. Харків, Україна

М.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, проф., НТУ "ХПІ", м. Харків, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ СПЛАВОТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ Co – W

Розглянуто умови нанесення якісних покриттів сплавом Co–W. Встановлено вплив співвідношення концентрацій компонентів та рН електроліту на склад сплаву, а також температури на швидкість процесу сплавоутворення. Визначено вплив параметрів імпульсного електролізу на склад і морфологію сплаву та вихід за струмом.

Рассмотрены условия нанесения качественных покрытий сплавом Co–W. Установлено влияние соотношения концентраций компонентов и рН электролита на состав сплава, а также температуры на скорость процесса сплавообразования. Выявлено влияние параметров импульсного электролиза на состав и морфологию сплава и выход по току.

Coatings by Co-W alloy deposition conditions are observed. The components' concentration ratio and pH influence on the alloy composition as well as temperature effect on the process rate are estimated. Pulse electrolysis parameters influence on the alloys composition and current efficiency are established.

Актуальність. Останнім часом значну увагу дослідників привертають спроби розробки твердих, корозійностійких, каталітично-активних матеріалів, процес отримання яких не наносить шкоди навколишньому середовищу та має невисоку вартість. До найефективніших способів створення таких матеріалів певною мірою можна віднести технологію гальванохімічного модифікування поверхні, головним чином за рахунок нанесення різноманітних двох- та багатокомпонентних сплавів. До їх числа належать і сплави системи Co – W, які за твердістю та корозійною стійкістю можна порівняти з хромовими покриттями, а визначені каталітичні властивості дозволяють сподіватись на можливість заміни висококоштовних платинових покриттів.

Автори [1] встановили, що підвищення концентрації вольфрамату натрію у складі електроліту приводить до збільшення вмісту тугоплавкого компонента сплаву $\omega(W)$ у покритті лише до 32 мас. %, а подальша зміна концентрації на склад осаду практично не впливає. Якщо вміст вольфрамату в розчині становив 10 г/л (за металом), то автори [2] спостерігали різке збіднення сплаву на вольфрам, але при збільшенні вмісту вольфрамату у розчині до 38,0 г/л та вище густина струму в інтервалі 1,0 – 1,5 А/дм² на $\omega(W)$ істотно не впливала. Крім того, визначили, що при низькому вмісті вольфрамату має місце зменшення $\omega(W)$ в сплаві за густин струму, вищих 0,5 А/дм². Осади сплаву з максимальним катодним виходом за струмом V_c отримували при концентрації вольфрамату 38,7 г/л (за металом). В роботі [3] відмічено, що швидкості відновлення вольфрамату та кобальту близькі між собою, причому з підвищенням температури швидкість розряду WO_4^{2-} -іонів зростає в більшому ступені, ніж іонів Co^{2+} . При 20 °С якість покриття значно погіршується; останні мають сірий колір, втрачають блиск, починають злущуватися та легко відшаровуються від катоду. При використанні імпульсного двохступінчатого струму [4], в порівнянні з стаціонарним електролізом, в покриттях Co – W помітно зменшується вміст неметалевих домішок, збільшується вихід за струмом сплаву, але знижується вміст вольфраму.

Однак вплив концентрації сплавотвірних компонентів у аміачно-цитратному електроліті для нанесення покриття сплавом Co – W однозначно не встановлено. Також відсутні відомості про вплив параметрів струму прямокутної форми – тривалості імпульсу t_i та паузи t_p – на вміст вольфраму в сплаві та морфологію покриття.

Мета дослідження. З огляду на вищенаведене мету роботи було визначено як встановлення впливу концентрації сполук сплавотвірних компонен-

тів в розчині з рН 6 на вихід за струмом та вміст тугоплавкого металу, а також визначення варіації параметрів імпульсного електролізу з прямокутною формою імпульсу на склад та морфологію сплаву.

Методика дослідження. Покриття наносили на підкладку зі сталі 20. Для приготування електролітів використовували реактиви марки «хч» та «ч.д.а». Імпульсний електроліз забезпечували з використанням потенціостату ПИ-50 М. Вміст компонентів в осаді визначали енерго-дисперсійним спектрометром (INCA Energy 350), морфологію покривів та мікрофотографії досліджували за допомогою сканівного електронного мікроскопу (ZEISS EVO 40XYP). При дослідженні впливу концентрації компонентів використовували електроліти наступного складу, моль/дм³: CoSO₄ – 0,05 – 0,5; Na₂WO₄ – 0,05 – 0,5; Cit – 0,3 та H₃BO₃ – 0,3 при $j_k=12,5$ А/дм², $t_i / t_p=2 / 20$ мс, $t = 60$ °С, рН 6,0.

При дослідженні впливу параметрів імпульсного електролізу на параметри сплаву електроліт мав наступний склад, моль/дм³: CoSO₄ – 0,05; Na₂WO₄ – 0,05; Cit – 0,3; H₃BO₃ – 0,3 при $t = 60$ °С, рН 5,5 – 6,0, $t_i = 1 - 5$ мс, $t_p = 10 - 20$ мс.

Результати досліджень та їх обговорення. Варіюванням концентрацій сплавотвірних компонентів у розчині можна осаджувати покриття з вмістом тугоплавкого компоненту в діапазоні 15...55 % мас. та Wc 55 – 97 % (рис. 1, б). Максимальна кількість вольфраму осаджується у покритті при загальному вмісті іонів кобальту та вольфрамат-іонів в електроліті 0,1...0,2 моль/дм³, тоді як збільшення їх концентрацій проводить до зниження $\omega(W)$. Характер зміни Wc у цих координатах є антибатним до $\omega(W)$. Встановлено наявність максимуму залежності $\omega(W)$ vs $c(WO_4^{2-})/(Co^{2+})$ в діапазоні співвідношення концентрацій $c(WO_4^{2-})/(Co^{2+}) = 1...2$ (рис. 1, а).

Незначного надлишку ліганду (цитрату) над комплексоутворювачами достатньо для утворення стабільних комплексів, розряд яких забезпечує формування покривів з вмістом $\omega(W)$ до 55 мас. % (рис. 1, б). Подальше збільшення вмісту цитрату призводить до різкого падіння Wc, вочевидь, внаслідок утворення цитратних комплексів з вищим координаційним числом та, відповідно, і константою утворення.

Незначного надлишку ліганду (цитрату) над комплексоутворювачами достатньо для утворення стабільних комплексів, розряд яких забезпечує формування покривів з вмістом $\omega(W)$ до 55 мас. % (рис. 1, б).

Подальше збільшення вмісту цитрату призводить до різкого падіння V_c , вочевидь, внаслідок утворення цитратних комплексів з вищим координаційним числом та, відповідно, і константою утворення.

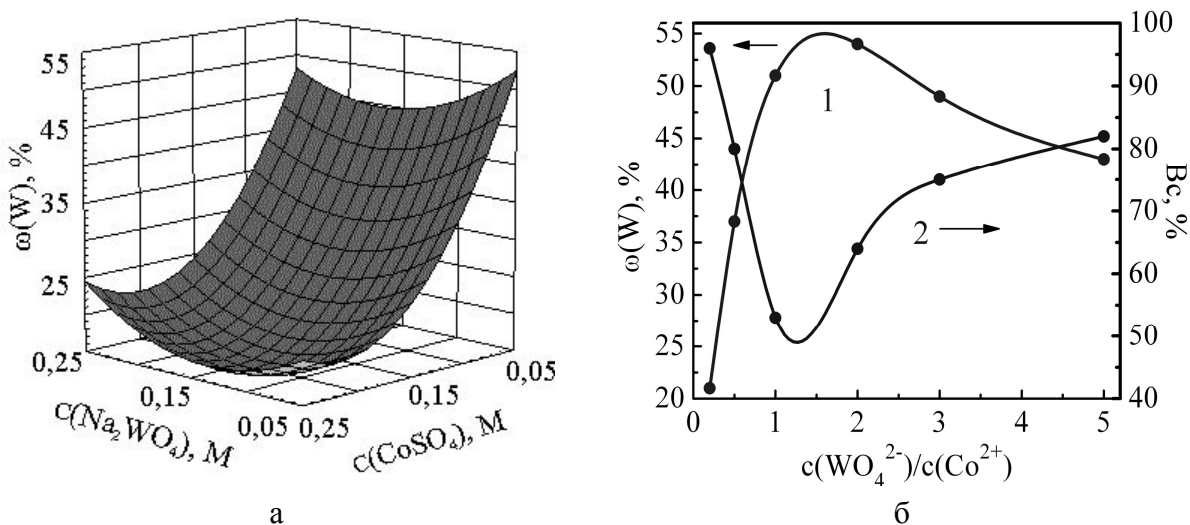


Рис. 1. Вплив концентрацій сплавотвірних компонентів електроліту (а) та співвідношення їх концентрацій (б) на вміст вольфраму $\omega(W)$ та вихід за струмом

Водневий показник середовища є одним з головних чинників керування складом покриття $\text{Co} - \text{W}$, оскільки на одиницю зміни рН припадає від 10 до 30 мас. % зміни вмісту тугоплавкого компонента в осаді, що пов'язано зі ступенем протонування ліганду та формами існування вольфраматів (моно- та полічастинок) залежно від значення рН електроліту.

Введення до розчину боратної кислоти сприяє підвищенню $\omega(W)$ та V_c сплаву.

Підвищення температури електроліту до 60°C дозволяє суттєво покращити якість покриттів та прискорити осадження, але не впливає на їх склад, тоді як перемішування під час електролізу різко зменшує $\omega(W)$ в сплаві.

Дослідження впливу параметрів імпульсного електролізу на кількісні характеристики системи свідчить, що зростання тривалості паузи з 10 до 20 мс зумовлює зниження V_c , але не впливає на $\omega(W)$ в сплаві.

Збільшення тривалості імпульсу від 1 до 5 мс приводить до зростання V_c та $\omega(W)$, а при $t_p = 20$ мс вміст вольфраму майже не змінюється, V_c зростає зі зменшенням t_i .

Покриви сплавом $\text{Co} - \text{W}$, отримані в імпульсному режимі при густині катодного струму $15 \text{ A}/\text{дм}^2$, містять 42 – 53 мас. % вольфраму.

При тривалості паузи 10 мс покриття мають дрібнозернисту структуру (рис. 2, а, б), а в разі збільшення t_p до 20 мс структура покриттів змінюється від кристалічної до аморфної (рис. 2, в).

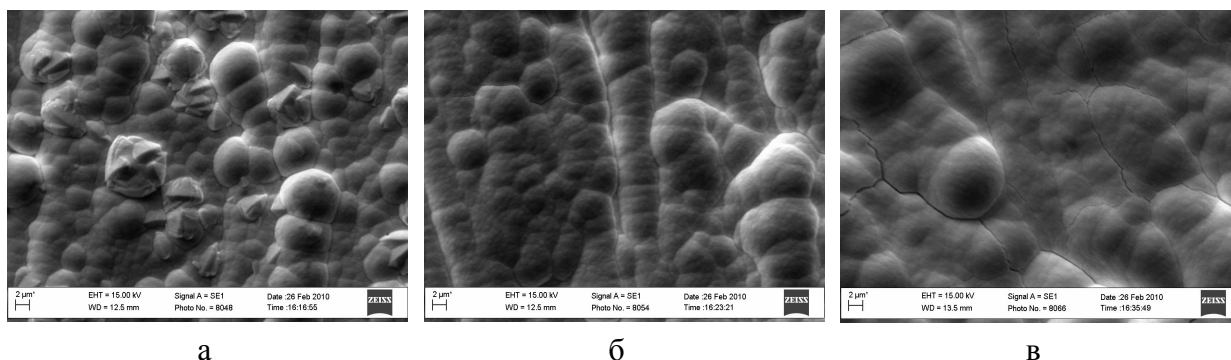


Рис. 2. Мікрофотографії поверхні сплаву Co – W при співвідношенні тривалості імпульсу до паузи, мс: 1/10 (а); 2/10 (б) та 5/20 (в). Збільшення 2000 разів.

Висновки.

В ході дослідження встановлено, що оптимальне співвідношення вмісту іонів кобальту та вольфрамат-іонів в електроліті повинно складати від 0,1 до 0,2 моль/дм³, що дозволяє досягти вмісту вольфраму в покритті до 55 мас. %.

Для отримання аморфних покриттів сплавом Co – W необхідно застосувати імпульсний електроліз з параметрами струму – тривалість імпульсу 5 мс та паузи 20 мс.

Список літератури: 1. *Ведь М.В.* Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей: монографія / *М.В. Ведь, М.Д. Сахненко.* – Харів: НТУ «ХПІ», 2010. – 272 с. 2. *Гамбург Ю.Д.* Электрохимическое осаждение, структура и свойства сплава железо-вольфрам / *Ю.Д. Гамбург, Е.Н. Захаров, Г.Е. Горюнов* // *Электрохимия.* – 2001. – Т. 37, № 7. – С. 789 – 793. 3. *Юрьев Б.П.* Исследование процесса электролитического осаждения вольфрам–кобальтовых сплавов / *Б.П. Юрьев, Л.С. Киселев, И.В. Забелин* // *Журнал прикладной химии.* – 1972. – Т. 45, № 1. – С.85 – 89. 4. *Костин Н.А.* Импульсный электролиз сплавов / *Н.А Костин, В.С. Кублановский.* – К.: Наукова думка, 1996. – 203 с.

Надійшла до редколегії 15.05.10

Л.В. ТРУБНИКОВА, канд. техн. наук, ст. наук. спів., НТУ «ХП»,
В.М. АРТЕМЕНКО, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХП», м. Харків,
А.О. МАЙЗЕЛІС, аспірант, НТУ «ХП», м. Харків,
І.М. ПОЛЕВИК, студент, НТУ «ХП», м. Харків, Україна

ОКИСНЕННЯ ФЕНОЛУ НА Pt і SnO₂ – Sb_xO_y АНОДАХ

Представлені результати дослідження анодного окиснення фенолу на Pt й SnO₂-Sb_xO_y електродах. Виявлено збільшення перенапруги виділення кисню на 250 мВ на діоксидноолов'яних електродах у порівнянні з платиновими. Показано, що окиснення фенолу відбувається за різним механізмом на платиновому й допованих діоксидолов'яних електродах.

Представлены результаты исследования анодного окисления фенола на Pt и SnO₂-Sb_xO_y электродах. Выведено увеличение перенапряжения выделения кислорода на 250 мВ на диоксидоловянных электродах по сравнению с платиновыми. Показано, что окисление фенола происходит по различному механизму на платиновом и допированных диоксидоловянных электродах.

We study the anodic oxidation of phenol on Pt and SnO₂-Sb_xO_y electrodes. The increase of the oxygen evolution overpotential up to 250 mV on the tin dioxide electrodes in comparison with the platinum ones is revealed. We show that the phenol oxidation on the platinum and doped tin dioxide electrodes follows different mechanisms.

Вступ. Доповані сурмою діоксидолов'яні аноди SnO₂ – Sb_xO_y мають значну перенапругу виділення хлору й кисню, високий струм обміну щодо деяких реакцій. У тестовій реакції окиснення фенолу вони мають деякі переваги у порівнянні з платиновими і діоксидносвинцевими [1]. Швидкість окиснення фенолу на цих електродах набагато вища за швидкість на платині та діоксиді свинцю [2].

При електрохімічному знешкодженні на платиновому та на допованому сурмою діоксидноолов'яному електродах ступінь окиснення органічних речовин складає до 38 % і 90 % (по загальному вуглецю) відповідно [2]. До того ж, кількість проміжних ароматичних сполук на діоксидноолов'яному аноді дуже мала у порівнянні з платиновим.

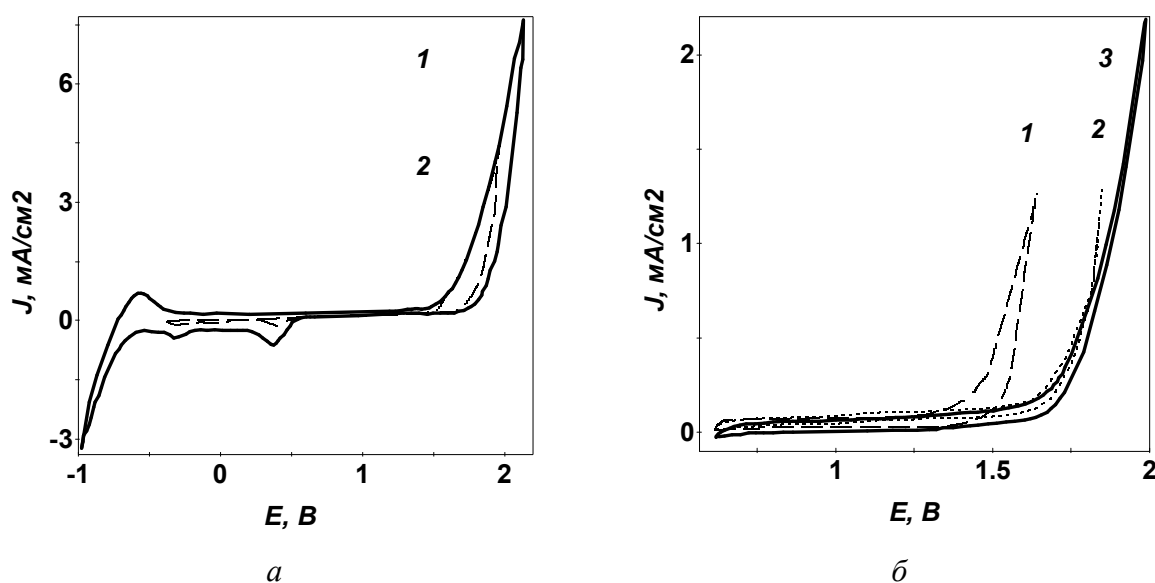
Разом з тим, термін служби діоксидноолов'яних анодів в значній мірі залежить від способу їх виготовлення. Електроди, отримані електрохімічним способом, мають більший термін служби і характеризуються вищою каталітичною активністю у реакціях окиснення органічних речовин [3].

Методика досліджень. Електролітичне окиснення фенолу вивчали шляхом аналізу циклічних хроновольтамперних залежностей, отриманих за допомогою потенціостату ПІ-50.1.

Порівнювали 2 варіанти $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_x\text{O}_y$ електродів з однаковою товщиною шару робочого покриття: в першому випадку – одношаровий електрод, у другому – багатшаровий ламінат. Електрохімічну активність електродів оцінювали за реакцією окиснення фенолу в розчинах, що мають рН 9, у порівнянні з перебігом цієї реакції на платиновому електроді. Потенціали на рисунках наведені за водневою шкалою.

Результати досліджень. На циклічних вольтамперних залежностях на платиновому електроді у фоновому $0,5$ моль/дм³ розчині сульфату натрію при відхиленні від стаціонарного потенціалу в катодному напрямку спостерігається тільки процес виділення водню. Висота анодного піку його іонізації збільшується зі зсувом області сканування потенціалів у бік електронегативних значень.

При розгорненні потенціалу в анодному напрямку (рис. 1 а) до області потенціалів виділення кисню з гідроксид-іону при зворотному ході кривої має місце лише один катодний пік при потенціалі близько 0 В.



Анод: а, 1 б – Pt, 2 б – одношаровий $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_x\text{O}_y$; 2 а – ламінат $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_x\text{O}_y$

Рис. 1. ЦВА в розчині фону $0,5$ моль/дм³ Na_2SO_4

Збільшення області сканування в анодному напрямку в область потенціалів виділення кисню з води додає два катодні піки відновлення кислородв-

місних сполук – перший при 400 мВ і , при подальшому зміщенні потенціалу, другий пік при (-330) мВ.

Виділення кисню на обох варіантах $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_x\text{O}_y$ електродів відбувається при потенціалах, приблизно на 250 мВ більш позитивних, у порівнянні з платиновим електродом, (рис. 1 б).

Це зумовлює можливість більш ефективного перебігу реакцій електролітичного окиснення різних речовин на даних електродах.

Окиснення фенолу (рис. 2 а, крива 2) на платині починається в першому циклі при потенціалі 600 мВ (перший пік струму при 700 мВ, другий – при 1 В). Відповідно до літературних даних, піки належать іонній і молекулярній формам фенолу. Однак уже в другому циклі перший пік зникає, а висота другого піку збільшується. В області потенціалів другого піку (рис. 2 б) фенол окиснюється з утворенням полімерної плівки на електроді та з появою жовтого фарбування розчину, що свідчить про накопичення ароматичних кислот у розчині.

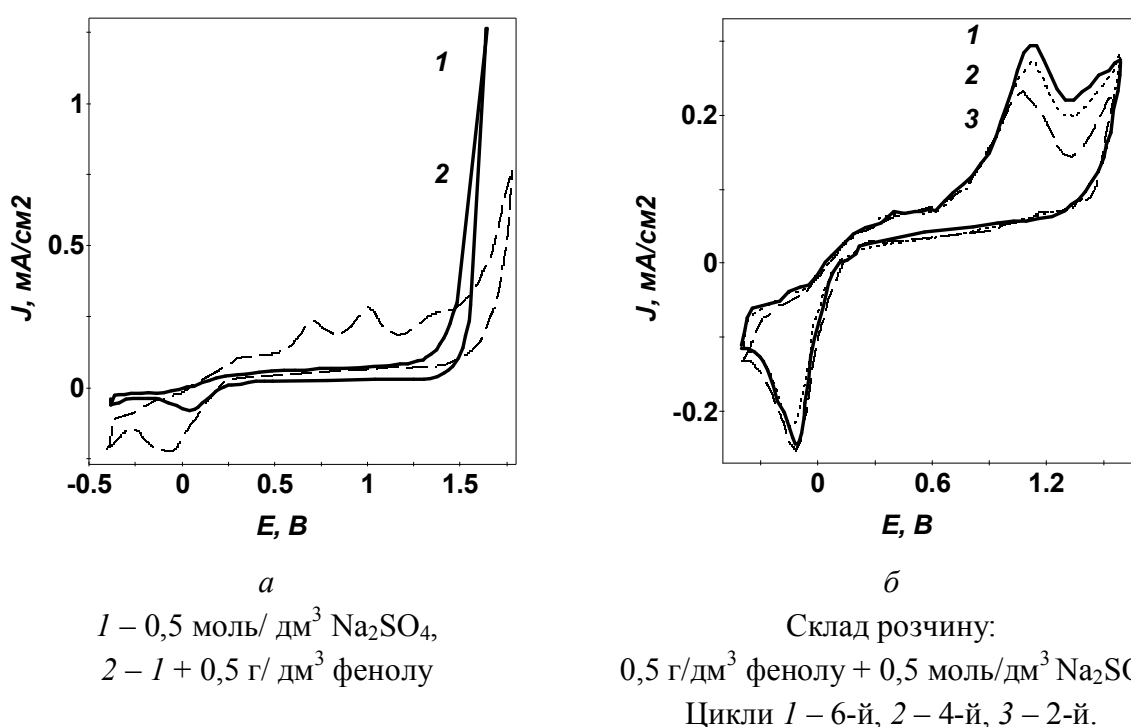
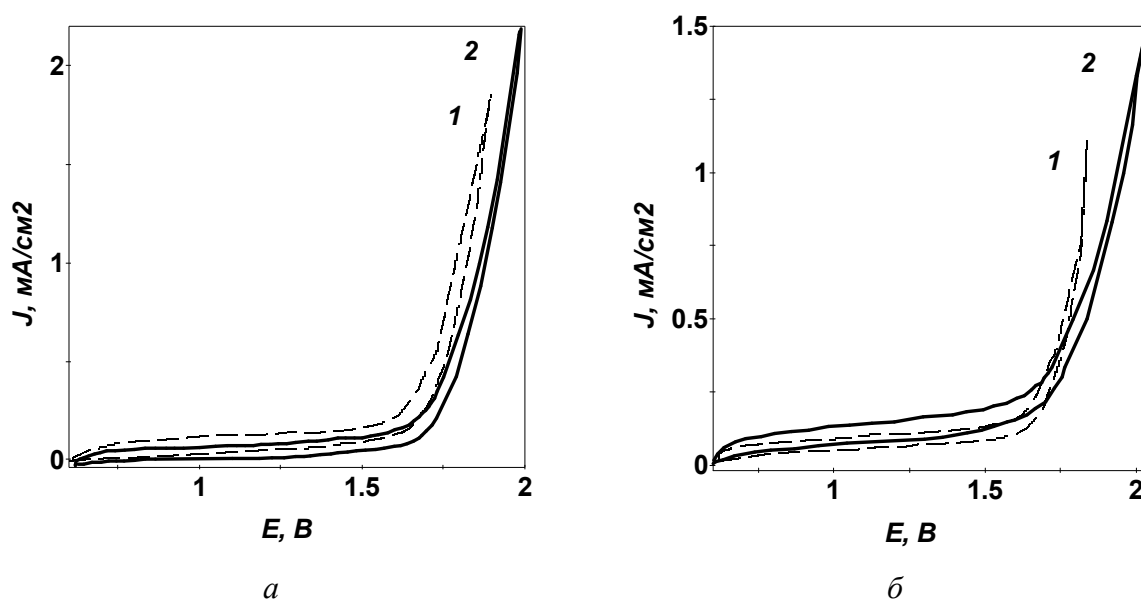


Рис. 2. ЦВА на Pt

На відміну від платинового електроду на діоксидноолов'яних електродах не відбувається утворення полімерної плівки. За літературними даними, фенол на таких електродах окиснюється в області потенціалів виділення кисню та сповільнює його адсорбованими напівпродуктами, які потім легко мі-

нералізуються. Як правило, більшому гальмуванню процесу виділення кисню відповідає більша швидкість окиснення фенолу. Враховуючи це, можна припустити більш високу ефективність окиснення фенолу на електроді типу ламінат (рис. 3 а), у порівнянні з одношаровим діоксидноолов'яним електродом (рис. 3. б), оскільки на ньому в присутності фенолу зсув потенціалів виділення кисню відбувається в більшій мірі.



1 – 0,5 моль/дм³ Na₂SO₄, 2 – 1 + 0,5 г/ дм³ фенолу
Анод: а – ламінат, б – одношаровий

Рис. 3. ЦВА на SnO₂ – Sb_xO_y анодах

Висновок.

Виявлено збільшення на 250 мВ перенапруги виділення кисню на допованих сурмою діоксидноолов'яних електродах у порівнянні з платиновими.

Показано, що на оксидних електродах фенол руйнується повністю, тоді як на платиновому акумулюються проміжні продукти.

Встановлено більш високу ефективність окиснення фенолу на багатошаровому (ламінаті) SnO₂ – Sb_xO_y аноді в порівнянні з одношаровим.

Список літератури: . 1. Kotz R. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes / R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer // J. Appl. Electrochem. – 1991, – Vol. 21. – P. 14 – 20. 2. Vicent F. Characterization and stability of doped SnO₂ anodes / [F. Vicent, E. Moralloâ, N. Quijada and oth.] // J. Appl. Electrochem. – 1998. – V. 28. – P. 607 – 612 3. Ding Hai-Yang. Preparation and properties of Ti/SnO₂–Sb₂O₅ electrodes by electrodeposition / H.-Y. Ding, Y.-J. Feng, J.-F. Liu // Materials Letters. – 2007. – V. 61. – P. 4920 – 4923.

Н.Н. ПРОСКУРИН, магистр, НТУ «ХПИ», г. Харьков,
М.В. ВЕДЬ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ», г. Харьков,
Н.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ», г. Харьков,
И.И. СТЕПАНОВА, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ», г. Харьков

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРНОЙ КОМПОЗИЦИИ СИСТЕМ ОХЛАЖДЕНИЯ ДВИГАТЕЛЕЙ МЕТОДОМ ПЕРЕМЕННО – ТОКОВОГО ИМПЕДАНСА

Измерен импеданс основных конструкционных материалов системы охлаждения в модельном растворе (смесь солей натрия) с добавлением композиции ингибиторов в диапазоне частот 0,03 – 100 кГц. Расчетные годографы импеданса удовлетворительно согласуются с экспериментальными. Скорости коррозии, определенные импедансным и весовым методами, совпадают.

Виміряно імпеданс основних конструкційних матеріалів системи охолодження в модельному розчині (суміш солей натрію) з додаванням композиції інгібіторів в діапазоні частот 0,03 – 100 кГц. Розрахункові годографи імпедансу задовільно узгоджуються з експериментальними. Швидкості корозії, розраховані за імпедансним і ваговим методами, збігаються.

The impedance of the main structural materials of the cooling system in a model solution (a mixture of sodium salts) with the addition the composition of the inhibitors in the frequency range 0.03 – 100 kHz was measured. Calculated hodographs of the impedance satisfactory agree with experimental ones. Corrosion rate calculated by impedance and gravimetric methods are coinciding.

Современное состояние развития автотранспортной техники характеризуется постоянным совершенствованием конструкции агрегатов и узлов. Одним из основных факторов, влияющих на надежность работы двигателя, является нормальное функционирование системы охлаждения. Для ее защиты от коррозионных разрушений используют различные способы, но для наиболее эффективной защиты необходимо применение ингибиторных композиций. К числу таких составов принадлежит разработанная нами ингибиторной композиции [1] эффективность которой исследовали ранее методами гравиметрии и вольтамперометрии.

На сегодняшний день одним из перспективных электрохимических методов исследования коррозионных процессов является импедансная спектроскопия [2]. В общем случае гетерогенную систему металл – защитное покрытие моделируют совокупностью параллельных и последовательных R – C це-

почек с частотно – зависимыми элементами [3]. Представляло несомненно интерес измерения спектров электродного импеданса для сопоставительного определения защитного эффекта ингибиторной композиции, что и составило предмет исследования.

Изучали образцы из стали, меди и алюминия с рабочей поверхностью 1 см^2 в модельном растворе согласно ДСТУ [4] с добавлением разработанной нами ранее композиции ингибиторов [1].

Вспомогательный электрод – цилиндрической формы из нержавеющей стали.

Спектру импеданса измеряли по последовательной схеме замещения в диапазоне частот $0,03 - 100 \text{ кГц}$ с помощью моста переменного тока Р – 5083. Обработку результатов проводили графоаналитическим методом [3].

Диаграммы импеданса в комплексной плоскости свидетельствуют об изменении механизма физико-химических процессов в системе с увеличением времени экспозиции.

Так, в начальный период отмечается чисто емкостной характер зависимости составляющих импеданса, в частности, для медного электрода (рис. 1).

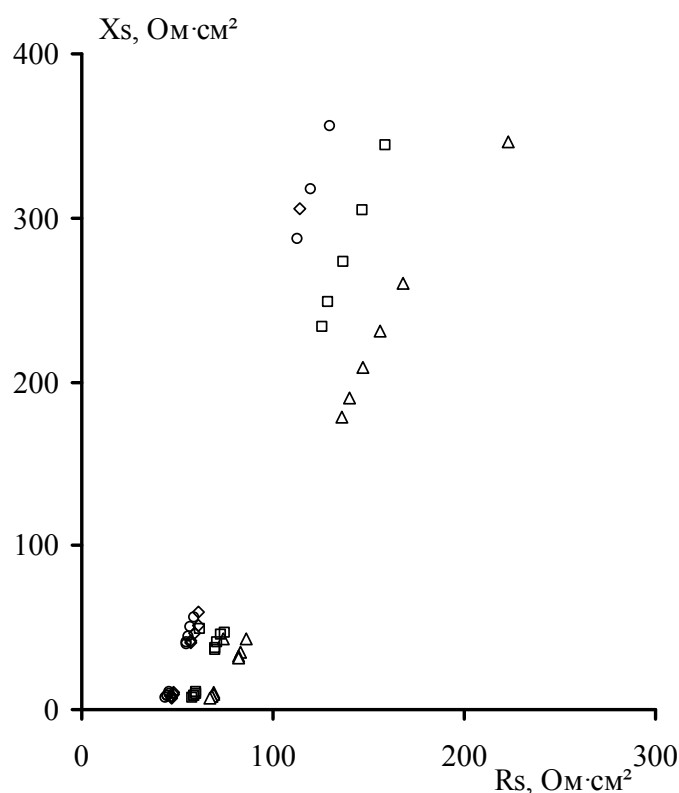


Рис. 1. Частотные зависимости составляющих импеданса для медного электрода при изменении времени экспозиции, сут.

○ – (1), ◇ – (10), □ – (20), △ – (40)

Это указывает на высокие барьерные свойства оксидных пленок, которые затрудняют адсорбцию композиции ингибиторов на поверхности электродов.

С увеличением экспозиции характер частотных зависимостей исследуемых образцов существенно изменяется, отмечается переход к полу круговой зависимости (рис. 2) со смещенным ниже оси абсцисс центром дуги, что, вероятно, объясняется гетерогенностью поверхности образцов.

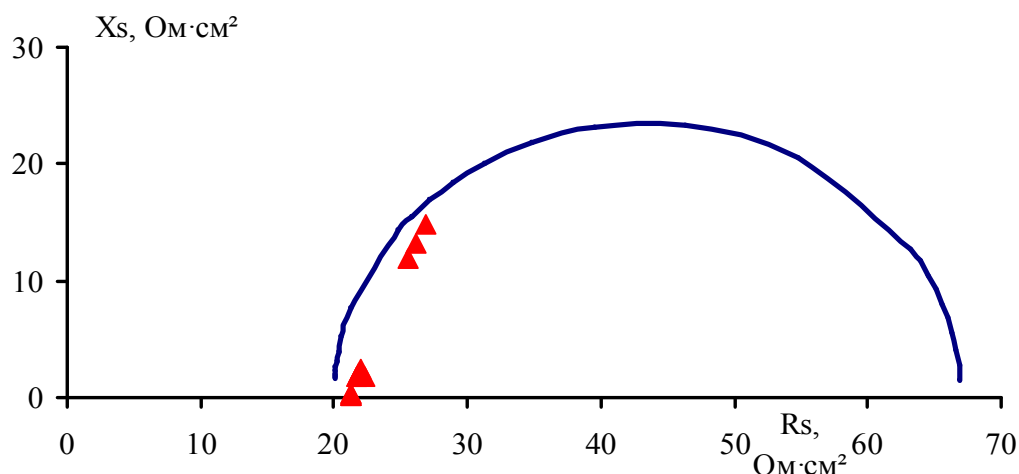


Рис. 2. Сопоставление экспериментальных (точки) и расчетных (полуокружность) частотных зависимостей составляющих импеданса для стального электрода

Отрезок, который отсекается на оси абсцисс на высоких частотах – соответствует электрическому сопротивлению электролита; диаметр дуги полуокружности, полученный экстраполяцией годографа в область низких частот, соответствует поляризационному сопротивлению, обратно пропорциональному току (скорости) коррозии (таблица).

Таблица

Параметры эквивалентных электрических схем для медного электрода

Время, сут	R_e , Ом·см ²	R_f , Ом·см ²	Сд, мкФ/см ²	I_{cor} , А/см ²
1	80	920	0,2	0,00039
10	75	1325	0,2	0,0002
20	50	1010	0,2	0,00018
40	60	960	0,2	0,00022

Анализ годографов и установление корреляции между характером частотных зависимостей и физико – химическими процессами в реальной

системе позволил уточнить общую эквивалентную схему замещения электрода (рис. 3). В простейшем случае импеданс системы достаточно корректно описывается схемой Эршлера – Рендлса, которая включает сопротивление электролита R_e , емкость двойного электрического слоя C_d и поляризационное сопротивление R_f .

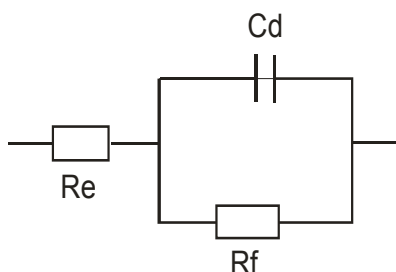


Рис. 3 Эквивалентная схема замещения Эршлера-Рендлса

Расчетные частотные спектры составляющих импеданса R_s и X_s получены с использованием вычисленных по результатам экспериментальных значений элементов эквивалентных схем величин из соотношения:

$$R_s + X_s = R_e + (j \omega C_d + Z_l^{-1})^{-1}$$

Ввиду громоздкости уравнений, описывающих в явном виде отклик электрической схемы на синусоидальный сигнал, расчет проводили на ЭВМ.

Хорошее соответствие экспериментальных и расчетных частотных зависимостей свидетельствует о достоверности полученных результатов.

Таким образом, можно сделать вывод, что полученные методом переменного тока импеданса результаты свидетельствуют о высокой эффективности композиции ингибиторов коррозии для основных конструкционных материалов системы охлаждения двигателей внутреннего сгорания. Кроме того, соответствие значений скорости коррозии, полученных методом импедансной спектроскопии и гравиметрическими измерениями [1], указывает на достоверность проведенных испытаний.

Список литературы: 1. *Проскурін М.М.* Визначення захисної дії інгібіторної композиції / *М.М. Проскурін, М.Д. Сахненко, О.С. Шепеленко*: II міжнародна науково-технічна конференція [Молодіжний електрохімічний форум], (Харків, 22-25 вересня 2009 р.): тези доповідей / М-во освіти і науки України, НТУ «ХП». – Х.: НТУ «ХП», 2009. – С. 69. 2. *Кузнецов А. А.* Защита металлов / *А.А. Кузнецов*. – Л.: Химия 1989. – 585 с. 3. *Графов Б.М.* Электрохимические цепи переменного тока / *Б.М. Графов, Е.А. Укше*. – М.: Наука, 1973. – 128 с. 4. Тестування охолоджувальної рідини двигунів внутрішнього згорання: ГОСТ 28084-94. – К.: Держспоживстандарт України. – 18 с. – (Національний стандарт України).

В.О. САВЧЕНКО, аспирант, НТУ “ХПИ”, г. Харьков, Украина

М.В. ВЕДЬ, докт. техн. наук, проф., НТУ “ХПИ”, г. Харьков, Украина

С.И. ЗЮБАНОВА, вед. инж., НТУ “ХПИ”, г. Харьков, Украина

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И СПЛАВА Fe – Co В ЦИТРАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Показані результати досліджень щодо анодної поведінки Феруму, кобальту та сплаву Ферум-кобальт у цитратному розчині. Обґрунтовано використання розчинних анодів зі сплаву та складених анодів з компонентів осаду. Наведено робочий діапазон анодних потенціалів та густин струму. Доведено відсутність окиснення цитрат-аніонів при кімнатній та підвищеній температурі.

Показаны результаты исследования анодного поведения железа, кобальта и сплава железо-кобальт в цитратном электролите. Обосновано использование растворимых анодов из сплава и составных анодов из компонентов осадка. Приведен рабочий диапазон анодных потенциалов и плотностей тока. Доказано отсутствие окисления цитрат-анионов при комнатной и повышенной температуре.

The results of research of anodic conduct of iron, cobalt and alloy iron-cobalt in a citrate electrolyte are rotined. The use of soluble anodes from the alloy and component anodes from the components of sediment is grounded. The working range of anodic potentials and current density is resulted. Absence of oxidation of citrate-anions at a room and high temperature is proven.

Одним из важнейших технологических параметров электроосаждения сплавов, особенно семейства железа, является выбор анодных материалов. Учитывая различное анодное поведение и склонность к пассивации кобальта и железа, важно обосновать соотношение площадей и рабочую анодную плотность тока, позволяющую регулировать природу анодного процесса и поддерживать постоянный состав электролита.

Анодное растворение является сложным электрохимическим процессом, кинетика и механизм которого зависят от структуры металла, наличия легирующих добавок, обуславливающих особенности его поведения на границе металл – электролит.

В процессе электрохимического осаждения сплава Fe – Co для восполнения катионов Fe^{2+} и Co^{2+} можно использовать растворимые аноды из сплава, не отличающегося по составу от осаждаемого покрытия, или составной анод, включающий железо и кобальт.

В зависимости от природы электрохимической реакции ионизации ме-

талла существующие механизмы анодного растворения железа и кобальта можно разделить на две группы. К первой группе относят механизмы, согласно которым ионизация железа и кобальта протекает в одну стадию с отщеплением двух электронов, ко второй – механизмы со стадийным процессом последовательного отщепления электронов и образованием на первой стадии промежуточного комплекса типа $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{адс}}$ [1, 2].

Для определения возможности проведения электролиза с растворимыми анодами из железа, кобальта и сплава Fe – Co в цитратном электролите изучено электрохимическое поведение данных материалов при анодной поляризации.

В таблице приведены значения анодных потенциалов сплава Fe – Co в цитратном электролите в диапазоне рабочих плотностей тока при температуре 25 °С.

Таблица

Анодные потенциалы сплава Fe – Co в цитратном электролите pH = 5

Состав электролита, моль/дм ³	Плотность тока j_a , А/дм ²	Потенциал E_a , В
FeSO ₄ – 0,2	3	0,12
CoSO ₄ – 0,2	5	0,15
Na ₃ Cit – 0,4	7	0,19
H ₃ BO ₃ – 0,2	10	0,2

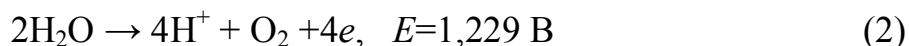
В зависимости от приложенного анодного потенциала на электродах протекают различные реакции. Анодные поляризационные зависимости железа, кобальта и сплава Fe – Co (рисунок, а) при температуре 25 °С в цитратном электролите имеют классический характер. Значение предельной плотности тока для железа составляет 4,5 А/дм², а для сплава Fe – Co – 6,5 А/дм², кобальт в данных условиях растворяется без затруднений.

В диапазоне рабочих плотностей тока (таблица) значениям анодного потенциала 0,12 – 0,2 В соответствует область активного растворения всех исследуемых материалов по реакции, которую в общем виде можно представить уравнением:



Очевидно, что в области активного растворения катионы металлов образуют комплексы с цитратами, что препятствует как окислению Fe (II) до Fe(III), так и окислению цитратов.

При повышении плотности тока достигается потенциал выделения кислорода:



Характер полученных поляризационных зависимостей железа, кобальта и сплава Fe – Co в цитратном электролите при температуре 50 °С отлична от вольтамперограмм зафиксированных при 25 °С и свидетельствует об активном растворении металлов (рисунок, б) соответственно электролиз возможно проводить при более высоких плотностях тока без достижения предельной плотности тока для железа и сплава Fe – Co.

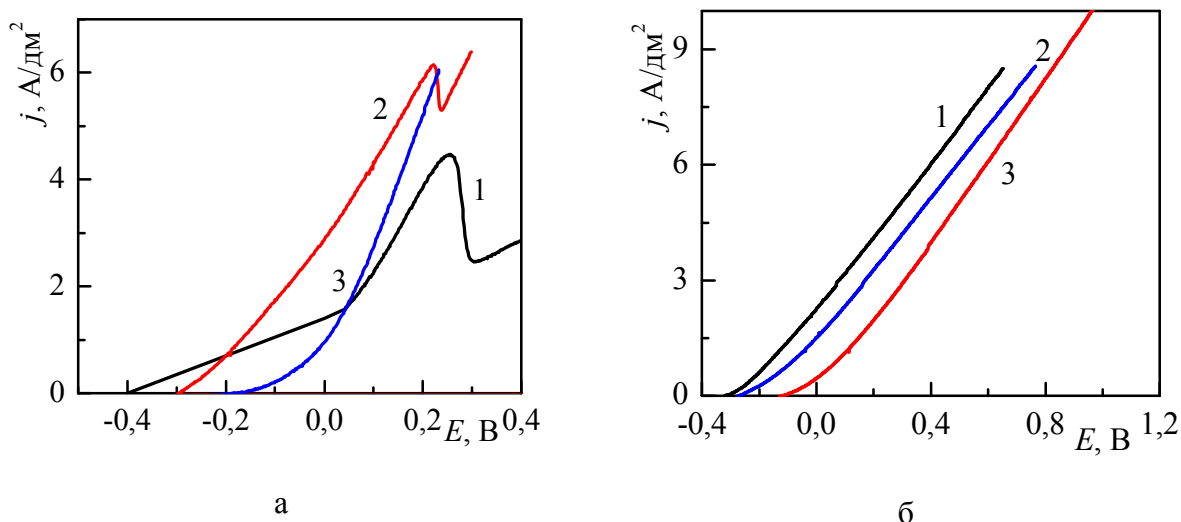


Рисунок – Анодные поляризационные зависимости растворения железа (1), сплава Fe – Co (2), кобальта (3) в растворе, моль/дм³:
 $\text{FeSO}_4 - 0,2$; $\text{CoSO}_4 - 0,2$; $\text{Na}_3\text{Cit} - 0,4$; $\text{H}_3\text{BO}_3 - 0,2$;
 $\text{pH} = 5,5$ при $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ (а) и $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ (б).

Проведенные исследования показали, что в диапазоне рабочих потенциалов 0,12 – 0,2 В анодный выход по току для железа, кобальта и сплава Fe – Co в цитратном электролите составляет практически 100 %.

С возрастанием анодного потенциала железо может переходить в раствор в виде ионов Fe^{3+} , накопление которых в электролите отрицательно сказывается на качестве покрытия. Поэтому при электроосаждении сплава из цитратного электролита с использованием составных анодов использовали армко-железо или малоуглеродистую сталь для снижения загрязнений ванны продуктами анодного растворения.

В электродном процессе могут участвовать все виды частиц, присутст-

вующих в растворе, то есть анодный процесс на железе, кобальте или сплаве Fe – Co может сопровождаться параллельным окислением компонентов электролита.

Например, возможно формирование малорастворимой пленки продуктов окисления цитрат-иона, которая препятствует растворению материала анода [3].

Для проверки данного предположения были зафиксированы анодные поляризационные зависимости на платиновом электроде в растворе на основе 1 М Na₂SO₄ с добавлением цитрата натрия.

Анализ полученных вольтамперограмм показал, что в рабочем диапазоне потенциалов 0,12 – 0,2 В цитрат-ион не окисляется и соответственно не препятствует процессу растворения металла.

Анализ полученных зависимостей является базой для определения диапазона оптимальных значений анодных потенциалов и плотностей тока при проведении процесса электролиза для получения сплава Fe – Co из цитратного электролита.

При температуре 25 °С значения рабочих плотностей тока для железа не превышает 5 А/дм², а для сплава – 6 А/дм², диапазон потенциалов составляет 0,12 – 0,2 В.

В данной области потенциалов отсутствует окисление цитрата.

Повышение температуры приводит к тому, что исследуемые материалы растворяются без пассивации при значениях рабочих плотностей тока.

Для поддержания постоянства состава, учитывая 100 % выход по току на аноде, необходимо соотношение площадей железа и кобальта в составном аноде регулировать в соответствии с содержанием металла в сплаве.

Список литературы: 1. Петров Ю.Н. Электролитическое осаждение железа / [Ю.Н. Петров, Г.В. Гурьянов, Ж.И. Бобанова и др.]; под ред. Г. Н. Зайдмана. – Кишинев: Штиница, 1990. – 156 с. 2. Манилевич Ф.Д. Кинетика и механизм анодной ионизации никеля в высококонцентрированном хлоридном растворе / Ф.Д. Манилевич, Л.Ф. Козин // Укр. хим. журн. – 2006. – Т. 72, № 2. – С. 95 – 101. 3. Павлов М.Р. Электроосаждение сплава никель-молибден из аммиачно-цитратных электролитов, содержащих соединения молибдена промежуточной валентности / М.Р. Павлов, Н.В. Морозова, В.Н. Кудрявцев // Защита металлов. – 2007. – Т. 43, № 5. – С. 503 – 509.

Поступила в редколлегию 15.06.10

Г.М. СИСИН, ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАНУ, м. Львів, Україна

КОРОЗІЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЗВАРНОГО З'ЄДНАННЯ СТАЛІ 17Г1СУ

Вивчено електрохімічні, мікроелектрохімічні характеристики та мікротвердість фрагменту труби зі сталі 17Г1С із зварним швом, виконаного сухим і вологим електродами. Більша різниця між електродними потенціалами та струмами корозії різних зон зварного з'єднання спостерігається у дистильованій воді порівняно із хлоридвмісним розчином. Мікроелектрохімічна гетерогенність різних зон зварного з'єднання за використання обох електродів є однаковою ($\Delta E = 20 \dots 80$ mV), крім зони термічного впливу у зразків, що зварені вологим електродом ($\Delta E = 20 \dots 120$ mV). Значення мікротвердості до лінії сплавлення зі сторони основного металу залишається незмінним для обох електродів 1,1...1,8 GPa, проте вони є нижчими для зони шва виконаного вологим електродом 0,95...1,7 GPa.

Изучены электрохимические, микроэлектрохимические характеристики и микротвердость фрагмента трубы из стали 17Г1С со сварным швом, выполненного сухим и влажным электродами. Большая разница между электродными потенциалами и токами коррозии различных зон сварного соединения наблюдается в дистиллированной воде по сравнению с хлорид содержащим раствором. Микроэлектрохимическая гетерогенность различных зон сварного соединения при использовании обоих электродов одинаковая ($\Delta E = 20 \dots 80$ mV), кроме зоны термического влияния в образцах, которые сварены влажным электродом ($\Delta E = 20 \dots 120$ mV). Значение микротвердости к линии сплавления со стороны основного металла остается неизменным для обоих электродов 1,1 ... 1,8 GPa, однако они ниже для зоны шва выполненного влажным электродом 0,95 ... 1,7 GPa.

The electrochemical, microelectrochemical descriptions and microhardness of pipe steel 17G1S fragment with the welding, executed dry and moist electrodes has been studied. It is shown that greater difference between electrode potentials and corrosion currents of the welding different areas was observed in the distilled water comparatively with chlorine-containing solution. Microelectrochemical heterogeneity of the welding different areas for the used of both electrodes was identical ($\Delta E = 20 \dots 80$ mV), except for the thermal affected zone at specimens which were welded a moist electrode ($\Delta E = 20 \dots 120$ mV). The value of microhardness to the melting line from the side of parent metal remains invariable for both electrodes 1,1...1,8 GPa, however much they are below for the area of weld executed a moist electrode 0,95...1,7 GPa.

Постановка завдання. Більшість металевих виробів містять зварні з'єднання (ЗЗ), які можуть впливати на надійність експлуатації всієї конструкцій. Тому під час зварювання трубопроводів і обладнання слід строго дотримуватися регламентованих технічних вимог, оскільки, наприклад, попадання вологи в зону плавлення чи використання електродів з підвищеним

вмістом вологи в покриві спричиняє дефектність та наводнювання зварного шва. Це може вплинути на електрохімічну гетерогенність та корозійно-механічну тривкість ЗЗ. Електроди УОНИ використовуються при зварюванні особливо відповідальних конструкцій і трубопроводів з маловуглецевих і низьколегованих сталей, коли до металу зварних швів висуваються підвищені вимоги щодо пластичності і ударної в'язкості. Вони рекомендовані: для зварювання конструкцій і трубопроводів, що працюють за понижених температур; для конструкцій, що зазнають динамічних навантажень; посудин, що працюють під тиском; суднобудівельних металоконструкцій тощо [1].

Методика досліджень. Досліджували фрагменти труби зі сталі 17Г1СУ із зварним швом. Труби зварювали електродуговим способом, використовуючи сухі та вологі електроди УОНИ-13/55.

Хімічний склад і механічні характеристики сталі: 0,15 – 0,20 % С; 0,4 – 0,6 % Si; 1,15 – 1,6 % Mn; $\leq 0,3$ % Ni; $\leq 0,3\%$ Cr; $\leq 0,3$ % Cu; $\leq 0,04$ % S; $\leq 0,035$ % P; $\leq 0,008$ % N; $\leq 0,08$ % As; $\sigma_B = 510$ МПа; $\sigma_{0,2} = 335$ МПа; $\delta = 23$ % та електроду: $\leq 0,14$ % С; 0,2 – 0,5 % Si; 0,8 – 1,4 % Mn; $\leq 0,03$ % S; $\leq 0,03$ % P; $\sigma_B = 490$ МПа; $\delta = 25$ %.

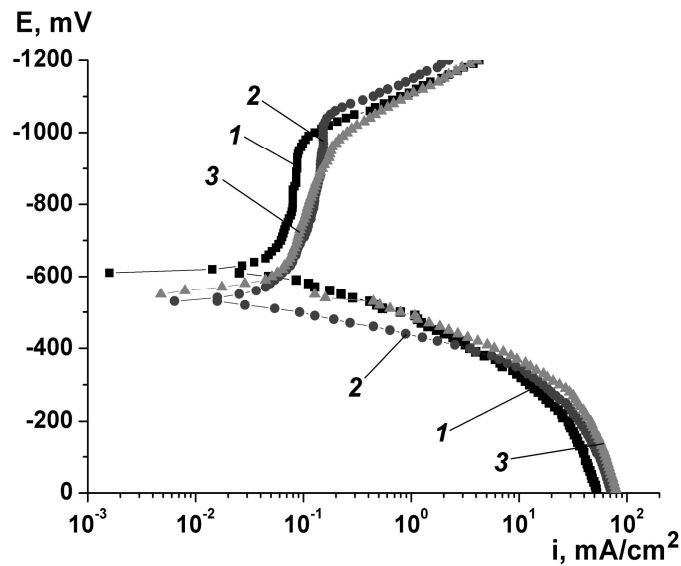
Електрохімічні дослідження проводили в об'ємі 3%-го розчину NaCl та дистильованій воді, застосовуючи локальні комірки з робочою поверхнею 3,14 mm², за допомогою потенціостату IPC-Pro.

Локальні електродні потенціали різних зон ЗЗ вимірювали, використовуючи установку для мікроелектрохімічних випробувань [2].

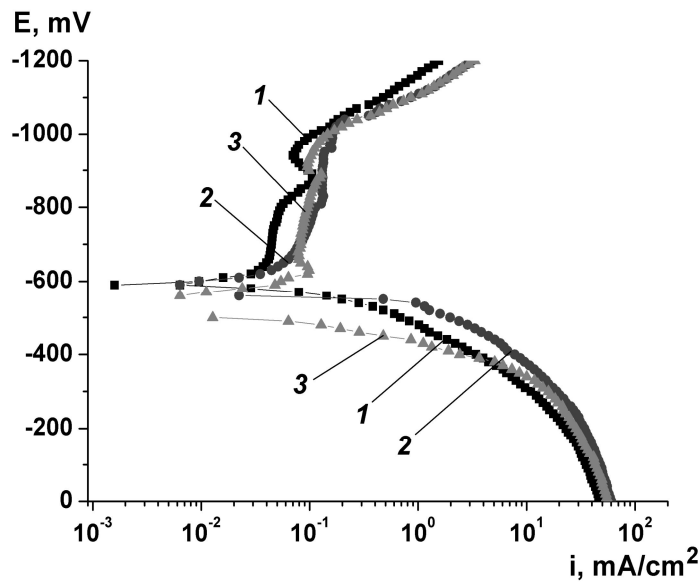
Мікроструктуру ЗЗ, виконаного сухим та вологим електродами вивчали на електронному мікроскопі EVO 40XVP, мікротвердість визначали на мікротвердомірі ПМТ-3 при навантаженні на індентор 100 g з витримкою під навантаженням 20 s.

Результати досліджень та їх обговорення. Встановлено, що у 3 % розчині NaCl потенціали корозії зони термічного впливу (ЗТВ) та зварного шва (ЗШ) зварного з'єднання, виконаного сухим та вологим електродами, є на ~ 60...80 mV додатнішими, ніж для основного металу (ОМ).

При цьому струми корозії цих ділянок ЗЗ відрізняються незначно: 0,026...0,030 mA/cm². За використання вологого електроду потенціали корозії різних зон ЗЗ різняться менше (~ 30 mV), а струми корозії теж майже однако-ві (рис. 1, таблиця).



a



b

Рис. 1. Поляризаційні криві зварногогт з'єднання сталі 17Г1СУ виконаного сухим (а) та вологим (b) електродами в 3 % NaCl:

1 – основний метал, 2 – зона термічного впливу, 3 – зварний шов.

Таблиця

Результати електрохімічних досліджень різних зон зварного з'єднання сталі 17Г1СУ у 3 % NaCl (чисельник) та дистильовній воді (знаменник)

	Сухий електрод			Вологий електрод		
	основний метал	зона терм. впливу	зона шва	основний метал	зона терм. впливу	зона шва
$E_k, \text{ mV}$	-610/-490	-530/-570	-550/-630	-590/-450	-590/-650	-560/-490
$i_k, \text{ mA/cm}^2$	0,026/0,025	0,030/0,023	0,029/0,012	0,020/0,007	0,025/0,005	0,026/0,012

У дистильованій воді різниця між потенціалами корозії різних зон ЗЗ більша: ~ 140 mV за використання сухого електроду і ~ 200 mV – вологого, а струми корозії хоча і менші, порівняно із хлоридвмісним розчином, але відрізняються майже в 2 рази (рис. 2, таблиця).

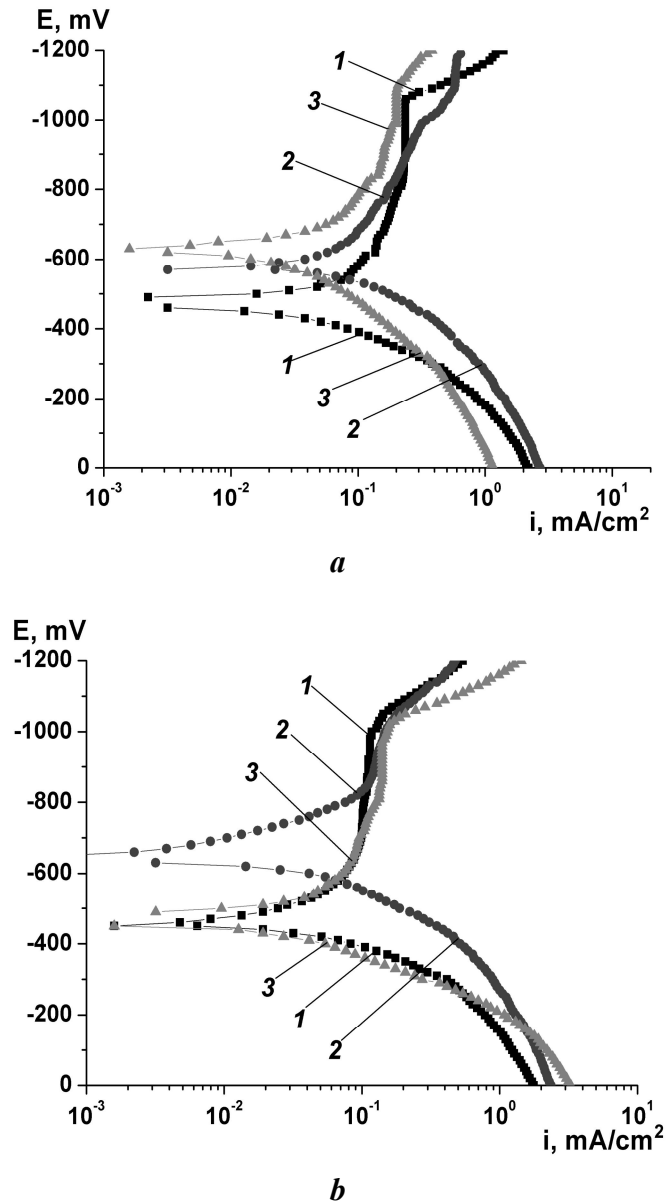


Рис. 2. Поляризаційні криві зварного з'єднання сталі 17Г1СУ виконане сухим (а) та вологим (б) електродами в дистильованій воді:
1 – основний метал, 2 – зона термічного впливу, 3 – зварний шов.

Найбільший він для металу ЗШ. Це може бути пов'язане з тим, що при зварюванні вологим електродом використовується значно більший струм і прогрівання металу вище.

Порівняно із дистильованою водою, вищі струми корозії в 3 % NaCl

забезпечуються в основному більшою швидкістю анодних процесів, що яскраво проявляється для ЗТВ труби, звареної вологим електродом (рис. 1b, крива 2).

Металографічний аналіз показав (рис. 3), що максимальний розмір зерна різних зон ЗЗ за використання сухого електроду складає $\sim 5...10 \mu\text{m}$, а вологого $\sim 15 \mu\text{m}$. При цьому у першому випадку в ЗШ помітні ферито-перлітні колонії.

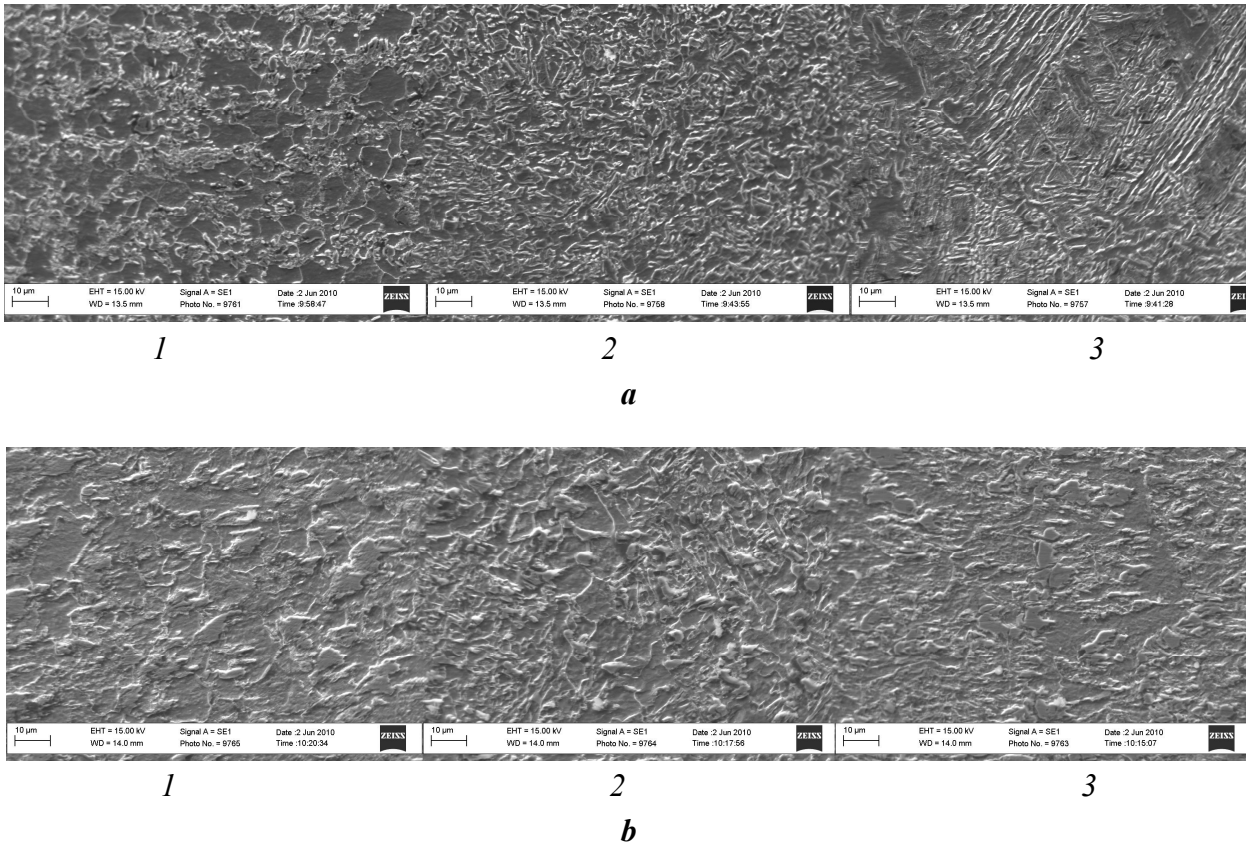


Рис. 3. Мікроструктура різних зон зварного з'єднання сталі 17Г1СУ виконаного сухим (а) та вологим (б) електродом:

1 – основний метал, 2 – зона термічного впливу, 3 – зварний шов.

Дослідження локальних потенціалів поверхні сталі зі ЗЗ при скануванні капіляром в рухомій краплі водного розчину МЕХ ($0,045 \% \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,14 \% \text{H}_2\text{O}_2 + 0,00005 \% \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) показали, що найбільша їх різниця властива ЗТВ $\Delta E = 20...120 \text{ mV}$ за використання вологого електрода.

Для цього ЗЗ також чітко фіксується перехід із області ОМ в область ЗТВ, що проявляється у зміщенні електродного потенціалу у бік від'ємніших значень (рис. 6).

Для зон ОМ та ЗШ зразків, одержаних обома електродами, мікроелектрохімічна гетерогенність поверхні майже не відрізняється $\Delta E = 20 \dots 75 \text{ mV}$.

Для ЗТВ зварного з'єднання виконаного сухим електродом вона дещо вища $\Delta E = 20 \dots 80 \text{ mV}$ (рис. 4).

Досліджувані зварні шви містять пори (рис. 5), в межах яких різниця значень локальних електродних потенціалів становить $\Delta E = 100 \dots 635 \text{ mV}$ (рис. 4, 6).

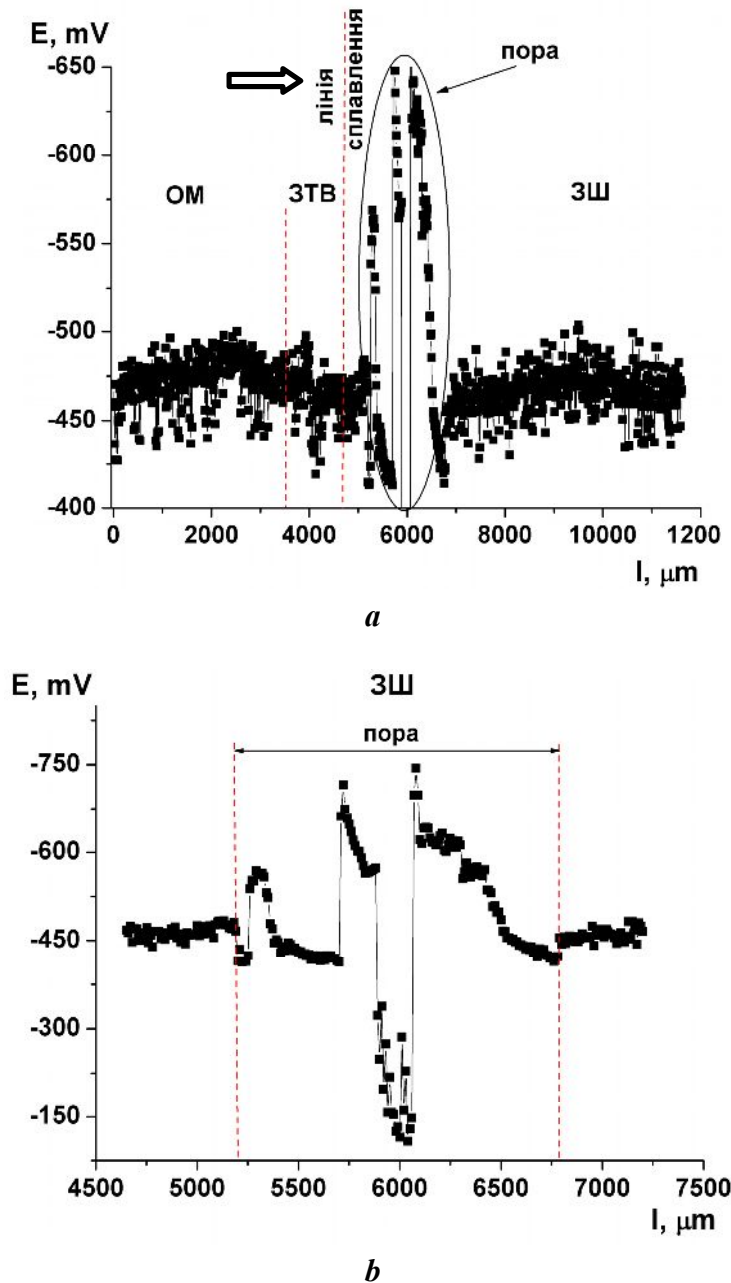


Рис. 4. Зміна локальних потенціалів поверхні зварного з'єднання сталі 17Г1С виконаного сухим електродом в рухомій краплі МЕХ (а) та фрагмент а (b): ОМ – основний метал; ЗТВ – зона термічного впливу; ЗШ – зварний шов.

Дослідження мікротвердості ЗЗ сталі 17Г1СУ виконаного сухим та вологим електродами (рис. 7) показали, що до лінії сплавлення її значення практично не відрізняється (1,1...1,8 GPa).

Проте значення мікротвердості зварного шва виконаного сухим електродом є дещо вищим (1,4...2,15 проти 0,95...1,7 GPa).

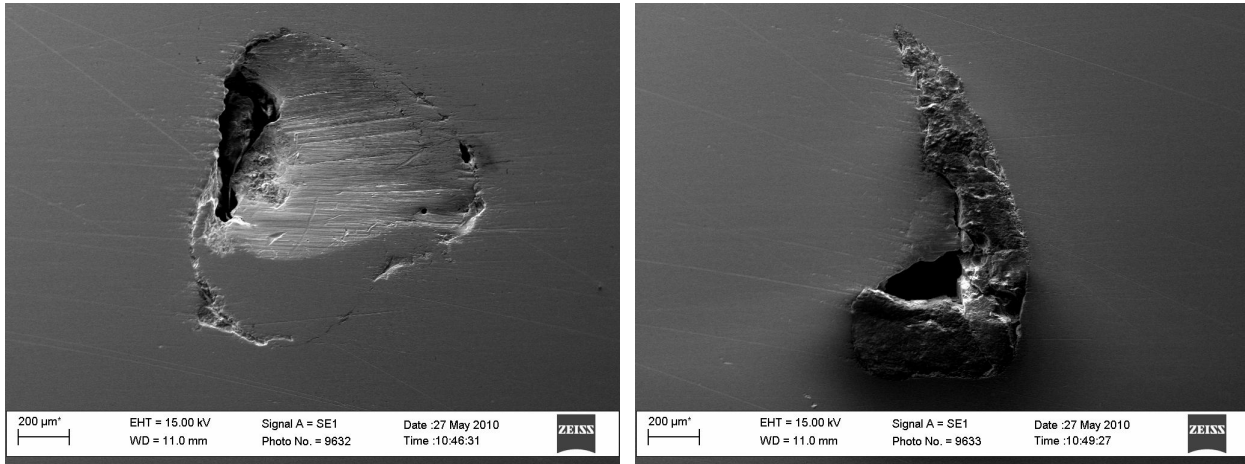


Рис. 5. Пора на у зварному шві сталі 17Г1СУ, виканного електродом УОНИ-13/55.

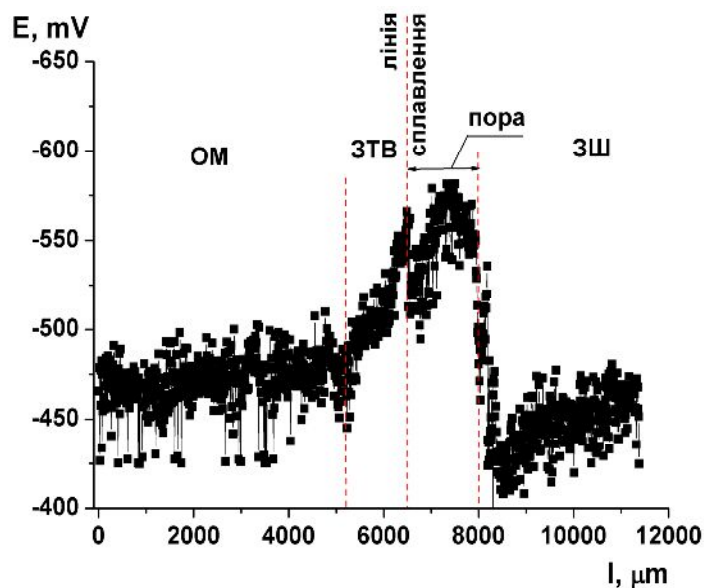


Рис. 6. Зміна локальних потенціалів поверхні зварного з'єднання сталі 17Г1С виконаного вологим електродом в рухомій краплі МЕХ:

ОМ – основний метал; ЗТВ – зона термічного впливу; ЗШ – зварний шов.

Отже, при дослідженні електрохімічних властивостей ЗЗ більша різниця між електродними потенціалами та струмами корозії різних його зон спостерігається у дистильованій воді порівняно із хлоридвмісним розчином.

Використання вологих електродів приводить до зростання мікроелектрохімічної гетерогенності ЗТВ, зниження мікротвердості ЗШ та збільшення його пористості.

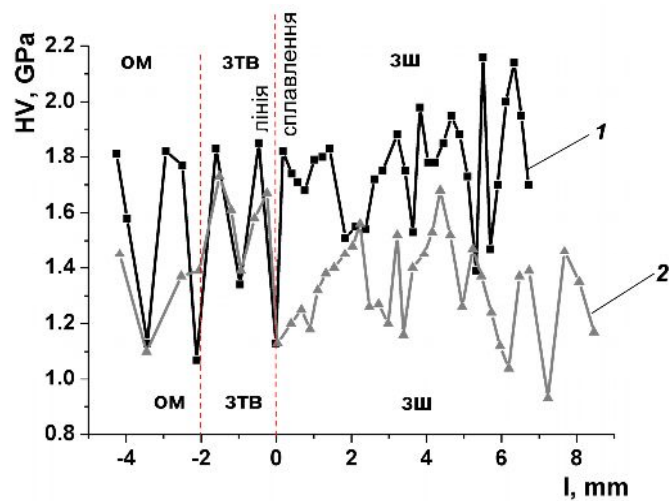


Рис. 7. Мікротвердість зварного з'єднання сталі 17Г1СУ:
1 – сухим електродом; 2 – вологим електродом.

Висновки.

Показано, що, незважаючи на різницю між електродними потенціалами різних зон зварних з'єднань, виконаних сухими та вологими електродом, їх струми корозії у 3% розчині NaCl відрізняються незначно.

У дистильованій воді спостерігається більша розбіжність між потенціалами корозії цих зон, а швидкість корозії зони термічного впливу є більшою майже в ~ 2 рази.

Мікроелектрохімічна гетерогенність різних зон зварного з'єднання за використання обох електродів є однакова ($\Delta E = 20 \dots 80 \text{ mV}$), крім зони термічного впливу у зразків, що зварені вологим електродом ($\Delta E = 20 \dots 120 \text{ mV}$).

Мікротвердість зварного шва одержаного цим електродом є теж нижчою.

Список літератури: 1. <http://electrod.dn.ua/tag/metal/>. 2. Хома М.С. Корозійно-електрохімічні характеристики сталі 10Г2С1 магістрального газопроводу, експлуатованого протягом 45 років / М.С. Хома, Г.М. Сисин // Проблеми корозії і протикорозійного захисту матеріалів. – 2010. – № 5. – С. 650 – 654.

Надійшла до редколегії 26.04.10

О.О. СМИРНОВ, аспірант, НТУ «ХПІ», м. Харків,
ХАССАН МУССА ДІАБ, аспірант, НТУ «ХПІ», м. Харків,
Г.Г. ТУЛЬСЬКИЙ, докт. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ», м. Харків

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ОДЕРЖАННЯ РІЗНИХ ФОРМ АКТИВНОГО ХЛОРУ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ ВОДНОГО РОЗЧИНУ NaCl

Розглянуто теоретичні основи електрохімічного синтезу водних розчинів активного хлору в залежності від умов електролізу. Визначені основні форми активного хлору, що мають місце при електролізі водного розчину NaCl. Досліджено електрохімічний синтез водних розчинів активного хлору. Встановлені граничні анодні потенціали та діапазон рН при електрохімічному утворенні діоксиду хлору.

Рассмотрены теоретические основы электрохимического синтеза водных растворов активного хлора в зависимости от условий электролиза. Определены основные формы активного хлора, которые имеют место при электролизе водного раствора NaCl. Исследован электрохимический синтез водных растворов активного хлора. Установлены предельные анодные потенциалы и диапазон рН при электрохимическом образовании диоксида хлора.

The theoretical bases of electrochemical synthesis of water solutions of active chlorine depending on term of electrolysis are considered. The basic forms of active chlorine that take place at electrolysis of water solution NaCl are certain. It is electrochemical synthesis of water solutions of active chlorine are investigated. Limiting anodic voltage and a range pH are determined at electrochemical formation of dioxide chlorine.

Вступ.

Знезараження питної води в Україні здійснюється шляхом хлорування. З цією метою в ЄС та США застосовують діоксид хлору та розчини гіпохлоритів. Заміна газоподібного хлору на водні розчини активного хлору дозволяє при збереженні високої ефективності процесів знезараження значно підвищувати якість води завдяки відсутності в ній хлорованих органічних домішок. Тому актуальною задачею є розробка теоретичних основ можливості одержання концентрованих розчинів активного хлору на основі ClO₂.

Традиційна технологія одержання ClO₂ полягає у розкладанні хлоратів на спеціально створених виробництвах.

Що значно збільшує собівартість ClO₂ та ускладнює його транспортування.

Тому значний інтерес мають розробки одержання ClO_2 в локальних електролізерах [1]. Для визначення теоретичних умов одержання ClO_2 електролізом водних розчинів хлоридів необхідно розглянути термодинамічні характеристики процесу утворення ClO_2 .

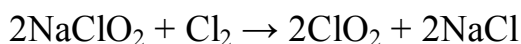
Теоретичні основи процесу.

Світова практика одержання діоксиду хлору основана на процесах відновлення хлориту натрію в кислому середовищі:

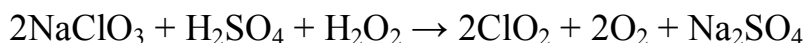
– взаємодія хлориту натрію з соляною кислотою:



– взаємодія хлориту натрію з молекулярним хлором, (NaClO , HClO):



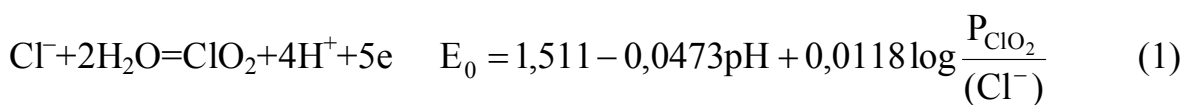
– взаємодія хлорату натрію з сірчаною кислотою і пероксидом водню:



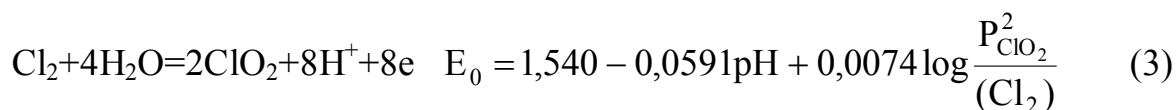
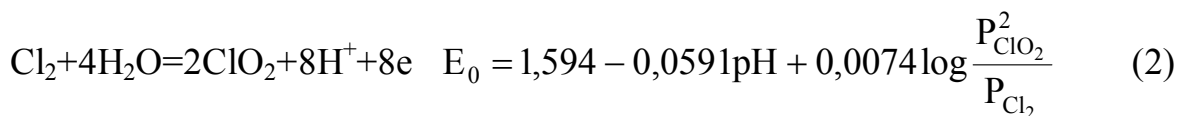
Крім наведених реакцій одержання діоксиду хлору, шляхом відновлення сполук хлору (III) та сполук хлору (V), утворення діоксиду хлору також можливо окисненням сполук хлору та молекулярного хлору.

У відповідності до термодинамічних розрахунків, утворення діоксиду хлору можливе окисненням:

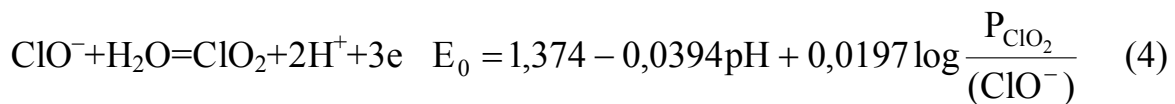
– хлорид іонів



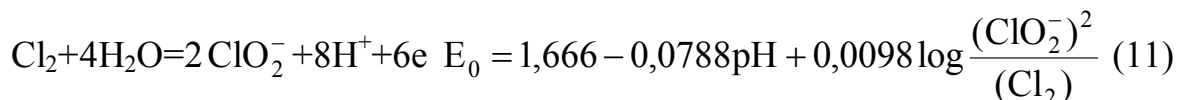
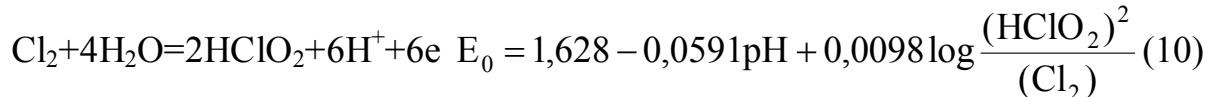
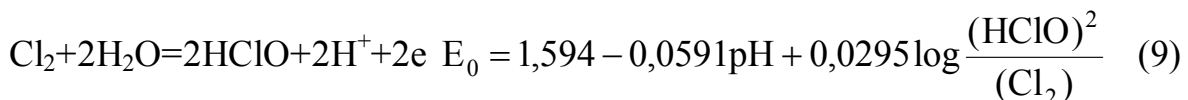
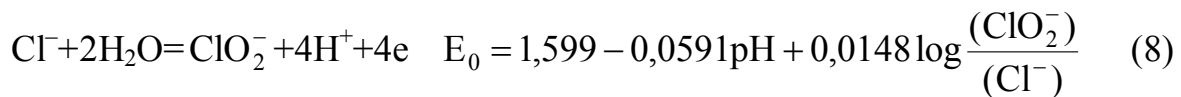
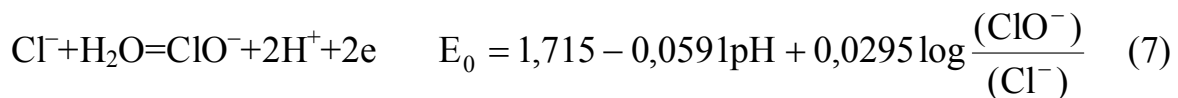
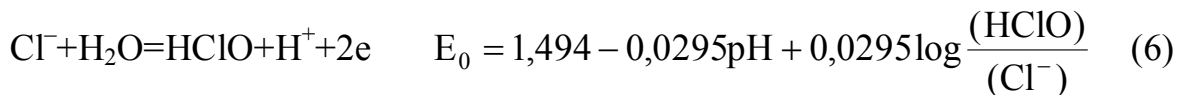
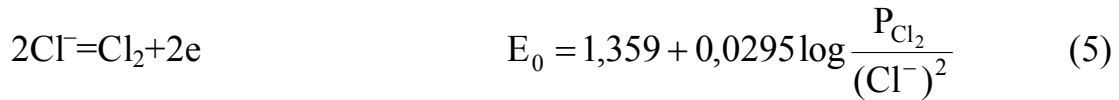
– хлору



– гіпохлориту



Паралельно з реакціями (1 – 4) можливий перебіг конкуруючих реакцій:



Діаграма стану E – рН для системи Cl_2 , Cl^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_2 наведена на рисунку.

З рисунку видно, що область термодинамічного існування ClO_2 співпадає з областю існування HClO , ClO^- .

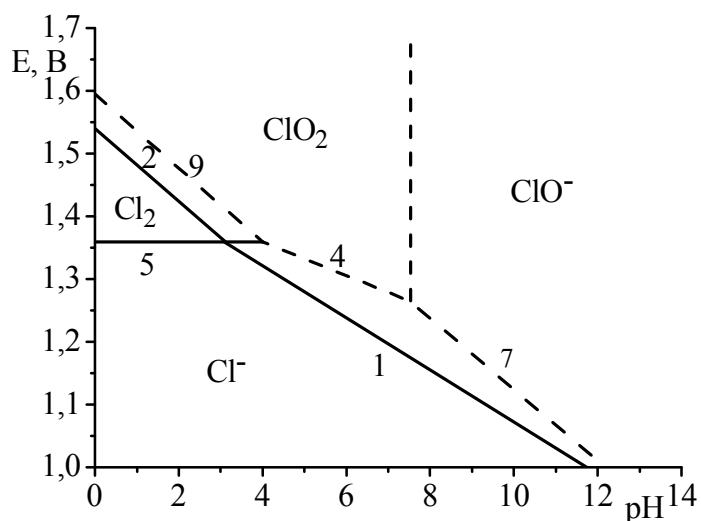
Утворення ClO_2 можливе через окиснення газоподібного хлору, що адсорбується на поверхні аноду, за реакцією (2), прямим окисненням Cl^- в діапазоні рН 3,1 ... 7,4 реакції (1, 8).

При цьому утворення HClO реакція (6), ClO^- реакція (7) і ClO_2^- реакція (8) перебігають при більш значних потенціалах.

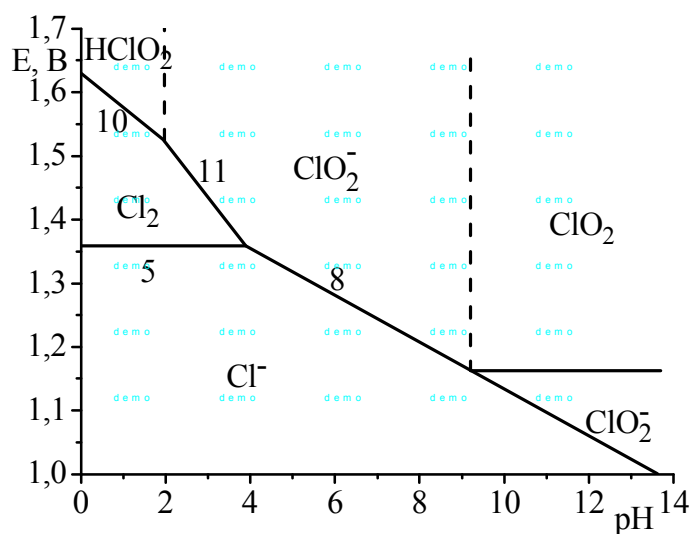
Найбільш перспективною з нашої точки зору є рН 3,5 – 4, при якому ще не відбувається гідролізу хлору і він також, при певних умовах, може окис-

люватись до ClO_2 .

Умовами, що сприяють перебігу цільової реакції одержання діоксиду хлору крім рН є потенціали між лініями 4 і 1, покриття аноду, висока концентрація хлорид іонів, та низький P_{ClO_2} .



а)



б)

Рисунок – Діаграма стану E – рН для системи:

а) Cl_2 , Cl^- , ClO^- , ClO_2 ; б) Cl_2 , Cl^- , ClO_2^- , ClO_2

Методика експерименту.

Процес електролізу досліджувався в 5 N розчині хлориду натрію.

Температура електролізу 303 – 308 К.

Такий діапазон температур забезпечував високу електропровідність розчину NaCl , та дозволяв проводити подальшу операцію утворення розчину

NaClO шляхом взаємодії хлору та розчину NaOH без застосування додаткової стадії охолодження продуктів електролізу. рН розчину змінювалось в діапазоні 2 – 7. Електроліз вели в мембранному електролізері який складався з анодного та катодного блоків відокремлених катіонообмінною мембраною. Площа аноду складала 52 см², відстань між електродами – 6 мм. В якості аноду застосовували сітку ОРТА, а катоду – сталеву пластину.

До аноду було заведено пластиковий капіляр, для вимірювання потенціалу. Визначення NaClO відбувалося за допомогою метода йодометричного титрування. Для визначення ClO₂ його було попередньо відділено від хлору.

Зважаючи на добру розчинність ClO₂, його було абсорбовано в 0,1 N розчині HCl при температурі нижче 313 К [3].

Результати дослідження та їх обговорення.

Під час випробувань електролізера експериментально були одержані розчини NaClO з концентрацією 85 – 110 г·дм⁻³. Перші 2 години роботи електролізер виходив на стаціонарний режим роботи, після чого робота електролізера стабілізувалася на рівні 6,3 г·год⁻¹ з виходом за струмом 94 %. Концентрація отриманого NaClO регулювалася швидкістю подачі вихідного розчину NaCl. Залежність форм активного хлору від величини анодного потенціалу та рН аноліту, наведеного на рисунку, була підтверджена проведеними аналізами отриманих розчинів.

Висновки.

В результаті проведених пошукових досліджень по використанню електролізу для отримання концентрованих розчинів активного хлору були проведені термодинамічні розрахунки системи Cl₂ – H₂O щодо можливості утворення діоксиду хлору.

Згідно з якими, утворення діоксиду хлору можливе у кислому середовищі, що в свою чергу значно доповнює спектр знезаражуючої дії гіпохлоритів.

Література: 1. Слипченко В.А. Исследования альтернативных методов хлорирования питьевой воды. Диоксид хлора / В.А. Слипченко, А.В. Слипченко // Вода і водоочисні технології. – 2004. – № 4. – С. 31 – 35. 2. Петренко Н.Ф. Діоксид хлору як оптимальний засіб забезпечення якості питної води / [Н.Ф. Петренко, А.В. Мокієнко, А.І. Боженко та ін.] // Одеський медичний журнал. – 2007. – № 2 (100). – С. 75 – 78. 3. Петренко Н.Ф. Аналитические методы определения в воде диоксида хлора, хлорит- и хлорат-анионов / Н.Ф. Петренко, Т.О. Деревянко, М.И. Кизлова // Актуальные проблемы транспортной медицины. – 2008. – № 4 (14). – С. 95 – 102.

Е.Б. МИШИНА, НТУ "ХПИ", г. Харьков, Украина

О.Л. СМИРНОВА, канд. техн. наук, НТУ "ХПИ", г. Харьков, Украина

С.Г. ДЕРИБО, канд. техн. наук, НТУ "ХПИ", г. Харьков, Украина

ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ СТРУКТУР ЗОЛОТА НА ПОВЕРХНОСТЬ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

Робота присвячена розробці безціаністого електроліту для осадження золотих покриттів на поверхню нержавіючої сталі й вивченню закономірностей процесу електрокристалізації золотого осаду. Об'єктом дослідження обрано сталь марки X18H10T, яка широко застосовується в різних областях вітчизняної промисловості.

Работа посвящена разработке безцианистого электролита для осаждения золотых покрытий на поверхность нержавеющей стали и изучению закономерностей процесса электрокристаллизации золотого осадка. Объектом исследования выбрана сталь марки X18H10T, которая широко применяется в разных областях отечественной промышленности.

The work is devoted to the development of cyanideless electrolyte for deposition of gold coating onto the surface of stainless steel and to the study of regularities of the processes occurring at electrodeposition of the sediment. Studied object are stainless steel grade X18H10T, widely applied in various fields of domestic industry.

Введение.

При осаждении золота на нержавеющую сталь особое внимание уделяют предварительной подготовке поверхности в связи с тем, что поверхностная пленка в виде оксидов легирующих металлов препятствует получению покрытий с надежной адгезией к основе.

В этом случае существует необходимость активации стали с использованием растворов, в которых поверхность активировалась бы его компонентами или в процессе проведения электролиза.

Таковыми растворами являются хлоридные, в которых Cl^- -ионы оказывают активирующее действие, а использование плотностей тока выше предельной при совместном выделении водорода способствуют электрохимическому восстановлению кислорода и механическому удалению оксидной пленки с поверхности изделий.

Целью данной работы являются исследование закономерностей осаждения тонких структур золота на нержавеющую сталь.

Методика проведения эксперимента.

Электродные процессы изучали в стандартной ячейке типа ЯСЭ-2.

Катодное и анодное пространство при этом разделяли мембраной, а электродом сравнения служил хлорид-сереб-рянный электрод.

Полученные значения электродных потенциалов пересчитывали относительно нормального водородного электрода (н.в.э.).

Рабочими электродами были пластинчатые электроды с поверхностью 1 см^2 , изготовленные из золота марки Зл 999,9 и нержавеющей стали марки Х18Н10Т, прошедшие специальную предварительную подготовку.

Вспомогательным электродом был плоский платиновый электрод марки Пл 99,9.

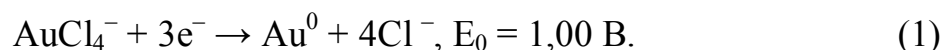
Поляризационные измерения осуществляли с помощью импульсного потенциостата ПИ 50-1.1 с программатором ПР-8.

Изменения тока и напряжения фиксировали самопишущим прибором ЛКД-4.

Результаты экспериментов и их обсуждение.

Для получения золотого покрытия на поверхности нержавеющей стали предложен кислый хлоридно-сульфатно-цитратный (КХСЦ) электролит следующего состава: 2 М КСl, 0,1 М H_2SO_4 , 0,125 М K_2SO_4 , 0,0025 М Au (мет.), 0,1 М $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_3$; pH = 2.

Восстановление золота в этом электролите протекает по реакции



При достижении плотностей тока, значения которых выше предельной ($0,0005 - 0,001 \text{ А/см}^2$), реакция разряда ионов золота протекает совместно с разрядом ионов водорода и выделением газа на поверхности катода:



На рис. 1 представлены хронопотенциограммы, снятые на стали марки Х18Н10Т.

Из них следует, что при заданных постоянных плотностях тока ($0,015 - 0,025 \text{ А/см}^2$) потенциал катода сначала устанавливается при значениях отрицательнее $-0,5 \text{ В}$, а затем постепенно сдвигается в область электроположительных значений.

Это указывает на формирование фазы металла с более электроположительным потенциалом, т.е. золота.

На протяжении указанного периода осаждение золота протекает стабильно.

Проведение электролиза в гальваностатическом режиме способствует получению хорошо сцепленных с основой золотых покрытий, которые отличаются мелкозернистой структурой и блеском.

На морфологию получаемых слоев золота оказывает влияние режим проведения электролиза: рабочая плотность тока, продолжительность осаждения, "толчок тока" и др.

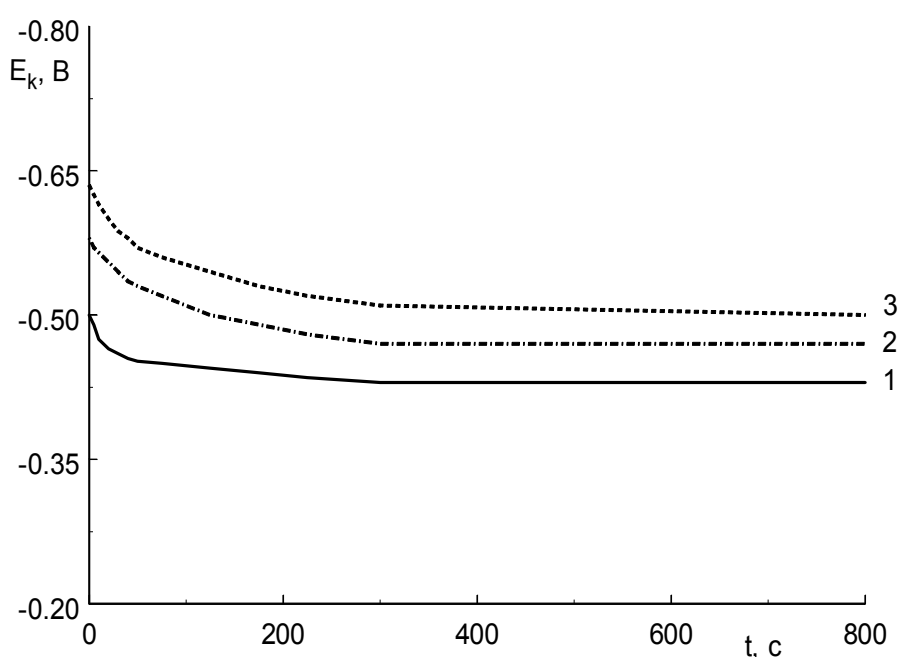


Рис. 1. Хронопотенциограммы, снятые на стали X18H10T в КХСЦ – электролите:
1 – 0,015 А/см²; 2 – 0,020 А/см²; 3 – 0,025 А/см².

На рис. 2 приведены микрофотографии, полученные для поверхности нержавеющей стали.

Оптимальной рабочей плотностью тока для осаждения золота является плотность тока 0,02 А/см².

Стальные образцы загружались в ячейку под током, “толчка тока” при этом не требовалось.

Как видно из фотографий, с увеличением времени электролиза и соответственно толщины осадка блеск ослабевает, но плотность покрытия увеличивается. Прочность сцепления слоев золота с поверхностью стали отмечалась хорошего качества.

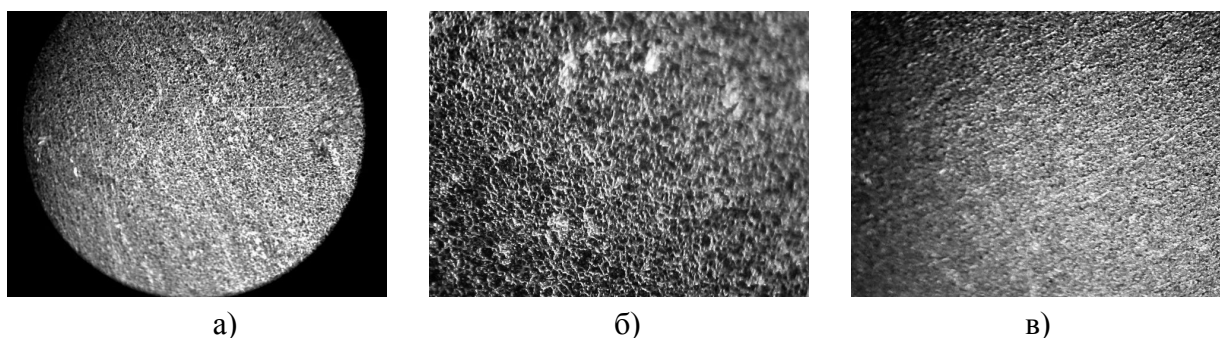


Рис. 2. Морфология микроповерхности нержавеющей стали при осаждении золота из КХСЦ – электролита при $j_{\text{раб}} = 0,02 \text{ А/см}^2$, увеличение съемки $\times 160$: а) без слоя золота; б) слой золота – 0,25 мкм; в) слой золота – 0,5 мкм.

С помощью гравиметрических измерений определены скорость осаждения золота и катодный выход по току (таблица).

Таблица

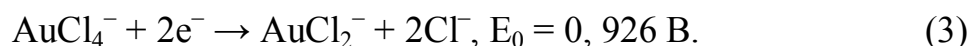
Технологические параметры осаждения золотого покрытия на нержавеющую сталь марки X18H10T в КХСЦ – электролите

Катодная плотность тока, А/см^2	Скорость осаждения, мкм/мин	Выход по току для золота, %
0,015	0,025	8,20
0,020	0,025	6,15
0,025	0,020	2,95

На основании графоаналитической обработки полученных поляризационных зависимостей сделаны выводы о природе лимитирующей стадии электрохимической реакции при осаждении золота.

Данная реакция протекает с электрохимическим контролем.

При малых отклонениях от стационарного потенциала золото разряжается с участием двух электронов по реакции:



С ростом поляризации преимущественно протекают реакции (1) и (2) с построением кристаллической решетки золотого слоя выделением водорода.

Выводы.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что в предложенном КХСЦ – электролите золочения на изделиях из нержавеющей

стали можно получить качественные мелкокристаллические полублестящие покрытия с надежной адгезией к основе.

К преимуществам данного электролита в сравнении с известными электролитами золочения для коррозионностойких материалов относятся безвредность раствора при его эксплуатации, а также значительно лучшее качество получаемого золотого покрытия.

Список литературы: 1. Мишина Е.Б. Электроосаждение золота на поверхность нержавеющей стали / Е.Б. Мишина, О.Л. Смирнова, С.Г. Дерибо // Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов: Международная научная конференция, посвященная 80-летию научно-исследовательского института химии Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина и 100-летию со дня рождения профессора Д.Н. Грицана. Тезисы докладов. – Х.: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2009. – С.111. 2. Смирнова О.Л. Закономірності електролітичного нанесення золота на поверхню нержавіючої сталі / О.Л. Смирнова, О.Б. Мішина // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". Збірник наукових праць. Тематичний випуск "Хімія, хімічна технологія та екологія". – Харків: НТУ "ХПИ". – 2009. – № 40. – С.155–161.

Поступила в редколлегию 10.07.10

УДК 621.357.12

А.Г. ТУЛЬСКАЯ, магистрант,

Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, докт. техн. наук, проф.,

А.Ю. БРОВИН, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина.

ПОИСКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ АНОДНОГО ПРОЦЕССА В СЕРНОКИСЛОТНОМ ЦИКЛЕ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

Найбільш перспективним напрямком зниження енергоспоживання у виробництві водню електролізом води є електроліз із деполяризацією анодного процесу SO_2 . Для цього процесу розроблені газодифузійні аноди на основі пористого графіту, активованого Pt, MoO_3 , RuO_2 , WO_3 . При електролізі $5,5 \dots 6,0$ моль·дм⁻³ H_2SO_4 , при густині струму $1500 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$ напруга на лабораторному електролізері складає 0,82 В, що відповідає питомій витраті електроенергії 2 кВт·ч на 1 м³ водню.

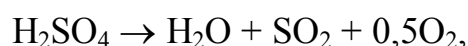
Наиболее перспективным направлением снижения энергопотребления при производстве водорода электролизом воды является электролиз с деполяризацией анодного процесса SO_2 . Для этого про-

цесса разработаны газодиффузионные аноды на основе пористого графита, активированного Pt, MoO₃, RuO₂, WO₃. При электролизе 5,5...6,0 моль·дм⁻¹ H₂SO₄, при плотности тока 1500 А·м⁻² напряжение на лабораторном электролизере составило 0,82 В, что соответствует удельному расходу электроэнергии 2 кВт·ч на 1 нм³ водорода.

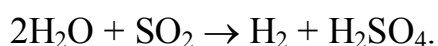
Perspective direction of decrease consumption of electric energy by hydrogen manufacture electrolysis waters is electrolysis with depolarization anode process SO₂. For this process are developed no tight for gas anodes on the basis of the porous graphite activated Pt, MoO₃, RuO₂, WO₃. At электролизе 5,5...6,0 mol·dm⁻¹ H₂SO₄, at density of a current 1500 A·m⁻² pressure on laboratory electrolyze has made 0,82 В, that corresponds to the specific expense of the electric power 2 кВт·h on 1 нм³ hydrogen.

Вступление. Мировой опыт развития энерготехнологий показывает, что на сегодняшний день нет альтернативы водороду в качестве перспективного топлива будущего. Производство водорода путем электролиза воды позволяет эффективно решать проблемы пиковых и провальных нагрузок, возникающих в связи с различной структурой потребления электроэнергии в течение суток [1, 3].

На кафедре Технической электрохимии НТУ «ХПИ» уже более 30 лет ведутся работы по усовершенствованию водно-щелочного электролиза для решения проблем атомно-водородной энергетики [2, 4]. Дальнейшее развитие производства водорода путем электролиза воды связано с решением проблем технической реализации сернокислотного цикла, который в литературе называют циклом Марк-11 или циклом фирмы «Вестингауз». Он состоит из двух ступеней, первая – высокотемпературная эндотермическая – осуществляется термохимически:



а вторая – низкотемпературная – электрохимически:



При этом теоретическая ЭДС электрохимической ячейки составляет при 300 К около 0,17 В, в то время как для процесса электролиза воды теоретически необходимо напряжение 1,23 В.

Высокотемпературный этап этого цикла – быстрый каталитический процесс, достаточно хорошо изученный и освоенный химической промышленностью. Электрохимический процесс интенсивно исследуется в последнее время.

Методика эксперимента. Исследование процесса окисления диоксида серы проводили на пористом графите ПГ-50. Образцы имели форму цилиндра диаметром 20 мм и толщиной 5 мм. Образцы вставлялись в специальный токоподвод, состоящий из токоподводящей трубки с приваренным держателем образцов. Образцы в держателе фиксировались накидной гайкой. Материал токоподвода – титан с защитным покрытием из фторопласта.

Активация графитовых образцов проводилась путем пропитки в растворах, содержащих соединения активизирующих добавок, с последующей сушкой и термическим разложением пропиточных растворов.

Исследование каталитической активности анодов проводили методом снятия гальваностатических кривых при продувке диоксида серы через поры электродов с избыточным давлением 10...20 кПа.

В качестве катода использовали высоколегированную сталь ЭИ943, в качестве разделительной перегородки между катодным и анодным пространством МК – 40Л. Электролиз водных растворов серной кислоты с окислением SO_2 на аноде проводили при плотностях тока от 500 до 1500 $\text{A}\cdot\text{м}^{-2}$ и концентрациях H_2SO_4 1...10 М.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Поляризационные кривые, полученные в растворе 1 моль·дм⁻¹ серной кислоты (рисунок), при температуре 293 К показывают, что все исследуемые в качестве активаторов вещества катализируют процесс окисления серы.

По каталитической активности их можно расположить в следующий ряд: Pt, MoO_3 , RuO_2 , WO_3 , активированный уголь.

При анодном потенциале 0,6 В скорость окисления диоксида углерода увеличивается на анодах, активированных платиной и углем в 4 раза, а оксидами молибдена и вольфрама в 3,5 раза.

Все поляризационные кривые, полученные на активированных образцов имеют тафелевский участок вплоть до плотности тока 1500 $\text{A}\cdot\text{м}^{-2}$.

Перенапряжение окисления SO_2 равно 65...70 мВ.

Повышение температуры электролита с 293 до 313 К несколько снижает потенциал анодного процесса, однако дальнейшее повышение температуры практически не влияет на протекание анодного процесса.

Вероятно, такая зависимость определяется спецификой растворения в электролите SO_2 или ее адсорбции на поверхности анода. Давление SO_2 оказывает одинаковое влияние на все исследуемые образцы.

Зависимость имеет максимум скорости процесса в диапазоне избыточного давления 10...20 кПа. Поэтому это давление и принято за оптимальное.

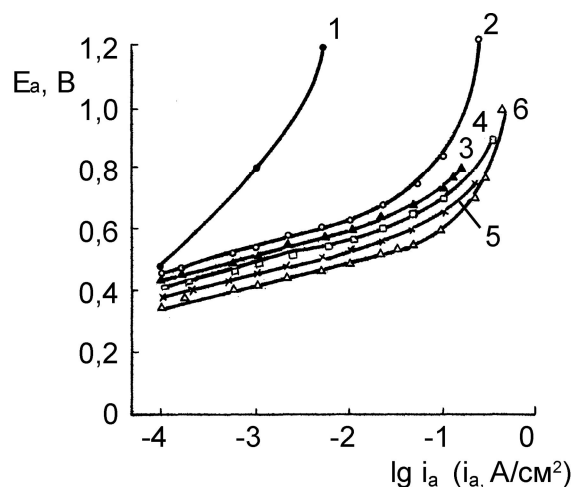


Рисунок – Поляризационные кривые окисления SO_2 на графите ПГ-50, активированном различными катализаторами:

1 – без катализатора, 2 – активированный уголь, 3 ПГ-50 + WO_3 , 4 – ПГ-50 + MoO_3 , 5 – ПГ-50 + RuO_2 , 6 – ПГ-50 + Pt.

Результаты исследования указывают на значительное влияние концентрации H_2SO_4 на активность анодов, активированных платиной. Увеличение концентрации H_2SO_4 приводит к росту анодного потенциала и уменьшению предельных плотностей тока при окислении SO_2 . Вероятно, таким образом сказывается увеличение адсорбции сульфат ионов на поверхности анодов и изменение растворимости SO_2 с ростом концентрации H_2SO_4 .

Установлено, что растворимость SO_2 в растворах серной кислоты слабо зависит от концентрации кислоты в области 50...80 % массового содержания H_2SO_4 . Но падает, примерно в 10 раз, при увеличении температуры от 293 до 368 К. Электрическое сопротивление кислоты при 44...96 % массовом содержании H_2SO_4 увеличивается в 4 раза при подогреве ее от комнатной температуры до 333 К.

Потенциал анодного процесса:



возрастает от 0,22 В при 333 К и массовой концентрации H_2SO_4 44 % до 0,4 В при массовой концентрации 85 %.

Падение напряжения в лабораторной электрохимической ячейке, производящей водород на катоде, с межэлектродным расстоянием 2 мм, массовой

концентрацией серной кислоты 40...50 % и плотностью тока $1500 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ составило 0,82 В, что соответствует удельному расходу электроэнергии 2 кВт·ч на 1 м^3 водорода. Падение напряжения в электролите, при этих условиях, составило 50 мВ.

При более высокой плотности тока падение напряжения электролиза, и соответственно расход электроэнергии значительно возрастает.

Полученные результаты позволяют оптимизировать технологические показатели промышленного производства водорода с деполяризацией анодного процесса SO_2 .

Омическое падение напряжения исключает использование концентрированной серной кислоты в электрохимических ячейках.

Выводы.

Показатели работы лабораторного электролизера подтвердили эффективность сернокислотного цикла получения водорода в сравнении с воднощелочным электролизом.

Оптимальным признан электролиз серной кислоты с концентрацией $5,5...6,0 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-1}$, в котором при плотности тока $1500 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ напряжение на лабораторном электролизере составило 0,82 В, что соответствует удельному расходу электроэнергии 2 кВт·ч на 1 м^3 водорода.

Дальнейшие исследования будут направлены на подбор новых способов активации пористого графитового электрода и применению углеграфитовых тканей.

Список литературы: 1. Шпильрайн Э.Э. Введение в водородную энергетику / Э.Э. Шпильрайн, С.П. Мальшенко, Г.Г. Кулешов. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 264 с. 2. Горбачев А.К. Интенсификация процессов электролиза и пути снижения ресурсопотребления в производствах водорода, кислорода, хлора и гидроксида натрия: дис. ... доктора техн. наук: 02.00.05 / Горбачев Анатолий Кузьмич. – Харьков, 1988. – 525 с. 3. Якименко Л.М. Электрохимические процессы в химической промышленности: Электрохимический синтез неорганических соединений / Л.М. Якименко, Г.А. Серышев. – М.: Химия, 1984. – 160 с. 4. Тульский Г.Г. Исследование совмещенных анодных процессов в сульфатных растворах на ОСТА / Г.Г. Тульский, В.Б. Байрачный, А.Ю. Бровин // Вестник НТУ «ХПИ». – 2006. – № 12. – С. 64 – 70.

Поступила в редколлегию 26.07.10

С.В. ФРОЛЕНКОВА, канд.техн.наук, ас., НТУУ«КПІ», м. Київ, Україна
М.І. ДОНЧЕНКО, докт.техн.наук, п.н.с., НТУУ«КПІ», м. Київ, Україна
О.Г. СРІБНА, канд.техн.наук, ст.н.с., НТУУ«КПІ», м. Київ, Україна
Р.М. РЕДЬКО, н.с., НТУУ«КПІ», м. Київ, Україна

ОКИСНЮВАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА АДСОРБЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ОКСОАНІОНІВ В УМОВАХ КОРОЗІЇ СТАЛІ

Проведений порівняльний аналіз впливу оксоаніонів різної природи дозволив розділити їх на дві групи: найбільш ефективними пасиваторами є оксоаніони з центральним атомом галогену (BrO_3^- , IO_3^-), а найбільш стійкі плівки формуються під впливом оксометалатів (MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_4\text{O}_7^{2-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$). Причиною високої пасивуючої дії броматів є їх висока окислювальна здатність і перевищення катодного струму відновлення оксоаніонів над струмом анодного розчинення сталі. Інгібування корозії під дією оксометалатів відбувається в результаті їх адсорбції на поверхні металу та включення в поверхневу оксидну плівку, що було доведено мікрорентгенівським аналізом.

Проведён сравнительный анализ влияния оксоанионов разной природы, который позволил разделить их на две группы: наиболее эффективными пассиваторами являются оксоанионы с центральным атомом галогена (BrO_3^- , IO_3^-), а наиболее стабильные плёнки формируются под действием оксометаллатов (MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_4\text{O}_7^{2-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$). Причина эффективного пассивирующего действия броматов – высокая окислительная способность и преобладание катодного тока восстановления оксоанионов галогенов над током анодного растворения стали. Ингибирование коррозии под действием оксометаллатов происходит в результате их адсорбции на поверхности металла и включения в поверхностную оксидную плёнку, что было доказано микро-рентгеновским структурным анализом.

It was studied oxidizing and adsorption oxyanion actions, which permitted to separate them in two groups. The most effective passivators are oxoanions with central atom of halogen (BrO_3^- , IO_3^-), and the most stable films form in the presence of oxometallates (MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_4\text{O}_7^{2-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$). The causes of effective passivating action of bromates are high oxidizing properties and the most high current of halogen cathodic reduction than anodic current of steel dissolution. The inhibition of anodic process by molybdates causes by adsorption of oxyanion on the steel surface and its inclusion in oxide passive film, which was proved by micro – structure analysis.

Вступ.

Окиснювальні властивості оксоаніонів спричиняють двояку дію на корозію металу.

З одного боку вони прискорюють корозію внаслідок появи додаткової катодної реакції деполяризації [1], а з іншого – сприяють утворенню на поверхні оксидних плівок, які гальмують розчинення металу.

В граничному випадку сповільнення анодної реакції корозійного процесу і пришвидчення катодної може привести до пасивації металу.

Так, бромати та йодати здатні пасивувати маловуглецеву сталь в нейтральних та кислих середовищах [2].

В той же час нітрати, навпаки, значно інтенсифікують корозію нелегованої сталі, хоча обидва типи аніонів (нітрати та оксогалогени) є сильними окисниками і відновлюються з великою швидкістю.

Сучасний стан проблеми.

Проблема пошуку нових інгібіторів корозії вуглецевих сталей полягає в розробці не лише ефективних захисних властивостей, а і безпечних з екологічної точки зору.

В даній роботі досліджується вплив оксоаніонів на корозію маловуглецевої сталі з урахуванням не тільки їх окиснювальних, але й адсорбційних властивостей.

Методика експерименту.

Досліджували окислювальні властивості та адсорбційну здатність добавок окиснювачів: MnO_4^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , VO_3^- , $Mo_4O_7^{2-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$, BrO_3^- , IO_3^- в розчинах, кислотність яких вимірювали іонміром ЕВ-74, з широким діапазоном рН 1,7 ÷ 9,3.

Полярizaційні криві отримували в потенціодинамічному режимі зі швидкістю розгортки потенціалу 2 мВ/с, використовуючи потенціостат ПИ-50-1.1 та самописець ПДА-1.

Потенціали вимірювали відносно насиченого хлор-срібного електрода порівняння.

Результати експериментів та їх обговорення.

Порівняння анодних кривих сталі 08кп в присутності різних оксоаніонів показало, що нітрати викликають підвищення, а бромати та йодати – зниження швидкості розчинення металу.

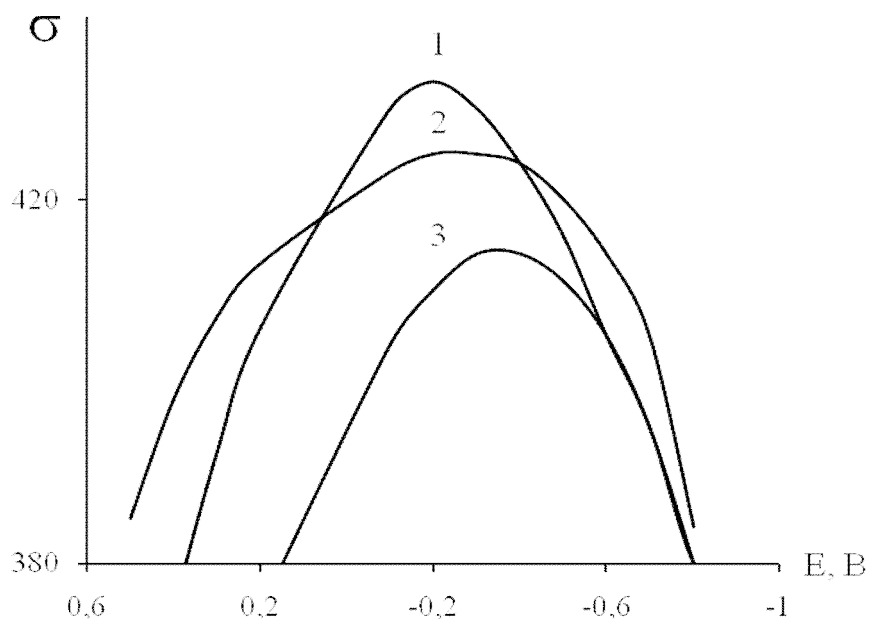
Можна припустити, що така різниця їх впливу викликана тим, що нітрати приймають безпосередню участь в анодному процесі, але практично не адсорбуються на поверхні сталі, тоді як оксогалогени проявляють поверхнево-активні властивості.

З електрокапілярних кривих (рис. 1) видно, що нітрати не зменшують поверхневий натяг ртуті, а бромати адсорбуються як типові ПАВ аніонного

типу.

Перерахунок потенціалів адсорбції на ϕ -шкалу Антропова показує, що бромати повинні адсорбуватися на поверхні кородуючої сталі в широкому інтервалі потенціалів.

При розчиненні сталі в активному стані в присутності броматів відбувається блокування активних анодних ділянок поверхні та утворення плівок оксидів, про що свідчить падіння в часі анодного струму при постійному потенціалі.



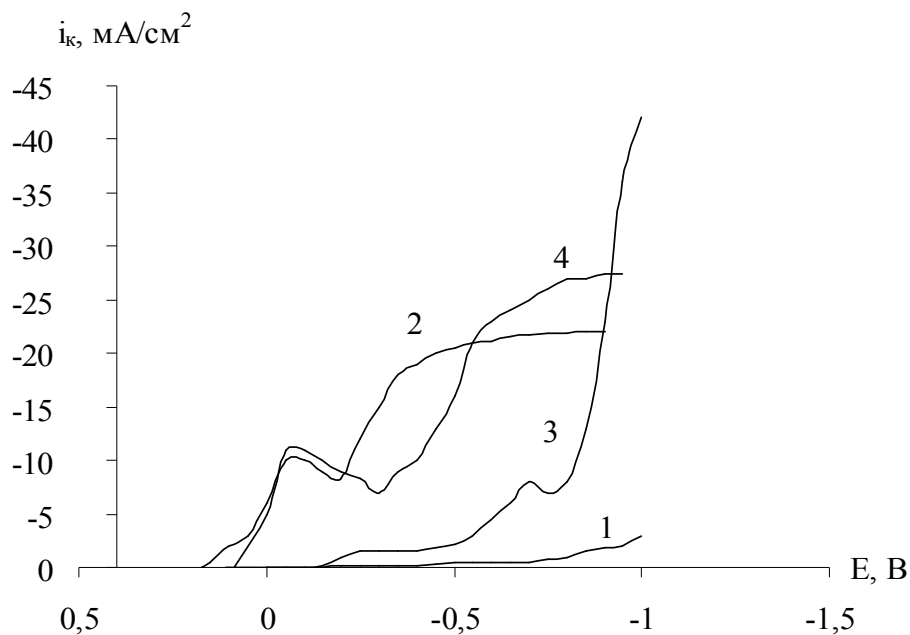
Добавка, М: 1, 2 – 0; 3 – 0,03 KBrO₃;

Рис. 1. Електрокапілярні криві ртуті в 0,5М Na₂SO₄ (1) та 0,07 М HNO₃ (2)

Отже, адсорбція оксогалогенів пояснює їх більш ефективну пасивуючу дію у порівнянні з нітратами.

З точки зору виконання необхідної умови хімічної пасивації металу $i_k \geq i_{акр}$ (катодний струм реакції деполаризації повинен перевищувати анодний критичний струм пасивації металу) [3] різниця впливу нітратів та броматів полягає в наступному: нітрати прискорюють і катодну, і анодну реакції корозійного процесу, а бромати, прискорюючи катодну реакцію, гальмують анодну.

Оксоаніони металів (MnO₄⁻, MoO₄²⁻, WO₄²⁻, VO₃⁻, Mo₄O₇²⁻, Mo₇O₂₄⁶⁻) мають слабкіші окиснювальні властивості. При потенціалах корозії сталі вони відновлюються тільки в підкислених розчинах, причому із значно меншою швидкістю, ніж нітрати або бромати (рис. 2).



Добавка, г/дм³: 1 – 0; 2 – 3,0 КІО₃; 3 – 4,0 Na₂МоО₄; 4 – 4,0 Na₂МоО₄+ 3,0 КІО₃

Рис. 2. Катодні поляризаційні криві сталі в розчині Zn(CH₃COO)₂ з добавками (рН3,5)

Оксометалати впливають в більшій мірі на праву частину наведеної нерівності і у відсутності додаткових окиснювачів не переводять нелеговану сталь в пасивний стан. Але вони проявляють синергізм як пасиватори в парі з оксогалогенами.

Особливістю оксометалатів, зокрема молібдату, є стабілізація пасивної плівки.

Це підтверджується такими результатами дослідів:

1 – на зворотному ході анодної кривої сталі (від +1 до -0,6 В) в присутності добавки молібдату спостерігається суттєве зміщення потенціалу активації в негативний бік або повна відсутність активації в разі підвищення концентрації добавки;

2 – активація сталі при відключенні анодної поляризації після витримки при потенціалі пасивного стану відбувається значно повільніше, ніж у відсутності молібдату;

3 – пасивний стан сталі зберігається тривалий час при перенесенні її у воду без добавок пасиваторів;

4 – рентгенівський мікроаналіз, виконаний за допомогою скануючого електронного мікроскопа, показав наявність в пасивній плівці до 8 % молібдену.

Для оксогалогенів подібна післядія майже не відчутна, а вміст галогенів в пасивній плівці знаходиться на рівні точності вимірів.

Електрокапілярні криві свідчать, що молібдат адсорбується на ртуті як добавка не аніонного, а молекулярного типу [4].

Співставлення отриманих даних дозволяє стверджувати, що для оксогалогенів характерна фізична адсорбція, а для молібдатів – хемосорбція.

В останньому випадку результати адсорбційних вимірювань не можна переносити з ртуті на сталь.

Саме хемосорбція молібдату і включення його сполук в пасивні плівки є причиною його післядії і стабілізації пасивної плівки, утвореної на сталі за допомогою комбінованих пасиваторів, які являють собою суміші оксогалогенів та оксометалатів.

Висновки.

Окиснюючі аніони можна розмежувати на дві групи, які відрізняються за механізмом пасивуючої дії:

1 – оксоаніони з центральним атомом галоїду (оксогалогеніди), ефективна пасивуюча дія яких обумовлена прискоренням катодної реакції деполяризації корозійного процесу за рахунок власного відновлення;

2 – оксоаніони з центральним атомом металу (оксометалати), які сприяють пасивації внаслідок необоротної адсорбції і модифікації поверхневих оксидних шарів.

Література: 1. *Кеше Г.* Коррозия металлов / *Г. Кеше*: пер. с нем. – М.: Металлургия, 1984. – 400 с. 2. *Фроленкова С.В.* Гальмування корозії сталі в слабо кислих нітратних розчинах шляхом хімічної пасивації / [*С.В. Фроленкова, М.І. Донченко, О.Г. Срібна, Р.М. Редько*] // Вісник НТУ “ХП”. – 2009. – № 21. – С. 109 – 114. 3. *Розенфельд И.Л.* Коррозия и защита металлов / *И.Л. Розенфельд*. – М.: Металлургия, 1970.– 352 с. 4. *Фроленкова С.В.* Оксидні конверсійні покриття і їх захисні властивості при корозії маловуглецевої сталі / [*С.В. Фроленкова, М.І. Донченко, О.Г. Срібна, О.Ю. Лисенко*] // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2009. – № 3. – С.123 – 131.

Надійшла до редколегії 11.05.10

Є.О. ХОЛОМЕНЮК, магістрант, НТУ «ХП», Харків, Україна

В.В. ШТЕФАН, канд. техн. наук, доцент, НТУ «ХП», Харків, Україна

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА ГАФНІЄВОГО ЕЛЕКТРОДА В МОДЕЛЬНОМУ СЕРЕДОВИЩІ ТЕПЛОНОСІЯ ЯДЕРНОГО РЕАКТОРУ

Методом імпедансної спектроскопії досліджено корозійну поведінку гафнію у різних агресивних середовищах. Запропоновано склад корозійного середовища для вивчення швидкості корозії по різному оброблених зразків гафнію. На підставі отриманих параметрів запропоновано еквівалентні електричні схеми заміщення електродів, та визначено вплив температури оксидування на кінетику корозії.

Методом импедансной спектроскопии исследовано коррозийное поведение гафния в разных агрессивных средах. Предложено состав коррозионной среды для изучения скорости коррозии образцов гафния с различной обработкой. На основании полученных параметров предложены эквивалентные электрические схемы замещения электродов и определено влияние температуры окисления на кинетику коррозии.

The method of an impedance spectroscopy investigates corrosion behavior of hafnium in different corrosion medium. The corrosion medium for corrosion rate comparison on a miscellaneous of the processed samples of hafnium is offered. On bases the gained parameters equivalent electric equivalent circuits electrodes are offered and temperature effect oxidation on corrosion kinetics is defined.

Робота проводиться спільно з науково-технічним комплексом «Ядерний паливний цикл» Харківського фізико-технічного інституту, у рамках міжнародного проекту МАГАТЕ «Оптимізація технологій і управління водно-хімічними режимами для забезпечення надійної експлуатації палива при високих рівнях вигорання на старіючих АЕС (FUWAS) на 2006 – 2010 р.р.» у зв'язку з новими завданнями експлуатації енергоблоків:

- старінням обладнання;
- продовженням ресурсу експлуатації енергоблоків;
- впровадженням нових циклів роботи палива: 5 – 6 річні цикли експлуатації ТВЗ, 18 – 24 місячні паливних цикли експлуатації енергоблоків, обумовлюють необхідність виконання робіт по дослідженню впливу ВХР на корозію матеріалів першого контуру.

За останні роки з'явився великий інтерес до використання металевого гафнію у якості матеріалу для регулюючих стержнів ядерних реакторів Ви-

соке січення захоплення теплових нейтронів, хороша корозійна стійкість та механічна міцність робить гафній цінним матеріалом для регулюючих органів ядерних реакторів з водяним охолодженням. В основі електрохімічної імпедансної спектроскопії (ЕІС) – electrochemical impedance spectroscopy (EIS) – лежить дослідження електрохімічних систем на основі аналізу частотних характеристик їх відгуку на змінному струмі. Робочим електродом був пруток кальцієтермічного гафнію ГФЭ-1 (вимоги ТУ У 14312708. 183-95 та плавка № 765). Зразки були деформовані на 33 % та відпалені у інтервалі температур 600, 650, 700 °С. Вимірювання проводилися у стандартній скляній герметичній електрохімічній комірці. Імпеданс комірки вимірювали в діапазоні частот 0,5 – 100 кГц за послідовною схемою заміщення ($C_x R_x$), при амплітуді змінної напруги 0.5 мВ за допомогою моста змінного струму Р-5083.

Як основу для корозійних розчинів брали модельне середовище, що відповідає складу теплоносія першого контуру ядерного реактору ВВЕР-1000. Склад цього розчину: ортоборна кислота – г/л, аміак – 14 мг/л, гідроксид калію – 25 мг/л. Розчин готувався на хімічно знесоленій воді.

Годографи комплексного опору, що одержані для зразків різної температурної обробки представлені на рис. 1 та рис. 2.

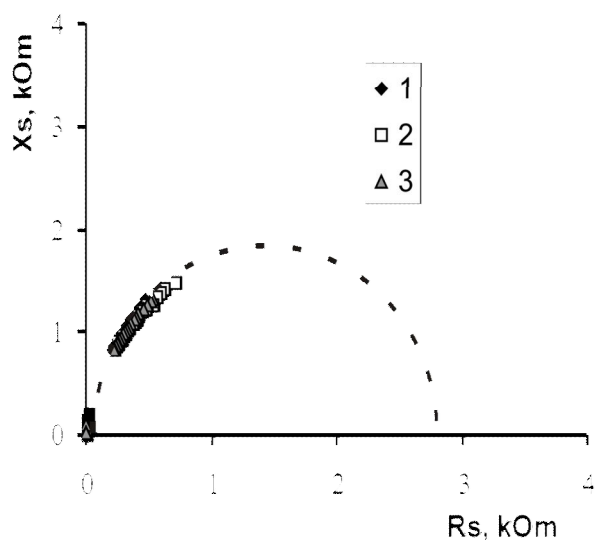


Рис. 1 – Годографи комплексного опору гафнію у суміші 0,01М ЕДТА 3 % КСІ при рН = 2,5 через 10, 15 хв. та неділю, криві 1, 2, 3 відповідно.

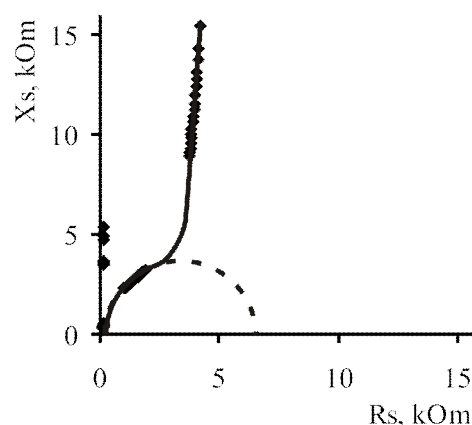


Рис. 2. Годограф комплексного опору в суміші 3 % КСІ, 0,01М ЕДТА та модельного середовища при рН = 2,5 через 25 хв., без деаерації. Температура обробки 600 °С.

Значення параметрів еквівалентних схем представлені в таблиці.

Таблиця

Параметри еквівалентних електричних схем неокисованого гафнію

Склад розчину	Зразок	час експозиції, хв	R_e , Ом	C_d , мкФ	R_f , Ом	Еквівалентна схема	
0,1 моль/л H_2SO_4	Неокисований гафній	15	4	–	200	Ешлера-Рендлса	
	-//-	120	3,7	–	172	Ешлера-Рендлса	
0,1 моль/л H_2SO_4 + 0,5 % HF	-//-	15	2	3,7	105	Фрумкіна-Мелік-Гайказяна	
	-//-	120	2	10,2	22	Войта	
модельне середовище	-//-	15	1010	–	–	Ідеально поляризованого електрода	
	-//-	120	1025	2,6	60	Фрумкіна-Мелік-Гайказяна	
3%KCl, 0,01M EDTA pH=2.5	-//-	15	10	0,13	$3 \cdot 10^3$	Ешлера-Рендлса	
	-//-	600°C	25	100	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$260 \cdot 10^3$	Ешлера-Рендлса
	-//-	600°C	7 днів	100	$5 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^3$	Фрумкіна-Мелік-Гайказяна
	-//-	650°C	25	40	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$120 \cdot 10^3$	Ідеально поляризованого електрода
	-//-	650°C	7 днів	45	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^3$	Фрумкіна-Мелік-Гайказяна
	-//-	700°C	25	28	$9 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^3$	Фрумкіна-Мелік-Гайказяна
	-//-	700°C	7 днів	30	$10,1 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^3$	Фрумкіна-Мелік-Гайказяна

У не окисований гафній в модельному середовищі (3 % хлориду калію, 0,01M EDTA) з часом не збільшується ємність ПЕШ, це говорить о не утворення на поверхні нерозчинних продуктів корозії.

Оксидна плівка має захисні властивості. Вона зменшує швидкість корозії майже в два рази (рис. 1 у порівнянні з рис. 2).

Окисидування при 700 °C дає менш стійку на початку корозії плівку.

Про це свідчить геометрія годографу, що відповідає схемі Фрумкіна-Мелік-Гайказяна і з часом не змінюється.

Окисдування при 650 °С дає найбільш стійку плівку.

Так, на початку електрод веде себе як ідеально поляризуємий. Числові значення вимірюваних параметрів (см. табл.) (опір переносу заряду, ємність ПЕШ) свідчать про пористість плівки.

Це додає в механізм корозії електрохімічну стадію.

Список літератури: 1. *Иванов П.* Исследование гидролиза, комплексообразования и диффузионного поведения ионов циркония и гафния при ультранизких концентрациях методом горизонтального зонного электрофореза в свободном электроде: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук. / *П. Иванов.* – М., 2004. 2. *Графов Б.М.* Электрохимические цепи переменного тока / *Б.М. Графов, Е.А. Укше.* – М.: Наука. – 1973. – 127с. 3. *Стойнов З.Б.* Электрохимический импеданс / *З.Б. Стойнов.* – М.: Наука, 1991. – 336 с.

Надійшла до редколегії 17.06.10

УДК 541

Е.Э. ЧИГИРИНЕЦ, докт. техн. наук, проф., НМетАУ,
г. Днепропетровск,

Т.В. ЧЕБАН, аспирант, НМетАУ, г. Днепропетровск

Е.В. ЛЯПИНА, канд. хим. наук, доцент, ОНАПТ, г. Одесса

СПОСОБ ОЦЕНКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ В РАЗВИТИИ ПРОЦЕССА ЛОКАЛЬНОЙ КОРРОЗИИ В ПОРАХ КАТОДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Визначено вплив корозійно-електрохімічного чинника на процес розвитку тріщини корозії під напругою. На підставі експериментальних досліджень була запропонована модель роботи гальванічних елементів, що обумовлюють розвиток тріщин в напружено деформованому металі. Використовуючи загальні положення теорії корозії під напругою, нами були експериментально вивчені і теоретично обґрунтовані загальні підходи до аналізу електрохімічного чинника в загальній схемі розвитку корозійних процесів в порах катодних вакуумних покриттів на сталі.

Определено влияние коррозионно-электрохимических факторов на процесс развития трещин коррозии под напряжением. На основании экспериментальных исследований была предложена модель работы гальванических элементов, обуславливающих развитие трещин в напряженно деформированном металле. Используя общие положения теории коррозии под напряжением, нами были экспериментально изучены и теоретически обоснованы общие подходы по анализу электрохимического фактора в общей схеме развития коррозионных процессов в порах катодных вакуумных покрытий на стали.

To estimate influence of corrosive-electrochemical factor on the process of development of crack of corrosion under tension. On the basis of experimental researches the model of work of galvanic elements, stipulating development of cracks in the tensely deformed metal was offered. Using the generals of theory of corrosion under tension, were experimentally studied by us and in theory the general going is grounded near the analysis of electrochemical factor in the general chart of development of corrosive processes in the pores of cathode vacuum coverages on steel.

Целью настоящей работы является оценить влияние коррозионно-электрохимического фактора на процесс развития трещины коррозии под напряжением.

В связи с изложенным, в рамках настоящей работы была поставлена следующая задача: определить общие подходы к анализу электрохимического фактора в общей схеме развития коррозионных процессов в порах катодных вакуумных покрытий на стали.

В качестве объекта исследования мы рассматриваем коррозионный элемент «покрытие – дно поры».

Предметом исследований являлись анализ «покрытие – дно поры», определение уровня внутренних напряжений в покрытии и подложке и потенциодинамические исследования.

Методика эксперимента.

Процесс развития трещины под напряжением представляет собой случай локальной коррозии, активированной механическими напряжениями, адсорбционным понижением прочности и водородным охрупчиванием. Отмечается, что до последнего времени ни один из указанных факторов не исследован в полной мере применительно к напряженно деформированному металлу, и изложенные представления во многом гипотетичны.

В работах [1, 2,] была сделана попытка оценить влияние коррозионно-электрохимического фактора на процесс развития трещины коррозии под напряжением.

На основании экспериментальных исследований была предложена модель работы гальванических элементов, обуславливающих развитие трещин в напряженно деформированном металле.

В агрессивной среде в системе «основной металл – трещина» функционируют три гальванопары: вершина трещины – поверхность детали, вершина трещины – стенки трещины и стенки трещины – поверхность детали.

Основное влияние на процесс развития трещины оказывает работа двух первых гальванопар, причем ЭДС гальванопары вершина трещины – поверх-

ность детали может достигать 0,32 В, а плотность тока при равенстве площадей катода и анода – 0,7 мА/см².

Поскольку площадь анода (вершина трещины) во много раз меньше площади катода, плотность тока на аноде может достигать очень больших значений, что и определяет высокую скорость избирательного развития трещины [1].

Используя общие положения теории коррозии под напряжением, нами были экспериментально изучены и теоретически обоснованы общие подходы к анализу электрохимического фактора в общей схеме развития коррозионных процессов в порах катодных вакуумных покрытий на стали.

Остановимся на наиболее важных моментах предлагаемой оценки электрохимического фактора.

Систематизация и обсуждение результатов.

Рассмотрим работу коррозионного элемента «покрытие – дно поры». Для упрощений приближенной количественной оценки будем рассматривать пору как капилляр диаметром d и глубиной h (толщина покрытия). Исходя из известного уравнения для тока коррозионного гальванического элемента [3], опишем процесс локальной коррозии стали в нашем случае. Коррозионный ток определяется уравнением

$$I_{\text{корр}} = \frac{\Delta E}{R + P_a / S_a + P_k / S_k} \quad (1)$$

где $\Delta E = \varphi_2 - \varphi_1 - \text{ЭДС}$ коррозионной гальванопары покрытие – дно поры; R – сопротивление электролита в канале поры, P_a / S_a и P_k / S_k – удельные поляризуемости анодного и катодного процессов (на единицу площади); S_a и S_k – площади анода (дно поры) и катода (покрытие) соответственно.

В общем случае при анализе начального периода локальной коррозии данной системы следует учитывать все величины, входящие в знаменатель уравнения (1). Однако, как отмечают многие авторы, последним членом в случае локальной коррозии можно пренебречь, поскольку $S_k \gg S_a$.

Сопротивление R в начальные моменты времени определяется как природой электролита, так и геометрическими параметрами поры.

В случае развития коррозионных процессов в кислых средах значения R в сравнении со вторым членом знаменателя будут невелики и им также мож-

но пренебречь.

Тогда, с учетом вышеизложенного, выражение для коррозионного тока на дне поры может быть представлено в виде:

$$I_{\text{корр}} \cong \frac{\Delta E \cdot S_a}{R_a} \quad (2)$$

Значения $I_{\text{корр}}$, рассчитанные по уравнению (2), являются предельными значениями анодного тока, которое реализуется на дне поры в период ее максимальной активности, т.е. в начальные моменты после погружения образцов в раствор.

В случае нейтральных сред значением омического сопротивления электролита пренебрегать нельзя.

Однако по мере выдержки образцов в растворе в случае локальной коррозии происходит подкисление электролита за счет гидролиза продуктов коррозии, что снижает R и позволяет использовать уравнение (1).

При исследовании зависимости изменения стационарных потенциалов во времени образцов стали с катодными покрытиями фиксируется необратимый сдвиг потенциалов в отрицательную область из значений.

Учитывая, что факт напряженного состояния практически не влияет на поляризуемость анодных и катодных процессов и на потенциал процесса катодного восстановления кислорода, смещение кривых $\varphi = f(t)$ в область отрицательных значений можно объяснить разблагораживанием потенциала процесса анодного растворения стали на дне поры [4, 5].

В случае тонких покрытий сдвиг потенциалов в отрицательную область связан еще и с возрастанием во времени общего числа очагов коррозионного разрушения, т.е. увеличением площади анода и снижением поляризуемости системы в целом.

Результатом того является приближение компромиссного потенциала системы к потенциалу анодной реакции.

Таким образом, можно внести две поправки в усредненные значения тока коррозии, определяемые по уравнению (2).

Допущения в этом случае будут следующие.

Во-первых, будем полагать, что R_a во времени не меняется.

Во-вторых, потенциал катодного процесса остается неизменным в течении всего времени наблюдения ($\varphi = \text{const}$).

Тогда выражение (2) с учетом временной зависимости $S_a(t)$ и $\Delta E(t)$ может быть записано в виде:

$$I_{\text{корр}} = \frac{\Delta E(t)}{P_a} \cdot S_a(t) \quad (3)$$

Анализ временных зависимостей $\varphi_{\text{ст}} = f(t)$ для различных видов покрытий в начальные моменты после погружения в раствор показывает, что с достаточно высокой точностью эти зависимости можно представить общим выражением

$$\varphi_{\text{ст}} = -|\varphi_0| \cdot e^{kt} \quad (4)$$

где φ_0 – потенциал погружения, k – параметр, характеризующий процесс анодного растворения стали в порах покрытия.

Достоверных сведений о временной зависимости $S_a(t)$ в случае коррозии стали с катодными покрытиями нет.

На основании визуального наблюдения за появлением очагов коррозионного разрушения при испытании металлизированных образцов в различных средах можно лишь качественно предположить, что на тонких покрытиях значительная часть пор начинает функционировать практически мгновенно (около 90 %), а на более толстых покрытиях промежутки времени включения отдельных очагов коррозионных разрушений в общую работу коррозионных элементов довольно значительный.

Для пористых покрытий закон нарастания площади анодных участков в первом приближении можно представить линейной зависимостью $S_a = S_0(1 + at)$ и тогда окончательное выражение для тока коррозионного элемента на дне поры можно записать в виде:

$$I_{\text{корр}} = \frac{\varphi_1 - \varphi_{\text{ст}}(t)}{P_a} \cdot S_a(t) = \frac{\varphi_1 + |\varphi_0|e^{kt}}{P_a} \cdot S_0(1 + at) \quad (5)$$

Отметим, что токи коррозии, рассчитанные по уравнению (5), всегда меньше рассчитанных по уравнению (2), поскольку значения $\varphi_{\text{ст}}$ всегда положительнее φ_2 в случае катодных покрытий [6 – 8].

Формула (5) является феноменологической и не учитывает такие факто-

ры, как закупорку пор продуктами коррозии, затруднение отвода продуктов коррозии из зоны реакции, предполагает равномерное распределение токов катодной реакции по всей поверхности катода и т.д.

В реальных условиях всегда имеют место побочные процессы, снижающие эффективность работы пор в покрытиях и тормозящие дальнейшее развитие процесса. Выражается это в снижении токового показателя скорости коррозии и, как результат, в торможении глубинных коррозионных процессов. Записать влияние всех факторов не представляется возможным.

Если перейти к массовому и глубинному показателю скорости коррозии, то с использованием уравнения (5) можно оценить продвижение очага коррозии вглубь подложки. Полагая S_a постоянной (погрешность в определении коррозионных потерь от этого допущения невелика) и используя законы Фарадея можно записать

$$\Delta l_{\text{корр1}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Fe}}}{\rho \cdot P_a} \int_0^{t_1} E(t) \cdot dt = \frac{\mathcal{E}_{\text{Fe}}}{\rho \cdot P_a} \left[\varphi_1 \cdot t + \int_0^{t_1} \varphi_0 e^{kt} \cdot dt \right]. \quad (6)$$

Здесь ρ – плотность стали, \mathcal{E}_{Fe} – электрохимический эквивалент железа. Формула (6) описывает процесс коррозионного разрушения за промежуток времени от начала погружения до достижения стационарного состояния, которое наступает в момент времени t_1 . Дальнейшее продвижение очага вглубь подложки от t_1 до t_k (t_k – конец испытаний) происходит во времени по линейному закону

$$\Delta l_{\text{корр2}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Fe}}}{\rho \cdot P_a} (\varphi_1 - \varphi_{\text{ст}}) \cdot t. \quad (7)$$

Используя экспериментальные данные о зависимости $\varphi_{\text{ст}} = f(t)$ и $n = f(h)$ (n – пористость покрытий, h – их толщина), а также данные о влиянии режимов осаждения на пористость и зная их размеры, нетрудно оценить коррозионные потери стали в порах покрытий по любому показателю скорости коррозии. Заметим, что определяющий вклад в общие коррозионные потери $\Delta l_{\text{корр}} = \Delta l_{\text{корр1}} + \Delta l_{\text{корр2}}$ вносит второе слагаемое. Необходимые для численного решения уравнения (6) данные – φ_0 , k , t и P_a определяются экспериментально.

Как следует из уравнения (7), коррозионные процессы определяются

значениями $\varphi_{ст}$. Анализ экспериментальных данных по влиянию толщины покрытий на значения $\varphi_{ст}$ сдвигаются в область положительных значений; при этом наиболее характерными являются следующие зависимости $\varphi_{ст} = f(h)$:

$$\varphi_{ст} = A \cdot e^{-\beta h}; \quad \varphi_{ст} = B \cdot h^{-\alpha} (\alpha > 0); \quad \varphi_{ст} = C(1 - \gamma \cdot h) \quad (8)$$

Постоянные $A, B, C, \alpha, \beta, \gamma$, входящие в уравнения (8), могут быть определены путем решения соответствующего уравнения для двух значений h .

Вид зависимости определяется режимом нанесения покрытий, материалом покрытия, физико-химическими свойствами электролита и устанавливается только экспериментально.

Нетрудно показать, что развитие глубинных коррозионных процессов резко тормозится с ростом толщины покрытия ($\Delta E = \varphi_2 - \varphi_{ст}$ с ростом h уменьшается, а P_a возрастает).

Это находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Выводы.

В результате нами были экспериментально изучены и теоретически обоснованы общие подходы к анализу электрохимического фактора в общей схеме развития коррозионных процессов в порах катодных вакуумных покрытий на стали

Список литературы: 1. *Петров Л.Н.* О коррозионно-электрохимическом факторе при развитии трещин коррозии под напряжением / *Л.Н. Петров, В.Н. Тищенко, А.С. Чистов.* // Физико-химическая механика материалов. – 1979. – № 4. – С. 20 – 25. 2. *Петров Л.Н.* Коррозия под напряжением / *Л.Н. Петров.* – К.: «Вища школа», 1986. – 193 с. 3. *Томашов Н.Д.* Коррозия и коррозионно-стойкие сплавы / *Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова.* – М.: Металлургия, 1973. – 232 с. 4. *Маричев В.А.* Современное состояние исследования в области коррозионного растрескивания. – В кн.: Коррозия и защита от коррозии / *В.А. Маричев, И.Л. Розенфельд.* – М.: 1978. – С. 3 – 41. 5. Влияние деформационного старения на коррозионную активность стали 40Х. / *Р.Г. Мусеев, Л.Н. Петров, Н.С. Сопрунк и др.* // Физико-химическая механика материалов. – 1972. – № 2. – С. 77 – 79. 6. *Розенфельд И.Л.* Определение токов коррозионных элементов на поверхности металлов с гальваническими покрытиями / *И.Л. Розенфельд, Л.В. Фролов* // Защита металлов. – 1968. – Т. 4, № 6. – С. 680 – 685. 7. *Розенфельд И.Л.* О механизме действия коррозионных элементов в катодных гальванических покрытиях / *И.Л. Розенфельд, Л.В. Фролов.* // В сб.: «Коррозия и защита металлов». – М.: «Наука», 1970. – С. 97 – 101. 8. *Розенфельд И.Л.* Электрохимический метод определения защитных свойств гальванических покрытий / *И.Л. Розенфельд, Л.В. Фролов.* // В сб.: «Новые методы исследования коррозии металлов», М.: «Наука», 1973. – С. 103 – 108.

М.Р. ЧУЧМАН, Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАНУ,
м. Львів

КОРОЗІЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА СПЛАВІВ ДЛЯ НАПЛАВЛЕННЯ ДЕТАЛЕЙ ЗАПІРНОЇ НАФТОГАЗОВОЇ АРМАТУРИ

Досліджено електрохімічні властивості, опірність розтріскуванню, ініційовану воднем, та швидкість корозії у стандартному сірководневому розчині NACE трьох сплавів, які розглядаються як перспективні для наплавлення ущільнювальних поверхонь запірної нафтогазової арматури. Встановлено, що сплави на основі нікелю і кобальту, на відміну від сплаву на основі заліза, виявляють високу опірність сірководневій корозії в потоці розчину, в т. ч. в присутності абразиву, та нечутливі до розтріскування, ініційованого воднем, тому можуть бути використані для підвищення експлуатаційних характеристик деталей фонтанної арматури.

Исследовано электрохимические свойства, сопротивляемость растрескивания, инициированную водородом, и скорость коррозии в стандартном сероводородной растворе NACE трех сплавов, которые рассматриваются как перспективные для наплавки уплотнительных поверхностей запорной нефтегазовой арматуры. Установлено, что сплавы на основе никеля и кобальта, в отличие от сплава на основе железа обнаруживают высокую сопротивляемость сероводородной коррозии в потоке раствора, в т.ч. в присутствии абразива, и нечувствительны к растрескиванию, инициированного водородом, поэтому могут быть использованы для повышения эксплуатационных характеристик деталей фонтанной арматуры.

Investigational electrochemical properties, resistance to cracking, initiator hydrogen, that speed of corrosion in standard sulphuretted hydrogen solution of NACE of three alloys which are examined as perspective for welding of ущільнювальних surfaces of oil-gas armature. It is set that alloys are on the basis of nickel and cobalt, unlike an alloy on the basis of iron, find out high-resistivity sulphuretted hydrogen corrosion in the stream of solution, including in the presence of abrasive, and insensitive to cracking, to initiator hydrogen, that is why can be utilized for the increase of operating descriptions of details of armature

Вступ.

Практика експлуатації газовидобувного обладнання засвідчує, що основною причиною виходу його з ладу є руйнування під впливом корозійно-активних компонентів видобувного продукту, серед яких ліdersька роль належить сірководню.

В першу чергу це стосується гирлового устаткування, зокрема, запірної арматури, пошкодження якої часто зводять нанівець уже зроблені затрати, а в

аварійних ситуаціях можуть призвести до відкритого фонтанування та пожежі.

Для забезпечення надійної роботоздатності запірної арматури її слід виготовляти з корозійнотривких матеріалів з високою опірністю сірководневій корозії, наводнюванню та сірководневому корозійному розтріскуванню під напруженням (СКРН).

Ущільнювальні поверхні окремих деталей арматури, як-то шибери, сідла, повинні бути ще й стійкими до корозійно-абразивного зношування.

Мета дослідження – вибір корозійнотривкого сплаву для наплавлювання деталей засувної арматури зі сталі у т. зв. сірководневотривкому виконанні для підвищення її опірності корозійно-абразивному зношуванню.

Матеріали та методи досліджень.

Для плазмово-порошкового наплавлення зразків використовували порошки зі сплавів на основі нікелю – ПР-НХ15СР3, кобальту – ПН-АН34, заліза – ПР-Х16Н8С5 фракції 63...80 мкм.

З наплавленого металу виготовляли зразки завтовшки 2...2,5 мм, робочі поверхні яких шліфували та полірували до класу шорсткості 9 ($R_a \leq 32$).

Випробувальне середовище – стандартний сірководневий розчин NACE (5 %-й розчин NaCl + 0,5 % CH₃COOH + H₂S, нас.; pH 3...4; 24 ± 3 °C) [1].

Швидкість корозії визначали масометричним методом [2] у потоці розчину (швидкість потоку 4,1 м·с⁻¹) без абразиву та з додатком 1 % (мас.) кварцового піску фракції 0,14 мм при 27 ± 3 °C і тискові 0,5 МПа [3].

База випробувань 20 год.

Опірність металу розтріскуванню, ініційованому воднем, визначали згідно з вимогами [4].

Результати досліджень.

На підставі аналізу публікацій та наявного досвіду промислового застосування плазмово-порошкового наплавлення деталей арматури для суднобудівної, енергетичної, хімічної та інших галузей промисловості для досліджень було вибрано 3 типи сплавів: на основі заліза 10X16Н8С5; на основі кобальту 70X30Н5В4СР та на основі нікелю 60X14Н70С4Р3.

Хімічний склад наплавлених металів подано в таблиці.

Швидкість загальної корозії наплавленого сплаву на основі кобальту у потоці розчину NACE без абразиву становить 0,008 г/(м²·год).

Швидкість корозії наплавленого металу на основі нікелю у 3,5 рази вища – 0,028 г/(м²·год).

Натомість, швидкість корозії наплавленого металу на основі заліза набагато більша – 0,352 г/(м²·год).

Наплавлені метали відрізняються також характером кородування: на основі кобальту і нікелю кородують рівномірно, а на основі заліза, зважаючи на малий час випробувань, мають локальні мікрОВИРАЗКИ та мікротріщини незначної глибини.

Таблиця

Хімічний склад і твердість наплавленого металу

Тип наплавленого металу	Вміст елементів, % (мас)						Твердість, HRC
	Si	Cr	Fe	Ni	Co	Інші	
60X14H70C4P3	4,48	14,07	13,87	основа	–	2,4 В	50 – 54
70X30H5B4CP	1,15	36,07	15,54	5,20	основа	0,7 В 4,94 W	48 – 50
10X16H8C5 (ПР-Х16H8C5)	4,15	20,95	основа	8,02	–	–	42 – 44

Після уведення у розчин NACE 1 % абразиву опірність корозійному руйнуванню наплавлених сплавів на основі кобальту і нікелю знизилась – швидкість втрати маси становить 0,031 і 0,043 г/(м²·год), відповідно, і, навпаки, опірність наплавленого металу на основі заліза підвищилась, хоча швидкість втрати маси для нього залишається найвищою з-поміж досліджених і становить 0,252 г/(м²·год).

Випробування на опірність наплавлених металів розтріскуванню, ініційованому воднем, показали, що метали на основі кобальту і нікелю у розчині NACE не чутливі до поверхневого пухиріння та внутрішнього водневого розтріскування.

Збільшення часу випробувань з 96 год, як того вимагає відповідний стандарт [4], до 200 год не призвело до їх корозійно-водневих пошкоджень.

Натомість наплавлений метал на основі заліза виявив високу схильність до корозійно-водневого руйнування.

На поверхні зразків після 96-годинного витримання у згаданому розчині утворилася сітка тріщин і виразок (рис. 1), які в експлуатаційних умовах можуть сприяти подальшому корозійно-механічному руйнуванню.

За результатами корозійних випробувань сплав на основі заліза X16H8C5 не можна використати для наплавлення деталей засувної арматури, яка працює у сірководневих середовищах.

Тому детальніші дослідження його інших властивостей недоцільні.

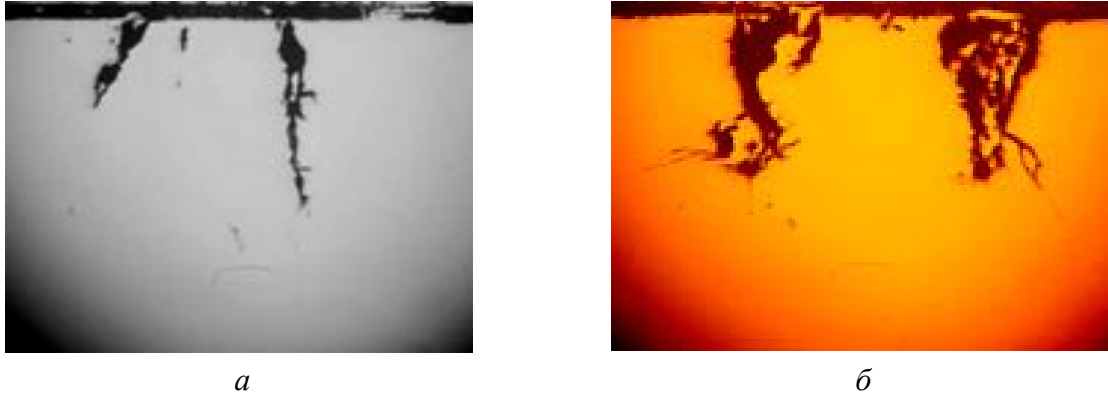


Рис. 1. Корозійні тріщини та виразки у наплавленому сплаві на основі заліза X16H8C5, які утворилися за 96 год витримки у сірководневому розчині NACE $\times 125$.

Результати поляризаційних потенціодинамічних вимірювань засвідчили, що наплавлений сплав на основі кобальту у сірководневому розчині кородує в активному стані з водневою деполаризацією (рис. 2а).

Густина струму корозії, визначена за нахилом тафелівських ділянок поляризаційних кривих, становить $3,54 \text{ A/m}^2$.

Електродний потенціал за 20 год зсувається від початкового значення $-0,5 \text{ В}$ до $-0,565 \text{ В}$.

Тобто продукти корозії не утворюють на поверхні металу плівок з високими пасивувальними характеристиками [2].

Для наплавленого сплаву на основі нікелю анодний струм у діапазоні 80 мВ від стаціонарного потенціалу різко зростає, проходить через максимум, знижується, далі знову підіймається (рис. 2б).

Густина струму пасивації досить висока – $1,18 \cdot 10^2 \text{ A/m}^2$.

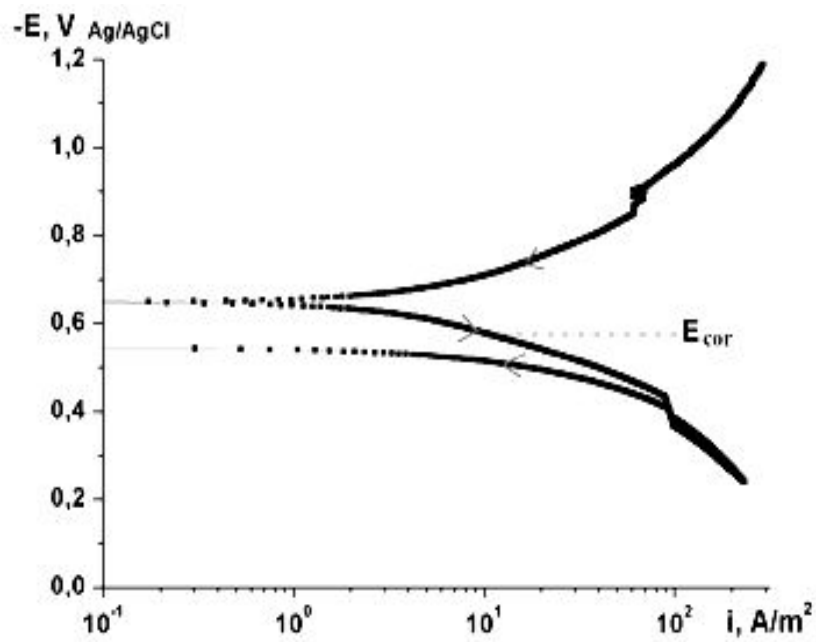
Потенціал корозії після 20 год витримування практично відповідає потенціалу початку пасивації на поляризаційній кривій.

Можна припустити, що пасивна плівка, сформована на наплавленому металі на основі нікелю, також не має високих захисних характеристик.

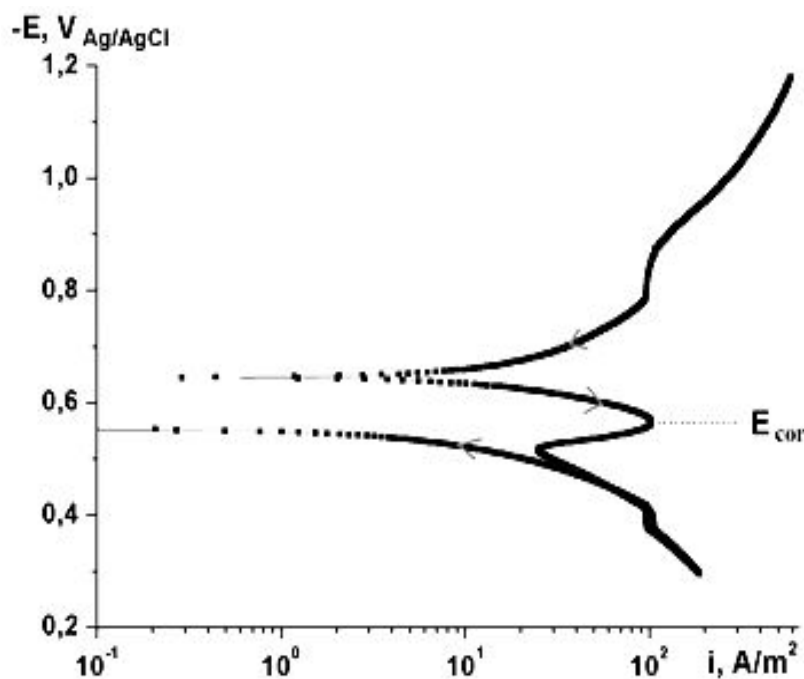
Порушення пасивного стану за $E = -0,55 \text{ В}$ і другий підйом густини струму не пов'язані зі стійким пітінгоутворенням, оскільки за зворотної розгортки потенціалу на кривій $E - i$ відсутня гістерезисна петля.

Густина струму корозії для цього сплаву становить $4,4 \text{ A/m}^2$.

Тобто, за даними електрохімічних характеристик наплавлений сплав на основі нікелю менш корозійнотривкий, ніж на основі кобальту, що узгоджується з даними масометричних досліджень швидкості корозії.



a



b

Рис. 2. Поляризаційні криві наплавлених сплавів на основі кобальту (*a*) і нікелю (*б*), зняті в сірководневому розчині NACE зі швидкістю розгортки потенціалу 1 мВ/с після катодного активування зразків при $E = -1,2$ В (10 хв).

$E_{кор}$ – потенціал корозії, що встановився після 20 год витримування зразка у розчині.

Висновок.

Через низьку корозійну тривкість та схильність до розтріскування, ініційованого воднем, сплав на основі заліза X16H8C5 не може використовуватися для наплавлення деталей обладнання, яке експлуатується у сірководневих середовищах.

Сплави на основі кобальту і нікелю продемонстрували високі протикорозійні властивості, тому можуть використовуватися для наплавлення деталей запірної арматури у сірководневоотривкому виконанні, проте за співвідношенням ”експлуатаційні властивості – ціна” перевагу слід надавати хромо-нікелевому сплаву.

Список літератури: 1. NACE Standard TM 0177-90. Standard Test Method Laboratory of Metals for Resistance to Sulfide Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments. – Houston, Tx.: National Association of Corrosion Engineers (NACE). – 1990. – 22 p. 2. Коррозия: справ. изд. / под ред. Л.Л. Шрайера; пер. с англ. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с. 3. Радкевич О. Автоклав для корозійних досліджень у середовищах з домішками H₂S і CO₂ / [О. Радкевич, О. П'ясецький, Г. Круцан та ін.] // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2000. – Т. 2. – (Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів). – С. 682 – 687. 4. NACE Standard TM-02-84-90. Standard Test Method Evaluation of Pipeline Steels for Resistance to Stepwise Cracking. – Houston, Tx.: National Association of Corrosion Engineers (NACE). – 1990. – 20 p.

Надійшла до редколегії 15.05.10

М.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, проф., НТУ “ХП”,
Р.О. ШЕВЧЕНКО, інженер-технолог, УкрНДІгаз, м. Харків, Україна

РОЛЬ ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНИХ ЯВИЩ ПРИ ВИНИКНЕННІ УСКЛАДНЕНЬ ТА АВАРІЙ ПІД ЧАС БУРІННЯ НАФТОГАЗОВИХ СВЕРДЛОВИН

Розглянуто вплив електрохімічних процесів на можливість сальникоутворення при бурінні нафтогазових свердловин. Показано принципову можливість тестування бурових розчинів на прихвато-небезпеку. Розроблено методику усунення сальників на поверхні бурових труб.

Рассмотрено влияние электрохимических процессов на возможность сальникообразования при бурении нефтегазовых скважин. Показана принципиальная возможность тестирования буровых растворов на прихватоопасность. Разработана методика устранения сальников на поверхности буровых труб.

We analyzed electrochemical processes' influence on oil seal formation when drilling oil wells and demonstrated the possibility in principle to test the stickiness of drilling fluids. The method of seals removal from the surface of well tubes is developed.

Під час буріння свердловин на нафту та газ спостерігається велика кількість ускладнень, подолання наслідків яких призводить до значної втрати продуктивного часу та збільшення комерційної вартості спорудження свердловини.

Одним з найрозповсюджених типів аварій є прихоплення бурового інструменту [1].

Серед умов, які передують такому виду ускладнень, одне з чільних місць займає утворення сальників на бурильній колоні у зонах зменшення швидкості бурового розчину та кавернах.

Дійсно, при використанні бурових розчинів на водній основі при розбуруванні інтервалів молодих неметаморфізованих глин, так званих *gumbo shale*, на поверхні компоновки бурильної колони активно утворюється сальник.

Для попередження їх утворення найчастіше використовують мастильні домішки, які активно рекламують закордонні та вітчизняні виробники, хоча саме з'ясуванню механізму виникнення таких ускладнень приділено недостатньо уваги.

Найчастіше згадують про адгезійну взаємодію глинистих частинок з металеву поверхню, але не звертають увагу на те, що процеси в свердловині виникають та перебігають за електрохімічним механізмом, оскільки за даними [2] різниця потенціалів між трубами та стінкою свердловини може сягати 1000 мВ.

Наведені обставини є причиною виникнення електрокінетичних процесів у свердловині, зокрема електрофорезу, тобто руху частинок глини та шламу під дією електричного поля.

Якщо радіус частинки значно більше товщини її подвійного електричного шару, то для розрахунку швидкості електрофорезу застосовують формулу Гельмгольца – Смолуховського:

$$U = \frac{D\xi E}{4\pi\eta}, \quad (1)$$

де U – швидкість електрофорезу, D – діелектрична проникність середовища, E – напруженість поля, η – в'язкість середовища, ξ – електрокінетичний потенціал.

Дослідження сальнікоутворення за електрофоретичним механізмом проведено на лабораторній установці, що складалась з двох металевих електродів фіксованої площі, до яких через систему вимірювальних приладів подавали струм з джерела постійного струму Б5-44.

Параметри електрофорезу (густина струму 30 мА/см², напруга 900 мВ), згідно [2], підтримували постійними впродовж однієї години.

В процесі електродної поляризації контролювали товщини шару глинистої кірки на одному з електродів, а при пропусканні зворотнього струму в системі – його руйнування; параметром варіювання був склад компонентів суспензії.

Дослідження на бентонітовій суспензії з різним вмістом глинистої фази, тобто різної густини, дали змогу встановити зростання швидкості електрофоретичного руху при збільшенні концентрації бентоніту (рис. 1).

Оскільки при збільшенні вмісту глинистої фази в'язкість суспензії зростає, то, як витікає з (1), електрофоретична швидкість повинна зменшуватись.

Насправді ж, як видно з рис. 1, вона росте.

Цей факт можна пояснити тим, що при збільшенні вмісту непровідних глинистих частинок діелектрична проникність середовища не зменшується,

як можна було б очікувати, а навпаки – збільшується, що пояснюється впливом поверхневої провідності частинок, зокрема, підвищеною провідністю ПЕШ [3].

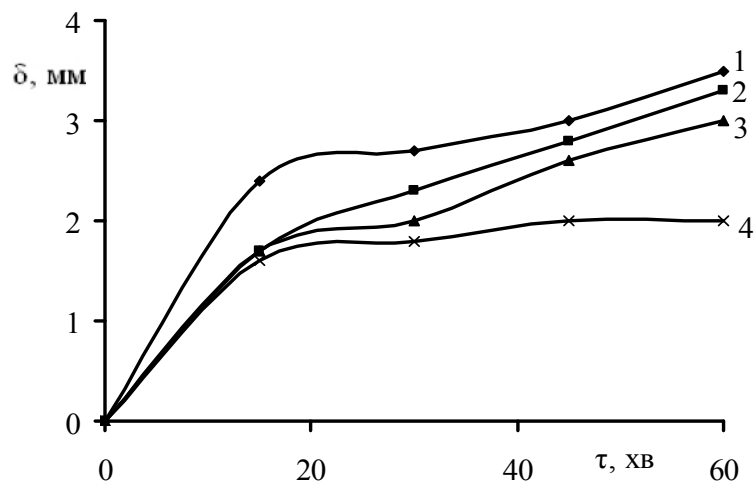


Рис. 1. Хронограми товщини утворення глинистої кірки від густини розчину бентоніту, г/см³: 1,06 (1), 1,05(2), 1,04(3), 1,03 (4).

Таким чином, можна стверджувати, що діелектрична проникність зростає суттєвіше, ніж густина суспензії, внаслідок чого електрофорез стає більш інтенсивним.

Майже аналогічно до глинистих частинок поведуть себе в електричному полі полімери, які за своєю фізико-хімічною природою є поліелектролітами, зокрема використаний нами біополімер Flo-vis, концентрацію якого варіювали від 0,1 до 0,5 %.

Як показали результати вимірювань, концентрація біополімеру суттєво не впливає на швидкість росту його кірки на поверхні електроду, до того ж, хоча електрофорез йде досить активно, але отримати компактну плівку на поверхні сталевого електроду не вдалось, скоріш за все через нездатність молекул полімеру до утворення міцних зв'язків між собою та матеріалом електроду.

Відомо, що зниження температури, введення у систему індиферентного електроліту (який специфічно не взаємодіє з поверхнею) і збільшення заряду іонів ведуть до зменшення товщини дифузного шару ПЕШ, тому відповідно зменшується і ξ -потенціал.

З цього випливає, що ξ -потенціал буде знижуватись і зі зменшенням діелектричної проникності середовища, наприклад, при додаванні у водний роз-

чин спиртів, ефірів, нафти та інших органічних речовин. Значний вплив чинить і рН середовища через високу адсорбційну здатність H^+ і OH^- -іонів.

Так як ξ -потенціал входить до рівняння (1), то, вочевидь, варіювання означених чинників буде впливати і на швидкість електрокінетичних процесів.

Для перевірки цієї гіпотези нами до розчину бентоніту та біополімеру додавалась сіль NaCl. Встановлено, що додавання NaCl до розчину бентоніту в концентрації більше 2 % унеможливорює процес електрофорезу, тоді як біополімер Flo-vis зберігає високе значення ξ -потенціалу навіть при 10 %-ій концентрації NaCl (рис. 2). Дослідження, проведені з буровими розчинами з Березівської площі (рис. 3), підтвердили можливість утворення сальнику на металевій поверхні бурильних труб за рахунок електрофоретичних процесів.

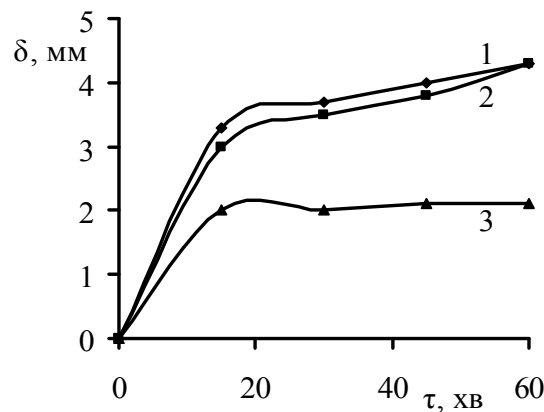


Рис. 2. Вплив на електрофоретичне утворення кірки біополімеру Flo-vis хлориду натрію, %:
1 (1), 3 (2) та 10 (3).

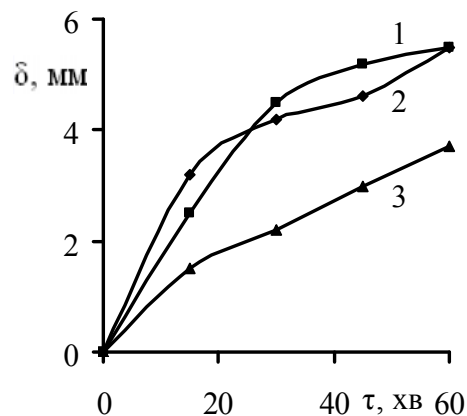


Рис. 3. Динаміка росту глинистої кірки у середовищі бурових розчинів зі свердловин Березівського ГКР:
1 – № 205, 2 – № 202, 3 – № 121.

Було також встановлено, що при накладанні електричного струму протилежної полярності можливий зворотній процес, тобто руйнування вже отриманої глинистої кірки на металевій поверхні.

Дійсно, при зміні полюсів робочих електродів спостерігали руйнування глинистої кірки товщиною близько 3 мм у середовищі глинистого розчину різної густини (рис. 4).

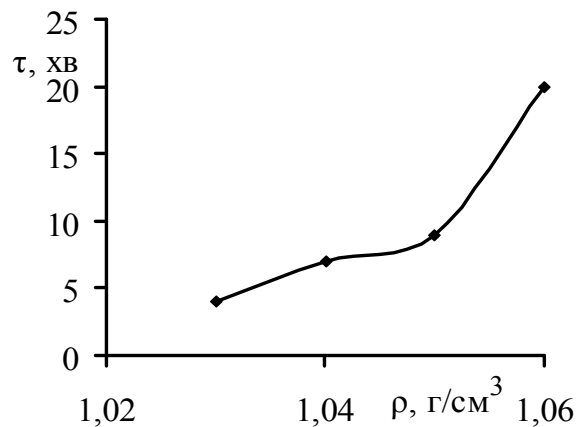


Рис. 4. Залежність часу руйнування глинистої кірки від густини глинистої суспензії

Зазначимо, що аналогічні дослідження, проведені на бурових розчинах з Березівського ГКР, дозволили встановити, що для повного очищення поверхні електродів потрібен час не більше 10 хв.

Наведені результати знаходяться у повній відповідності з висунутою нами гіпотезою щодо електрохімічної природи сальнікоутворення і та імовірні шляхи впливу на цей процес.

Таким чином, одержані результати дозволили визначити перспективні напрямки модифікації бурових розчинів, застосування яких дозволить зменшити “сальнікоутворення”, та склали підґрунтя до створення методики руйнування таких утворень і очищення поверхні бурильних труб.

Список літератури: 1. Пустовойтенко *И.П.* Предупреждение и ликвидация аварий в бурении / *И.П. Пустовойтенко.* – М.: Недра, 1988. – 279 с. 2. Серяков *А.С.* Электрическая природа осложненный в скважинах и борьба с ними / *А.С. Серяков, Л.К. Мухин.* – М.: Недра, 1980. – 134 с. 3. Круглицкий *Н.Н.* Физико-химическая механика дисперсных систем в сильных импульсных полях / *Н.Н. Круглицкий, Г. Г. Горовенко, П.П. Малюшевский.* – К.: Наук. Думка, 1983. – 192с.

Надійшла до редколегії 12.05.10

С.В. ШЕВЯКИН, аспірант, **В.В. ШТЕФАН**, канд. техн. наук, доц.,
О.Ю. СМІРНОВА, магістрант, НТУ «ХПІ», Харків

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ МДО-ПОКРИВІВ НА СПЛАВІ ТИТАНУ ДОПОВАНИХ PPE

В статті розглядається процес мікродугового анодування сплаву титану в лужних розчинах з додаванням сполук рідкісних і розсіяних елементів. Встановлено, що каталітична активність отриманих покриттів порівняна з активністю платини при відносному вмісті допантів у покритті у кількості декількох атомних відсотків.

В статье рассматривается процесс микродугового оксидирования сплава титана в щелочных растворах с добавлением соединений редких и рассеянных элементов. Установлено, что каталитическая активность полученных покрытий сопоставима с активностью платины при относительном содержании допантов в количестве нескольких атомных процентов.

In the article the process of titanium alloy microarc oxidation in alkaline solutions with the addition of rare compounds and trace elements was discussed. The catalytic activity of the coatings was comparable to the activity of platinum when the relative dopant content in the few atomic percent number was found.

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 компонентів 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 використовуються 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.

Титан, і його сплави, відрізняються багатьма корисними технологічними й експлуатаційними якостями в порівнянні з іншими конструкційними матеріалами, займають особливе місце серед матеріалів [1].

В роботі наведено експериментальні дані та їх аналіз відносно каталітичної активності МДО-покривів на сплаві титану допованих PPE отриманих з досліджених електролітів склад яких представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Склад досліджених електролітів

№ електроліту	Склад електроліту				
	с, моль/л				
	Дифосфат лужного металу	WO ₄ ²⁻	MoO ₄ ²⁻	Оксид ванадію	Оксид церію
1	1	0,01	–	–	–
2	1	–	0,01	–	–
3	1	–	–	0,01	–
4	1	–	–	–	0,01

Анодні плівки формували в лужному електроліті, до складу якого вводили домішки речовин – солі Mo, W та оксиди V, Ce з перспективою отримання МДО-покривів, які, крім оксиду титану, містять сполуки даних елементів.

Мікродугове окисдування проводили в скляній герметичній двоелектродній комірці, де допоміжним електродом була платинова пластина, а робочим електродом сплав титану ОТ.

Елементний аналіз зразків МДО-покривів, отриманих з електролітів свідчить про наявність допантів у складі оксидної наноструктурованої плівки.

В роботі 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 модифікації рутилу. Важливими критеріями каталітичної активності матеріалів є кінетичні параметри реакцій виділення водню та кисню – тафелівські сталі α і β , та j_0 -густина струму обміну.

Аналіз цих параметрів дозволяє стверджувати, що підвищення швидкості реакцій виділення водню та кисню та зниження поляризації відбувається на зразках МДО-покривах допованих PPE практично в усіх середовищах.

Каталітична активність отриманих поривів у модельній реакції виділення водню. У кислому середовищі найменше значення перенапруги β має зра-

зок допований W (табл. 2), що пояснюється його розвинутою структурою та високою питомою поверхнею.

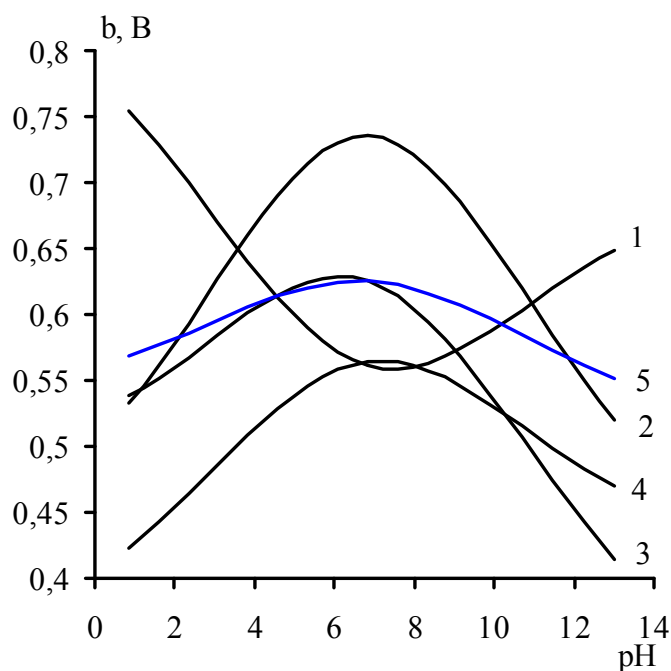
Таблиця 2

Кінетичні параметри реакції виділення водню на допованих МДО-покривах

Склад середовища									
	0,1M H ₂ SO ₄ , pH = 0,87			0,1 M Na ₂ SO ₄ , pH = 6,85			0,1 M NaOH, pH = 13		
	b, В	a, В	Lg <i>j</i> ₀ , [мА/см ²]	b, В	a, В	lg <i>j</i> ₀ , [мА/см ²]	b, В	a, В	Lg <i>j</i> ₀ , [мА/см ²]
TiO ₂	0,755	5,232	-6,929	0,562	3,979	-7,080	0,648	3,733	-5,756
TiO ₂ +V	0,533	3,603	-6,758	0,735	4,468	-6,322	0,519	3,376	-6,496
TiO ₂ +Mo	0,538	3,479	-6,468	0,626	4,104	-6,664	0,413	2,846	-6,876
TiO ₂ +W	0,423	2,686	-6,344	0,565	3,642	-6,451	0,469	2,93	-6,238
TiO ₂ +Ce	0,569	3,800	-6,672	0,625	4,256	-6,807	0,552	3,647	-6,606

У лужному середовищі найбільш каталітично активним виявився зразок допований Mo, а у нейтральному середовищі максимальну каталітичну активність виявив недопований зразок МДО-покриву на сплаві титану.

Такий результат можна пояснити тим, що оксид титану (IV) що переважно складає анодно-іскровий покрив має амфотерні властивості. Аналогічні результати відбиває і рис 1.



1 – без доповання; 2 – допований V; 3 – допований Mo; 4 – допований W; 5 – допований Ce

Рис. 1. Залежність перенапруги виділення водню від складу середовища на зразках отриманих покривів

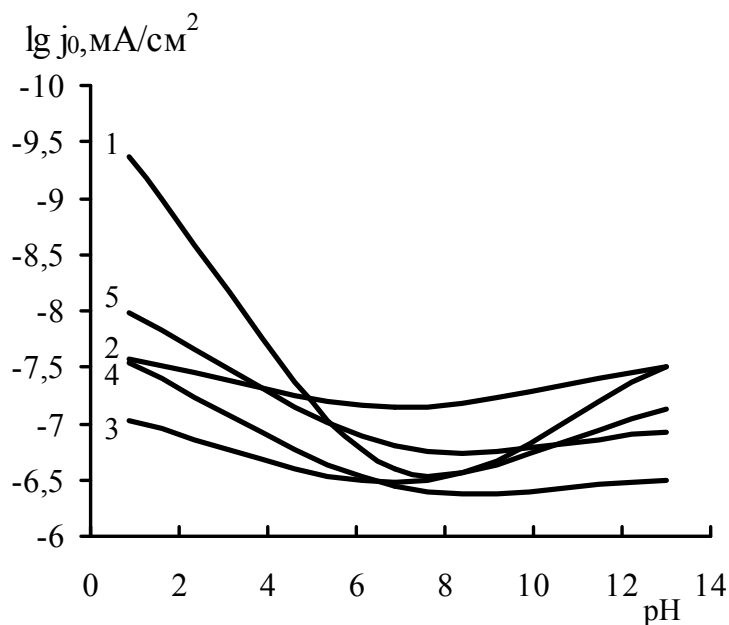
Згідно розрахованих значень сталої Тафеля b , каталітичну активність отриманих матеріалів у реакції виділення водню можна представити у вигляді наступного ранжируваного ряду:

- для кислого середовища: допований $W > V > Mo > Ce >$ без допанту;
- для нейтрального середовища: без допанту $>$ допований $W > Ce > Mo > V$;
- для лужного середовища: допований $Mo > W > V > Ce >$ без допанту;

Каталітична активність отриманих покриттів у модельній реакції виділення кисню.

Експериментальні залежності демонструють активність отриманих покриттів у модельній реакції виділення кисню.

Розрахунок густини струму обміну показує, що у кислому середовищі найбільшу каталітичну активність виявляє зразок МДО-покриву на сплаві титану допований Mo , тоді як у нейтральному та лужному середовищах найбільш активним є зразок допований W (рис. 2).



1 – без допування; 2 – допований V ; 3 – допований Mo ; 4 – допований W ; 5 – допований Ce
 Рис. 2. Залежність густини струму обміну кисню від складу середовища на зразках отриманих покриттів

За розрахованими значеннями густини струму обміну (табл. 3), каталітичну активність отриманих матеріалів у реакції виділення кисню можна представити у вигляді наступного ранжируваного ряду:

- для кислого середовища: допований $Mo > W > V > Ce >$ без допанту;

- для нейтрального середовища: допований $W > Mo > без допantu > Ce > V$;
- для лужного середовища: допований $W > Ce > Mo > V > без допantu$;

Таблиця 3

Кінетичні параметри реакції виділення кисню на допованих МДО-покривах

	Склад середовища								
	0,1M H ₂ SO ₄ , pH = 0,87			0,1 M Na ₂ SO ₄ , pH = 6,85			0,1 M NaOH, pH = 13		
	b, В	a, В	lgj ₀ , [мА/см ²]	b, В	a, В	lgj ₀ , [мА/см ²]	b, В	a, В	lgj ₀ , [мА/см ²]
TiO ₂	1,725	16,63	-9,37	1,426	9,407	-6,595	0,756	5,680	-7,507
TiO ₂ + V	0,954	7,23	-7,58	1,061	7,581	-7,145	0,729	5,472	-7,504
TiO ₂ + Mo	1,235	8,67	-7,02	1,400	9,081	-6,48	0,834	5,949	-7,130
TiO ₂ + W	1,012	7,62	-7,53	1,527	9,839	-6,44	1,32	8,564	-6,488
TiO ₂ + Ce	0,846	6,76	-7,99	1,216	8,278	-6,80	0,949	6,577	-6,929

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

1. Доведено високу каталітичну активність отриманих МДО-покривів на сплаві титану допованих РРЕ у електрохімічних процесах.

2. Показано, даний метод мікродугового оксидування дозволяє вводити каталітично активні метали до складу анодного покриву на сплаті титану безпосередньо у процесі формування останнього, забезпечуючи тонкодисперсний розподіл активних каталітичних центрів у вигляді наночасток РРЕ.

3. Встановлено, що каталітична активність отриманих покривів порівнянна з активністю платини при відносному вмісті допантів у покриві у кількості декількох атомних відсотків.

4. Показана перспективність застосування запропонованого метода формування покривів у галузі розробки та створення нових електродних матеріалів.

Список літератури: 1. Гордиенко П.С. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов / П.С. Гордиенко, С.В. Гнеденков. – Владивосток: Дальнаука, 1997. – 183 с. 2. Цвикер У. Титан и его сплавы / У. Цвикер. – М.: Металлургия. – 1979. – 205 с. 3. Черненко В.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом / В.И. Черненко, Л.А. Снежко, И.И. Папанова. – Л.: Химия, 1991. – 128 с.

Надійшла до редколегії 31.05.10

П.О. НЕКРАСОВ, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»

РОЗРОБКА РЕЦЕПТУР МАРГАРИНІВ ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

У роботі методом симплекс-центроїдних планів розроблено рецептури функціональних маргаринів, що мають мінімальний вміст транс-ізомерів. Доведено адекватність отриманих моделей експериментальним даним.

В работе методом симплекс-центроидных планов разработаны рецептуры функциональных маргаринов, которые имеют минимальное содержание транс-изомеров. Подтверждена адекватность полученных моделей экспериментальным данным.

In presented work using the method of simplex-centroid design the formulations of functional margarines which have minimal trans-isomers content were developed. The adequacy of models obtained to experimental data was proved.

Маргарин відноситься до групи продуктів стабільного купівельного попиту протягом уже багатьох років, при цьому сфери його застосування останнім часом помітно розширилися, що стимулює виробників до пошуку нових смакових і функціональних якостей цього продукту.

Однак, маргарини, що випускаються за традиційними рецептурами вітчизняною олійно-жировою промисловістю, у своєму складі мають до 17 % транс-ізомерів від суми жирних кислот, що обумовлене присутністю в числі інгредієнтів частково гідрованих саломасів [1].

Транс-ізомери жирних кислот збільшують ступінь ризику виникнення серцево-судинних захворювань, блокують дію ліпопротеїдів високої щільності, що ініціює відкладання холестеринових бляшок на стінках кровоносних судин людини та провокує розвиток атеросклерозу. Крім цього, вони негативно впливають на зміну структури фосфоліпідів клітинних мембран [2].

Вміст твердої фази в маргаринах при різних температурах є одним з найважливіших способів оцінки їх консистенції.

Цей показник для жирової основи м'яких маргаринів при 10 °С повинен бути 21–30 %, при 20 °С – 15 – 21 %, а при 25 °С – не нижче 7 % [3, 4].

В цьому разі м'які маргарини будуть відповідати основним вимогам – легко намазуватися за температури побутового холодильника, а також мати

гарні пластичні властивості та залишатися твердими за кімнатної температури.

Крім того, легкоплавкість жиру характеризується повнотою плавлення його в роті; отже, температура повного розплавлення жиру повинна бути в межах до 35 – 36 °С. Жири, що не розплавляються при зазначених температурах, як правило, залишають у роті «салистий» присмак.

Раніше проведені нами дослідження показали, що маргарини, збагачені діацилгліцеридами (ДАГ), проявляють гіпохолестеринемічні, гіпотриацилгліцеринемічні, антиатерогенні та антиоксидантні властивості.

Внаслідок цього вказані системи можна використовувати як харчові продукти функціонального та лікувально-профілактичного призначення для зменшення ризику виникнення захворювань, пов'язаних з порушенням ліпідного обміну [5].

Метою досліджень була розробка рецептур нових видів збагачених діацилгліцеридами маргаринів, які мають мінімальний вміст транс-ізомерів при збереженні консистенції, властивій традиційним видам м'яких маргаринів.

Вказана задача вирішувалася шляхом математичного моделювання методом симплекс-центроїдних планів.

Вказаний метод є найбільш пристосованими для опису факторного простору властивостей жирових сумішей та забезпечує рівномірне розташування експериментальних точок за $(q-1)$ -мірним симплексом, де q – кількість компонентів [6].

Плани містять точку в центрі симплекса та центроїди всіх симплексів нижчої розмірності, які його складають.

У розроблюваних рецептурах маргаринів використовували наступні жирові інгредієнти: соняшникову та пальмову олії, на 80 % збагачені діацилгліцеридами, що виконували роль відповідно постачальника поліненасичених жирних кислот і промотору утворення β' -поліморфної форми кристалів; у якості структуроутворювачей – повністю гідрований жир або пальмовий стеарин.

Особливістю зазначених структуроутворюючих рецептурних компонентів є практично повна відсутність у їхньому складі транс-ізомерів жирних кислот.

У моделюванні рецептур маргаринів функціонального призначення використовувалася спеціальна кубічна модель, що описується виразом (1):

$$y = \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \beta_{ij} x_i x_j + \beta_{123} x_1 x_2 x_3, \quad (1)$$

де \hat{y} – функція відклику; x_1 – вміст соняшникової олії, збагаченої діацилгліцеридами; x_2 – вміст пальмової олії, збагаченої діацилгліцеридами; x_3 – вміст структуроутворювача (повністю гідрованого жиру або пальмового стеарину); β_i , β_{ij} , β_{123} – коефіцієнти поліному.

У якості функції відклику (\hat{y}) використовувався вміст твердої фази в жирових основах маргаринів при різних температурах (t) – $BT\Phi_t$.

Аналіз вмісту твердої фази у зразках здійснювався методом імпульсного ядерного магнітного резонансу (ЯМР).

Вказаний метод заснован на вимірюванні загасання сигналів магнітної індукції від протонів твердого і рідкого жиру за допомогою імпульсного ядерного магнітного резонансу з автоматичним обчислюванням і індукуванням значення вмісту твердого жиру.

Для досліджень використовувався імпульсний ЯМР спектрометр Minispec mq 40 (виробник – фірма Bruker, Німеччина), що мав робочу частоту 40 МГц. Аналізи зразків здійснювались у відповідності з ISO 8292:2008.

Вимірювання вмісту твердої фази у досліджуваних зразках здійснювалось у трьох паралелях при температурах 5 °С, 10 °С, 15 °С, 20 °С, 25 °С, 30 °С, 35 °С та 40 °С.

Матриці планування та експериментальні значення функцій відклику представлено в табл. 1 та 2.

Обробку та аналіз експериментальних даних (табл. 1 та 2) було виконано за допомогою пакета Design-Expert 8 (Stat-Easy Inc., Minneapolis, USA). У результаті отримано системи нелінійних рівнянь (2), що описують факторний простір вмісту твердої фази при досліджуваних температурах для трьохкомпонентних сумішей жирових основ маргаринів.

У випадку використання як структуроутворювача повністю гідрованого жиру коефіцієнти поліномів вказані без дужок, а пальмового стеарину – у фігурних дужках.

Адекватність отриманих моделей (2) перевірялась методом дисперсійного аналізу, результати якого представлено в табл. 3.

Дані табл. 3 дозволяють зробити висновок, що моделі адекватно описують факторний простір експерименту.

В графічному вигляді моделі залежності вмісту твердої фази у жирових основах маргаринів від компонентного складу при найбільш характерних температурах застосування представлено на рис. 1 та 2.

Таблиця 1

Матриця планування та функція відклику при використанні як структуроутворювача повністю гідрованого жиру

Соняшникова олія, збагачена ДАГ	Пальмова олія, збагачена ДАГ	Повністю гідрований жир	Вміст твердої фази при різних температурах							
			5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
x_1	x_2	x_3	$BT\Phi_5$	$BT\Phi_{10}$	$BT\Phi_{15}$	$BT\Phi_{20}$	$BT\Phi_{25}$	$BT\Phi_{30}$	$BT\Phi_{35}$	$BT\Phi_{40}$
1,000	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000	1,000	0,000	47,10	39,20	35,20	28,60	22,30	12,60	7,60	5,34
0,000	0,000	1,000	96,50	96,20	96,00	95,90	95,90	95,60	95,30	95,00
0,900	0,100	0,000	4,00	2,20	1,60	1,20	0,75	0,40	0,00	0,00
0,900	0,000	0,100	9,80	8,50	7,10	6,50	2,08	1,60	0,45	0,10
0,000	0,500	0,500	83,50	79,90	75,30	72,20	67,00	64,70	61,50	56,80
0,450	0,000	0,550	53,36	52,68	47,90	45,17	37,12	29,50	26,67	24,03
0,450	0,550	0,000	21,20	17,00	14,90	11,90	8,10	3,10	1,50	0,00
0,900	0,050	0,050	5,70	4,00	3,45	2,95	1,63	0,22	0,00	0,00
0,450	0,275	0,275	42,80	38,60	35,47	32,80	23,95	22,86	19,10	15,85
0,333	0,333	0,333	44,45	41,80	40,60	38,50	30,40	25,06	23,40	21,30
0,667	0,167	0,167	28,80	26,14	24,30	22,40	20,65	13,40	11,03	9,00
0,500	0,000	0,500	49,10	47,65	44,10	40,20	33,83	27,00	25,20	22,26
0,167	0,667	0,167	39,90	34,50	33,40	31,50	25,10	21,50	17,50	13,20
0,500	0,500	0,000	17,40	13,60	11,45	9,60	7,20	4,06	0,00	0,00
0,167	0,167	0,667	71,40	70,50	67,20	65,60	60,40	54,80	50,10	48,50

Аналіз даних, наведених на рис. 1 і 2, показує, що ізолінії функції відклику у випадку використання в якості структуроутворювача повністю гідрованого жиру мають більший кут нахилу в порівнянні з аналогічним показником для сумішей з пальмовим стеарином. Тобто перший структуроутворювач справляє більш сильний вплив на результуючі значення вмісту твердої фази в сумішах за рахунок того, що його жировий склад, на відміну від пальмового стеарину, практично повністю представлений тринасиченими триацилгліцеридами.

Таблиця 2

Матриця планування та функція відклику при використанні як структуроутворювача пальмового стеарину

Соняшникова олія, збагачена ДАГ	Пальмова олія, збагачена ДАГ	Повністю гідрований жир	Вміст твердої фази при різних температурах							
			5 °С	10 °С	15 °С	20 °С	25 °С	30 °С	35 °С	40 °С
x_1	x_2	x_3	$BT\Phi_5$	$BT\Phi_{10}$	$BT\Phi_{15}$	$BT\Phi_{20}$	$BT\Phi_{25}$	$BT\Phi_{30}$	$BT\Phi_{35}$	$BT\Phi_{40}$
1,000	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,000	1,000	0,000	47,10	39,20	35,20	28,60	22,30	12,60	7,60	5,34
0,000	0,000	1,000	80,14	77,72	76,48	71,45	61,53	49,86	39,88	32,65
0,900	0,100	0,000	4,00	2,20	1,60	1,20	0,75	0,40	0,00	0,00
0,900	0,000	0,100	5,57	5,16	4,10	2,88	1,95	1,10	0,20	0,00
0,000	0,500	0,500	51,70	50,75	49,15	46,50	38,25	29,30	21,32	13,71
0,450	0,000	0,550	43,40	40,40	37,51	32,82	27,20	22,67	18,24	14,05
0,450	0,550	0,000	21,20	17,00	14,90	11,90	8,10	3,10	1,50	0,00
0,900	0,050	0,050	3,05	1,80	0,83	0,72	0,40	0,16	0,00	0,00
0,450	0,275	0,275	22,75	21,42	23,00	20,20	15,90	12,30	8,21	4,90
0,333	0,333	0,333	31,50	31,30	29,44	26,60	21,20	16,70	11,30	6,90
0,667	0,167	0,167	12,65	12,62	11,88	11,10	8,87	6,36	4,61	2,96
0,500	0,000	0,500	37,65	35,40	31,80	27,35	22,75	18,80	15,00	11,66
0,167	0,667	0,167	31,80	28,20	26,46	24,90	20,27	14,25	9,57	4,40
0,500	0,500	0,000	17,40	13,60	11,45	9,60	7,20	4,06	0,00	0,00
0,167	0,167	0,667	56,70	53,20	51,60	45,40	37,20	29,75	21,96	16,90

Для визначення оптимальної області рецептур, що забезпечують високі споживчі властивості маргаринів за критеріями, зазначеним в [3, 4], було виконано програмне накладання змодельованих факторних просторів в інтервалі температур 5 – 40 °С.

Результати проведеної роботи представлені на рис. 3. Порівняння областей раціональних рецептур, зображених на рис. 3, дозволяє зробити висновок, що використання в якості структуроутворювача повністю гідрованого жиру дозволяє вводити до складу маргаринів більшу кількість рідкої рослинної олії – основного постачальника корисних для здоров'я людини поліненасичених жирних кислот [7]. Апробація отриманих областей рецептур і розроблених математичних моделей (2) була виконана з використанням у якості еталона м'якого маргарину, що промислово випускається.

$$\begin{aligned}
BT\Phi_5 &= -0,97\{-0,81\} \cdot x_1 + 44,87\{46,21\} \cdot x_2 + 95,69\{81,54\} \cdot x_3 - \\
&- 18,01\{-20,25\} \cdot x_1 \cdot x_2 + 4,95\{-7,58\} \cdot x_1 \cdot x_3 + 38,94\{-46,76\} \cdot x_2 \cdot x_3 - \\
&- 77,72\{-112,23\} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \\
BT\Phi_{10} &= -0,06\{-1,04\} \cdot x_1 + 37,01\{38,40\} \cdot x_2 + 95,73\{78,46\} \cdot x_3 - \\
&- 16,65\{-19,35\} \cdot x_1 \cdot x_2 + 2,08\{-11,42\} \cdot x_1 \cdot x_3 + 41,53\{-31,21\} \cdot x_2 \cdot x_3 - \\
&- 94,80\{-77,16\} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \\
BT\Phi_{15} &= -0,07\{-1,17\} \cdot x_1 + 33,55\{34,39\} \cdot x_2 + 95,24\{77,10\} \cdot x_3 - \\
&- 17,37\{-18,93\} \cdot x_1 \cdot x_2 - 14,43\{-21,19\} \cdot x_1 \cdot x_3 + 32,53\{-28,09\} \cdot x_2 \cdot x_3 - \\
&- 33,67\{-16,25\} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \\
BT\Phi_{20} &= -0,18\{-0,95\} \cdot x_1 + 27,38\{28,30\} \cdot x_2 + 95,13\{71,35\} \cdot x_3 - \\
&- 14,01\{-14,74\} \cdot x_1 \cdot x_2 - 27,84\{-28,77\} \cdot x_1 \cdot x_3 + 34,66\{-15,72\} \cdot x_2 \cdot x_3 - \\
&- 9,69\{-12,90\} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \\
BT\Phi_{25} &= -0,08\{-0,77\} \cdot x_1 + 20,88\{22,24\} \cdot x_2 + 95,23\{61,20\} \cdot x_3 - \\
&- 11,28\{-14,06\} \cdot x_1 \cdot x_2 - 56,64\{-28,58\} \cdot x_1 \cdot x_3 + 26,62\{-16,00\} \cdot x_2 \cdot x_3 - \\
&- 54,01\{-9,80\} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \\
BT\Phi_{30} &= -0,51\{-0,79\} \cdot x_1 + 11,81\{12,68\} \cdot x_2 + 94,29\{49,55\} \cdot x_3 - \\
&- 9,27\{-9,94\} \cdot x_1 \cdot x_2 - 85,38\{-21,58\} \cdot x_1 \cdot x_3 + 37,29\{-8,54\} \cdot x_2 \cdot x_3 - \\
&- 34,51\{-1,77\} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \\
BT\Phi_{35} &= -0,60\{-0,69\} \cdot x_1 + 7,01\{7,87\} \cdot x_2 + 93,47\{39,44\} \cdot x_3 - \\
&- 10,28\{-10,71\} \cdot x_1 \cdot x_2 - 94,36\{-17,19\} \cdot x_1 \cdot x_3 + 34,42\{-10,66\} \cdot x_2 \cdot x_3 - \\
&- 37,16\{-6,40\} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \\
BT\Phi_{40} &= -0,90\{-0,40\} \cdot x_1 + 4,38\{5,20\} \cdot x_2 + 93,56\{32,55\} \cdot x_3 - \\
&- 9,39\{-9,42\} \cdot x_1 \cdot x_2 - 105,52\{-17,30\} \cdot x_1 \cdot x_3 + 21,27\{-21,93\} \cdot x_2 \cdot x_3 - \\
&- 27,18\{-9,75\} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3
\end{aligned}
\tag{2}$$

Дисперсійний аналіз моделей

Структуруювач	Показники	Значення показників для моделей залежності ВТФ від вмісту компонентів при різних температурах							
		5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
Повністю гідрований жир	Сума квадратів, SS	11066	10825	10695	10723	10812	10967	10828	10530
	Середнє значення квадрата, MS	1844,4	1804,2	1782,6	1787,2	1802,0	1827,9	1804,6	1754,9
	F-критерій	295,2	215,7	210,6	247,8	175,0	191,6	169,3	208,8
	Коефіцієнт кореляції, R	0,9949	0,9931	0,9929	0,9940	0,9915	0,9922	0,9912	0,9930
	Коефіцієнт детермінації, R^2	0,9898	0,9862	0,9859	0,9880	0,9831	0,9845	0,9825	0,9860
Пальмовий стеарин	Сума квадратів, SS	7672,9	7188,5	6901,8	5909,3	4295,7	2883,5	1853,4	1192,1
	Середнє значення квадрата, MS	1278,8	1198,1	1150,3	984,9	715,9	480,6	308,9	198,7
	F-критерій	298,3	404,3	486,9	868,3	787,1	454,1	239,4	409,8
	Коефіцієнт кореляції, R	0,9950	0,9963	0,9959	0,9983	0,9981	0,9967	0,9938	0,9963
	Коефіцієнт детермінації, R^2	0,9900	0,9926	0,9918	0,9966	0,9962	0,9934	0,9876	0,9926

При цьому в якості цільових значень функцій відклику було обрано вміст твердої фази в жировій основі вказаного маргарину при температурах 5 – 40 °C.

Чисельна оптимізація в середовищі Design-Expert 8 дозволила визначити склад жирових фаз функціональних маргаринів, що мають максимально наближену до еталона консистенцію. Зокрема, у випадку використання різних структуруювачей знайдені рецептури мали наступний склад:

1) соняшникова олія, збагачена ДАГ, – 70 %, пальмова олія, збагачена ДАГ, – 12 %, повністю гідрований жир – 18 %;

2) соняшникова олія, збагачена ДАГ, – 58 %, пальмова олія, збагачена ДАГ, – 14 %, пальмовий стеарин – 28 %.

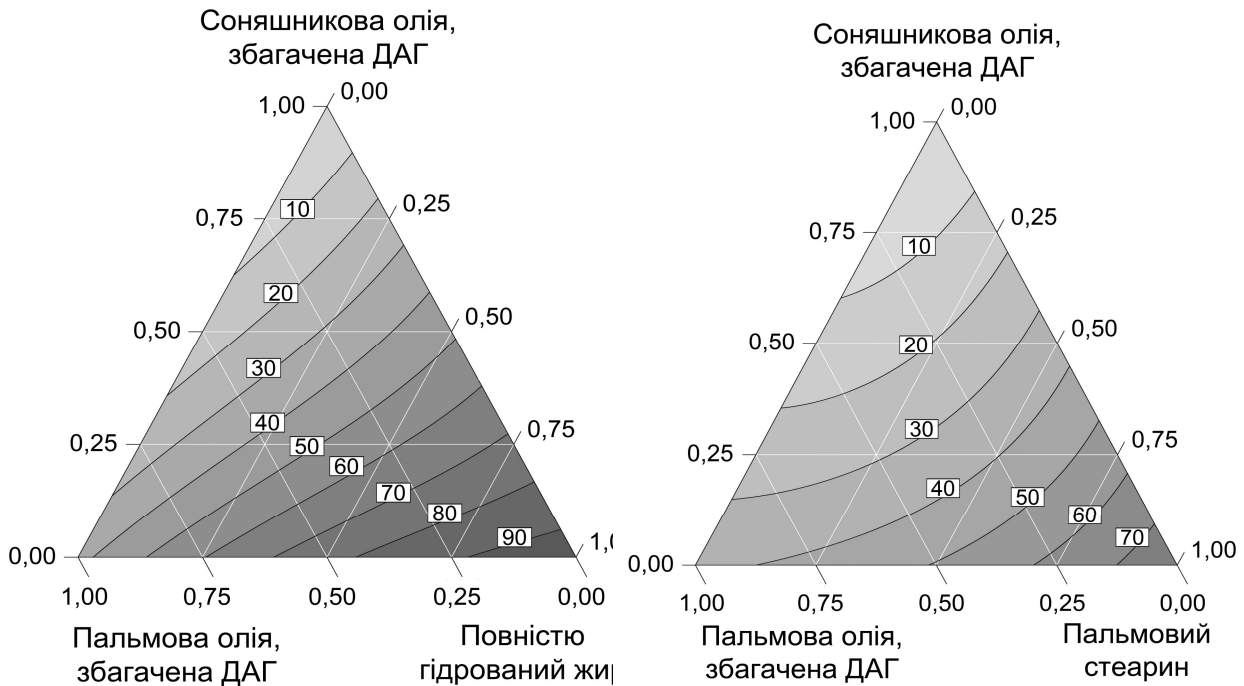


Рис. 1. Тернарні графіки залежності вмісту твердої фази (%) у жирових основах маргаринів при температурі холодильника (10 °С) від співвідношення компонентів

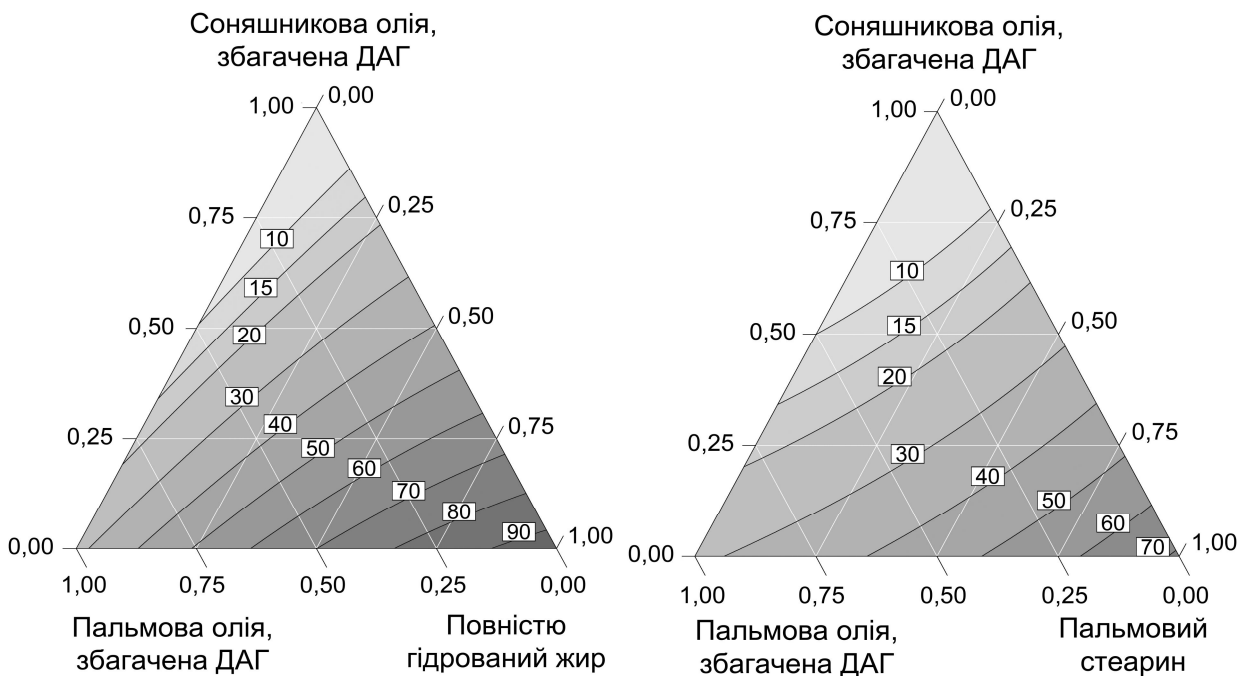


Рис. 2. Тернарні графіки залежності вмісту твердої фази (%) у жирових основах маргаринів при кімнатній температурі (20 °С) від співвідношення компонентів

На рис. 4 представлені визначені експериментально чисельні значення

вмісту твердої фази в жирових основах маргаринів, отриманих за вказаними рецептурами.

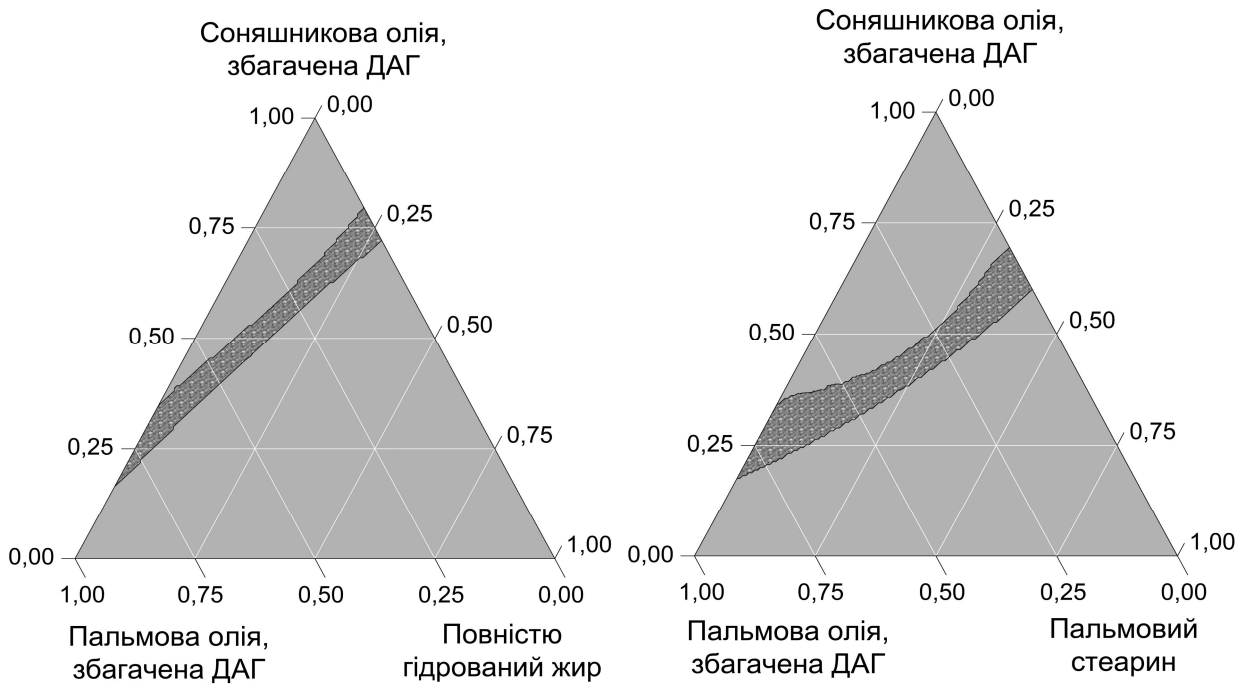


Рис. 3. Области раціональних рецептур маргаринів функціонального призначення

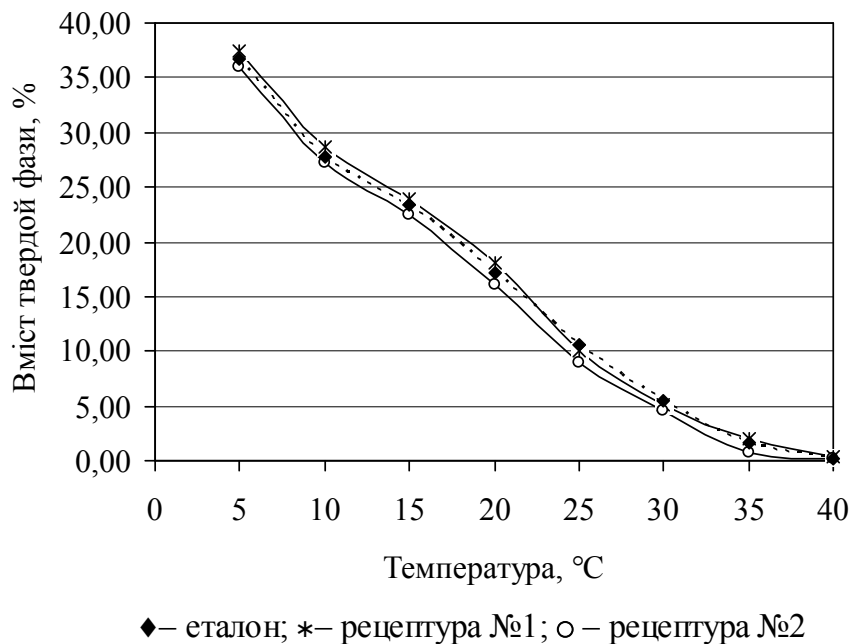


Рис. 4. Залежність вмісту твердої фази жирових основ функціональних маргаринів від температури

Як можна спостерігати (рис. 4), змодельовані рецептури адекватні еталону за чисельними значеннями вмісту твердої фази при досліджуваних температурах.

Таким чином, методом математичного моделювання розроблено рецептури нових видів функціональних маргаринів, що мають мінімальний вміст транс-ізомерів з одночасним збереженням консистенції, притаманної традиційним м'яким маргаринам, що випускаються вітчизняною промисловістю.

Список літератури: 1. Кулакова С.Н. Транс-изомеры жирных кислот в пищевых продуктах / С.Н. Кулакова., Е.В. Викторова, М.М. Левачев // *Масла и жиры*. – 2008. – № 3. – С. 11 – 14. 2. Dijkstra A.J. Trans fatty acids / A.J. Dijkstra, R. J. Hamilton, W. Hamm. – Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, 2008. – 256 p. 3. О'Брайен Р. Жиры и масла. Производство, состава и свойства, применение / Р. О'Брайен; пер. с англ. В. Д. Широкова, Д. А. Бабейкиной, Н.С. Селивановой, Н.В. Магды. – [2-е изд.]. – С-Пб.: Профессия, 2007. – 752 с. 4. Паронян В.Х. Технология жиров и жирозаменителей / В.Х. Паронян. – М.: ДеЛи принт, 2006. – 760 с. 5. Некрасов П.О. Дослідження фізіологічних властивостей жирових емульсійних систем, збагачених діацилгліцеридами / П.О. Некрасов, Т.В. Горбач, О.В. Подлісна // *Вопросы химии и химической технологии*. – Днепропетровск: УГХТУ, 2010. – № 4. – С. 75 – 83. 6. Box G.E.P. Response surfaces, mixtures, and ridge analyses / G.E.P. Box, N.R. Draper. – [2-nd ed.]. – John Wiley & Sons, USA, 2007. – 857 p. 7. Chow C.K. Fatty acids in foods and their health implications / Ching K. Chow. – [3rd ed.]. – CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, 2008. – 1281 p.

Надійшла до редколегії 15.06.10

Содержание

1.	Б.І. БАЙРАЧНИЙ 80 РОКІВ КАФЕДРИ ТЕХНІЧНОЇ ЕЛЕКТРОХІМІЇ	3
2.	В.С. КУБЛАНОВСЬКИЙ ЕЛЕКТРОХІМІЯ В УКРАЇНІ	7
3.	О.В. ЛІНЮЧЕВА ІСТОРІЯ КАФЕДРИ ТЕХНОЛОГІЇ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ УКРАЇНИ «КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ» (ТЕХВ НТУУ «КПІ»)	12
4.	Н.Д. КОШЕЛЬ КАФЕДРА ТЕХНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ УКРАИНСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА	20
5.	В.Т. ЯВОРСЬКИЙ, К.І. БЛАЖІВСЬКИЙ, О.І. КУНТИЙ ІСТОРИЧНІ АСПЕКТИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ НАУКИ ТА ОСВІТИ У НАЦІОНАЛЬНОМУ УНІВЕРСИТЕТІ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”	25
6.	Я.Ю. ТЕВТУЛЬ ЕЛЕКТРОХІМІЯ НА БУКОВИНІ	29
7.	В.Д. КАЛУГИН ЭЛЕКТРОХИМИЯ В ХАРЬКОВСКИХ ВУЗАХ С 60-Х ГОДОВ ПРОШЛОГО ВЕКА	32
8.	М.Д. САХНЕНКО ОДА ЕЛЕКТРОХІМІЇ: ВІД ГАЛЬВАНОХІМІЧНИХ ПЕЛЮШОК ДО ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ДИЗАЙНУ	36
9.	Л.В. ЛЯШОК ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ В ОБЛАСТИ ТЕХНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ	43
10.	Л.В. ТРУБНІКОВА КОМПЛЕКСНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ – ОТ СТОЧНЫХ ВОД ДО НАНОТЕХНОЛОГИЙ	49
11.	Б.І. БАЙРАЧНИЙ, Л.В. ЛЯШОК, І.О. АФОНІНА, Т.В. ОРЄХОВА, В.О. ЧЕРАНОВСЬКИЙ ІММОБІЛІЗАЦІЯ НАНОЧАСТИНОК Pd В ПОЛІМЕРНУ МАТРИЦЮ	57
12.	Н.Д. САХНЕНКО, М.В. ВЕДЬ, Е.В. БОГОЯВЛЕНСКАЯ, М.В. БАНИНА, Н.Н. ПРОСКУРИН НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЫ АЛЮМИНИЯ И ТИТАНА МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ	62
13.	В.С. КУБЛАНОВСКИЙ, О.Л. БЕРСИРОВА ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ЗОЛОТЫХ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ КОРПУСОВ ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОСХЕМ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КИНЕТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ	67
14.	О.І. БУКЕТ, О.М. ВАЩЕНКО ЕЛІМІНУВАННЯ ЕЛЕКТРОМОТОРНОГО ЕФЕКТУ АМПЕРОМЕТРИЧНОГО СЕНСОРА КИСНЮ	76
15.	М. В. ВЕДЬ, І. Ю. ЄРМОЛЕНКО, М. Д. САХНЕНКО, Д. І. ЛЮБІМОВ ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО РОЗЧИНЕННЯ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ВОЛЬФРАМУ	82

16.	Д.А. ТКАЛЕНКО, Ю.П. ВИШНЕВСЬКА, М.В. БИК, М.Д. ТКАЛЕНКО ФАЗОВІ ЗАХИСНІ ШАРИ НА МЕТАЛАХ У ПРИСУТНОСТІ ПОХІДНИХ ГУАНІДИНУ	86
17.	В.І. ВОРОБЕЛЬ ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА КОРОЗІЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАЛІ 08X18H10T В РЕАКТОРНІЙ ВОДІ ДРУГОГО КОНТУРУ З ГІДРАЗИННО-АМІАЧНИМ РЕЖИМОМ	91
18.	М.А. ГЛУШКОВА, М.В. ВЕДЬ КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕРЕБРА И КОБАЛЬТА ИЗ ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	97
19.	С.Г. ЖЕЛАВСКИЙ, В.В. ШТЕФАН ДАТЧИК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА ДИФфуЗИОННО-ПОДВИЖНОГО ВОДОРОДА В МЕТАЛЛЕ	102
20.	Ю.А. КУЗЕНКОВ ЗАЩИТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ИФХАНАЛ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ Д16	107
21.	Ю.М. ЗИМИНА ЗАЩИТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ	111
22.	А.О. МАЙЗЕЛІС, Б.І. БАЙРАЧНИЙ, Л.В. ТРУБНІКОВА ВПЛИВ СПІВВІДНОШЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙ СПОЛУК МІДІ І НІКЕЛЮ НА КАТОДНИЙ ПРОЦЕС В АМІАЧНО-ПРОФОСФАТНОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ	116
23.	О.В. ЛИНЮЧЕВА, А.И. БУКЕТ, А.И. КУШМИРУК, Ю.С. МИРОШНИЧЕНКО, О.В. НАГОРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МОДУЛЬ СЕНСОРА И ГЕНЕРАТОРА ГАЗА	120
24.	Е.Н. МУРАТОВА, А.В. АНТОНОВ, А.Г. ТУЛЬСКАЯ КИНЕТИКА ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА PbO_2 В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ	126
25.	О.І. ПИЛИПЕНКО, О.П. ПОСПІСЛОВ ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІКИ ІОННОЇ ІММОБІЛІЗАЦІЇ В РОЗЧИНАХ СУЛЬФАТУ МІДІ З ДОБАВКАМИ ЖЕЛАТИНУ І АГАР-АГАРУ	130
26.	Є.О. ОНІЩЕНКО, Т.М. БАЙРАЧНА, М.Д. САХНЕНКО ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ СПЛАВОТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ Co – W	135
27.	Л.В. ТРУБНІКОВА, В.М. АРТЕМЕНКО, А.О. МАЙЗЕЛІС, І.М. ПОЛЕВИК ОКИСНЕННЯ ФЕНОЛУ НА Pt і $SnO_2 - Sb_xO_y$ АНОДАХ	140
28.	Н.Н. ПРОСКУРИН, М.В. ВЕДЬ, Н.Д. САХНЕНКО, И.И. СТЕПАНОВА ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРНОЙ КОМПОЗИЦИИ СИСТЕМ ОХЛАЖДЕНИЯ ДВИГАТЕЛЕЙ МЕТОДОМ ПЕРЕМЕННО – ТОКОВОГО ИМПЕДАНСА	144
29.	В.О. САВЧЕНКО, М.В. ВЕДЬ, С.И. ЗЮБАНОВА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И СПЛАВА Fe – Co В ЦИТРАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ	148
30.	Г.М. СИСИН КОРОЗІЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЗВАРНОГО З'ЄДНАННЯ СТАЛІ 17Г1СУ	152

31.	О.О. СМЕРНОВ, ХАССАН МУССА ДИАБ, Г.Г. ТУЛЬСЬКИЙ ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ОДЕРЖАННЯ РІЗНИХ ФОРМ АКТИВНОГО ХЛОРУ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ ВОДНОГО РОЗЧИНУ NaCl	160
32.	Е.Б. МИШИНА, О.Л. СМЕРНОВА, С.Г. ДЕРИБО ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ СТРУКТУР ЗОЛОТА НА ПОВЕРХНОСТЬ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ	165
33.	А.Г. ТУЛЬСКАЯ, Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, А.Ю. БРОВИН ПОИСКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ АНОДНОГО ПРОЦЕССА В СЕРНОКИСЛОТНОМ ЦИКЛЕ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА	169
34.	С.В. ФРОЛЕНКОВА, М.І. ДОНЧЕНКО, О.Г. СРІБНА, Р.М. РЕДЬКО ОКИСНЮВАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА АДСОРБЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ОКСОАНІОНІВ В УМОВАХ КОРОЗІЇ СТАЛІ	174
35.	Є.О. ХОЛОМЕНЮК, В.В. ШТЕФАН ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА ГАФНІЄВОГО ЕЛЕКТРОДА В МОДЕЛЬНОМУ СЕРЕДОВИЩІ ТЕПЛОНОСІЯ ЯДЕРНОГО РЕАКТОРУ	179
36.	Е.Э. ЧИГИРИНЕЦ, Т.В. ЧЕБАН, Е.В. ЛЯПИНА СПОСОБ ОЦЕНКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ В РАЗВИТИИ ПРОЦЕССА ЛОКАЛЬНОЙ КОРРОЗИИ В ПОРАХ КАТОДНЫХ ПОКРЫТИЙ	182
37.	М.Р. ЧУЧМАН КОРОЗІЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА СПЛАВІВ ДЛЯ НАПЛАВЛЕННЯ ДЕТАЛЕЙ ЗАПІРНОЇ НАФТОГАЗОВОЇ АРМАТУРИ	189
38.	М.Д. САХНЕНКО, Р.О. ШЕВЧЕНКО РОЛЬ ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНИХ ЯВИЩ ПРИ ВИНИКНЕННІ УСКЛАДНЕНЬ ТА АВАРІЙ ПІД ЧАС БУРІННЯ НАФТОГАЗОВИХ СВЕРДЛОВИН	195
39.	С.В. ШЕВЯКИН, В.В. ШТЕФАН, О.Ю. СМЕРНОВА КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ МДО-ПОКРИВІВ НА СПЛАВІ ТИТАНУ ДОПОВАНИХ PPE	200
40.	П.О. НЕКРАСОВ РОЗРОБКА РЕЦЕПТУР МАРГАРИНІВ ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ	205

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ “ХПІ”

Тематичний випуск
“Хімія, хімічна технологія та екологія”

Збірник наукових праць

Випуск № 30

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. № 126-10

Підп. до друку 04.07.2010 р. Формат 60x84 1/16. Папір офісний.
RISO-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 12. Обл.-вид. арк. 12.
Наклад 300 прим. Перший завод 1-100. Зам. № 1231. Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ “ХПІ”.

61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 3657 від 24.12.2009 р.

Надруковано у СПДФО Израйлев Є.М.

Свідоцтво № 04058841Ф0050331 від 21.03.2001 р.

61024, м. Харків, вул. Фрунзе, 16