

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ ХИМИИ РАСТВОРОВ РАН
АКАДЕМИЯ ИНЖЕНЕРНЫХ НАУК ИМ. А.М. ПРОХОРОВА
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК
РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО
ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

I Международная научная конференция

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ В ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ



ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

23 - 27 июня 2008 г

ПЛЕС, ИВАНОВСКАЯ ОБЛ., РОССИЯ

**Состав оргкомитета
I Международной научной конференции**

**«СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ В ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ»**

Председатель:

О.И. Койфман, чл.-корр. РАН, проф., ректор ИГХТУ, Иваново

Сопредседатель:

Т.Ф. Юдина, проф., ИГХТУ, Иваново

Зам. председателя:

В.И. Парфенюк, проф., ИХР РАН, Иваново

А.В. Балмасов, доц., ИГХТУ, Иваново

Ученый секретарь:

С.А. Чуловская, кхн., ИХР РАН, Иваново

Члены оргкомитета:

М.И. Базанов, проф., ИГХТУ, Иваново

С.Н. Виноградов, проф., ПГУ, Пенза

А.Д. Давыдов, проф., ИФХ и ЭХ РАН, Москва

А.Г. Захаров, проф., ИХР РАН, Иваново

Р.А. Кайдриков, проф., КГТУ, Казань

В.А. Колесников, проф., РХТУ, Москва

А.К. Кривцов, проф., ИГХТУ, Иваново

Л.И. Кришталлик, проф., ИФХ и ЭХ РАН, Москва

В.Н. Кудрявцев, проф., РХТУ, Москва

С.А. Лилин, проф., ИХР РАН, Иваново

М.Г. Михаленко, проф., НГТУ, Нижний Новгород

В.Г. Мельников, проф., ИГХТУ, Иваново

В.Н. Селиванов, проф., ЮРГТУ, Ростов на Дону

В.С. Соков, ДЭРТ Правительства Ивановской области

В.Т. Фомичев, проф., ВГАСУ, Волгоград

70 ЛЕТ КАФЕДРЕ ТЭП ИГХТУ

В 1937 году в Ивановском химико-технологическом институте была организована подготовка инженеров по специальности «технология электрохимических производств» для нужд развивающихся отраслей народного хозяйства – машиностроения, электротехнической и химической промышленности. Заведующим новой специальной кафедрой был назначен Л.Л. Кузьмин, работавший в то время доцентом кафедры ТНВ. В сентябре 1937 года кафедра приняла две группы студентов четвертого курса. Первые три года кафедра ТЭП размещалась на первом этаже главного здания ИХТИ. В это же время на улице Пушкина специально для кафедры ТЭП строился новый учебно-лабораторный корпус. К осени 1940 года кафедра разместились в новом корпусе.

В военные годы коллектив ИХТИ активно участвовал в работах, направленных на помощь фронту. Наиболее крупным стало аккумуляторное производство, организованное на кафедре ТЭП в 1942 году. Производство снабжалось сырьем в централизованном порядке, в нем были задействованы преподаватели, сотрудники и студенты. Продукция – несколько тысяч аккумуляторов – направлялась на фронт.

В послевоенные годы учебная работа на кафедре развивалась и совершенствовалась. Постепенно увеличивалось количество студентов. В лучшие годы прием составлял 4 группы – 100 человек. Однако, за последние 15 лет план набора на основную специальность сократился до 40 человек. Учитывая изменяющиеся тенденции на рынке труда, в 1997 году на кафедре начата подготовка инженеров по новой специальности – «Технология художественной обработки материалов».

Важной составляющей деятельности кафедры была и остается научно-исследовательская работа. Изначально на кафедре ТЭП развивались два направления в области теории и технологии электрохимических процессов: одно – по химическим источникам тока под руководством Л.Л. Кузьмина, другое – по катодному осаждению металлов (М.А. Лошкарев). Несколько позднее на кафедре возникли три оригинальных и самостоятельных направления в области электроосаждения металлов: электролиз на нестационарном токе (А.К. Кривцов) и непосредственное нанесение гальванических покрытий на алюминий и его сплавы (Ю.Я. Лукомский), исследования в области химико-гальванической металлизации диэлектриков (Т.Ф. Юдина).

С приходом на кафедру Е.М. Румянцева получили развитие исследования, посвященные анодным электрохимическим процессам – размерной электрохимической обработке и проблемам производства электролитических металлоксидных конденсаторов. За исследования анодных процессов на металлах в неводных средах Е.М. Румянцев в составе творческого коллектива во главе с членом-корреспондентом АН СССР Г.А. Крестовым был удостоен Государственной премии СССР.

В последние годы сотрудники кафедры совместно с лабораторией электрохимии ИХР РАН (зав. лаб. д.х.н., проф. В.И. Парфенюк) проводят исследования в области электрохимического синтеза металлосодержащих наночастиц.

Сотрудники кафедры неоднократно принимала участие в организации и проведении научно-технических конференций и семинаров различного уровня. В 1945 году, через два месяца после окончания войны, в ИХТИ прошла I Всесоюзная электрохимическая конференция. Она собрала широкий круг ученых во главе с академиком А.Н. Фрумкиным и способствовала укреплению научных связей между отечественными электрохимиками. В последние годы регулярно проводятся международные научно-практические семинары «Современные электрохимические технологии в машиностроении». Широкий круг участников настоящей конференции свидетельствует о том, что традиции, заложенные основателями кафедры ТЭП, получили достойное продолжение.

I Международная научная конференция
«Современные методы в теоретической и экспериментальной
электрохимии»

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

МЕТОД ВОЛЬТОВЫХ РАЗНОСТЕЙ ПОТЕНЦИАЛОВ: ВОЗМОЖНОСТИ И РЕШЕНИЯ

Парфенюк В.И.

Институт химии растворов Российской академии наук
Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1. e-mail: vip@isc-ras.ru

Развитие электрохимии за последние десятилетия привело к возникновению ряда совершенно новых направлений теоретического и прикладного характера. Этому способствовало развитие техники проведения эксперимента и совершенствование методов моделирования процессов в конденсированных средах и на границах раздела фаз.

Следует отметить, что электрохимия на протяжении всего периода своего развития и становления как самостоятельной науки использовала последние достижения в различных областях знаний, таких как физика, биология и др., но, в свою очередь, щедро подпитывала различные направления этих наук новыми идеями и фактами.

Одним из методов, который позволяет получать научные результаты, интересующие представителей различных отраслей человеческих знаний, является метод вольтовых разностей потенциалов. Химические источники тока, кинетика и механизм электродных процессов, измерительные приборы, биологические мембраны, мембранные химические технологии, синтез наноразмерных материалов – вот далеко неполный перечень сфер использования результатов, полученных на основе метода вольтовых разностей потенциалов.

Особый интерес этот метод представляет для исследователей, работающих в области изучения термодинамических и физико-химических свойств растворов электролитов. Определение термодинамических характеристик сольватации ионов одного вида в растворителях различной природы является одной из основных, но на сегодняшний день нерешенных задач химии растворов. В подавляющем большинстве экспериментальных исследований и теоретических расчетов применяются так называемые химические термодинамические свойства отдельных ионов, полученные разделением суммарных характеристик сольватации электронейтральных комбинаций ионов или с использованием не всегда научно оправданных стандартов.

Применение метода вольтовых разностей потенциалов в совокупности с использованием других экспериментальных и теоретических методов позволяет приблизить решение этой проблемы. Идеология этого процесса заключается в следующем: расчет химических термодинамических характеристик свойств индивидуальных ионов проводится на основе экспериментально полученных реальных термодинамических характеристик отдельных ионов и вычисленных на основе этого же метода значений поверхностных потенциалов жидких систем на границе раздела фаз. Особый интерес представляет получение химических энергий отдельных ионов в растворах с использованием нерастворимых поверхностно-активных веществ различных классов, добавки которых стабилизируют поверхностные, но не изменяют объемные свойства исследуемых систем.

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ И МОДЕЛИ ВЫБОРА ЛИГАНДОВ ПРИ РАЗРАБОТКЕ СОСТАВОВ РАСТВОРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ

Винокуров Е.Г., Бурухина Т.Ф., Бондарь В.В.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125047 Москва, Россия, Миусская пл., д. 9. e-mail: vin@muctr.ru

Рассмотрены научные основы выбора лигандов и обоснован единый методологический подход с целью разработки новых составов растворов для электроосаждения мультивалентных металлов и сплавов, заключающийся в общности описания при построении прогнозирующих физико-химических и вероятностных моделей выбора лигандов.

Впервые математический аппарат линейного программирования и построения вероятностных моделей был применён для создания прогнозирующих моделей выбора лигандов, что повышает эффективность разработки новых составов растворов для электроосаждения мультивалентных металлов и сплавов.

Построены физико-химическая и вероятностная модели выбора лигандов для электроосаждения мультивалентных металлов и сплавов. Несмотря на сделанные при построении модели допущения, многочисленные экспериментальные данные по электроосаждению сплавов различного фазового строения из растворов одно- и разнолигандных комплексов и комплексов мультивалентных ионов показывают хорошее соответствие прогнозу модели, указывая на её адекватность, что позволяет сформулировать важное для практики количественное условие выбора лигандов для обеспечения совместного восстановления комплексных соединений и образования сплава А-В: для совместного выделения компонентов А и В (с вероятностью не менее 0.9) за счет восстановления комплексных ионов необходимо, чтобы отношение логарифмов констант устойчивости комплексов с ионами A^{n_A} и B^{n_B} более чем в 1,5 раза превосходило отношение зарядов аквакомплексов этих ионов ($\frac{n_A}{n_B}$), т.е.

$$\frac{\lg \beta_A^o}{\lg \beta_B^o} \geq 1.5 \frac{n_A}{n_B}, \text{ для случая, когда стандартный электродный потенциал системы}$$

$A^Z(aq) | A$ больше, чем системы $B^Z(aq) | B$.

Это условие справедливо как для комплексных соединений ионов двух металлов, так и для комплексных соединений различных ионов одного мультивалентного металла.

Объединением физико-химической и вероятностной моделей построена обобщённая модель выбора лигандов в состав раствора для электроосаждения мультивалентных металлов и сплавов.

Проведено сравнение результатов моделирования и прогнозирования с экспериментальными данными, опубликованными в литературе. На ряде примеров проведена экспериментальная проверка прогноза моделей и разработаны новые составы растворов для электроосаждения мультивалентных металлов (Cr, Fe) и сплавов (Ag-Cu, Cu-Zn, Cu-Co, Sn-Co, Zn-Fe и др.).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУР И НАНОКОМПОЗИТОВ

Дикусар А.И.

Институт прикладной физики АН Молдовы
ул. Академией, 5, Кишинев, MD-2028, Республика Молдова
e-mail: dikusar@phys.asm.md

В докладе рассматриваются проблемы электрохимического размерного электроосаждения с использованием непроводящих мембран с целью получения нанотрубок и нанопроволоки в условиях темплатного синтеза, при котором электроосаждение металла или полупроводника осуществляется в нано- или микроячейки специальных шаблонов (templates), на тыльную поверхность которых наносится проводящий металлический слой.

В этих условиях диаметр нанопроволоки (внешний диаметр нанотрубки) задается размерами пор в мембране (например, из Al_2O_3), а их высота определяется скоростью фарадеевского процесса, который в рассматриваемых условиях имеет ограничения. Природа наблюдаемых ограничений, а также возможности управления этим процессом, рассмотрены в докладе.

Результаты экспериментального исследования (в гальвано- и потенциостатических условиях) скоростей электроосаждения и кинетики заполнения пор диаметром 20 - 200 нм для электроосаждения Ag из роданидных растворов, Si пирофосфатного электролита, Bi из нитратно-глицеринового раствора, а также сплавов Co-W из цитратных растворов показали следующее:

- скорость осаждения серебра из роданидного раствора в гальваностатических условиях (диаметр пор ~ 200 нм) является фарадеевской и, благодаря этому, может быть рассчитана высота слоя (степень заполнения) за заданный период времени: показаны возможности увеличения скорости осаждения в импульсных условиях вследствие эффекта разряда псевдоемкости на фарадеевский процесс за период паузы;
- фарадеевская скорость осаждения меди и висмута из соответствующих растворов (диаметр пор 20 – 200 нм) ограничена низкими плотностями тока; величина “предельной” скорости электроосаждения зависит от диаметра пор, уменьшаясь с их уменьшением; показано, что увеличения толщины слоя можно добиться использованием импульсного тока (при низких частотах), однако этот метод имеет ограничения, обусловленные коррозионными процессами при достаточно длительном времени паузы; показаны возможности управления процессом осаждения использованием удаления растворенного кислорода;
- представлены результаты получения нанотрубок и нанопроволоки при осаждении сплавов Co-W из цитратного электролита в потенциостатических условиях; определены условия получения нанотрубок (использование постоянного потенциала) и нанопроволоки (импульсные условия).

Показаны возможности получения полупроводниковых наноструктур анодным растворением p- и n-InP. Исследованы условия получения наноконструкций химическим осаждением различных материалов в нанопоры полученных подобным образом структур. Приводятся результаты исследования влияния скорости химического осаждения на степень заполнения и ее равномерность на примере химического осаждения меди и серебра в нанопоры.

Показаны возможности применения наноматериалов (влияния диаметра нанопроволоки на величину коэрцитивной силы магнитных материалов на основе сплавов Co-P, изменения знака термо-э.д.с при изменении диаметра нанопроволоки из Bi и др.).

ТЕРМОКИНЕТИКА И ТЕПЛОФИЗИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Харченко Е.Л., Шалимов Ю.Н.

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Научное конструкторско-технологическое бюро «Феррит»
Воронеж, Россия, Московский пр-т, 179. e-mail: shalimov_yn@mail.ru

Вопрос об эффектах тепловыделения носит дискуссионный характер, поскольку мнения авторов о причинах возникновения отклонений температуры электролита в зоне реакции неоднозначно. Большинство исследователей склоняются к тому, что причиной возникновения теплового эффекта являются джоулевы потери при протекании тока через электрохимическую ячейку. Однако с этим трудно согласиться, так как экспериментальные исследования показывают, что распределение температуры в объеме электрохимической ячейки имеет довольно сложный характер.

Известно, что тепловой эффект и потенциал электрода имеют четкую взаимосвязь, так температурный коэффициент ЭДС характеризует изменение энтропии ΔS в ходе соответствующих химических реакций, а величина:

$$nFT \frac{dE}{dT} = T\Delta S, \quad (1)$$

определяет тепловой эффект при обратимом протекании химических реакций. Исходя из этого, можно заключить, что в конечном итоге скорость электрохимического процесса будет определяться не средней температурой электролита, а ее локальным значением на элементарном участке электрода. Если $dE/dT < 0$, то химическая реакция, протекающая на поверхности электрода, может быть только экзотермической ($\Delta H < 0$). Поскольку при ее протекании энтропия системы уменьшается ($\Delta S < 0$), то реакция на поверхности электрода должна сопровождаться выделением тепла. При исследовании скорости нуклеации металлов в условиях стационарного электролиза было установлено, что ее значение может быть определено по формуле:

$$j = N \cdot e^{-\Delta G_{кр}/kT} \cdot \beta \frac{v_{ам}}{r_{кр}} \sqrt{\frac{3\Delta G_{кр}}{2kT}} = N \cdot e^{-\Delta G_{кр}/kT} \cdot \beta \frac{S_{к}}{n_{кр}} \sqrt{\frac{\Delta G_{кр}}{6kT}}. \quad (2)$$

В уравнении (2) значение температуры определяет в общем случае порядок скорости нуклеации и, следовательно, вероятность образования восстанавливаемых атомов металла на поверхности электрода.

Анализ процессов, протекающих на электродах, позволяет установить взаимосвязь количества выделяющейся теплоты в зоне реакции с тепловыми эффектами отдельных стадий. Так, например, если процесс кристаллизации металла сопровождается одновременным выделением водорода на катоде, то возникновение дополнительной теплоты будет обусловлено экзотермической реакцией образования молекул водорода из отдельных атомов. С другой стороны, при анализе электрохимических и химических реакций на аноде в процессе образования молекул кислорода при окислении воды одновременно протекает химическая реакция гидратации свободных катионов водорода, тепловой эффект которой накладывается на эффект тепловыделения молизации атомов кислорода.

Таким образом, тепловой эффект электрохимической системы определяется эффектами тепловыделения на электродах за счет химических и электрохимических реакций.

ТЭ С ПРЯМЫМ ОКИСЛЕНИЕМ ЭТАНОЛА С НЕПЛАТИНОВЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ И ЩЕЛОЧНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Мазин П.В.¹, Титова В.Н.¹, Явич А.А.¹, Терентьева О.А.², Петрова Н.В., Тарасевич М.Р.^{1,2}

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991, Россия

² ООО «Национальная Инновационная Компания «Новые Энергетические Проекты», Пречистенка, 18, Москва, 119034, Россия. e-mail: pmazin@mail.ru

Разработка топливного элемента с прямым окислением этанола была начата еще в 60-х годах прошлого столетия. Преимуществом этанола по сравнению с метанолом является его химическая и экологическая безопасность, а также возможность производства из биомасс растительного происхождения.

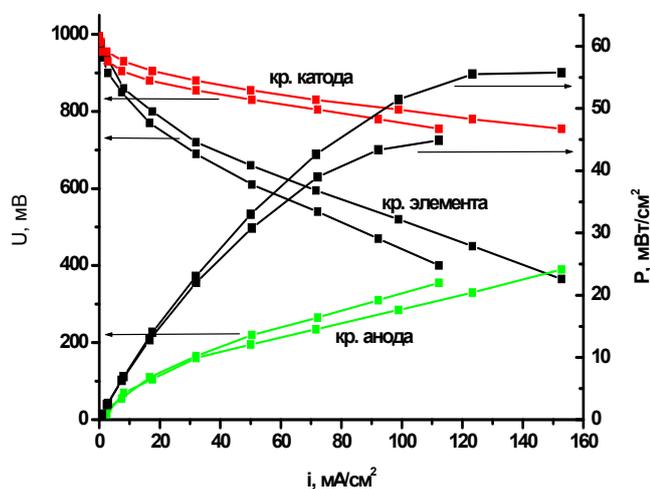
В данной работе были синтезированы и исследованы неплатиновые катодные (Fe/C и Co/C) и анодные на основе рутения (RuM, где M – Ni, Cr или V) катализаторы для щелочных электролитов. Показано, что в щелочной среде катализаторы-пирополимеры Fe(III) и Co имеют наиболее высокие характеристики. Самым коррозионностабильным среди катодных катализаторов в 1M KOH является Co/C.

В модельных условиях было исследовано влияние состава электролита (концентрации спирта и щелочи) на скорость окисления этанола на RuNi, RuCr и RuV катализаторах оптимального состава. Исследования показали, что для всех изученных катализаторов увеличение концентрации щелочи способствует возрастанию скорости окисления спирта. Повышение концентрации спирта в еще большей степени приводит к возрастанию скорости его окисления.

По результатам измерения активности окисления этанола и коррозионной стабильности анодные катализаторы можно расположить в ряд: RuNi < RuCr < RuV

С использованием разработанных катализаторов были изготовлены и испытаны МЭБ в макете ТЭ с прямым окислением этанола с протон-проводящей мембраной Nafion 117 в Na⁺-форме. Проведенная оптимизация анода и катода позволила получить при напряжении элемента 0,5 В плотность тока ~ 45 мА/см² и максимальную величину удельной мощности ~ 25 мВт/см².

Наиболее высокие характеристики получены в макете этанольно – кислородного и воздушного ТЭ с жидким щелочным электролитом и с RuV- катализатором на аноде и Co на катоде при 60°C (см. рис.). Максимум плотности мощности достигается при напряжении ТЭ около 0,4 В и составляет ~ 45 мВт/см² на воздухе и ~55 мВт/см² на кислороде.



БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ PtM (M = Co, Fe, Ni, Cr) ДЛЯ КАТОДОВ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

***Кузнецова Л.Н., Богдановская В.А., Жутаева Г.В., Тарасевич М.Р.,
Радина М.В., Резникова Л.А.***

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Москва, Россия, 119991, Ленинский проспект, 31. e-mail: bogd@elchem.ac.ru

Разработка электрокатализаторов восстановления молекулярного кислорода является одной из наиболее важных задач в области создания водородо-воздушных топливных элементов с протонпроводящим электролитом. Наиболее перспективным направлением в области синтеза катализаторов считается создание многокомпонентных систем, включающих платину и переходные металлы, нанесенных на дисперсный углеродный носитель.

В данной работе синтезированы и исследованы бинарные системы PtM (M = Co, Fe, Ni, Cr). Синтез осуществляли высокотемпературным методом с использованием в качестве прекурсоров N₄- комплексов переходных металлов, H₂PtCl₆ и углеродного носителя –сажи XC72. Методом ПЭМ показано, что металлы равномерно распределены по поверхности носителя и средний размер частиц составляет 2 – 6 нм (рисунок). Методом РФА установлено образование сплавов (твердых растворов) с преобладанием фазы Pt₃M.

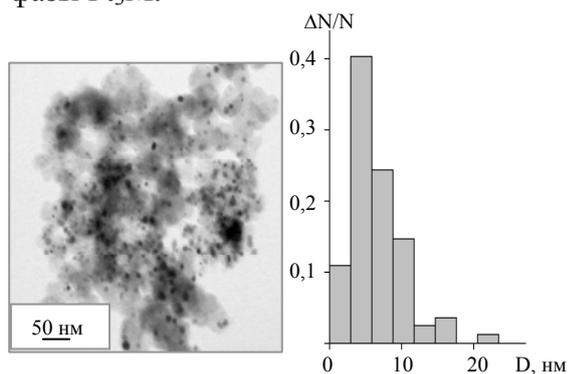


Рис. ПЭМ изображение и гистограмма распределения частиц по размерам для PtCr/C (7.3 мас.% Pt) катализатора.

Таблица. Электрохимические характеристики PtM электрокатализаторов, нанесенных на XC72.

Катализатор	m _{Pt} , мас.%	E _{ст} , В	i, мА/мг _{Pt} , при E, В	
			0.90	0.80
Pt(E-ТЕК)	20	0.98	22	198
PtCo(1:1)	7.3	0.98	45	342
PtCo (1:1)	15	0.99	33	272
PtNi (1:1)	7.3	1.00	30	247
PtFe (1:1)	11	0.97	40	340
PtCr (1:1)	7.3	0.99	41	260

Сопоставление активности катализаторов (табл.) показывает, что массовая удельная активность платины в бинарных системах в 1.5 – 2.0 раза превышает активность моноплатинового катализатора. Методом ВДЭК показано, что электровосстановление кислорода на бинарных катализаторах так же, как и на платине протекает преимущественно до воды. Коррозионный экспресс-метод тестирования бинарных катализаторов свидетельствует об их более высокой коррозионной устойчивости, по сравнению с моноплатиновым катализатором. Синтезированные катализаторы практически не теряют активности после 100 часов обработки в серной кислоте при 60⁰С в атмосфере воздуха.

Высокие удельные характеристики биметаллических катализаторов, полученные в модельных условиях, подтверждены испытаниями в составе катодов мембранно-электродных блоков низкотемпературных водородо-воздушных топливных элементов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 07-03-00736.

ШТРИХОВОЕ И МАТРИЧНОЕ МАРКИРОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДАМИ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО АНОДНОГО ТРАВЛЕНИЯ

Глебов В.В., Кукоз Ф.И.¹, Кирсанов С.В.

Южно-Российский государственный университет экономики и сервиса

¹Южно-Российский государственный технический университет (НПИ)

В различных отраслях промышленности на смену штрих-кодовой маркировке изделий приходит матричная маркировка. Начиная с 2000 года, принято 4 международных стандарта по 2D символике, готовятся соответствующие стандарты РФ. Наибольшее распространение в автомобильной, аэрокосмической, электронной, медицинской и других областях промышленности развитых стран находит маркировка Data Matrix, введённая для свободного пользования фирмой CiMatrix (ISO/IEC 16022 : 2000 Information Technology - International Symbology Specification - Data Matrix). В России матричное маркирование пока не получило широкого распространения, однако учитывая интеграционные процессы в отечественной экономике и предстоящее вступление в ВТО следует ожидать хорошей практической перспективы использования именно матричной символике Data Matrix. Наносимая непосредственно на поверхность изделия такая маркировка представляет собой квадратную или прямоугольную матрицу определённых форматов с числом элементов от 10×10 до 72×72. Элементы матрицы могут быть прямоугольные или круглые, размеры матрицы могут быть сравнительно произвольными благодаря сменным линзам считывающих устройств.

Одним из эффективных способов нанесения матричной маркировки является электрохимический метод. Для этого обычно используют пористые трафареты, электропроводящий рисунок которых сформирован на специальных материалах методом фотолитографии, отпечатан на тепловых или матричных принтерах. Такие методы трафаретной маркировки, учитывая отсутствие протока электролита, имеют ограничения на глубину травления и оперативность смены информации.

Проведённые нами исследования показали, что для глубокого маркирования и оперативной смены наносимой на изделия 2D символики целесообразно использовать матричный электрод-инструмент (ЭИ) со свободным прокачиванием электролита через межэлектродный зазор. Рабочая поверхность ЭИ представляет собой плоскую матрицу, образованную торцами изолированных друг от друга проводников, расположенных в форме растровой решётки. Во время работы электрический ток протекает только по тем элементам (секциям) ЭИ, расположение которых соответствует конфигурации наносимой информации.

Нами разработан способ коммутации и управления секциями растрового ЭИ с использованием фотоэлементов, не содержащий механических, электромеханических и прижимных контактов и переключателей, а также без использования сложных программирующих устройств. Для осуществления процесса электрохимической обработки на матрицу фотоэлементов через фотошаблон проецировалось световое изображение, в соответствии с которым осуществлялась коммутация и прохождение технологического тока по соответствующим секциям ЭИ. Коммутацию секций ЭИ можно осуществлять также непосредственно через компьютер, используя для этого известные программы и устройства.

Учитывая большую глубину травления (до 0,2 мм), разработанным нами методом можно маркировать поверхности, которые на следующих технологических этапах фосфатируют, анодируют, покрывают лакокрасочным материалом или применяют другие операции по защите поверхности.

I Международная научная конференция
«Современные методы в теоретической и экспериментальной
электрохимии»

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ НИКЕЛЯ И НИТИНОЛА С КЗ И УМЗ СТРУКТУРОЙ КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ

Амирханова Н.А., Адашева С.Л.

Уфимский Государственный авиационный технический университет, Уфа
e-mail: adasheva_79@list.ru

Известно, что химическое полирование способствует существенному увеличению коррозионной стойкости различных металлов и сплавов.

Изучено химическое полирование никеля с КЗ и УМЗ структурой в растворах электролитов. Химическое полирование проводили по известной методике в растворе Фокса (65мл ледяной уксусной кислоты, 35 мл азотной кислоты, 0,5 мл соляной кислоты, полировали при комнатной температуре 2-4 мин).

Химическое полирование никеля в растворе Фокса способствует понижению скорости коррозии в 3% хлориде натрия: КЗ в 1,5 раза, а УМЗ в 10 раз. Сравнение скоростей коррозии показало, что химическая полировка никеля способствует понижению скорости коррозии особенно УМЗ Ni (ультрамелкозернистой структуры) в результате пассивации дислокаций, границ зерен с образованием ровной, тонкой, оксидной пленки.

Изучалось влияние химического полирования образцов нитинола с КЗ (крупнозернистой) и УМЗ структурой в мартенситном состоянии на стойкость к коррозии. Размер зерна нитинола с УМЗ структурой меньше в 200 раз, а плотность дислокаций увеличивается примерно на 3 порядка по сравнению с КЗ.

В качестве раствора для химического полирования из ряда известных электролитов была выбрана смесь плавиковой и азотной кислот в соотношении 5 мл HF+35 мл HNO₃+ 60 мл H₂O. Электрохимическим методом измерялись токи коррозии для нитинола в мартенситном состоянии с КЗ и УМЗ структурой после химического полирования. Токи коррозии для нитинола с УМЗ структурой (0,16 мА/см²) в 2 раза больше с УМЗ структурой по сравнению с КЗ (0,08 мА/см²). Химическая полировка нитинола способствует повышению коррозионной стойкости: в 1,43 раза для КЗ структуры, в 2,54 раза для УМЗ структуры.

Таким образом, наиболее существенное уменьшение скоростей и токов коррозии наблюдается для УМЗ никеля и нитинола после химического полирования.

ОСОБЕННОСТИ НАВОДОРОЖИВАНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ НИКЕЛЕВЫХ И ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Гаврилова Н.В., Шалимов Ю.Н.

ОАО «Концерн «Созвездие» Плехановская, 14, Воронеж, 394019, Россия

e-mail: ng_v@mail.ru

ФГУП НКТБ «Феррит» Московский пр., 179, Воронеж, 394066, Россия

тел: (4732) 43-77-02. **e-mail:** shalimov_yn@mail.ru

Известно, что никелевые и хромовые покрытия обладают склонностью к поглощению водорода, причем количество адсорбированного и абсорбированного водорода зависит как от химического состава электролита, так и от режимов электроосаждения. Вопрос об определении количества поглощенного водорода металлами представляет большой интерес по двум причинам: во-первых, включаемый в структуру металлов и сплавов водород изменяет их физико-химические и физико-механические свойства; во-вторых, позволяет дать оценку по использованию их в качестве накопителей.

С точки зрения механических свойств металлов, поглощение водорода вызывает охрупчивание металлических покрытий, что может привести к нежелательным явлениям в процессе эксплуатации (потеря прочностных свойств, ускоренная коррозия). Для борьбы с этим явлением используются такие эффективные меры как низкотемпературный отжиг или проведение электролиза в импульсных режимах с механическим активированием поверхности. Однако эти методы могут оказаться мало эффективными при формировании покрытий значительной толщины. Это связано с тем, что водород экстрагируется только из верхних слоев, а водород, находящийся в коллекторах и «ловушках», остается в структуре металла. По результатам эксперимента, полученных методом вакуумной экстракции, было установлено, что количество окклюдированного водорода в тонких слоях никеля намного превосходит в 3-5 раз его содержание в массивных покрытиях.

Кроме того, по полученным экспериментальным данным при получении никелевых и хромовых покрытий можно принять, что количество осаждаемого металла (масса) будет пропорциональна времени электролиза, т. е. увеличение веса металла от времени электролиза от постоянной плотности тока подчиняется линейному закону. Таким образом, количество поглощаемого водорода должно было бы увеличиваться пропорционально времени электролиза, однако анализ результатов эксперимента независимо от химического состава электролита показывает, что количество растворенного в образце водорода уменьшается. Такое несоответствие можно объяснить неполной экстракцией водорода из объема образца при термодиффузии атомов водорода. В результате дезинтеграции образующиеся молекулы попадают в «ловушки», выход из которых, как правило, заблокирован, поэтому измеряемые объемы водорода не отражают действительной картины, происходящих процессов. Количество заблокированного водорода может в несколько раз превышать объемы экстрагированного. Нами установлена связь между количеством экстрагируемого водорода из никелевых и хромовых покрытий и величиной пика внутреннего трения на кривой зависимости $Q^{-1}(T)$. Однако при исследовании никельхромового сплава не обнаружен типичный водородный пик на кривой внутреннего трения. Это явление требует дальнейшего экспериментального исследования для определения механизма взаимодействия водорода с компонентами сплава. Для этого сплава можно найти объяснение взаимодействию его с водородом методом вольтамперометрии. Этим методом уже были получены результаты по наводороживанию компактного никеля и мелкодисперсного никеля Ренея.

ОБЛАСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ

Юдина Т.Ф.

Ивановский государственный химико-технологический университет
Иваново, Россия 15000, пр. Ф. Энгельса, 7. e-mail: yudina@isuct.ru

Конструкционные материалы, созданные с использованием химической металлизации полимеров, металлов, неметаллов нашли применение в промышленности

<p>Металлизированные порошки (пластмасс, керамики, стекла, алмазов, графитов, сульфидов, оксидов, нитридов, ферритов, карбидов, боридов и пр.) для антифрикционных и фильтрующих материалов, электропроводных клеев, магнитных вакуумных смазок; для напыления с целью повышения теплозащитных, антикоррозионных, абразивных, магнитных свойств, восстановительного ремонта и порошковой металлургии.</p>	<p>Пористые материалы с развитой поверхностью (керамика, пенополиуретан и др.), чаще всего со сквозными и определенными порами; ткани, волокна, сетки: Пеноматериалы – высокопористый ячеистый материал с лабиринтной структурой для изготовления фильтров жидкостей и газа, носителей катализаторов, шумопоглотителей, электромагнитных экранов.</p>
<p>Компактные материалы</p>	
<p>Нанесение токопроводящих слоев меди, никеля, серебра. В гальванопластике – на пластизоль воск, парафин; в производстве печатных плат на гетинакс и стеклотекстолит; на пластмассы, органические пленки и ткани при декоративной и функциональной металлизации</p>	<p>Химическое нанесение функциональных покрытий на стали и алюминиевые сплавы.</p>
<p>Расширение функциональных свойств и применяемости данных композиционных материалов возможно за счет их дальнейшей модификации. Способы модифицирования позволяют:</p>	
<ul style="list-style-type: none"> - наносить сплошное (капсулированное) или островковое покрытие; - варьировать толщину покрытия или содержание металла в порошке; - осаждать несколько металлов послойно или отдельные наночастицы одного или нескольких металлов; - проводить осаждение химических и электрохимических композиционных (с включением твердой инертной фазы графита, оксидов, дисульфида молибдена, алмазов) покрытий на крупные порошки, гранулы и изделия; - изменять морфологические и структурные свойства поверхности материалов - влиять на свойства материала, развитость его поверхности, физико-химические превращения, например, в зонах трения и т.д., при этом возможно создание гетероповерхности с комплексом новых программируемых свойств. 	

Модифицирование окисленных и терморасширенных графитов позволило создать новые конструкционные материалы: герметизирующую смазку и безасбестовый фрикционный материал, каталитически активные графиты.

КОРРОЗИОННАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ НОВЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАТОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ PdCo

Новиков Д.В., Жутаева Г.В., Богдановская В.А., Тарасевич М.Р.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4. e-mail: dimnovchem@mail.ru

Для оценки коррозионной стабильности высокодисперсных каталитических систем PdCo/C и PdCoCr/C (по данным РФА – сплавы) использован экспресс – метод, моделирующий условия функционирования топливного элемента с протонпроводящим полимерным электролитом. Коррозионное воздействие заключалось в циклировании потенциала дискового электрода в различных областях потенциалов в 0.5 М Н₂SO₄ в атмосфере Ag при скорости наложения потенциала 100 мВ/с. Сопоставление значений площади удельной поверхности Pd (из циклических вольтамперограмм) и величин токов в реакции электровосстановления кислорода (из поляризационных кривых) до и после коррозионного воздействия указывает на более высокую коррозионную стабильность синтезированных катализаторов по сравнению с монопалладиевым (таблица). Снижение активности систем PdCo/C с массовым содержанием палладия 5 и 20 % при циклировании потенциала электрода в интервале 0.6 ÷ 1.0 В за 2 ч. составило 25% и 10% от исходного значения, соответственно.

Таблица. Изменение характеристик исследуемых катализаторов в ходе циклирования потенциала дискового электрода в различных интервалах

Каталитические системы	τ, ч	*S _τ /S ₀			*i _τ /i ₀		
		Интервал циклирования, В (о.в.э.)					
		0.7 ÷ 0.9	0.6 ÷ 1.0	0.6 ÷ 1.2	0.7 ÷ 0.9	0.6 ÷ 1.0	0.6 ÷ 1.2
20%Pd +5.6%Co+0.54%Cr	0.4	0.99	0.92	0.67	0.99	0.87	0.91
	1	0.76	0.06	0.05	0.95	0.18	0.16
	6	0.25	-	-	0.48	-	-
20%Pd+6%Co	1	0.7	0.82	0.75	0.97	0.99	0.78
	2	0.65	0.79	0.65	0.85	0.96	0.75
5%Pd+2.75%Co	0.4	-	-	-	0.99	0.85	0.69
	2	-	-	-	0.66	0.75	0.45
20%Pd (E-ТЕК)	0.3	0.08	-	-	0.12	-	-

*S_τ и i_τ – площадь удельной поверхности Pd и значение плотности тока восстановления кислорода при E = 0.7 В в определенный момент времени, S₀ и i₀ – исходное значение.

Таким образом, добавка хрома приводит к повышению коррозионной стабильности при использовании катализатора PdCoCr в области потенциалов до 0.9 В и снижает устойчивость при поляризациях положительнее 1.0 В. В более широкой области потенциалов увеличение скорости его коррозии связано с тем, что при 0.95 В и более в кислых средах происходит активное растворение хрома [1] и в целом, разрушение сплава.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Роснауки (ФАНИ) контракт № 02.516.11.6035 и РФФИ, проект 07-03-00736.

1. Сухотин А.М., Лисовая Е.В. В кн.: Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. 1986. Т. 12. С. 61 – 127.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Черняева Е.Ю., Амирханова Н.А.

Уфимский авиационный технический университет

Россия, 450000, Уфа, ул. К. Маркса, 12

e-mail: cheri1978@mail.ru

Детали из титановых сплавов трудно поддаются не только механической, но также и таким видам обработки, как электроэрозионная, поэтому титановые сплавы являются одним из основных объектов обработки анодным растворением. В последние годы были разработаны ультрамелкозернистые (УМЗ) материалы представляющие собой новый класс материалов с необычными физическими и механическими свойствами. Электрохимическая обработка (ЭХО) проводится при температурах, не превышающих 50 - 60°C, что позволяет получать детали с УМЗ структурой, которая чувствительна к повышенным температурам. Целью данной работы являлось изучение ЭХО двухфазных титановых сплавов ВТ6 и ВТ6 ELI с УМЗ структурой в сравнении с крупнозернистыми аналогами.

Потенциодинамические поляризационные исследования показали, что механизм высокоскоростного анодного растворения титановых сплавов ВТ6 и ВТ6 ELI с КЗ и УМЗ структурами одинаков, т.к. ионизация сплавов происходит в анодно-анионной области. Выявлено, что вследствие большого количества дефектов по границам зерен для УМЗ структур титановых сплавов, ионизация сплавов ВТ6 и ВТ6 ELI с УМЗ структурами происходит в области более отрицательных потенциалов, чем для КЗ структур, как при низких, так и при высоких температурах в анодно-анионной области. Установлено, что ионизация сплавов ВТ6 и ВТ6 ELI с КЗ и УМЗ структурами в 15% NaCl происходит с наибольшей электрохимической поляризацией (эффективная энергия активации находятся в пределах 56 - 82 кДж/моль). Показано, что электрохимическая обработка в трехкомпонентном электролите 15% NaNO₃ + 3% NaCl + 1% KBr способствует проведению процесса с наименьшими энергетическими затруднениями, но лимитирующей стадией во всех случаях является электрохимическая поляризация (эффективная энергия активации находится в пределах 21 - 36 кДж/моль).

На модельной установке, имитирующей процесс ЭХО в растворах на основе нитрата натрия с добавками хлорида, бромиды, т.е. в двух- и трехкомпонентных электролитах, при зазоре 0,1 мм, скорости потока 20 м/с для суждения о точности обработки определяли линейную скорость съема, выход по току, коэффициент локализации и измеряли высоты микронеровностей. Установлено, что наилучшее качество поверхности как по высотам микронеровности, так и по микроструктурам наблюдается при использовании электролита 15% NaNO₃ + 5% NaCl + 1% KBr, где высоты микронеровности имеют наименьшие значения, особенно для УМЗ структур ($R_a = 0,2$ мкм для ВТ6 и $R_a = 0,218$ мкм для ВТ6 ELI). Добавление юниклина к трехкомпонентному электролиту 15% NaNO₃ + 5% NaCl + 1% KBr в наибольшей степени способствует повышению объемных скоростей съема сплавов с УМЗ структурой, понижению высоты микронеровности и флотации шлама, т.е. данный электролит является наиболее благоприятной рабочей средой при электрохимической обработке сплавов ВТ6 и ВТ6 ELI, как с КЗ, так и особенно с УМЗ структурами. Вследствие флотации шлама в присутствии юниклина облегчается процесс удаления шлама из электролита и повышается работоспособность рабочих сред.

ВЛИЯНИЕ ИЗОАМИЛОВОГО СПИРТА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ АНОДНОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ СТАЛЕЙ

Белкин П.Н., Комаров А.О.

Костромской государственной университет им. Н.А. Некрасова
156961, Кострома, ул. 1 Мая, 14. e-mail: belkin@kmtn.ru

Изучено влияние добавок изоамилового спирта (ИАС) на температуру и плотность тока при анодной цементации стали 10 в водном электролите, содержащем 10 % хлорида аммония и 10 % глицерина. Нагревались цилиндрические образцы диаметром 10 мм и длиной 10–12 мм в рабочей камере с продольным обтеканием при величине расхода 2,5 л/мин. Температура электролита составляла 28–30 С.

Установлено, что добавка ИАС к раствору хлорида аммония (10 %) всегда снижает как температуру нагрева, так и плотность тока. Содержание ИАС в количестве 2 % приводит к срыву режима нагрева. Добавление глицерина (10 %) к хлоридному раствору (10 %) ещё сильнее уменьшает плотность тока, но увеличивает температуру нагреваемого образца - анода. Качественно одинаковое влияние глицерина и ИАС на плотность тока можно объяснить их упрочняющим действием на поверхность электролита, аналогично олеату натрия (мылу), добавляемому к воде. Вместе с ИАС глицерин представляет собой поверхностно-активное вещество с характерной для них плотной упаковкой молекул на поверхности водного раствора (слой Лэнгмюра). Такой слой затрудняет деформацию поверхности электролита в электрическом поле, следствием чего может явиться сглаживание микровозмущений (центров эмиссии), обеспечивающих перенос анионов в парогазовую оболочку. Это ведет к снижению локальной напряженности поля и уменьшению эмиссионной способности электролита. Эффект усиливается при повышении вязкости раствора из-за наличия глицерина. Добавка ИАС к хлоридно-глицериновому электролиту в количестве 0,5–1,0 % несколько повышает плотность тока при небольшом снижении температуры нагреваемого образца.

Противоположное влияние ИАС и глицерина на температуру нагреваемого образца-анода можно объяснить следующим. Очевидное уменьшение ввода энергии в систему при снижении плотности тока, несомненно, сопровождается перераспределением тепловых потоков, при котором доля тепла, поступающего в образец, возрастает. Рост этой доли связан с уменьшением плотности теплового потока, действующего на границе оболочка – электролит. Добавление глицерина повысит вязкость раствора электролита, что приведет к увеличению толщины теплового пограничного слоя у поверхности раздела электролит – оболочка. Именно в этом слое температура электролита убывает от 100°С до 28–30°С, поэтому градиент температуры, пропорциональный плотности теплового потока, будет уменьшен.

Микротвердость цементованного слоя в результате добавки 1 % ИАС снижается и составляет 5,0–5,5 ГПа для мартенситной зоны после закалки в том же электролите. Температура цементации составляла 950°С, продолжительность – 5 мин. Характерные значения микротвердости цементованных слоев в тех же условиях, но без добавок ИАС, достигают 7,0–8,0 ГПа на глубине 30–35 мкм. По-видимому, добавка ИАС приводит к снижению углеродного потенциала хлоридно-глицеринового электролита за счет меньшего испарения углеродсодержащих компонентов (предположительно, углеводов) в насыщающую среду – анодную парогазовую оболочку.

Работа выполнена по тематическому плану НИР при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ШЛАМОВ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Саянова В.В.

Уфимский авиационный технический университет
Россия, 450000, Уфа, ул. К. Маркса, 12. e-mail: cheri1978@mail.ru

Электрохимическая размерная обработка (ЭХРО) металлов и сплавов – один из современных методов металлообработки, основанный на анодном растворении труднообрабатываемых материалов в проточном электролите. При использовании электрохимических методов обработки различных сплавов и металлов необходимо рассматривать экологические вопросы. Следует отметить, что методы очистки электролита в настоящее время достаточно хорошо разработаны, но совершенно не решена другая проблема экологическая проблема ЭХРО - утилизация шлама. Шламы, содержащие в основном гидроокиси тяжелых металлов, почти не перерабатываются, требуют значительных затрат на захоронение, а если не предусмотрены организованные места хранения этих шламов, неизбежно загрязнение окружающей среды.

Исследовалась возможность применения шламов, образующихся после электрохимической обработки нержавеющей сталей одного из машиностроительных предприятий, в качестве пластифицирующей добавки при производстве строительных материалов. С целью определения возможности использования исследуемого шлама после ЭХРО в качестве пластифицирующей добавки в цементные строительные растворные смеси был рассчитан его класс опасности в соответствии с санитарными правилами СП 2.1.7.1386-03. На основании результатов расчета отходы после ЭХРО были отнесены к 4 классу опасности.

Шлам, образующийся после электрохимической обработки титановых и нержавеющей сталей в растворе хлорида натрия, представляет собой обводненную пасту влажностью 60-75 %, состоящую из мелкодисперсных частиц. Присутствие в шламе хлорида натрия, который, как известно, оказывает существенное влияние на изменение технологических и технических свойств цементных композиций, ограничивало количество вводимых добавок шлама после ЭХО в строительные растворные смеси в количестве от 3,5 до 7,5 % от массы цемента в пересчете на сухое вещество.

Производственные испытания строительного раствора с добавкой шлама после ЭХРО проводились в соответствии с требованиями ГОСТ 28013 и ГОСТ 5802 в институте «БашНИИстрой». При проведении экспериментальных исследований для контроля были выбраны основные технологические параметры и строительные характеристики затвердевших растворов: плотность смеси, плотность и прочность затвердевших растворов в различные сроки твердения (7 и 28 суток). Результаты испытаний показали, что качество строительного раствора с добавкой шлама после ЭХРО по показателям расслаиваемости, водоудерживающей способности, средней плотности свежеприготовленного раствора было на уровне качества контрольного состава и соответствовало требованиям ГОСТ 28013-98.

Исследования токсичности и опасности позволяют сделать вывод о возможности использования растворов с добавкой шлама после ЭХРО в производстве строительных материалов для жилых зданий и сооружений.

ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ АЗОТИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

Силкин С.А.¹, Петренко В.И.², Пасинковский Е.А.², Дикусар А.И.^{1,2}

¹Приднестровский госуниверситет им. Т.Г.Шевченко

Тирасполь, Молдова, ул. 25 Октября, 128.

²Институт прикладной физики АН Р. Молдова

Кишинев, Молдова, MD-2028, ул. Академией, 5. e-mail: dikusar@phys.asm.md

В докладе приводятся результаты исследования анодного растворения азотированных сталей в электролитах для электрохимической размерной обработки (ЭХРО) (хлоридах, нитратах, нитрат - хлоридных растворах). Азотирование осуществлялось методом электрохимическо-термической обработки в электролите, содержащем аммиак и хлорид аммония [1] при различных температурах, °С (650; 700; 750). Методом EDX – анализа показано распределение азота по глубине в зависимости от температуры азотирования.

Результаты сравнительного исследования (мягкая сталь, закаленная сталь, азотированная) показали, что в хлоридах в тафелевской области (активированное растворение) зависимость плотности тока (в потенциостатических условиях) от вида обработки практически отсутствует. При этом удельная скорость растворения (мг/Кл) выше для азотированной по сравнению с мягкой сталью (наблюдается незначительное превышение по сравнению с фарадеевской в расчете на образование Fe (II)).

Переход к диффузионному контролю процесса приводит к:

- повышению эффективной валентности растворения мягкой стали при достижении концентрации насыщения на поверхности продуктами растворения; предлагается механизм наблюдаемого эффекта;
- осцилляторному процессу, обусловленному селективностью растворения; цементит растворяется с меньшей скоростью и, как следствие, происходит его накопление в поверхностном слое, пределом которого является дезинтеграция и соответствующее изменение тока (потенциала); предложен механизм осцилляторного процесса с учетом эффектов влияния макроскопической неоднородности поверхности [2];
- неопределенности в свойствах поверхности и их чувствительности к начальным условиям.

Описаны особенности транспассивного растворения (в условиях термокинетической неустойчивости [3]); показано, что в этих условиях наблюдается снижение выхода по току (повышение эффективной валентности) по сравнению не только с областью предпассивного (активированного) растворения, но и областью диффузионного контроля.

Показано, что в нитратных и нитрат-хлоридных электролитах растворение происходит в транспассивной области со скоростью на порядок величины меньшей, чем в области активированного растворения.

Представлены результаты исследования профилей поверхности, получаемых при электрохимической микрообработке сложнопрофильных глухих отверстий малой глубины в деталях из азотированной стали.

1. Белкин П.Н. Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов.- М. Мир,2005.

2. Дикусар А.И., Редкозубова О.О., Ющенко С.Л., Яхова Е.А.//Электрохимия, т.38 (2002), №6, С.712.

3. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А.Н. Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах.- Кишинев, Штиинца, 1989.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОКА ПОВЫШЕННОЙ ЧАСТОТЫ В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ

Сибиряков Р.В., Агафонов Д.В., Нараев В.Н., Ольшанский А.В.

Санкт-Петербургский технологический институт (ТУ)

Россия, Санкт-Петербург, Московский пр-т, 26. e-mail: phti@lti-gti.ru

В современной гальванотехнике широко используются процессы нестационарного электролиза, такие как, наложение переменного тока промышленной частоты, реверс и некоторые другие. Эти отклонения от стационарного режима происходят с частотой позволяющей протекать электрохимическим процессам под действием переменной составляющей тока.

Во многих электрохимических процессах на электродах образуются слои с высоким омическим сопротивлением. Сюда следует отнести процессы, протекающие с образованием пассивных и адсорбированных слоёв. Есть все основания полагать, что при наложении на такие процессы переменного тока повышенной частоты на этих участках будет выделяться значительная энергия, что неизбежно ведёт к изменению свойств и поведения этих слоёв. Под током повышенной частоты в данном контексте понимается ток такой частоты, при которой невозможно протекание электрохимических процессов. Одновременное пропускание через систему (ванну, электролизёр) постоянного тока обуславливает протекание электрохимического процесса, но в уже совершенно иных условиях.

Нами проведено обзорное исследование процессов гальванотехники, в которых возможно ожидать существенные изменения при наложении переменного тока повышенной частоты.

В процессе блестящего никелирования были получены осадки с более низкими внутренними напряжениями при сохранении блеска

В процессе анодирования алюминия получено значительное снижение напряжения на ванне при сохранении свойств анодного покрытия.

В процессе хромирования, который проводили из холодного стандартного электролита, были получены осадки отвечающие по внешнему виду «молочному хрому», но обладающие аномально высокой микротвёрдостью, достигавшей 1400 кгс/мм². Возможно, это максимальная полученная микротвёрдость хромовых покрытий.

Следует отметить, что для некоторых процессов влияние переменного тока повышенной частоты было негативным. Например, в процессе блестящего меднения из кислого электролита при наложении переменного тока образуются тёмные шероховатые покрытия.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТАНДАРТНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КАТИОНОВ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Бучихин Е.П.², Чекмарёв А.М.¹, Бобыренко Н.А.¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия, Миусская площадь, 9

²Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии
Москва, Россия, Каширское шоссе, 33
e-mail: N_Bobyrenko@mail.ru

Выполнен критический анализ литературных данных, посвященных определению стандартных электродных потенциалов. На основе литературных и собственных экспериментальных данных по стандартным электродным потенциалам выведено уравнение, для ряда катионов в НМ, АН, ПК, МС и ЭС, ФА, ДМФА, ДМСО:

$$\Delta G_{\text{sol}}(M_i)/Z = k_0 + k_1 \cdot DN + k_2 \cdot AN \quad (1)$$

Где DN – донорное число Гутмана, AN-акцепторное число Гутмана-Мейера для растворителя.

Зависимость, представленная уравнением (1), свидетельствует о том, что рассмотренные катионы взаимодействуют с растворителем, выступая как в роли акцептора, так и донора электронной пары. В первом случае они ведут себя подобно «жестким» катионам, во втором случае они проявляют свойства легко поляризующихся «мягких» катионов. Тогда уравнение (1) можно переписать в виде:

$$\Delta G_{\text{sol}}(M_i) = k_0 + \Delta G_{\text{sol}}(M_i)_h + \Delta G_{\text{sol}}(M_i)_s \quad (2)$$

Представляя $\Delta G_{\text{sol}}(M_i)_h$ и $\Delta G_{\text{sol}}(M_i)_s$ в виде зависимости от мультипликативной функции - произведения фактора акцепторности на фактор донорности (см. [1]) - уравнение (2) можно переписать в виде:

$$\Delta G_{\text{sol}}(M_i) = k_0 + L_i \cdot \alpha_{(A)} \cdot DN + L_j \cdot \alpha_{(D)} \cdot AN = k_0 + \alpha_{(Mh)} \cdot DN + \alpha_{(Ms)} \cdot AN \quad (3)$$

Где $\alpha_{(Mh)}$ – фактор акцепторности («жесткость») катиона, $\alpha_{(Ms)}$ – фактор донорности («мягкость»). L_i, L_j – постоянные. В табл. представлены коэффициенты уравнения (1) и рассчитанные значения $\alpha_{(Mh)}$ и $\alpha_{(Ms)}$

Таблица

Катион	k_0	k_1	k_2	$\alpha_{(Mh)}$	$\alpha_{(Ms)}$	F	α
Ag	4,80(±0,13)	0,015(±0,004)	0,009(±0,005)	0,35	0,21	9,4	0,05
Cd	9,15(±0,04)	0,021(±0,001)	0,004(±0,0006)	0,97	0,18	159,9	0,001
Cu(II)	≈10,6(±0,09)	≈0,007(±0,003)	≈0,015(±0,002)	0,32	0,69	36,2	0,12
Zn	10,14±0,07)	0,027(±0,002)	0,004(±0,001)	1,25	0,18	67	0,003
Co	10,26(±0,16)	0,022(±0,005)	0,004(±0,003)	1,02	0,18	9,1	0,05
Tl	3,53(±0,09)	0,012(±0,003)	0,005(±0,001)	0,28	0,12	11,7	0,04
Mn	9,32(±0,14)	0,021(±0,005)	0,004(±0,002)	0,97	0,18	10,5	0,04
Ni	10,49(±0,16)	0,023(±0,005)	0,005(±0,003)	1,06	0,23	9,1	0,05

МЕТОД МЕССБАУЭРОВСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Семенов Я.С.

ГОУ ВПО "Якутский государственный инженерно-технический институт"
677009 Якутск, ул. Строителей, 8. e-mail: yansemenov@mail.ru

Одним из весьма перспективных методов исследований электрохимических процессов в твердых телах является ядерная гамма-резонансная спектроскопия (Мессбауэровская спектроскопия).

Электрохимические процессы на уровне химических связей можно исследовать с помощью мессбауэровской спектроскопии, как в геометрии на просвет, так и в геометрии отражения. При этом информативными будут все параметры мессбауэровского спектра – вероятность эффекта, изомерный сдвиг, эффективное магнитное поле, квадрупольное расщепление, которые от параметров электрохимических реакций будут претерпевать изменения вследствие образования новых химических соединений, снятия остаточных напряжений и т.д.

Принципиальные схемы мессбауэровского эксперимента на просвет приведены на рис.1 – 2 и состоят из следующих методик:

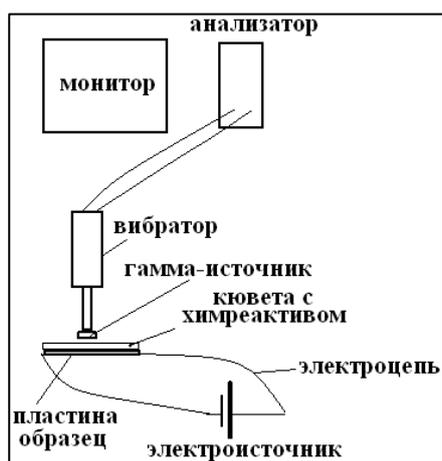


Рис. 1

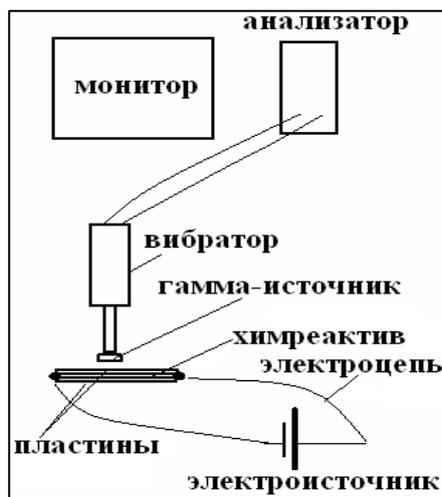


Рис. 2

а) для исследования поверхностных электрохимических реакций предлагается следующая схема мессбауэровского эксперимента - в кювету с химическими реактивами опущена исследуемая пластина, к которой подведены электрическое напряжение, как постоянного тока, так и переменного тока.

б) при моделировании электрохимических реакций в межфазной границе следует придерживаться следующей мессбауэровской экспериментальной схемы, состоящей в оценке параметров электрохимических реакций в пространстве между двумя пластинами посредством изменений параметров мессбауэровского спектра - вероятность эффекта, изомерный сдвиг, эффективное магнитное поле, квадрупольное расщепление.

Регулируя параметры реактивов и электрического тока, можно разработать различные технологии получения новых веществ. При обработке мессбауэровских спектров можно воспользоваться пакетом вычислительных программ, созданным В.С. Рушаковым - сотрудником ФФ МГУ им. М.В. Ломоносова.

Некоторый опыт по исследованию химических взаимодействий на границе раздела матрица – внедрение имеется, т.е. имеется возможность исследовать электрически стимулированные межфазные пограничные процессы.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТИТАНА В ВОДНО-ДИМЕТИЛФОРМАМИДНЫХ РАСТВОРАХ ДВОЙНЫХ СОЛЕЙ $\text{Li}_3\text{Ln}_2(\text{PO}_4)_3$

Попова С.С., Ковальчук Ю.А.

Энгельсский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета
413100 Энгельс, Саратовская обл., Россия, пл. Свободы, 17
e-mail: tep@techn.sstu.ru, Тел/факс (8453)95-35-53

Одним из способов повышения электроизоляционных свойств оксидированного титана является легирование анодной оксидной пленки редкоземельными металлами. Механизм процессов, протекающих на начальном этапе анодирования титана в апротонных органических растворах солей РЗЭ не изучен.

В настоящей работе потенциодинамическим методом и методом рентгенофазового анализа исследовано электрохимическое поведение титана в водно-органических растворах двойных фосфатов лития и РЗЭ $\text{Li}_3\text{Sm}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{Eu}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_3\text{Yb}_2(\text{PO}_4)_3$ различной концентрации. Концентрацию солей варьировали от 0,5 до 0,125 моль/л. В качестве растворителя использовали смесь ДМФ и H_2O в объемном соотношении 3:7. Обработку вели в интервале потенциалов от бестокового $E_{6/T}$ до $\pm 4\text{В}$ в режиме циклической вольтамперометрии с помощью потенциостата П-5848 при скорости развертки потенциала 80 мВ/с. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно хлорсеребряного электрода. Вспомогательным электродом также служил Ti. Анализ потенциодинамических кривых показал, что процесс циклирования мало сказывается на кинетике процесса интеркаляции-деинтеркаляции РЗЭ и лития в титан. Более сильный эффект оказывает изменение концентрации соли в растворе и природа РЗЭ. При этом оказалось, что в растворах $\text{Li}_3\text{Yb}_2(\text{PO}_4)_3$ процесс в анодной области потенциалов более затруднен: $(\Delta i/\Delta E_A) = 0,006 \text{ мА/см}^2 \cdot \text{В}$. В катодной области скорость возрастания плотности тока с потенциалом почти на порядок выше: $(\Delta i/\Delta E_K) \cong 0,04 \text{ мА/см}^2 \cdot \text{В}$. Сопоставление ЦПДК Ti электрода в растворах $\text{Li}_3\text{Ln}_2(\text{PO}_4)_3$ показало, что природа РЗЭ оказывает значительное влияние на скорость электрохимических превращений как в анодной так и в катодной областях потенциалов.

Для анодного окисления титана зафиксировано увеличение плотности тока в ряду РЗЭ: $\text{Sm} > \text{Yb} > \text{Eu}$ соответственно увеличению атомного объема: $V_{\text{Sm}} = 22$, $V_{\text{Yb}} = 25$, $V_{\text{Eu}} = 29 \text{ см}^3$. При этом, для соли Eu характерно сближение величин $\Delta i/\Delta E_A$ и $\Delta i/\Delta E_K$. Они составили соответственно $\sim 0,02$ и $\sim 0,04 \text{ мА/см}^2 \cdot \text{В}$. В катодной области плотность тока изменяется в обратной зависимости: $\text{Sm} < \text{Yb} < \text{Eu}$. Однако, с увеличением концентрации соли Sm в растворе до 0,5 моль/л плотность катодного тока возрастает в 4-6 раз, по сравнению с Yb и Eu.

Возможно, это связано с энергией внедрения электрона на f - оболочку и способностью переходить в 2- валентное состояние.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМООБРАЗОВАНИЕ НИКЕЛЯ ИМПУЛЬСНЫМИ ТОКАМИ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ

*Демьянцева Н.Г., Солунин М.А., Кузьмин С.М.¹,
Солунин А.М., Лилин С.А.^{1,2}*

Ивановский государственный энергетический университет

¹Институт химии растворов РАН, Иваново

²Ивановский государственный химико-технологический университет

e-mail: smk@isc-ras.ru, sal@isc-ras.ru

До настоящего времени широкое использование метода электрохимической размерной обработки (ЭХРО) тормозится из-за недостаточно высокой точности процесса электрохимического формообразования. Одним из путей повышения точности процесса ЭХРО металлов в растворах электролитов является использование импульсных токов. Однако, до последнего времени, исследования проводились при сравнительно низкочастотных (длительностью более 10^{-4} с) импульсах тока. Теоретические обоснования использования импульсных режимов практически во всех работах традиционны: это устранение диффузионных ограничений при транспорте электроактивных компонентов раствора к растворяющемуся металлу, что обуславливает расширение области активного растворения до достаточно высоких плотностей тока.

В то же время, механизм влияния параметров импульсного режима ЭХРО на ее показатели при изменении частоты следования импульсов в широких пределах может быть различен в зависимости от диапазона исследуемых частот. В данной работе с использованием оригинальной электрохимической ячейки изучена высокоскоростная размерная обработка никелевой фольги в условиях высокочастотной (до 100 кГц) импульсной поляризации. Показано, что точность электрохимического формообразования никеля определяется скоростью движения электрода-инструмента, формой импульсов и частотой импульсного тока. Установлено, что зависимость точности анодной обработки от частоты носит экстремальный характер. Определены параметры импульсного тока, при которых существенно повышается точность процесса высокоскоростного электрохимического формообразования для ЭХРО никеля движущимся электродом-инструментом.

Полученные в эксперименте данные, характеризующие зависимость точности формообразования от частоты импульсов тока, обсуждены с позиций учета влияния квазиэлектрической силы, возникающей в неоднородных периодических полях [1], на транспорт ионов электролита.

1. Солунин А.М., Солунин М.А., Солунин С.А. // Известия ВУЗ, сер. Физика, 2003, № 10, С.48-52.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ МИКРОЗАУСЕНЦЕВ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ПОЛИРОВАНИИ МЕДИ

Донцов М.Г., Балмасов А.В.

Ивановский Государственный химико-технологический университет
Россия, Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7. e-mail: rem@isuct.ru

При изготовлении деталей топливной и теплообменной аппаратуры из меди и ее сплавов после механической обработки остаются заусенцы, острые кромки, которые ухудшают работу готовых изделий. В ряде случаев, эти дефекты находятся на внутренних поверхностях, поэтому для их удаления целесообразно использовать химическое растворение. В качестве рабочих растворов можно использовать растворы химического полирования.

Для изучения процесса растворения, определения оптимального режима обработки меди использовали растворы химического полирования на основе фосфорной кислоты и 2,5 М NH_4NO_3 , содержащие 50, 25 и 12% воды. Установлено, что максимальная скорость съема металла достигается в растворах, содержащих 25% воды. Уменьшение или увеличение содержания воды приводит к снижению скорости растворения. Такая экстремальная зависимость обусловлена изменением соотношения скоростей анодных и катодных реакций. При высоком содержании воды катодная реакция протекает с большей поляризацией и является лимитирующей стадией коррозионного процесса. Уменьшение содержания воды снижает катодную и повышает анодную поляризацию.

При химическом полировании у поверхности металла происходит формирование вязкого приэлектродного слоя, насыщенного продуктами коррозии. Сглаживание поверхности происходит благодаря различной толщине этого слоя на выступах и впадинах. Таким образом, изменяя толщину диффузионного слоя, можно влиять на скорость растворения выступов. Моделирование процесса растворения выступов и впадин проводили в ячейке с двумя медными электродами, один из которых был запрессован заподлицо во фторопластовую оболочку, а второй заглублен на 2 мм. Установлено, что с уменьшением содержания воды в фосфорной кислоте при постоянной концентрации окислителя (NH_4NO_3) потенциал заглубленного электрода становится более отрицательным относительно потенциала электрода, запрессованного заподлицо. Следовательно, в растворах с низкой концентрацией воды растворение выступов должно тормозиться.

Исследования влияния гидродинамических условий показали, что увеличение скорости вращения дискового электрода приводит к смещению потенциала меди в отрицательную сторону во всех растворах. В свою очередь, скорость растворения при перемешивании зависит от содержания воды. Так, при перемешивании скорость растворения меди в растворах с содержанием воды 25 и 12% повышается, а в растворе, содержащем 50% воды, напротив - снижается. Наиболее сильное влияние перемешивания на скорость растворения наблюдается в растворах химического полирования с содержанием воды 25%.

Моделирование процесса в двухэлектродной ячейке показало, что при вращении электрода, запрессованного заподлицо, его потенциал становится более отрицательным относительно потенциала заглубленного электрода. При коротком замыкании с заглубленным электродом скорость растворения электрода запрессованного заподлицо возрастает за счет протекания анодных локальных токов, которые в несколько раз превышают токи, измеренные в стационарных условиях.

Таким образом, наиболее эффективно удаление заусенцев должно происходить в растворах, содержащих 25% воды при перемешивании электролита.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МОДУЛЬ ДЛЯ РАЗМЕРНОГО ХРОМИРОВАНИЯ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ТЕЛ ВРАЩЕНИЯ

Бурков В.М., Дергачёв К.А., Котов В.Л., Невский О.И.

Ивановский государственный химико-технологический университет
Россия, Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7. e-mail: ket712@isuct.ru

Для достижения целей размерного скоростного хромирования тел вращения эффективно использовать или периодический поворот детали на 90°, или реализовать непрерывное вращение самой детали, что существенно сложнее, но эффективнее.

Таблица.

Результаты размерного хромирования одновременно 3 плунжеров Ф125 мм
(размеры приведены по диаметру)

Модуль	Заниженный размер до хромирования, мм, (по 3 сечениям)	Размер после хромирования, мм, (припуск)	Размер после шлифовки, мм, (отклонение от размера)
1	-0,215; -0,21; -0,205	0; +0,02; 0	-0,02; -0,025; -0,025
2	-0,21; -0,21; -0,21	+0,04; +0,06; +0,09	-0,03; -0,025; -0,03
3	-0,23; -0,22; -0,225	+0,04; +0,02; +0,02	-0,03; -0,02; -0,025

Примечание: 1. Токовая нагрузка на модуль 950 А.

2. Эллипсность в пределах 0...5 мкм по 3 сечениям.



Хромирование в размер крупногабаритных стальных тел вращения (типа плунжера), диаметром 100 мм и более, весом до 25 кг, вызывает серьезные трудности, и связаны с необходимостью существенно увеличить припуск слоя хрома на операцию шлифования, даже если оснастка позволяет производить поворот детали в ходе хромирования.

Разработанная конструкция модуля, обеспечивающего непрерывное вращение детали (40...60 об/мин) при плотности тока 80...100 А/дм², устраняет эти недостатки. Подвижный контактный узел модуля позволяет работать на токе до 1000 А при приемлемом тепловыделении.

Оказалось, что в ряде случаев операцию шлифования можно исключить, т.к. размеры детали находятся в допустимых пределах (табл. 1), а качество покрытия таково, что можно ограничиться полированием мягким кругом. Скорость осаждения достигает 1 мкм/мин, а расчеты показывают, что выход по току при этом возрастает до 16...18 % (в стандартном электролите).

МИКРОМЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА С ВОЛЬФРАМОМ И МОЛИБДЕНОМ

*Цынцару Н.И.¹, Дикусар А.И.¹, Бобанова Ж.И.¹, Сидельникова С.П.¹,
Целис Ж.-П.², Цесиулис Х.³, Кублановский В.С.⁴, Берсирова О.Л.⁴*

¹Институт прикладной физики АН М, Кишинев, Республика Молдова

²Католический университет, Левен, Бельгия

³Вильнюсский госуниверситет, Вильнюс, Литва

⁴Институт общей и неорганической химии им.В.И. Вернадского НАН Украины

e-mail: ashra_nt@yahoo.com

Материаловедение играет основную роль в исследовании и использовании новых технологий в микротехнологии. В частности, использование подходящих материалов и технологии получения позволяет получать качественно улучшенные микро-, трибо- системы. С этой точки зрения, в течение последних десятилетий, широко изучаются сплавы вольфрама и молибдена с металлами группы железа, благодаря комплексу уникальных характеристик (трибологических, механических, электрических, магнитных, коррозионных).

Так, присутствие вольфрама в аморфных (нанокристаллических) сплавах качественно повышает сопротивление коррозии таких материалов.

Целью настоящей работы являлось исследование различных трибосистем на основе сплавов группы железа с вольфрамом и молибденом, состоящих из нанокристаллической структуры и сравнение этих результатов с другими твердыми покрытиями (электролитическим хромом, боридом титана, нитридом титана).

Экспериментально исследовано поведение следующих трибосистем: CoW, FeW, CoMoP, CoWP, осажденных из цитратных электролитов на стали при различных плотностях тока. Основными характеристиками, исследуемыми в данных трибосистемах, были: коэффициент трения, шероховатость, нанотвердость и скорость износа, и зависимость этих показателей от состава и морфологии покрытий.

Результаты исследования показали :

1. принципиальную возможность получения *электрохимическим* методом достаточно толстых (~ 10 мкм) наноструктурированных покрытий с шероховатостью R_a в пределах 20 - 150 нм, что является следствием наноструктурированности сплавов;
2. что коэффициент трения таких покрытий не превышает коэффициент трения других твердых покрытий измеренных в аналогичных условиях;
3. нанотвердость покрытий достигает значений 1400 Н_v (при нагрузке 2 мН) для покрытий FeW, что очевидно, является результатом с одной стороны - повышенного содержания вольфрама в сплаве ~ 25 ат. %, а с другой наноструктурированности покрытий, размеров блоков 30-40 Å;
4. скорость износа таких покрытий (например, CoW - 1,7 мкм³/Дж) сравнима со скоростью износа хрома и TiB₂ (4,4 мкм³/Дж и 2 мкм³/Дж, соответственно).

Работа выполнена в рамках гранта INTAS-Moldova (№ 05-104-7540). Авторы выражают благодарность др Х. Йе и инж. М. Питерсу (Департамент МТМ Католического Университета, Левен, Бельгия) и др И. Просичевас (Каунасский Технологический Университет, Литва).

ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИЯ СВИНЦА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Карелов С.В., Мамяченков С.В., Анисимова О.С., Сергеев В.А., Карамышева М.В.

Уральский государственный технический университет – УПИ,
кафедра Metallургии тяжелых цветных металлов, Екатеринбург

e-mail: svmamayachenkov@yandex.ru

В настоящее время на предприятиях цветной металлургии актуальна проблема переработки свинцовых кеков, образующихся при выщелачивании различных промпродуктов (кеков, пылей и т.д.). Несмотря на дефицит свинца в России, эти техногенные продукты складированы, загрязняя почвы и водные объекты. В УГТУ–УПИ предложена схема по переработке техногенных образований, содержащих свинец в виде сульфата, включающая в себя 3 основных стадии переработки. На первой стадии – выщелачивании кека - свинец переводили в раствор с извлечением выше 98 %. В качестве растворителя использовали водный раствор динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон Б) с концентрацией 100 г/дм³. Затем, на второй стадии, производили очистку трилонатного раствора от примесей, для чего кислотность раствора понижали до pH = 1 – 1,5 добавлением серной кислоты. Образуется осадок, состоящий из сульфата свинца и этилендиаминтетраацетата (ЭДТА), промывали подкисленной водой от маточного раствора, содержащего ионы цветных металлов и железа. И обрабатывали раствором щелочи, получая готовый свинцовый электролит заданного состава.

На третьей стадии проводили электроэкстракцию свинца с использованием двухкамерной ячейки с катионообменную мембрану марки МК – 40, разделяющей катодное и анодное пространство. Католитом служит полученный на второй стадии свинцово-трилонатный раствор, анолитом – водный раствор сульфата натрия. При разрушении свинцово-трилонатного комплекса свинец восстанавливается на катоде. В анодной области происходит разложение воды с образованием кислорода и катионов водорода. Катионы водорода и натрия проникают через мембрану в католит, присоединяясь к молекулам комплексообразователя. Таким образом достигали практически полной регенерации Трилона Б. Свинец на катоде осаждали в виде дендритов. При снижении концентрации свинца в растворе с 40 г/дм³ до 5 г/дм³ выход по току составил 93 % при катодной плотности тока 75 А/м² и напряжении на ячейке 11,5 В. Сплавлением дендритов получили свинец марки С1.

ВОДОРОДО-ВОЗДУШНЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Андоралов В.М., Капустина Н.А., Тарасевич М.Р.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.
119991 Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4. e-mail: andorvm@yandex.ru

В настоящее время остро стоит вопрос о замене платины в составе низкотемпературных топливных элементов (ТЭ) на менее дорогие металлы Pd и Ru. В литературе рассматривают бинарные каталитические системы на основе палладия и металлов подгруппы железа в качестве наиболее перспективных из-за активности, сопоставимой с активностью моноплатиновых катализаторов [1, 2, 3]. Стабильность сплавов гораздо выше по сравнению с чистым Pd. Системы PdM (M = Ru, Mo, Au) проявляют толерантность по отношению к примесям (CO и CO₂) в водородном газе, что наряду с достаточной активностью позволяет применять их для эффективного окисления водорода [4].

Были разработаны мембранно-электродные блоки (МЭБ) для низкотемпературных ТЭ на основе неплатиновых PdCo(Cr) катодных и PdRu анодных катализаторов. Эти МЭБ позволяют получить максимальную удельную мощность до 200 мВт/см² (рис.1 а) при удельном содержании металлической фазы 0,4-0,6 мг/см². МЭБ с платиновым катализатором (20%Pt HiSPEC 3000) в таких же условиях позволяет получить максимальную удельную мощность около 300 мВт/см² при удельном содержании платины 0.5 мг/см². Проведены испытания стабильности работы МЭБ в течение 50 часов (рис.1 б).

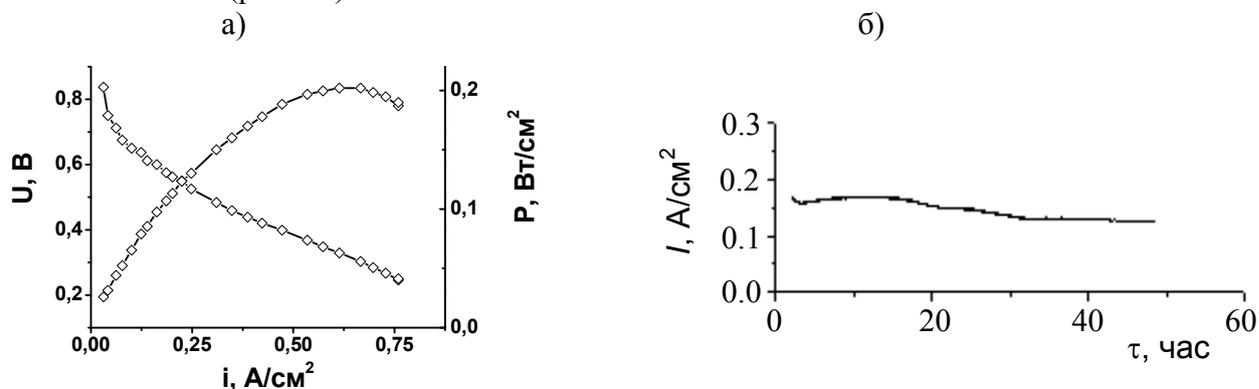


Рис.1. а) разрядная характеристика водородо - воздушного ТЭ при 65°C и давлении 1 атм., катод PdCo, анод Pt, б) зависимость плотности тока от времени при U=0.6В.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Роснауки (Федерального агентства по науке и инновациям), контракт № 02.516.11.6035 от 14.06.2007 и РФФИ, проект 07-03-00736.

1. W.E.Mustain, J.Pracash // J.Power Sour.,170, 2007, 28
2. M-H.Shao, K.Sasaki,R.R.Adzic //J.Am.Chem.Soc., 2006,128, P.3526
3. Tarasevich M.R., Chalykh A.E., Bogdanovskaya V.A., Kuznetsova L.N., Kapustina N.A., Efremov B.N., Ehrenburg M.R., Reznikova L.A. // J. Electrochem.Acta, 2006, T.51, V. 21, P.4455
4. Rybalka K.V., Tarasevich M.R., Bogdanovskaya V.A. et al. J. New Mat. Electrochem. Systems. 2007. V.10. P.81

ОСОБЕННОСТИ АНОДНОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ СТАЛЕЙ В ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Кусманов С.А., Дьяков И.Г.

Костромской государственной университет им. Н.А. Некрасова, Россия
156961 Кострома, ул. 1 Мая, 14. e-mail: igdyakov@mail.ru

Работа посвящена изучению насыщающих свойств углеродсодержащих электролитов, применяемых для цементации сталей в условиях анодного электролитного нагрева. Цементации подвергались образцы из стали 10 длиной 20 мм и диаметром 10 мм в водных растворах, содержащих 10 % хлорида аммония и 10 % одного из углеродсодержащих веществ (ацетона, глицерина, сахарозы или этиленгликоля). Температура насыщения составляла 800–1000 С, продолжительность 3–7 мин, распределение концентрации углерода в поверхностном слое оценивалось линейным методом Розиваля по соотношению доли перлитных и ферритных зон, выявляемых стандартным травителем.

Наличие в растворе углеродсодержащих компонентов приводит к уменьшению силы тока и увеличению температуры нагрева образца при прочих равных условиях. Снижение тока объясняется изменением поверхностного натяжения на границе раздела фаз, что приводит к увеличению толщины парогазовой оболочки и ее сопротивления. В глицериновом и сахарозном электролитах достигаются более высокие значения температуры нагрева по сравнению с ацетоновым и этиленгликолем при одинаковых напряжениях нагрева, что позволяет повысить температуру цементации и ускорить диффузию углерода. Рост температуры при добавлении указанных компонентов, вероятно, связан с повышением доли тепла, поступающего в образец-анод, за счет снижения теплового потока из оболочки в электролит, что объясняется увеличением толщины пограничного слоя при увеличении вязкости электролита.

Охлаждение образцов в электролите от температуры насыщения приводило к их закалке, во всех случаях толщина мартенситного слоя зависела от времени насыщения по параболическому закону, что позволяет считать поверхностную концентрацию углерода величиной постоянной. Наибольшая толщина слоя получена при насыщении в ацетоновом электролите, меньшая толщина наблюдается для глицеринового, еще меньшая – для сахарозного и наименьшая – при использовании этиленгликоля.

Аналогичные закономерности наблюдаются при охлаждении образцов на воздухе с предварительным понижением температуры до 650 С во избежание закалки. Наибольшая толщина перлитного слоя имеет место при цементации в ацетоновом электролите, ему же соответствует наибольший углеродный потенциал, достигающий 0,9 %. Здесь микроструктурно выявляется цементитная сетка в поверхностной зоне слоя. Глицерин образует насыщающую атмосферу с углеродным потенциалом 0,8 %, на поверхности изделия после цементации образуется сплошная перлитная зона несколько меньшей толщины по сравнению с ацетоновым электролитом. Еще меньшие значения поверхностной концентрации углерода получены в сахарозном (0,7 %) и этиленгликолевом (0,6 %) растворах, соответственно, и меньшие толщины слоев без следов сетки цементита. В поверхностном слое стали после обработки в сахарозном и этиленгликолевом электролитах обнаружены участки феррита.

*Работа выполнена по тематическому плану НИР при финансовой поддержке
Министерства образования и науки РФ.*

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НАНОРАЗМЕРНОГО НИТРИДА БОРА

Милеев М.А., Парфенюк В.И.

Институт химии растворов Российской академии наук
Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1. e-mail: vip@isc-ras.ru

Теоретическое исследование молекулярных кластеров нитрида бора проводилось с использованием программы GAUSSIAN-03 [1] методами Хартри-Фока HF и функционала электронной плотности DFT/BVWN. Было проведено систематическое исследование малых кластеров нитрида бора B_xN_x с постепенным наращиванием их размера ($x=1-12, 15, 24, 30$).

Установлено, что линейные, циклические и оболочечные структуры являются устойчивыми к распаду на атомы. Расчеты показали, что для малых кластеров ($x=2-12$) полная энергия молекул понижается при переходе от линейной конформации к циклической. При этом оказалось, что для малых кластеров циклическая конформация является более предпочтительной, так как энергия кластеров оболочечной структуры превышает энергию цикла. Однако при переходе к кластерам с числом атомов более 15, то есть приближаясь к наноразмерным частицам, наиболее устойчивыми становятся структуры каркасного типа.

Расстояния между атомом азота и бора для линейных изомеров зависят от длины цепочки и положения пары атомов в цепи. При этом четко видно альтернирование связей по типу «одинарная-двойная». Для циклических все длины связей одинаковы из-за π -сопряжения. Все линейные и циклические структуры характеризуются близкими по величине длинами связи BN, около 1.3Å. При этом линейные и циклические структуры имеют общую особенность: длина связи уменьшается с ростом числа атомов в молекуле. Каркасные структуры представлены набором длин связей.

Для циклических структур четко прослеживается объединение атомов в группы по 3 атома — 2 атома азота и 1 атом бора. При этом циклические структуры близки к плоским многогранникам, где в качестве стороны выступает линейная (угол близок к 180°) группа NBN. Величина угла BNB увеличивается с ростом числа атомов в исследуемой молекуле от 65° у B_2N_2 до 168° у $B_{30}N_{30}$.

При помощи расчетов методом Хартри-Фока впервые получены частоты колебаний ИК спектра для линейных, циклических и оболочечных структур, получены также заряды на атомах по Малликену. В спектрах линейных и циклических изомеров четко прослеживается одиночная или группа полос колебаний, расположенная в районе 2000 cm^{-1} . По мере увеличения числа атомов в кластере происходит сдвиг этой полосы в сторону уменьшения волнового числа и одновременно возрастает ее интенсивность в ИК спектре. Согласно расчетам, циклические и оболочечные структуры имеют нулевой дипольный момент, что соответствует высокой симметрии молекулы. Для линейных структур электронная плотность весьма сложным образом распределена вдоль цепи. При этом усредненный по всем атомам бора заряд составляет величину от 0.15 до 0.45, а на атомах азота — от -0.15 до -0.45 соответственно.

Линейные структуры с малым количеством атомов по типу связи относятся к ковалентному, приближаясь с ростом числа атомов к ионному типу связи. Напротив, циклические и тем более оболочечные структуры по типу связи более относятся к ионным соединениям, чем к ковалентным.

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНЫХ БЛОКОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ТРАФАРЕТНОЙ ПЕЧАТИ

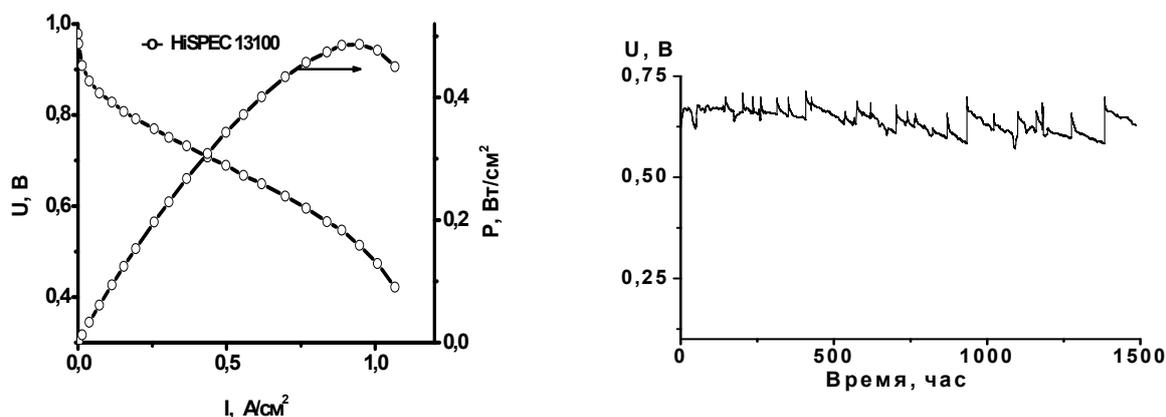
Антонов П.Е., Капустин А.В., Тарасевич М.Р.

ООО «Национальная инновационная компания «Новые энергетические проекты»»
Россия, 119034 Москва, ул. Пречистенка, 18. e-mail: antpeter@gmail.com

В настоящее время существует несколько распространенных методов формирования активного каталитического слоя (АС) на поверхности протонпроводящей мембраны: напыление, струйная печать, трафаретная печать и т.п. Совершенно ясно, что каждый метод обладает определенными свойствами, которые влияют на электрохимические характеристики, такие как: пористость и электронный контакт между частицами АС, которые обеспечиваются условиями формирования МЭБ. Для того чтобы понять, являются ли данные условия изготовления МЭБ оптимальными, была проведена предварительная работа по оптимизации: проведен более глубокий анализ измеряемых разрядных характеристик путем разделения потерь напряжения в ТЭ на электрохимические (кинетические), транспортные и омические составляющие.

В ходе предварительной работы изучено влияние давления прессования МЭБ, изготовленных методом трафаретной печати на основе коммерческого катализатора HiSPEC 13100. Показано, что при увеличении давления прессования МЭБ, транспортные потери уменьшаются, а омические и кинетические потери не претерпевают значительных изменений. В результате проведенной оптимизации были получены МЭБ, обладающие характеристиками, представленными на правом рисунке.

В ходе дальнейшей работы были проведены непрерывные ресурсные испытания оптимизированных МЭБ в течение 1500 часов. Было показано, что изменение разрядных характеристик МЭБ во времени составляет 45 мкВ/час.



Вольтамперные характеристики и испытания на длительность МЭБ на основе мембраны Fumarex, H_2 -воздух, $65^\circ C$, без избыточного давления.

Данная работа выполнена при поддержке ООО «Национальная инновационная компания «Новые энергетические проекты»».

ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Шалимов Д.Д., Шалимов Ю.Н.

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Научное конструкторско-технологическое бюро «Феррит»
Воронеж, Россия, Московский пр-т, 179. e-mail: shalimov_yn@mail.ru

Совокупность различных механизмов превращения упругих колебаний в тепловую энергию объединена общим названием – внутреннее трение. Метод позволяет изучать природу дефектов кристаллической решетки и их взаимодействие, процессы диффузии в твердых телах, фазовые переходы, явления циклической и термической усталости металлов. С помощью этого метода можно определять величину модуля упругости и его изменение с температурой, а это, в свою очередь, позволяет судить о прочности межатомных и молекулярных связей и в целом о совершенстве кристаллической структуры.

Для измерения величины внутреннего трения, как правило, используется логарифмический декремент затухания.

$$Q^{-1} = \frac{\delta}{\pi} = \frac{1}{\pi n} \ln \frac{a_n}{a_{n+1}}$$

δ - логарифмический декремент затухания; n – число колебаний между двумя уровнями амплитуд от a_n до a_{n+1} . Из теории внутреннего трения известно, что деформирование металлов, содержащих примеси (H, C, O, N), приводит к появлению пиков на $Q^{-1}(T)$, величина которых зависит от концентрации примеси и степени деформации (рисунок).

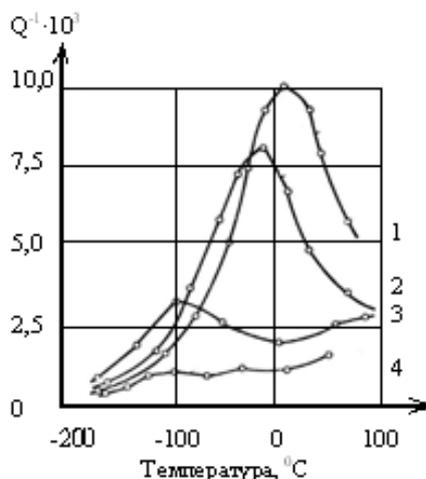


Рис. Температурная зависимость внутреннего трения электролитического хрома, подвергнутого наводороживанию в 1 н H₂SO₄ при $i_k=1$ А/дм² в течение различного времени (τ): 1 – ненаводороженный образец; 2 – $\tau=8$ минут; 3 – $\tau=14$ минут; 4 – $\tau=20$ минут.

Положение деформированных пиков на температурной оси Q^{-1} зависит от степени деформации кристаллической решетки, и с ее увеличением пик смещается в сторону низких температур.

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО АФФИНАЖА ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Балмасов А.В., Бурков В.М., Донцов М.Г., Жарынина Г.А.¹, Невский О.И., Повторев И.В., Смирнов А.А., Токмаков А.Ю.¹, Чагин О.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Россия, 153000, Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7

¹УНПЦ «Электрохимические технологии», Костромской ювелирный завод

e-mail: rem@isuct.ru; ket712@isuct.ru

На ювелирных заводах и малых перерабатывающих предприятиях России хорошо зарекомендовали себя аффинажные установки, производимые в Италии и Турции. Однако ряд факторов в последнее время выявил необходимость в совершенствовании основных агрегатов таких комплексов. В ходе технологических и конструкторских разработок были сформулированы и реализованы на практике принципы создания отечественных аффинажных систем, имеющих ряд существенных преимуществ.

1. Все оборудование и комплектующие должны быть изготовлены из материала, длительное время устойчивого к любым агрессивным средам при повышенных температурах.

2. Условия фильтрации суспензий должны обеспечить максимально эффективное их разделение на подсушенный осадок и осветленную золотосодержащую жидкость.



3. Максимально возможное использование движения суспензий и осветленных жидкостей самотеком.

4. Обеспечение прямого нагрева реакционных смесей, контроль и регулирование температуры в зоне реакции.

5. Обеспечение безопасности обслуживающего персонала и экологической безопасности окружающей среды.

6. Обеспечение минимума потерь золота на всех стадиях переработки.

Исходя из этих принципов, разработаны и эффективно используются химические реакторы и перекачивающее фильтрационное оборудование из полипропилена и других химически стойких материалов, надежно заменившие изделия из стекла. Контейнеры специальной конструкции позволили существенно сократить период активного растворения сплавов золота при высокой степени загрузки оборудования. Создание двухуровневых и трехуровневых аффинажных комплексов со ступенчатой фильтрацией значительно снижает трудоемкость переработки.

ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕССЫ СОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ

Багровская Н.А., Алексеева О.В., Лилин С.А.

Институт химии растворов Российской академии наук
Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1. e-mail: ova@isc-ras.ru

Целлюлозосодержащие отходы деревообрабатывающей промышленности представляют интерес в качестве сырья для разработки сорбентов ионов тяжелых металлов при очистке сточных вод электрохимических производств. Улучшение сорбционно-кинетических характеристик природных полимеров возможно модификацией различными химическими и физическими методами: обработка реагентами, воздействием плазмы, магнитного поля, ультразвука или электрического поля. Влияние электрического поля на сорбционные свойства целлюлозосодержащих полимеров в литературе изучено недостаточно.

Целью настоящей работы явилось исследование кинетики и равновесия процесса сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов электролитов на природных целлюлозосодержащих материалах в условиях наложения электрического поля.

Опыты по сорбции ионов металлов в условиях действия электрического поля проводили в электрохимической ячейке, объемом 500 см³, снабженной магнитной мешалкой и графитовыми электродами, отделенными от раствора фильтром Шота. На электроды подавали напряжения от 2 до 30В. В качестве адсорбента были использованы древесные сосновые и дубовые опилки, предварительно обработанные раствором щелочи NaOH. Размер частиц от 0,2 до 1,8 мм.

Обнаружено, что с ростом напряжения от 2 до 6В наблюдается увеличение сорбционной емкости сосновых опилок более чем в 2, дальнейший рост напряжения не влияет на сорбционную емкость полимера. Установлены оптимальные параметры проведения процесса электросорбции: U=6В, время воздействия электрической поляризации $\tau=10$ мин, размер частиц сорбента от 0,63мм до 1,00мм. Степень извлечения ионов металла возрастает на ~40% по сравнению с необработанными опилками без поляризации.

Установлено, что природные сорбенты в условиях поляризации обладают хорошими кинетическими характеристиками - период полусорбции не превышает 10 мин для обоих сорбентов. Характер лимитирующей стадии определен как внутридиффузионная кинетика. Сорбционное равновесие ионов меди на природных сорбентах было описано уравнением в рамках теории объемного заполнения микропор ТОЗМ. Определены предельные значения сорбционной емкости сосновых опилок по ионам меди $A_{пр.}=1,9 \cdot 10^{-3}$ моль/г и для дубовых опилок $A_{пр.}=0,97 \cdot 10^{-3}$ моль/г.

На основании анализа ИК-спектров исходных и модифицированных образцов, и образцов, насыщенных ионами меди, высказаны предположения о характере превращений в структуре природных полимеров под действием модифицирующих факторов, а также о механизме взаимодействия ионов металла с функциональными группами полимеров.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 06-03-96346.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСТВОРЕНИЯ АНОДА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Жиров А.В., Шадрин С.Ю.

Костромской государственной университет им. Н.А. Некрасова, Россия
156961, Кострома, ул. 1 Мая, 14. e-mail: genphys@ksu.edu.ru

В настоящее время получила широкое применение анодная электролитная химикотермическая обработка, позволяющая проводить как термические, так и химикотермические виды обработки. Одним из существенных ограничений дальнейшего распространения данного вида обработки является изменение массы материала детали. Механизм данного процесса на сегодняшний день полностью не выявлен. Имеется предположение, что данный процесс близок к высокотемпературной коррозии. В настоящий момент данная гипотеза экспериментально проверена для растворов соляной кислоты различных концентраций. Сейчас основным электропроводящим компонентом является хлорид аммония, поэтому актуально обобщение данного предположения на имеющиеся растворы электролитов. Также исследование механизма убыли массы при анодной электролитной химикотермической обработке позволит построить модели для прогнозирования изменения размеров детали в процессе обработки.

Таким образом, целью данной работы является изучение влияния концентрации электропроводящего компонента в электролите на процесс убыли массы анода. Это позволит в последующих моделях растворения оценивать скорость убыли массы анода в зависимости от состава электролита, режимов обработки и материала детали.

Эксперимент проводился в рабочей камере с проточным электролитом, в качестве которого использовался водный раствор хлорида аммония следующих концентраций: 5, 10, 15 %. Скорость циркуляции электролита поддерживалась постоянной на уровне 3 л/мин. Анодами служили цилиндрические образцы диаметром 12 мм и длиной 10 мм, изготовленные из стали 50, стали 20 и стали У8. Напряжение нагрева изменялось в диапазоне 120–300 В с шагом 40 В. Для всех образцов время обработки составляло 5 минут, кроме того, при напряжениях 120, 200 и 300 В проводились дополнительные опыты с временем обработки 7 и 10 минут. По окончании процесса нагрева все образцы охлаждались в электролите, после чего оставшийся оксидный слой удалялся механическим путем. Измерение убыли массы осуществлялось гравиметрическим методом с помощью аналитических весов.

По результатам экспериментов построены вольт-амперные и вольт-температурные характеристики процесса нагрева. Также получены линейные зависимости квадрата убыли массы от времени, зависимость убыли массы от напряжения нагрева и температуры анода. Из полученных данных следует возможность формального применения уравнения Аррениуса к процессу растворения материала анода при электролитном нагреве. В соответствии с этим уравнением получены следующие значения эффективной энергии активации: для 5 %-ого раствора – $142,6 \pm 5,6$ кДж/моль; для 10 %-ого раствора – $101,5 \pm 7$ кДж/моль; для 15 %-ого раствора – $87,2 \pm 10$ кДж/моль. Следует отметить, что энергия активации не зависит от содержания углерода в стали и убывает при увеличении концентрации хлорида аммония в электролите. Полученные данные по эффективной энергии активации несколько ниже полученных для стали 3 в водных растворах соляной кислоты, что также может быть объяснено влиянием концентрации ионов NH_4^+ в электролите на величину эффективной энергии активации.

Работа выполнена по тематическому плану НИР при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ, ХРОМА И ИХ СПЛАВОВ

Звягинцева А.В., Шалимов Ю.Н.

Воронежский государственный технический университет

Воронеж, Россия, Московский пр-т, 14

e-mail: shalimov_yn@mail.ru, vm.uskov.card@mail.ru

Изучена коррозионная стойкость Ni, Cr и Ni-Cr покрытий, полученных из сульфатных электролитов, в условиях стационарного и импульсного электролиза. Приведены сравнительные характеристики коррозионной стойкости Ni, Cr, Ni-Cr покрытий, полученные методом ускоренных коррозионных испытаний Розенфельда-Фроловой. Анализ экспериментальных данных показал, что для покрытий, полученных на основе Ni, величина тока коррозии определяется, главным образом, толщиной осадка, что, по-видимому, связано с невозможностью проявления компромиссного потенциала в системе: основа-покрытие. Что касается хрома, то для образцов небольшой толщины (до 10 мкм) значение коррозионных токов лежат в пределах 2-5 мкА/см², что обусловлено проявлением действия сетки трещин при длительном (10 и более часов) нахождении образца в 3 %-ном растворе NaCl.

Особый интерес представляет электрохимическое поведение сплава Ni-Cr, полученного при определённых i_k 10-20 А/дм². В этих условиях формируется покрытие с аномально малой коррозионной стойкостью. Плотность коррозионного тока для таких образцов колеблется в пределах 20-30 мкА/см². Интересно отметить, что на температурной зависимости внутреннего трения для этих образцов отсутствует водородный пик. Подробное изучение этого механизма может быть реализовано при наличии дополнительных экспериментальных данных по изучению возможности взаимодействия 2-х компонентного сплава с атомарным водородом. Необходимо установить взаимное влияние Ni и Cr на процесс взаимодействия с водородом при образовании электрохимического сплава. Особый интерес с точки зрения электрохимического поведения представляют системы, полученные в условиях импульсного электролиза. Результаты эксперимента позволили установить, что независимо от природы электрокристаллизуемого металла степень поляризуемости образцов увеличивается пропорционально скважности импульсного тока. Для всех типов покрытий характерно повышение коррозионной стойкости пропорционально скважности импульса. Высказано предположение, что в таких режимах возможно формирование металлоксидных покрытий. Следует отметить, что в процессе эксперимента было установлено влияние фонового тока на электрохимическое поведение покрытий из чистых металлов и сплавов. Механизм влияния фонового тока может быть объяснён отсутствием явления пассивации во время паузы при действии импульсного тока. С другой стороны, фоновый ток способствует более эффективному использованию импульсных режимов при формировании покрытий. При наличии фонового тока ёмкость двойного электрического слоя не подвергается перезарядке и поэтому большая часть энергии затрачивается непосредственно на электрокристаллизацию металлической фазы.

Таким образом, возможность получения гальванопокрытий повышенной коррозионной стойкости может быть обеспечена применением импульсных режимов с большим значением скважности импульсов. Верхний предел значения скважности импульсов ограничен временем релаксации ионов основных компонентов и при применяемых на практике концентрациях электролита составляет 10⁻⁵ сек.

АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ СУЛЬФИДНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Нечвоглов О.В., Мамяченков С.В., Селиванов Е.Н.

Институт металлургии Уральского отделения РАН
Россия, Екатеринбург, Амундсена, 101. e-mail: pcmlab@sky.ru

При выщелачивании фанштейна скорость растворения сульфидной фазы лимитируется доставкой реагентов и удалением продуктов реакции - пассивирующих пленок. Одним из вариантов интенсификации процесса окисления является наложение электрического тока. Цель работы - выявление закономерностей электрохимического растворения компонентов медно-никелевого металлизированного фанштейна, имеющего повышенное содержание меди.

В качестве исходного образца использовали сплав, содержащий, %: 22,54 Ni; 46,65 Cu; 2,54 Fe; 0,584 Co; 21,62 S_{общ.} Согласно данным рентгенофазового анализа, основными фазами образующими исследуемый образец являются Ni₃S₂, Cu_{1,96}S, твердый раствор на основе никеля. Сплав переплавляли в индукционной печи и вытягивали в кварцевые трубки диаметром 4 мм. Образцы помещали во фторпластовые обоймы, которые устанавливали в термостатированную ячейку, подключенную к потенциостату IPC-Pro M фирмы «Вольта». Фанштейн анодно поляризовали в 0,1M сернокислом электролите с 60 г/дм³ никеля. Для обработки данных использовали пакет прикладных программ IPC.

Согласно полученной потенциодинамической кривой (рис.), при потенциале 0,17 В начинает окисляться металлизированная фаза, представленная твердым раствором на основе никеля. Скорость реакции достигает максимального значения при потенциале 0,49 В, после чего на поверхности фанштейна начинает образовываться пленка, вызывающая диффузионные затруднения и препятствующая протеканию реакций, что приводит к снижению скорости окисления. Пленка, образованная продуктами реакции, состоит из нерастворимых сульфидно-оксидных соединений никеля и меди. Наглядным подтверждением пассивации служит резкое снижение плотности тока.

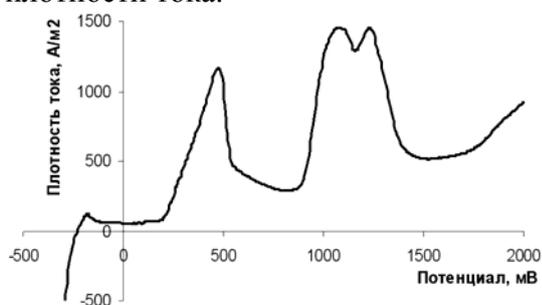
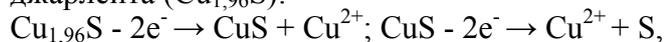
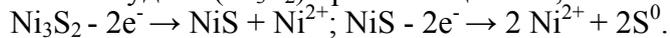


Рис. Зависимость плотности тока от потенциала при анодной поляризации фанштейна

При дальнейшем увеличении потенциала до значения 0,86 В становится возможным электрохимическое растворение нестехиометрического сульфида меди - джарлеита (Cu_{1,96}S):



и хизлевудита (Ni₃S₂) при потенциале 0,94 В:



Окисление этих соединений протекает с образованием элементарной серы, которая совместно с нерастворимыми соединениями образует пассивирующую пленку на поверхности электрода.

Таким образом, процесс лимитируется диффузией реагентов к поверхности раздела: анод – электролит. При этом скорость окислительных реакций снижается, что подтверждается уменьшением плотности тока на потенциодинамической кривой. При потенциале выше 1,7 В и плотности тока 500 А/м² на поверхности фанштейна возможно выделение газообразного кислорода, создающего дополнительные препятствия для подвода реагентов и отвода продуктов реакции в объем раствора. Растворение сульфидов протекает с низкой скоростью.

Таким образом, в ходе проведенных электрохимических измерений, установлена последовательность растворения компонентов фанштейна и оценены окислительно-восстановительные потенциалы реакций.

ЭКСТРАКЦИЯ РЯДА КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ КРАУН-ЭФИРАМИ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОМИГРАЦИИ

Бучихин Е. П., Синегрибова О. А., Семин С. В.

РХТУ им. Д.И Менделеева, Москва, Миусская пл., 9

ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии,
115230 Москва, Каширское шоссе, 33

e-mail: serjioss@yandex.ru

Проведено сравнение селективности органических растворов краун-эфиров децил-18-краун-6 (дец.18К6), дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6), дициклогексано-18-краун-6 (ДЦГ18К6) и дибензо-21-краун-7 (ДБ21К7) в полифторированном спирте 1,1,7-тригидрододекафторгептаноле при выделении катионов металлов в условиях жидкостной экстракции и электромиграции через жидкие экстракционные мембраны.

Установлено, что при общем совпадении преимущественного извлечения катионов металлов щелочной и щелочноземельной групп, в сравнении с катионами поливалентных металлов, селективность отдельных краун-эфиров к определённым катионам, в частности к натрию, стронцию и кальцию в процессах жидкостной экстракции и электромиграции не совпадают.

При исследованиях экстракционного выделения стронция органическими растворами ДЦГ18К6 в полифторированном спирте отмечена аномально высокая электропроводность обратного органического раствора, увеличивающаяся до $\lambda = 10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ при повышении температуры до $\sim 60^\circ\text{C}$.

На основании исследованных вольтамперных характеристик переноса катионов сделаны предположения о возможности использования электромиграции катионов щелочных и щелочноземельных элементов для создания процессов электродиализа с жидкими экстракционными мембранами применительно к выделению и очистке ряда металлов.

КОРРОЗИОННАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ АНОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ Ru В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Терентьева О.А.¹, Петрова Н.В.², Титова В.Н.², Явич А.А.², Тарасевич М.Р.^{1,2}

¹Национальная Инновационная Компания

«Новые Энергетические Проекты», Москва, Россия

²Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина,
Москва, Россия. e-mail: Shkrebko@mail.ru

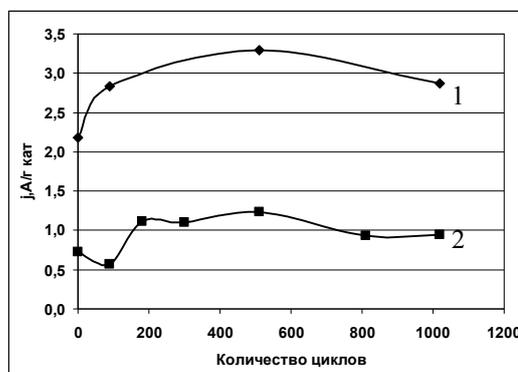
В настоящее время этанол занимает второе место после метанола на международном энергетическом рынке как альтернативное топливо для окисления в топливных элементах (ТЭ). Ранее в качестве анодных катализаторов в ТЭ использовали катализаторы на основе платины, обладающие высокой эффективностью.

В щелочных электролитах скорость окисления этанола на Pt выше, чем в кислых. Однако, учитывая высокую стоимость Pt и ее способность к быстрому необратимому отравлению продуктами окисления этанола, необходимо синтезировать катализаторы, близкие к платиновым по каталитической активности, которые не обладали бы вышеперечисленными недостатками.

Одними из таких катализаторов являются RuNi и RuV-катализаторы, синтезированные термохимическим методом в атмосфере водорода. Однако результаты исследований свидетельствуют о довольно низкой стабильности RuNi катализатора, активность в реакции окисления этанола которого снижается уже в первые сутки после его приготовления. В то же время, RuV-катализатор оказался гораздо стабильнее и активнее.

Основной задачей данной работы является исследование коррозионной стабильности активности данных катализаторов. Данное исследование проводилось путем циклирования исследуемых образцов в различных диапазонах потенциалов в среде 2 М NaOH с 1 М C₂H₅OH при комнатной температуре. После циклирования определялась активность исследуемого катализатора. Данные по активности катализатора от количества циклов в диапазоне потенциалов от 30 до 130 мВ (ОВЭ) представлены на рисунке.

Таким образом, циклирование в узкой области потенциалов не приводит к деградации катализатора, что выражается в сохранении и даже увеличении электрокаталитической активности. При циклировании в широкой области потенциалов, как и в случае увеличения количества циклов в узкой области потенциалов, происходит снижение активности. Стоит отметить, что активность RuV-катализаторов остается выше, чем RuNi-катализаторов.



Зависимость активности катализаторов в реакции окисления этанола ($E = 430$ мВ (ОВЭ)) при 23⁰С от количества циклов в диапазоне потенциалов от 30 до 130 мВ (ОВЭ):
1 - RuV, 2 - RuNi

ДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛА С ОБРАЗОВАНИЕМ ЗАРЯЖЕННЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ

Носков А.В., Лилин С.А.

Институт химии растворов Российской академии наук
153045, Россия, Иваново, ул. Академическая, 1. e-mail: avn@isc-ras.ru

Процессы анодного растворения металлов могут сопровождаться образованием промежуточных комплексных частиц (интермедиатов). Эти соединения являются продуктами адсорбционно-химического взаимодействия поверхности электрода с агрессивными анионами раствора. Появление интермедиатов ведет к искажению электрического поля в диффузионном слое, изменяет условия массопереноса и тем самым существенно усложняет математическое описание протекающих электрохимических процессов.

В настоящем сообщении рассмотрена стационарная диффузионно-миграционная задача об анодном растворении двухвалентного металла M с образованием неустойчивых положительно заряженных соединений MA^+ . Предполагается, что электродная реакция



сопровождается обратимым распадом комплексов MA^+ в пределах диффузионного слоя:



В результате решения системы диффузионно-миграционных уравнений переноса совместно с уравнением материального баланса и условием электронейтральности получены соотношения, описывающие распределения концентраций компонентов и электрического потенциала по толщине диффузионного слоя. Установлено, что протекание тока вызывает рост концентраций по сравнению с равновесными значениями. Это обусловлено генерацией промежуточных комплексов на границе электрод-раствор и их последующим распадом в объеме раствора на катионы и анионы. При этом рост концентрации нераспавшихся частиц ведет к «непропорциональному» увеличению концентрации анионов, что особенно ярко проявляется при малых отклонениях от равновесия.

Выявлено, что увеличение константы равновесия реакции (2) приводит к росту падения потенциала в диффузионном слое. Анализ показал, что в двух крайних случаях - когда время жизни интермедиатов мало, и когда интермедиаты вообще не распадаются в пределах диффузионного слоя - зависимости концентрации анионов от потенциала имеют больцмановский вид.

Получены аналитические выражения, описывающие вольтамперную характеристику исследуемого процесса. Установлено, что величина анодного тока не выходит на предельное значение. При этом уменьшение константы равновесия реакции (2) приводит к интенсификации электрохимического процесса. По-видимому, этот эффект связан с возрастанием роли миграции в массопереносе вследствие генерации заряженных частиц в ходе реакции (1) и соответствующего перераспределения электрического поля.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА ЦИНК-НИКЕЛЬ ИЗ МАЛОКОНЦЕНТРИРОВАННОГО ХЛОРИСТОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Гусев М.С., Соловьева Н.Д.

Энгельсский технологический институт (филиал ГОУВПО «СГТУ»)
Россия, Энгельс, Саратовской обл., пл. Свободы 17. e-mail: tep@techn.sstu.ru

Легирование электролитических цинковых покрытий металлами группы железа позволяет существенно увеличить срок их защитного действия.

Цель работы состояла в подборе режима электролиза для получения качественного Zn-Ni покрытия из малоцентрированного хлористого электролита.

Ранее [1] был установлен состав хлористого электролита электроосаждения сплава Zn-Ni, содержащий ZnCl₂ - 0,44 и, NiCl₂ - 0,310 моль/л. На основании потенциодинамических исследований был выбран диапазон плотностей тока совместного осаждения металлов в хлористом электролите от 0,7 до 2,0 А/дм². Электроосаждение сплава проводилось в гальваностатическом режиме с помощью потенциостата П 5848. В качестве анода использовался графит.

Состав Zn-Ni сплавов, анализировался на содержание компонентов с помощью лазерного спектрального анализа (табл. 1).

Таблица 1.

Влияние катодной плотности тока на состав сплава Zn-Ni

(t=25⁰С, δ=15мкм)

компоненты сплава, (%)	Катодная плотность тока, i, А/дм ²				
	0,7	0,75	1,3	1,5	1,7
Ni	81	45	70	71	68
Zn	19	55	30	29	32

Зависимость между содержанием компонентов в сплаве и плотностью тока подчиняется уравнению: $\lg \frac{M_{Zn}}{M_{Ni}} = A + B \lg i_k$, где M_{Zn}, M_{Ni} – содержание компонентов в сплаве. Визуальный анализ поверхности покрытий, проведенный с помощью микроскопа фирмы CARLZEISS 200 и 500 кратном увеличении, позволяет предположить, что наблюдается послойный рост осадка сплава. Выход по току сплава Zn-Ni возрастает с увеличением i_к (табл.2), что можно связать с увеличением количества цинка в составе сплава и возрастанием перенапряжения выделения водорода.

Таблица 2.

Выход по току для сплава Zn-Ni, при различных плотностях тока.(t=25⁰С).

Плотность тока i, А/дм ²	0,7	0,75	1,3	1,5	1,7
Выход по току %.	80	76	81	85	83

В зависимости от структуры поверхностных слоев сплава меняется скорость его коррозионного разрушения. Наиболее плотное и равномерное покрытие было получено при i = 1,7 А/дм², этому покрытию соответствует меньшая скорость коррозии.

1. Гусев, М.С. Физико-химические свойства растворов электроосаждения сплава Zn-Ni / М.С. Гусев, Н.Д. Соловьева. // Вестник СГТУ.-2007.-№2(25), вып.2.-С.84-88.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВ

Тесакова М. В., Парфенюк В. И.

Институт химии растворов Российской академии наук
Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1. e-mail: vip@isc-ras.ru

В настоящее время большой интерес представляют наноразмерные порошки металлов. Специфические свойства наноразмерных металлов открывают широкие возможности для создания новых эффективных катализаторов с большой удельной поверхностью, электропроводящих материалов, препаратов с высокой биологической активностью для применения в экологии, медицине и сельском хозяйстве, производстве эффективных смазочных материалов.

Нанодисперсные медьсодержащие порошки получены электрохимическим методом из водно-органических растворов сульфата меди с использованием различных материалов анодов. Электролиз проводился в потенциостатическом режиме. 85-90% частиц полученного порошка имеют размер от 20 до 100 нм. В состав порошков входит медь и её оксиды (Cu_2O и CuO).

Одним из перспективных направлений применения наноразмерных порошков меди является использование их в качестве высокоселективных катализаторов. Нами изучена каталитическая активность медьсодержащего порошка в реакции конверсии монооксида углерода водяным паром. Использование порошка, полученного электрохимическим методом, в качестве катализатора дает возможность проводить реакцию конверсии монооксида углерода водяным паром при низких температурах, что способствует экономии энергетических ресурсов при проведении технологического цикла получения водорода в производстве аммиака.

Одной из задач исследования является установление влияния способа получения, размерных характеристик и концентрации медьсодержащего порошка на свойства материалов на его основе; сравнение свойств материалов, модифицированных промышленным медным порошком, со свойствами материалов, модифицированных наноразмерными медьсодержащими порошками, полученным электрохимическим методом.

Для сравнения результатов исследований в работе использовали промышленный медный порошок PRS (производство «Panreac», Испания). Размеры частиц промышленного порошка составляют от 0.3 до 228 мкм.

В целях расширения спектра практического применения полученных порошков нами изучены триботехнические характеристики стандартных смазочных материалов: «Шрус-4», «Литол-24», «Циатим-20», «Графитная», модифицированных медьсодержащими порошками. Добавки наноразмерных частиц электролитического порошка по сравнению с промышленным порошком PRS значительно улучшают противоизносные свойства композиционных смазочных материалов.

Оценка антимикробной активности медицинских материалов, модифицированных порошками, проводилась на фирмикутных бактериях семейства *Micrococcaceae* – *Staphylococcus*. В результате испытаний исходных и модифицированных частицами порошков перевязочных материалов на бактерицидные свойства на плотной питательной среде зафиксирована полная гибель бактерий *Staphylococcus* под образцами, содержащими наноразмерные частицы меди. Следует отметить, что динамика инактивации бактерий сохраняется в течение месяца. Результаты оценки биоактивности в жидкой питательной среде подтверждают полученные данные.

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМЫ ДИАФРАГМЕННОГО РАЗРЯДА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ СИНТЕТИЧЕСКИХ НИТЕЙ

Кузьмин С.М., Вавилова С.Ю., Пророкова Н.П., Хорев А.В.

Институт химии растворов Российской академии наук

Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1

Факс: (0932)378509. e-mail: smk@isc-ras.ru

Доля синтетических волокон в структуре сырьевых ресурсов для производства изделий текстильной и легкой промышленностью неуклонно возрастает. Однако, ряд синтетических волокон обладает недостатками, которые снижают гигиенические свойства изделий (гидрофобность, электризуемость). Улучшение их качественных характеристик можно осуществить за счет направленного воздействия на поверхность.

В данной работе рассматривается плазменно-химический способ модификации синтетической нити, представляющий собой кратковременное воздействие на нить диафрагменным разрядом, генерированным в растворе электролита.

Систематические исследования электрического разряда в плазменно-растворных системах показали, что для развиваемого способа модифицирования поверхности полимеров характерным является:

1. достаточно низкое напряжение (0.5- 1.5 кВ), необходимое для зажигания разряда;
2. локализация разряда, которая позволяет проводить процесс таким образом, чтобы зона плазмы располагалась в непосредственной близости к поверхности обрабатываемого материала;
3. высокая степень неравновесности плазмы в системе плазма – раствор, в результате чего обработка поверхности полимера происходит в условиях, при которых обрабатываемый в плазме синтетический полимер не разрушается вследствие термического воздействия;
4. перенос компонентов раствора в газовую фазу, что может быть использовано для формирования состава плазмообразующего газа, целесообразного для проведения обработки.

Изучено влияния размера диафрагмы и скорости протяжки синтетической нити через установку для плазменно-химической модификации нитей на физико-механические характеристики обработанной нити и изменение её массы. Выявлены закономерности изменения показателей нити и определены параметры обработки, при которых происходит минимальное снижение разрывной нагрузки. Проведено изучение влияния размера диафрагмы и скорости протяжки нити через установку для плазменно-химической модификации нитей на образование активных групп на поверхности полимера. Найден диапазон параметров обработки, при которых происходит образование максимального количества новых функциональных групп.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой научно – технической программы «Разработка научно-технологических основ производства гибридных органо-неорганических функциональных полимерных и волокнистых наноконпозиционных материалов», госконтракт № 02.513.11.3229.

АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ РАСЧЕТА ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕТАЛИ, ПОДВЕРГАЕМОЙ СХТО

Дьяков И.Г., Дьякова А.В., Шадрин С.Ю.

Костромской государственной университет им. Н.А. Некрасова, Россия
156961, Кострома, ул. 1 Мая, 14. e-mail: igdyakov@mail.ru

Одним из методов скоростной химико-термической обработки металлов в водных электролитах является анодный нагрев, позволяющий нагревать обрабатываемую деталь до температур в интервале от 400 до 1000 °С.

Моделирование данного процесса основано на аналогии с пленочным кипением, так как анод окружено сплошной парогазовой оболочкой. Распределение температуры внутри оболочки следует из решения уравнения теплопроводности. На базе этого распределения, а также условий на границе парогазовая оболочка – анод получают вольт-амперные и вольт-температурные характеристики. В случае короткого анода в стационарном состоянии нагрева можно пренебречь тепловым потоком из оболочки в нагреваемый образец. Использование линейной зависимости коэффициента теплопроводности пара от температуры приводит к получению вольт-температурных характеристик, поведение которых лучше согласуется с экспериментальными кривыми, при этом вольт-амперные характеристики остаются без изменений. Учет пространственного заряда в парогазовой оболочке приводит к изменению расчетных вольт-температурных характеристик, при этом значения температуры увеличиваются в области малых напряжений и несколько уменьшаются при напряжениях свыше 200 В; значений плотности тока возрастают на 5 % без изменения формы вольт-амперных характеристик.

Увеличение погружаемой в электролит части анода приводит к возникновению вертикального градиента температур в обрабатываемой детали, который может достигать 10°С/мм. Наличие такого градиента связывается с расширением парогазовой оболочки в вертикальном направлении. Первая группа моделей основана на составлении уравнения теплового баланса в системе с учетом всех тепловых потоков. Подход позволяет получить алгебраическое уравнение парогазовой оболочки. Эта группа моделей позволяет объяснить влияние температуры электролита, скорости расхода раствора и ряда других факторов на толщину оболочки, но не позволяет рассчитать распределение температуры по длине обрабатываемой детали.

Во втором подходе анод считается бесконечно тонким, что не противоречит полученным данным о распределении температуры по радиусу образца. Из этого предположения составляется дифференциальное уравнение зависимости толщины оболочки от вертикальной координаты. Зависимость плотности тока в оболочке описывается с учетом влияния пространственного заряда. Расчетные зависимости качественно соответствуют экспериментальным данным, позволяют оценить значение вертикального градиента температуры в образце. Но отказ от учета гидродинамических особенностей процесса не позволяет в этом случае учесть влияние таких факторов как тепловой поток из оболочки в электролит, влияние температуры и скорости расхода электролита на температуру анода.

Таким образом, на сегодняшний день существует большое число математических моделей, описывающих влияние различных факторов на температуру обрабатываемой детали.

Работа выполнена по тематическому плану НИР при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

I Международная научная конференция
«Современные методы в теоретической и экспериментальной
электрохимии»

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Тукумова Н.В., Усачева Т.Р., Алешин С.Н., Шарнин В.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет
153460 Россия, Иваново, пр.Ф.Энгельса, 7

Целью настоящей работы является определение констант диссоциации малеиновой кислоты в водно-этанольных растворах при различном содержании этилового спирта, что является продолжением исследования влияния свойств растворителя на термодинамические параметры кислотно-основных равновесий в растворах карбоновых кислот (янтарная, уксусная и аминоксусная).

Малеиновая кислота находит широкое применение в фармацевтической и пищевой промышленности, что вызывает интерес к ее свойствам. Кислотно-основные равновесия малеиновой кислоты в воде и кислотно-основные равновесия янтарной, уксусной и аминоксусной кислот в водно-этанольных смесях исследованы ранее [1-4].

Для получения констант диссоциации малеиновой кислоты (H_2L) использовали метод потенциометрического титрования. Исследования проводили при $T = 298K$ и ионной силе раствора 0,1 на фоне перхлората натрия ($NaClO_4$) в водно-этанольных растворителях состава 0.1, 0.3, 0.5 и 0.7 мольных долей этанола. Измерения ЭДС цепи

$Ag, AgCl, LiCl | H_2L, NaClO_4 |$ стеклянный электрод
осуществляли с помощью милливольтметра рН – 150. Калибровку стеклянного электрода проводили по стандартным растворам хлорной кислоты при ионной силе 0,1 на фоне $NaClO_4$ и соответствующем содержании этилового спирта. Потенциометрическое титрование осуществляли по стандартной методике, используя в качестве титранта гидроксид натрия.

Экспериментальные данные были обработаны по программе «PHMETR», предназначенной для расчета констант равновесия в системах с произвольной стехиометрией.

Установлено, что с ростом содержания этанола в растворителе происходит монотонное увеличение pK_1 и pK_2 диссоциации малеиновой кислоты. Аналогичное влияние оказывает состав водно-этанольной смеси на pK_1 и pK_2 диссоциации янтарной и уксусной кислоты, а также pK_1 аминоксусной кислоты, что отражает влияние состава органического растворителя на реакцию отщепления протона от карбоксильных групп данных кислот.

1. Бычкова С.А., Катровцева А.В., Козловский Е.В., Васильев В.П.// Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т.50, Вып. 7. с. 16-20.
2. Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Баранова И.А.//Журн. физ. химии. 1996. Т.70.№8. с. 1421.
3. Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А.//Журн. физ. химии.1997. Т.71.№8. с. 1371.
4. Шарнин В.А., Тукумова Н.В.//Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т.50, Вып. 6. с. 24.
5. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.//Журн. неорг. химии. 1986. Т.36, №1, с. 10.

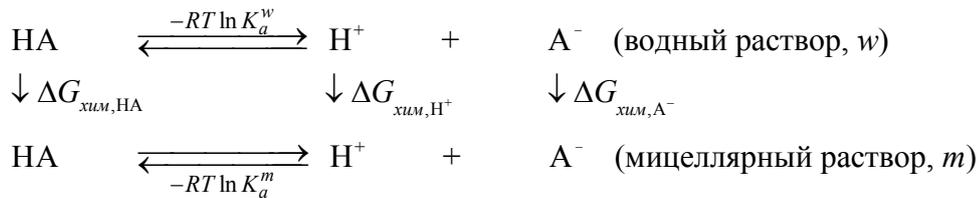
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ АНИОННЫХ ПАВ

Чейнеш Т.А., Бондарев Н.В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
Харьков, Украина, 61077, пл. Свободы, 4. e-mail: bondarev_n@rambler.ru

При распределении слабой органической кислоты (НА) между мицеллярной фазой, образованной анионными ПАВ, и водным раствором протоны нейтрализуют заряд в мицелле и потенциалопределяющими становятся анионы кислоты.

Из рассмотрения термодинамического цикла для кислотно-основных равновесий НА в водной и мицеллярной фазах:



с учетом превращения химической энергии анионов кислоты в электрическую энергию $\Delta G_{\text{хим,A}^-} = \Delta G_{\text{эл,A}^-} = F \Delta_w^m \varphi$ ($z = -1$) получено уравнение, характеризующее влияние первичных эффектов среды ($\gamma_{\circ,\text{НА}}$ и $\gamma_{\circ,\text{H}^+}$), равновесных концентраций частиц ($[\text{НА}]$, $[\text{H}^+]$) и первичного солевого эффекта раствора (γ^*) на Гальвани-потенциал $\Delta_w^m \varphi$:

$$\Delta_w^m \varphi = \frac{2.303RT}{F} \left(\text{p}K_a^m - \text{p}K_a^w + \lg \frac{[\text{НА}]^m \gamma_{\text{НА}}^{*,m} \gamma_{\circ,\text{НА}}}{[\text{НА}]^w \gamma_{\text{НА}}^{*,w}} - \lg \frac{[\text{H}^+]^m \gamma_{\text{H}^+}^{*,m} \gamma_{\circ,\text{H}^+}}{[\text{H}^+]^w \gamma_{\text{H}^+}^{*,w}} \right),$$

где R – газовая постоянная; T – температура, К; F – число Фарадея; K_a^m и K_a^w – термодинамические константы диссоциации кислоты для водной и мицеллярной фазы.

Учитывая, что в стандартном водном и мицеллярном растворах $\text{p}K_a^m - \text{p}K_a^w = \lg \gamma_{\circ,\text{H}^+} + \lg \gamma_{\circ,\text{A}^-} - \lg \gamma_{\circ,\text{НА}}$ [1], получено частное уравнение:

$$\begin{aligned}
 \Delta_w^m \varphi &= \frac{2.303RT}{F} \left(\lg \gamma_{\circ,\text{A}^-} + \lg \frac{[\text{НА}]^m \gamma_{\text{НА}}^{*,m}}{[\text{НА}]^w \gamma_{\text{НА}}^{*,w}} - \lg \frac{[\text{H}^+]^m \gamma_{\text{H}^+}^{*,m}}{[\text{H}^+]^w \gamma_{\text{H}^+}^{*,w}} \right), \\
 \text{или} \quad \Delta_w^m \varphi &= \frac{2.303RT}{F} \left(\lg \gamma_{\circ,\text{A}^-} + \text{pH}^m - \text{pH}^w + \lg \frac{[\text{НА}]^m \gamma_{\text{НА}}^{*,m}}{[\text{НА}]^w \gamma_{\text{НА}}^{*,w}} \right).
 \end{aligned}$$

В основу моделирования электрохимических свойств мицеллярных растворов анионных ПАВ, содержащих одноосновную карбоновую кислоту, положены: адсорбционно-нейтрализационный механизм образования двойного электрического слоя на границе фаз; тетрафениларсоний-тетрафенилборатная (ТФА-ТФБ) гипотеза оценки стандартной энергии Гиббса переноса анионов кислоты из водной в мицеллярную фазу; идентичность стандартного состояния равновесий диссоциации в мицеллярной среде и водно-органических растворителях.

1. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. Изд. ХГУ, Харьков, 1959. 960 с.

ПРЕИМУЩЕСТВА СОВМЕСТНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Рубцов В.И., Большаков Д.Н.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
61077 Украина, Харьков, пл.Свободы, 4. e-mail: rubtsov@univer.kharkov.ua

Потенциометрический и кондуктометрический методы исследования свойств растворов электролитов отличаются высокой точностью и информативностью при исследовании равновесий, свойств ионов и структурных особенностей растворителя. Оба метода непосредственно характеризуют ион-ионные взаимодействия и процессы ассоциации, причем кондуктометрические измерения значительно чувствительнее к слабым ассоциативным процессам, без которых невозможен и количественный термодинамический анализ потенциометрических исследований.

Для получения самосогласованных значений констант равновесных процессов в растворах электролитов и оценки параметров ионов в стандартном состоянии как для термодинамического, так и кинетического анализа рассмотрена возможность определения констант равновесий (K), стандартной ЭДС элементов (E°), предельных подвижностей ионов (λ°) и параметров для коэффициентов активности ионов (b) совместной обработкой кондуктометрических и потенциометрических измерений в растворах индивидуальных и смешанных электролитов объединенных по признаку общей системы равновесий и идентичному ионному составу. Оптимизация параметров осуществляется минимизацией функции

$$F = \sum_j^m \sum_i^{n_j} (\lambda_{i,j(\text{эксп})} - \lambda_{i,j}(K, \lambda^\circ, b))^2 + \sum_i^N (E_{i,\text{эксп}} - E_i(K, E^\circ, b))^2$$

где K , λ° , b , E° – векторы соответствующих групп параметров.

В основу модельных уравнений заложены уравнение Нернста в обобщенной форме для электрохимических цепей любого вида, для описания электропроводности – уравнение Ли-Уитона. Описание коэффициентов активности в соответствии с расширенным уравнением Дебая-Хюккеля для разбавленных растворов электролитов, теоретические основы которого являются общими в представлении электрофоретического и релаксационного эффектов в уравнениях электропроводности. Описание и расчет равновесий в растворах электролитов любого состава реализован в удобном матричном представлении с использованием формализма Бринкли. Для проведения расчетов создана программа на Visual Basic в среде Microsoft Excel, позволяющая проводить совместную обработку неограниченного количества электрометрических данных, представленных на отдельных листах структуры книги Excel.

Работоспособность и эффективность согласования равновесных, термодинамических и кинетических параметров электролитов показана на примере тестовых модельных задач и обработкой ряда прецизионных литературных данных электропроводности и ЭДС в растворах сильных электролитов и электролитов средней силы в водных растворах. Показано, что методы, в основе которых лежат различные явления, взаимно дополняют друг друга, так как отражают общую сущность межчастичных взаимодействий в растворе. Наблюдается устойчивая сходимости к единственному экстремуму при оптимизации всех предельных подвижностей ионов без использования каких-либо допущений, что характеризует адекватность уравнения электропроводности в области разбавленных растворов.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЙ ХРОНОКУЛОНОМЕТРИИ К ИЗУЧЕНИЮ ТЕРМОДИНАМИКИ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ЛИТИЯ В ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДНЫЕ СПЛАВЫ

Кучеренко С.В., Липкин М.С.

Южно-Российский государственный технический университет
(Новочеркасский политехнический институт)
Россия, 346428, Новочеркасск, ул. Просвещения, 132.

Процессы электрохимической интеркаляции являются перспективной основой неразрушающего электрохимического экспресс-определения углерода в сталях. В связи с малой массовой долей углеродных фаз в составе исследуемых железоуглеродных сплавов (низкоуглеродистые стали), наиболее приемлемым методом исследования термодинамики интеркаляции лития в системы железо-углерод представляется ступенчатая потенциостатическая хронокулонометрия.

Исследования проводили на эталонных образцах углеродистых сталей с массовой долей углерода: 0,119, 0,205, 0,219, 0,188 в электролитах тетрафторборат лития в ацетонитриле, хлорид лития в ацетонитриле, тетрафторборат лития в пропиленкарбонате концентрациями 1 моль/л. Каждый образец стали выдерживали при постоянном потенциале в течение 10 с, после чего потенциал изменяли на 0,04 В; фиксировали зависимость тока от времени. Кусочное интегрирование полученных ступенчатым потенциостатическим режимом хроноамперограмм в пределах текущей ступени включения позволило получить дифференциальную зависимость dQ/dE от E для процесса интеркаляции.

Из общей теории зависимостей равновесный потенциал-состав [1] можно получить их преобразование в соответствии с условиями эксперимента к следующему виду:

$$E(x) = A + B(x) + C \ln\left(\frac{x}{x_{\max} - x}\right),$$

где $B(x)$ определяется как кусочно-непрерывная функция:

$$B(x) = \begin{cases} \frac{k_1}{x}, & x \leq x_1 \\ k_2 \cdot x, & x_1 < x \leq x_2 \\ \frac{k_3}{x}, & x_2 < x < x_{\max} \end{cases}$$

Из вышеизложенного следует, что полученная зависимость также будет являться кусочно-непрерывной. При x в диапазоне первого участка интеркаляция для всех рассмотренных случаев определяется деформацией кристаллической структуры. Далее при некотором значении x_1 зависимость $E(x)$ имеет разрыв, выраженный в разной степени для разных случаев. В диапазоне $[x_1, x_2]$ интеркаляция определяется взаимодействием интеркалированных частиц, после чего при $x > x_2$ наблюдались эффекты, связанные с изменениями структуры основы.

1. Michel Armand, Philippe Touzain Graphite intercalation compounds as cathode materials // Materials Science and Engineering. 1977. V. 31. P. 319-329.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ИОННОГО РАСПЛАВА $AgBr - BMImBr$

Гришина Е.П., Пименова А.М., Раменская Л.М., Кудрякова Н.О.¹

Институт химии растворов РАН, Россия, 153045, Иваново, Академическая, 1

¹Ивановский государственный химико-технологический университет

Россия, 153000, Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7

Расплавленные при комнатной температуре соли (ионные жидкости, ИЖ) обладают рядом положительных физико-химических свойств (высокая температура разложения, широкое электрохимическое окно, высокая растворимость малорастворимых в воде и органических растворителях соединений и др.), что дает возможность рассматривать их как перспективные электролитные среды с разнообразным технологическим применением. Такие расплавы мало изучены, что, как один из факторов, ограничивает их практическое использование. В данной работе проведено изучение влияния температуры и соотношения компонентов на транспортные свойства ионной жидкости $AgBr-BMImBr$ – вязкость, электропроводность, коэффициенты диффузии.

Измерения удельной электропроводности χ расплавов показали, что соль-растворитель ($BMImBr$) при 20°C менее электропроводна, чем разбавленные растворы $AgBr$ в ней. При данной температуре $BMImBr$ находится в метастабильном состоянии переохлажденного расплава (температура плавления 50.7°C) с резко сниженной способностью к вязкому течению, в то время, как бинарные системы в этих условиях являются жидкостями. Значения величин электропроводности и вязкости расплавов согласуются. Когда соль $BMImBr$ полностью расплавлена (температура >60°C), величина ее электропроводности превышает χ бинарного расплава. Поэтому применительно к данным системам более корректно рассматривать изотермы электропроводности ИЖ при температурах $\geq 70^\circ C$, далеких от точки плавления соли-растворителя. При введении $AgBr$ в состав ионной жидкости (70-80°C) происходит тем большее снижение электропроводности, чем выше концентрация растворенного бромида серебра. Температурная зависимость электропроводности (χ и λ) подчиняется уравнению Аррениуса, при этом величина эффективной энергии активации $E_{эфф.}$ имеет высокие значения (40-55 кДж·моль⁻¹).

Изотерма удельной электропроводности, а также изотерма электропроводности, исправленной на вязкость ($\chi \times \eta$) раствора $AgBr$ в расплаве $BMImBr$ имеют максимум в области концентраций растворенного вещества $\leq 0,015$ мольной доли. Полученные зависимости демонстрируют межчастичные взаимодействия в бинарной системе, преимущественно ассоциативные. По данным кондуктометрических и поляризационных измерений рассчитаны средний коэффициент диффузии ионов расплава ($D_{\pm} = 4.59 \times 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), а также коэффициент диффузии электрохимически активного серебро-содержащего иона ($D = 1 \times 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$).

Таким образом, бинарные низкотемпературные расплавы $AgBr - BMImBr$ (содержание $AgBr$ до 0,3 мольн. доли) с температурой стеклования $\sim (-50^\circ C)$ имеют достаточно высокую электропроводность для осуществления электрохимических процессов.

Работа выполнена при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований №9 ОХНМ РАН «Новые подходы к повышению коррозионной и радиационной стойкости материалов, радиоэкологической безопасности», проект 1

РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, УЧИТЫВАЮЩЕЙ КОНЦЕНТРАЦИОННУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ЧИСЕЛ ГИДРАТАЦИИ

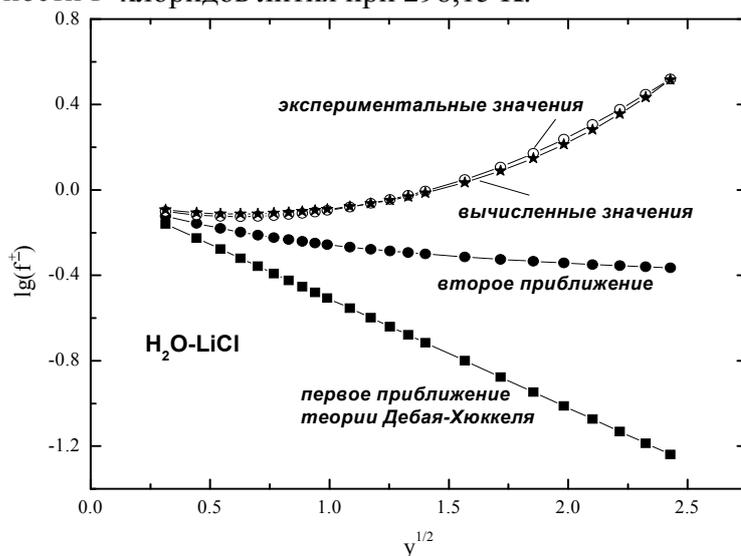
Зайцев А.А., Афанасьев В.Н.¹, Устинов А.Н.¹, Голубев В.А.¹

Ивановский государственный университет, Россия

¹Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

Задачей работы является построение теории сильных электролитов, правильно описывающей термодинамические свойства сильных электролитов в широком интервале концентраций. При малых концентрациях теория должна приводить к результатам, следуемым из метода Дебая-Хюккеля, и из нее должны органично вытекать закономерности изменения гидратных чисел от концентрации электролита, достаточно хорошо изученные исходя из анализа ультразвуковых экспериментов. Предложено выражение для свободной энергии Гиббса электролитов, в которой взаимодействия растворителя и растворенного вещества приводят к появлению суммы трех членов – ΔG_1 , ΔG_2 и ΔG_3 . Член ΔG_1 включает в себя взаимодействия, рассчитанные по модифицированному методу Дебая-Хюккеля, в который введены поправки на размер ионов и на зависимость диэлектрической постоянной от концентрации электролита. ΔG_2 отражает вклад взаимодействий гидратной оболочки с ионами и изменений, происходящих при включении молекул растворителя в гидратную оболочку. Выражение для ΔG_2 получено таким, чтобы из условия минимума свободной энергии Гиббса следовала бы экспериментальная зависимость гидратного числа от концентрации. ΔG_3 – член, учитывающий возможность расположения ионов различных знаков в разных сочетаниях. В этом случае ΔG_3 рассчитывался нами по модифицированной редко применяемой решеточной теории. Проверка теории, проведенная на примерах водных растворах хлоридов лития, натрия, калия, рубидия и цезия, показала превосходное совпадение рассчитанных коэффициентов активности с опытными значениями в широком интервале концентраций.

На рисунке в качестве примера приведена зависимость логарифма коэффициента активности f^\pm хлоридов лития при 298,15 К.



Проведена оценка вкладов в активность каждого из членов, входящего в свободную энергию Гиббса в зависимости от концентрации электролита [1,2].

1. Зайцев А.А., Афанасьев В.Н. // *Журн. Физ. Химии* 2007, 81, с.1039-1043

2. Afanasiev V.N., Zaitsev A.A., Ustinov A.N. and Golubev V.A. // *J. Chem. Thermodyn.* 2008 (in press)

СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНОВ В ВОДНО-МЕТАНОЛЬНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ВОЛЬТОВЫХ РАЗНОСТЕЙ ПОТЕНЦИАЛОВ

Чанкина Т.И., Парфенюк В.И.

Институт химии растворов Российской академии наук
Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1. e-mail: vip@isc-ras.ru

Важное место в расширении круга синтеза новых материалов с заранее заданными свойствами принадлежит получению данных о поведении ионов в водно-органических средах. Методом вольтовых разностей потенциалов путем измерения компенсирующих напряжений вольта-цепей в растворах хлорида калия в смесях вода-метанол:

ИСЭ | KCl (m), X(MeOH) | газовая фаза | 0.05m KCl (H₂O) | ИСЭ. Значения ионных составляющих химических энергий Гиббса переноса ионов из воды в смешанный растворитель $\Delta_{tr} G_{Cl^-}^{0,хим}$, характеризующие особенности взаимодействия ионов с молекулами растворителя в объеме раствора, положительны и растут с увеличением содержания MeOH в исследуемой смеси. Тем самым подтверждается факт ослабления сольватации ионов в смешанном растворителе по сравнению с водой. Следует отметить, что при увеличении содержания метанола до X = 0.9 м.д. величины $\Delta_{tr} G_i^{0,хим}$ для ионов хлора ~в 4 раза больше, чем для ионов калия. Следовательно, в растворах KCl в водно-метанольном растворителе процесс сольватации носит гетероселективный характер. Данный факт выражается в том, что ионы калия преимущественно гидратированы, а ионы хлора сольватированы молекулами метилового спирта, что свидетельствует о выгодности замены молекул воды в сольватной оболочке аниона на молекулы метилового спирта, что свидетельствует о выгодности замены молекул воды в сольватной оболочке аниона на молекулы метилового спирта. Для катиона имеет место обратная картина. Вероятно, здесь большую роль играет специфичность сольватации ионов Cl⁻, которая выражается в способности этих ионов образовывать с молекулами MeOH водородные связи (E_{nc}=29,3 кДж/моль), которые конкурируют по силе с Н-связями вода-метанол (E_{nc}=23,5 кДж/моль. Это свидетельствует о возможности замены молекул воды в сольватной оболочке аниона на молекулы метилового спирта и образованию кластеров CH₃-OH... Cl⁻.

Для подтверждения указанного вывода и получения дополнительной информации о характере ассоциативных процессов, происходящих в исследуемых растворах KCl-вода-метанол, было проведено ЯМР ¹H и ИК спектроскопические исследования. Наблюдаемые изменения химических сдвигов при добавлении к водно-метанольному раствору (X_{MeOH}=0.9 м.д.) хлорида калия (m_{KCl}=0.1 моль/кг) можно приписать влиянию аниона Cl⁻, образующего водородную связь с гидроксогруппами ассоциатов метанола.

Анализ ИК-спектров поглощения неводного растворителя, а также в присутствии электролита, показал наряду с полосой поглощения ν(OH)-группы спирта, связанной водородной связью с водой (3423 см⁻¹), со стороны меньших частот наблюдается появление новой полосы (3280 см⁻¹). Интенсивность этой полосы увеличивается с ростом концентрации как соли, так и спирта. Ее появление также связано с влиянием аниона, образующего водородную связь с OH-группой метанола.

КИНЕТИКА КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВА TaBr₅ - ВМІmBr

Кудрякова Н.О., Гришина Е.П.

Институт химии растворов РАН, Россия, Иваново, ул. Академическая, 1

Методом циклической вольтамперометрии на платиновом электроде изучено катодное восстановление тантал-содержащих ионов из бинарного расплава TaBr₅ - ВМІmBr в температурном интервале 20÷70 °С и диапазоне скоростей развертки потенциала $V=2\div 100$ мВ/с (концентрация TaBr₅ 0÷0,29 моль/1 кг ВМІmBr).

Показано, что поляризационная характеристика исследуемой системы имеет две катодно-анодные пары максимумов тока, расположенных внутри «электрохимического окна» бромида 1-бутил-3-метилимидазолия (растворителя), величина которого при 70°С составляет 2 В.

Проведен детальный анализ электрохимического процесса, характеризуемого парой сопряженных катодно-анодных максимумов тока, регистрируемых в области менее отрицательных потенциалов.

Кинетические параметры первого максимума тока показывают, что процесс восстановления комплекса тантала протекает по сложному механизму, сопровождающемуся низкой адсорбируемостью деполяризатора, замедленной стадией переноса электрона и последующей химической реакцией. Таким образом, электрохимический процесс представляет собой ЕС-процесс, который протекает в условиях адсорбционно-кинетического контроля и характеризуется высоким значением эффективной энергии активации (48,5 кДж/моль для $C = 0,24$ моль TaBr₅ /1 кг ВМІmBr и $V=0,002$ В/с).

Константа скорости химического процесса возрастает с увеличением концентрации бромида тантала в растворе, что связано, по-видимому, с существенной неидеальностью рассматриваемой систем. Возрастание константы скорости при увеличении температуры является характерным для химических процессов.

Поскольку исследуемый процесс является необратимым, в том числе и вследствие замедленности стадии переноса электрона, нами были рассчитаны кинетические параметры данной стадии, в частности параметр αn , где α - число переноса в катодном процессе, n – число электронов, переносимых в данной стадии. Результаты расчетов дают значения αn , равные 0,60÷0,67. Из этого следует, что первый катодный максимум тока характеризует необратимый перенос одного электрона.

Таким образом, в расплаве TaBr₅ - ВМІmBr в области потенциалов первого максимума тока Ta (V) в результате электрохимического восстановления переходит в форму Ta (IV). При этом электродный процесс протекает с адсорбционно-кинетическим контролем.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 06-03-96345-р-центр-а

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ НЕИОНОГЕННЫХ И КАТИОННЫХ ПАВ

Короткая Е.А., Бондарев Н.В.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Харьков, Украина, 61077, пл. Свободы, 4.

e-mail: bondarev_n@rambler.ru

Смоделировано влияние эффектов среды, первичных солевых эффектов и изменения равновесной концентрации уксусной и бензойной кислот на устойчивость псевдофаз и Гальвани-потенциал границы водный раствор / мицеллярная фаза, образованная неионогенными либо катионными ПАВ.

При распределении поверхностно-активного иона – протона H^+ между водным раствором (w) и псевдофазой (m), образованной молекулами неионогенных ПАВ и проницаемой только для протона, Гальвани-потенциал на границе фаз можно выразить через первичный эффект среды ($\Delta_{tr} G_{H^+}^o = RT \ln \gamma_{o,i}$) и активность протона в двух фазах:

$$\Delta_w^m \varphi = 2.303 \frac{RT}{F} (pH^m - pH^w) - \frac{\Delta_{tr} G_{H^+}^o}{F}$$

За стандартное состояние протона в псевдофазе принято его состояние в гипотетическом идеальном органическом (метанол, этанол, этиленгликоль, пропиленгликоль, ацетонитрил, пиридин, диметилформамид, диметилсульфоксид) растворе единичной концентрации.

Показано, что наиболее устойчивы псевдофазы, в которых стандартное состояние протона идентично стандартному состоянию протона в стандартном пиридиновом растворе. Для этих модельных систем $\Delta G_{эл, H^+} = -F \Delta_w^m \varphi < 0$, $\Delta_w^m \varphi > 0$. Псевдофазы, стандартное состояние протона в которых моделируется свойствами ацетонитрильного растворителя, неустойчивы, что характерно и для спиртов. В то же время псевдофазы, стандартное состояние протона в которых аналогично его состоянию в диметилсульфоксиде и диметилформамиде также достаточно устойчивы.

Предложенной в работе адсорбционно-нейтрализационной концепции образования двойного электрического слоя на границе водный раствор / псевдофаза катионных ПАВ отвечают такие условия: коэффициент распределения карбоновых кислот между фазами меньше 0.1; стандартное состояние равновесий диссоциации кислот в псевдофазах идентично стандартному состоянию равновесий в водно-метанольных растворителях с содержанием спирта $0.1 \leq X_{MeOH} \leq 0.7$:

$$\Delta G_{эл, H^+} = 2.303 RT \left[\lg \gamma_{o, H^+} + \lg \frac{[HA]^m \gamma_{HA}^{*,m}}{[HA]^w \gamma_{HA}^{*,w}} - \lg \frac{[A^-]^m \gamma_{A^-}^{*,m}}{[A^-]^w \gamma_{A^-}^{*,w}} \right]$$

Показано, что устойчивость модельной псевдофазы обуславливают первичные эффекты среды для протона $\lg \gamma_{o, H^+}$ и концентрационные эффекты молекул карбоновых кислот $[HA]$. Изменение начальной концентрации кислот в микрогетерогенных средах практически не влияет на устойчивость псевдофазы и Гальвани-потенциал.

Увеличение ионной силы водного раствора повышает устойчивость псевдофазы и межфазный потенциал (Гальвани-потенциал) модельной микрогетерогенной системы.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ТЕТРА(ТИАДИАЗОЛО)ПОРФИРАЗИНА

Иванова С.С., Донцелло М.-П.¹, Строгая Г.М., Стужин П.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Россия, Иваново, 153000, пр. Ф.Энгельса, 7. **e-mail:** svsiv@isuct.ru

¹Римский Университет “La Sapienza”, 00185, Рим, Италия

Тетрапиррольные макроциклические соединения на основе порфиринов - хлорофилл, гем крови, ферменты - играют фундаментальную роль в важнейших биологических процессах переноса электрона и давно привлекают внимание электрохимиков. В данной работе методами циклической вольтамперометрии и тонкослойной спектроскопии в пиридине были исследованы электрохимические свойства комплексов на основе порфирина – тетра(тиадиазоло)порфиразина с металлами IIIа группы [(X)M{SN₂}₄Pz] (M=Al, Ga, In).

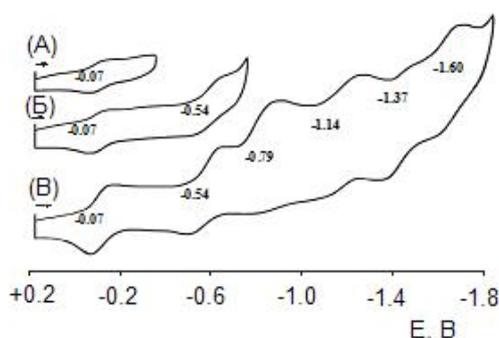
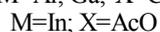
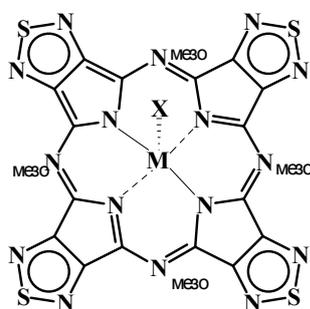


Рис. Циклическая вольтамперограмма [(Cl)Al{SN₂}₄Pz] на фоне 0.1 М tbaClO₄ в пиридине относительно насыщенного каломельного электрода, А и Б – первое сканирование, В – второе (скорость сканирования 100 мВ/с)

В области потенциалов от +0.7 до –2.0 В наблюдаются только восстановительные процессы. Наиболее хорошо выражены два первых процесса восстановления тетрадиазольного макроцикла в [(X)M{SN₂}₄Pz], при этом последовательно образуются π-анион-радикал [(L)_xM{SN₂}₄Pz^(-•)] и π-дианион [(L)_xM{SN₂}₄Pz⁽²⁻⁾] (L=Py или H₂O; x=1 или 2) (табл.). Последующие процессы в области –0.6 ÷ –1.8 В связаны не только с дальнейшим восстановлением порфиразинового макроцикла, но и с восстановительными процессами, локализованными на тиадиазольных фрагментах.

Показано, что аннелирование 1,2,5-тиадиазольных колец значительно облегчает электрохимическое восстановление порфиразинового макроцикла. В ряду Al>Ga>In

способность к образованию восстановленных форм уменьшается, что связано с ослаблением координационного взаимодействия металла с макроциклом.

Потенциалы полуволн восстановления [(X)M{SN ₂ } ₄ Pz] в пиридине	Таблица восстановления	
	E _{1/2} ¹	E _{1/2} ²
соединение		
[(Cl)Al{SN ₂ } ₄ Pz]	-0.07	-0.54
[(Cl)Ga{SN ₂ } ₄ Pz]	-0.13	-0.42
[(AcO)In{SN ₂ } ₄ Pz]	-0.26	

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПРОДУКТА АДСОРБЦИИ 1-(2-ПРОПИОНИТРИЛ)-ПИРРОЛИДИНА (ПНП) НА Pt МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Зерина Т.А.

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-т, 31
e-mail: zerina.2006@mail.ru

Использовался метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) с высокой скоростью развертки потенциала для изучения электрохимических свойств продукта адсорбции нитрилов на примере ПНП в присутствии органического вещества в 0,5 М водном растворе H_2SO_4 .

Показано, что применение скорости развертки потенциала $v_p \geq 5$ В/с позволило разделить процессы в адсорбированном слое и с участием диффундировавших из объема раствора молекул вещества и устранить влияние последних на результаты эксперимента. Установлено, что адсорбция ПНП вела к снижению заполнения поверхности электрода хемосорбированным водородом и кислородом. Заполнение поверхности органическим веществом уменьшалось при смещении потенциала электрода от $E_r = 0,4$ В (отн. о.в.э. в том же растворе) в область более катодных значений ($E_r = 0,01$ В), что обусловлено ростом скорости гидрирования продукта адсорбции ПНП $RCN_{адс}$ адсорбированным водородом. Рост тока окисления $RCN_{адс}$ зафиксирован при $E_r \geq 1,2$ В, из чего можно заключить, что на гладком Pt электроде продукт адсорбции ПНП значительно легче окисляется в кислой среде, чем в щелочной ($E_r \geq 2,0$ В) [1]. На ЦВА-кривой в области $E_r = 0,45-0,67$ В отмечено появление двух максимумов, обусловленных протеканием необратимого электрохимического процесса с участием органического вещества.

С тем, чтобы оценить участие $RCN_{адс}$ и продукта его окисления в указанном электрохимическом процессе, записывали ЦВА-кривую от начального потенциала $E_r = 0,6$ В, сдвигая E_r в диапазон менее положительных значений. Наличие максимумов на вольтамперограмме, полученной в отсутствие окисленных при $E_r \geq 1,2$ В хемосорбированных органических частиц на Pt, свидетельствовало об участии $RCN_{адс}$ в электрохимическом процессе при $E_r = 0,45-0,67$ В.

Изучение кинетических параметров процесса, протекающего в области потенциалов $E_r = 0,45-0,67$ В с участием $RCN_{адс}$, позволило обнаружить незначительное увеличение скоростей реакций с ростом кислотности раствора при $pH=0-1$, что указывало на участие водородсодержащих частиц в исследуемом процессе. Наклоны кривых $(\partial E_m^a / \partial \lg v_p) = 50$ мВ и $(\partial E_m^k / \partial \lg v_p) = 65$ мВ, где E_m^a и E_m^k – потенциалы максимума тока анодной и катодной реакций соответственно. Различия в наклонах указанных кривых могут рассматриваться как свидетельство относительной замедленности реакции гидрирования $RCN_{адс}$. Величина наклона i, E -кривых анодного и катодного процессов в полулогарифмических координатах составляла 50 и 60 мВ соответственно, что связано, по-видимому, с замедленным протеканием стадии присоединения электрона, осложненной адсорбционным процессом. Приведено суммарное уравнение процесса электрохимического превращения $RCN_{адс}$ на гладком Pt электроде в области потенциалов $E_r = 0,45-0,67$ В в 0,5 М H_2SO_4 .

1. Зерина Т.А., Мичри А.А., Пшеничников А.Г. // Электрохимия . 1993. Т.29. С.476.

ОБЪМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Елисеева О.В., Дышин А.А.

Институт химии растворов Российской Академии наук

Россия, Иваново, ул. Академическая, 1.

e-mail: eov@isc.-ras.ru

С целью выявления влияния анионов и катионов на процессы, обуславливающие структурные изменения в растворе, изучены объемные свойства систем: спирты алифатического ряда – нитрат лития (хлорид лития), а также алифатический спирт – диметилформаид (ДМФА)–нитрат лития при 298.15К. Кажущиеся и парциальные мольные объемы рассчитывались из экспериментальных данных по плотности, полученных с помощью вибрационного плотномера. Данная конструкция обеспечивает получение результатов с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-6}$ г/см³, которые, в свою очередь, позволяют рассчитать объемные характеристики с погрешностью менее 0.01 см³/моль.

Известно, что алифатические спирты (метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол, изобутанол, пентанол и изопентанол) являются ассоциированными жидкостями, в которых существуют ассоциаты различного вида: цепочечные, циклические и т.д. При первых добавках соли в растворе начинается интенсивная перестройка структуры, в которой участвуют все виды взаимодействий: растворитель - растворитель, растворитель - растворенное вещество и растворенное вещество - растворенное вещество, т.е. ионная ассоциация, сольватация растворенного вещества и ассоциация растворитель – растворитель изменяются в равной степени. При дальнейшем увеличении концентрации электролита происходит перераспределение роли взаимодействий, т.е. увеличивается влияние сольватационных процессов.

В смесях алифатических спиртов (этанол, пропанол) с ДМФА происходит разрушение ассоциатов в спиртах. По-видимому, этот процесс происходит легче в пропаноле, чем в этаноле. Поэтому на объемных зависимостях нитрата лития экстремум значений приходится в этаноле на концентрацию ДМФА 0.5 мол. доли, а в пропаноле – на 0.7 мол. доли.

При замене в смеси апротонного растворителя на алкан появляется возможность выяснить влияние соотношения размеров молекул спирта и алкана на формирование сольватных сфер, т.е. на процессы ассоциации в сольвофобных средах. Были исследованы системы: метанол-гептан-хлорид натрия и этанол-октан-хлорид лития при 298.15К. На объемных свойствах, как и в предыдущих системах, появляется экстремум при содержании алкана в спирте 0.05 мол. доли. Более подробные результаты и их интерпретация обсуждаются в докладе.

КАТОДНОЕ ОСАЖДЕНИЕ И КОРРОЗИЯ МЕДИ В БИНАРНОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ РАСПЛАВЕ CuBr_2 - BMImBr

Гришина Е.П., Пименова А.М., Раменская Л.М., Кудрякова Н.О.¹

Институт химии растворов РАН, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1

¹Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, Россия, Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7

Бинарный низкотемпературный расплав CuBr_2 – BMImBr представляет собой высокоэлектропроводный раствор бромида меди (II) в расплавленной при комнатной температуре соли - бромиде 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImBr).

Методом циклической вольтамперометрии показано, что электрохимический процесс с участием окисленной и восстановленной форм меди протекает в пределах электрохимического окна BMImBr , поэтому восстановление Cu (II) и окисление металлической меди может протекать без разложения растворителя.

Процесс восстановления Cu (II) характеризуется размытым и протяженным максимумом тока, который при подборе условий (0,8 моль $_{\text{CuBr}_2}$ /кг $_{\text{BMImBr}}$, скорость сканирования потенциала 2-5 мВ/с, температура 60°C) может разделяться на два максимума тока. Это служит основанием для предположения, что Cu (II) восстанавливается в две одноэлектронные стадии, при этом обе стадии необратимые, так как параметры циклических поляризационных кривых не соответствуют критериям обратимости. Эксперимент с изменяющимся катодным пределом развертки показывает, что металлическая медь осаждается на платиновом электроде в виде компактного слоя в том случае, когда достигнут потенциал порядка –2,0 В. При этом были получены блестящие осадки меди с хорошей адгезией к платиновой подложке. Величина катодного выхода по току, определенная в условиях гальваностатической поляризации, близка к 100%, но снижается при уменьшении плотности тока. Этот экспериментальный факт объясняется высокой коррозионной активностью расплава по отношению к меди. При этом ионы меди (II) выступают в роли катодного депольризатора, и при увеличении их концентрации скорость коррозии меди, определенная гравиметрическим методом, возрастает.

Коррозионное поведение меди в бинарном расплаве CuBr_2 – BMImBr также изучено методом электрохимической импедансной спектроскопии. Установлено, что в процессе коррозии на границе раздела фаз металл/электролит в интервале частот переменного тока 0,025-100 кГц протекает практически полностью необратимая электрохимическая реакция, осложненная гомогенной химической реакцией, возможно, диссоциативного распада медь-содержащего комплексного иона. Поляризационное сопротивление при этом достигает 700 Ом·см² и незначительно снижается во времени.

Таким образом, процесс электрохимического осаждения меди из бинарного низкотемпературного расплава CuBr_2 – BMImBr осложнен параллельно протекающей электрохимической коррозией гальванического осадка меди, что приводит к снижению величины катодного выхода по току.

Работа выполнена при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований №9 ОХИМ РАН «Новые подходы к повышению коррозионной и радиационной стойкости материалов, радиоэкологической безопасности», проект 1

О ВЗАИМОСВЯЗИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ

Богданов Н.Н.

Военная академия радиационной, химической и биологической защиты
им. Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко, Кострома, ул. Горького, 1

Коричная (3-фенилпропеновая, β -фенилакриловая) кислота (КК) и ее производные (ПКК) обладают широким спектром биологической активности, в том числе и антиоксидантной (АОА). Механизм антиоксидантного действия КК и ПКК связан с ингибированием перекисного окисления липидов, входящих в состав клеточных мембран. Считается, что фармакофором, определяющим АОА ПКК, является виниленовый фрагмент. Сведения об АОА производных коричной кислоты были нам любезно предоставлены сотрудниками Пятигорской государственной фармацевтической академии.

С целью проверки предположения о наличии взаимосвязи АОА коричной кислоты и ПКК с их физико-химическими свойствами было предпринято полярографическое исследование. Исследования проводились с *транс*-изомерами ПКК в виде Na-солей в водных растворах с концентрацией $10^{-4} \div 10^{-3}$ М на фоне 1М NH_4Cl . Методом переменноточковой полярографии измерялся потенциал пика восстановления E_p , непосредственно связанный с энергией Гиббса процесса переноса электрона, и высота пика.

Обоснованием выбора метода исследования послужило имеющееся в литературе указание на то, что электронной атаке на ртутном каплюющем электроде подвергается именно виниленовый фрагмент. Подтверждением этого является проведённый нами квантово-химический расчёт локализации реакционного центра КК (неэмпирический метод в базисе STO 6-31G**). Из его результатов следует, что электровосстановление КК и ПКК должно идти по двойной связи виниленового фрагмента с присоединением одного электрона.

Значения E_p ПКК лежат в интервале $-1,63 \div -1,85$ В. Они могут быть использованы для идентификации соединений данного ряда (а высоты пиков, кроме того, для их количественного определения).

Соединения, содержащие *о*-Cl, *м*-Cl, *м*- NH_2 и метокси-группы, восстанавливаются легче и, за исключением одного соединения, проявляют более высокую АОА, чем собственно КК. Для выяснения взаимосвязи АОА с E_p был проведен регрессионный анализ. Для полной выборки соединений найдено связывающее их линейное уравнение вида $y = a + bx$:

$$\text{АОА} = -2,099 - 1,126 E_p , \\ n = 13 \quad R = 0,876 \quad S = 0,046$$

которое показывает, что со сдвигом E_p в более отрицательную область АОА ПКК в целом возрастает. Исключение из выборки N-содержащих производных повышает коэффициент корреляции R вплоть до статистически значимой величины:

$$\text{АОА} = -2,130 - 1,139 E_p . \\ n = 10 \quad R = 0,936 \quad S = 0,05$$

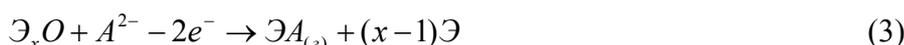
Причём природа группы, в которую входит азот ($-\text{NO}_2$ или $-\text{NH}_2$), практически не сказывается на результате. Таким образом, при отборе для использования в качестве антиоксидантов соединений – производных коричной кислоты возможно руководствоваться полярографическими данными.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОБРАТИМОГО ЭЛЕКТРОДНОГО ПРОЦЕССА, ПРОТЕКАЮЩЕГО НА НЕИНДИФФЕРЕНТНОМ АНОДЕ

Барбин Н.М.

Уральский институт государственной противопожарной службы МЧС России
Россия, Екатеринбург, 620062, ул. Мира, 22. e-mail: NMBarbin@uralweb.ru

Анодный процесс состоит из последовательно протекающих стадий



Реакция (1) сопровождается необратимой реакцией (3), которая является замедленной. Для (3) диффузионное уравнение в условиях полубесконечной диффузии к поверхности запишется

$$\partial C / \partial t = D(\partial^2 C / \partial x^2) \quad (4)$$

где D – коэффициент диффузии, подчиняется начальным и граничным условиям

$$t = 0, x \geq 0; C = C^{об}$$

$$t = 0, x \rightarrow \infty; C \rightarrow C^{об} \quad (5)$$

$$t > 0, x = 0; D\left(\frac{\partial C_{A^{2-}}(x,t)}{\partial x}\right) = K_i C_{A^{2-}}(0,t) \exp(bt) \quad (6)$$

Гетерогенная константа скорости реакции переноса заряда (K_i) с учетом адсорбции промежуточных продуктов запишется

$$K_i = K_a \exp\left[\frac{\beta n F}{RT}(E_i - E^0) + g\Theta\right] \quad (7)$$

Где Θ - степень заполнения поверхности соединением, g – фактор энергетической неоднородности поверхности. После преобразований получаем для функции тока:

$$\chi(bt) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} \frac{(\sqrt{\pi})^j}{\sqrt{(j-1)!}} \exp\left[-\frac{j\beta n F}{RT}(-E - E^0) + \frac{RT}{\beta n F} \ln \frac{\sqrt{\pi D b}}{K_a} + \frac{RT}{\beta n F} g\Theta\right] \quad (8)$$

Когда фактор энергетической неоднородности стремится к нулю (адсорбция типа Лэнгмюра), уравнение (8) будет аналогично уравнению для реакции необратимого переноса заряда. Зависимость между функцией тока и током с учетом степени заполнения выражается уравнением

$$J = nFS\Theta C \sqrt{\pi D b} \chi(bt) \quad (9)$$

где S – площадь электрода.

При больших степенях заполнения, т.е. при $\Theta \rightarrow I$, уравнение (9) аналогично уравнению для реакции необратимого переноса заряда. Когда $g \rightarrow 0$ и $\Theta \rightarrow I$, применима теория вольтамперометрии для реакции необратимого переноса заряда в случае протекания анодного процесса:

$$dE_p / d \lg v = 2,3RT / 2\beta n F \quad (10)$$

$$E_p - E_{p/2} = 1,857RT / \beta n F \quad (11)$$

$$i_p = 0,227nFC K_a \exp\left[\frac{\beta n F}{RT}(E_p - E_i)\right] \quad (12)$$

ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ОЛЕИНОВОЙ, ЛИНОЛЕВОЙ И ЛИНОЛЕНОВОЙ КИСЛОТ ИЗ РАСТВОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МАГНЕТИТА

Балмасова О.В., Рамазанова А.Г., Яшкова В.И., Королев В.В., Балмасов А.В.¹

Институт химии растворов РАН

Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1. e-mail: vyk@isc-ras.ru

¹Ивановский государственный химико-технологический университет

Россия, 153000, Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7

Адсорбционные процессы являются основополагающими при синтезе различных наносистем, в частности магнитных коллоидов, лакокрасочных пигментов и катализаторов.

В связи с этим целью работы явилось изучение влияния природы ПАВ и растворителей на процессы адсорбции, происходящие на поверхности магнетита.

В данной работе было проведено изучение адсорбции-десорбции олеиновой, линолевой и линоленовой кислот из растворов циклогексана и гептана на поверхности магнетита при 298,15⁰С. Равновесные концентрации жирных кислот определяли ИК-спектроскопическим методом на спектрофотометре «Specord M-80». Погрешность при определении равновесных концентраций составила 0.3%. Из полученных величин избыточной адсорбции рассчитывали величины полной адсорбции

По экспериментальным данным строили изотермы адсорбции-десорбции. Для описания изотерм адсорбции жирных кислот использовали теорию объемного заполнения микропор, на основании которой были рассчитаны величины предельной адсорбции, характеристическая энергия и объем пористого пространства.

Установлено, что в растворах циклогексана изотерма адсорбции-десорбции олеиновой кислоты расположена выше изотерм линолевой и линоленовой кислот, а при адсорбции из гептана имеет место обратная зависимость. Величины предельной адсорбции и характеристической энергии кислот из циклогексана возрастают в ряду линоленовая кислота→линолевая кислота→олеиновая кислота, а при адсорбции из гептана, наоборот, убывают. Показано, что изотермы адсорбции-десорбции имеют гистерезис.

В результате исследований установлено, что заполнение поверхности адсорбента в области малых концентраций проходит по механизму объемного заполнения микропор, с последующей адсорбцией адсорбата в макропорах и на внешней поверхности адсорбента. Влияние растворителя наиболее сильно проявляется при адсорбции олеиновой кислоты и уменьшается с ростом числа двойных связей в молекуле жирной кислоты. При переходе от циклогексана к гептану порядок изотерм адсорбции исследованных жирных кислот меняется на противоположный вследствие влияния растворителя. Изотермы десорбции изученных систем имеют петлю гистерезиса, характерную для микропористых структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»: подпрограмма «Создание новых конструкционных и функциональных материалов на базе нанотехнологий» и Грантом Президента РФ № МК-1850.2007.3.

ВЕРИФИЦИРОВАННЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЯ В ЖИДКОФАЗНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Афанасьев В.Н.

Институт химии растворов Российской академии наук
Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1

Растворенные вещества в растворах сольватируются растворителем и представляют собой сольватотформы реагирующих молекул, ионов, цвиттерионов, радикалов и других частиц. Сольватация оказывает весьма существенное влияние на химические свойства участников последующих реакций, на механизм взаимодействия и поэтому является одной из наиболее фундаментальных характеристик ион-молекулярных реакций в растворах. Если считать, как в [1], что $(\partial V_1^*/\partial P)_{\text{Saq}} = (\partial V_1^*/\partial P)_{\text{S1}}$, где Saq – энтропия раствора, а S1 – энтропия растворителя, то окажется, что молярная сжимаемость растворенного вещества будет равна $\phi_{\text{K,S}} = -h\beta_1^* V_1^* + \beta_h V_h$. Однако более строгий подход и использование негиббсовских переменных (которые не могут быть получены из свободной энергии Гиббса с помощью преобразований Лежандра или взятием от нее производных через собственные переменные P и T) предполагает, что $(\partial V_1^*/\partial P)_{\text{Saq}} \neq (\partial V_1^*/\partial P)_{\text{S1}}$, и существенно уточняет применяемый метод. Строгое соотношение $(\partial V_1^*/\partial P)_{\text{Saq}} = (\partial V_1^*/\partial P)_{\text{S1}} + (\partial V_1^*/\partial S1)_P \cdot (\partial S1/\partial P)_{\text{Saq}}$ и стандартная процедура перехода от энтропии раствора к энтропии растворителя через якобиан позволяет получить термодинамически корректное уравнение, связывающее молярную адиабатическую сжимаемость растворителя в растворе со сжимаемостью его в чистом состоянии: $(\partial V_1^*/\partial P)_{\text{Saq}} = (\partial V_1^*/\partial P)_{\text{S1}} - T(\partial V_1^*/\partial T)_P \cdot \{(\alpha_1^*/\sigma_1^*) - (\alpha_{\text{aq}}/\sigma_{\text{aq}})\}$, где α_{aq} и α_1^* – коэффициенты теплового расширения раствора и растворителя, а σ_{aq} и σ_1^* – изобарные теплоемкости на единицу объема раствора и растворителя. Учитывая, что $\phi_{\text{K,S}} = (\beta_s V_m - x_1 \cdot \beta_1^* V_1^*)/x_2$, и введя новую переменную $Y_{\text{K,S}}$, можно получить $Y_{\text{K,S}} = -h \cdot \Theta_{\text{K,S}} + \beta_h V_h$, где $\Theta_{\text{K,S}} = \beta_1^* V_1^* + \alpha_1^* V_1^* T \cdot \{(\alpha_1^*/\sigma_1^*) - (\alpha_{\text{aq}}/\sigma_{\text{aq}})\}$ и $\Theta_{\text{K,S}}$ является молярной адиабатической сжимаемостью свободного растворителя в условиях постоянства энтропии раствора. Рациональный коэффициент активности воды в растворе по Льюису равен $\gamma_R = a_w/x_1$. Однако не вся вода, содержащаяся в растворе, должна быть включена в расчет коэффициента активности, так как часть растворителя оказывается вовлеченной в сольватную структуру ионов стехиометрической смеси. На рисунке представлена зависимость верификационного коэффициента активности γ_R от числа гидратации. Зависимость $\gamma_R = f(h)$ представляет собой типичный пример разрывной функции, описывающей скачкообразное изменение состояния растворителя в растворе. В области разрыва наблюдается резкое изменение γ_R , связанное с переходом растворителя в новое

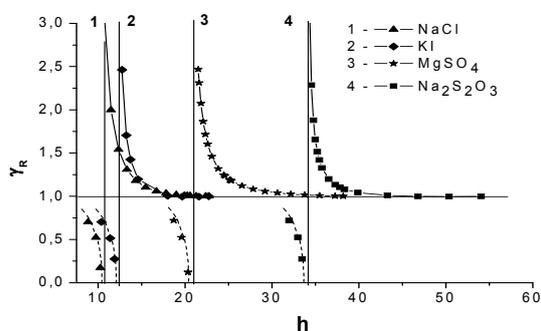


Рис. Зависимость верифицированного коэффициента активности свободного растворителя $\gamma_R = a_w/Z_1$ от чисел гидратации: 1 – NaCl, 2 – KI, 3 – MgSO₄, 4 – Na₂S₂O₃

1. Onogi G. // *J.Chem. Phys.* 1988, 89, 510-516.
2. Афанасьев В.Н. // *ДАН* 2005, 402, 496-499.

состояние в растворе. В этой области концентрационного интервала значение γ_R совпадает с областью температурной инверсии молярной адиабатической сжимаемости раствора, характеризующей границу полной сольватации. Раствор существует как до ГПС, так и после этой границы. На ГПС $Z_1=0$, и поэтому появляется возможность точного экспериментального определения ГПС [2].

ХАРАКТЕРИСТИКИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СМЕСЯХ НИТРАТА СЕРЕБРА

Попов И.А., Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Парфенюк В.И., Балмасов А.В.¹

Институт химии растворов Российской академии наук
Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1. e-mail: vip@isc-ras.ru

¹Ивановский государственный химико-технологический университет
Россия, 153000, Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7. e-mail: rem@isuct.ru

Изучение влияния природы металла и природы растворителя на структуру двойного электрического слоя (ДЭС) и на адсорбционные явления на границе металл/раствор является одной из центральных задач современной электрохимии. Интерес к неводным растворителям помимо теоретического аспекта обусловлен широким их использованием в электрохимической технологии: электросинтезе наноразмерных металлических порошков, химических источниках тока, гальванотехнике и т.д. Большинство экспериментальных данных о структуре (ДЭС) на границе металл/раствор получено на Hg и на твердых электродах и относятся к водным растворам. Экспериментальные исследования ДЭС в неводных растворах немногочисленны.

В данной работе исследовано влияние природы растворителя на структуру ДЭС на границе электрод/раствор электролита в водно-этанольных смесях 0.1 м AgNO₃. Целью данной работы является: определение параметров, характеризующих специфику электрохимического контакта серебряного электрода с поверхностным слоем молекул растворителя в изучаемых системах; выяснение основных закономерностей, описывающих зависимость хемосорбционного и физического вкладов в величину взаимодействия от природы металла.

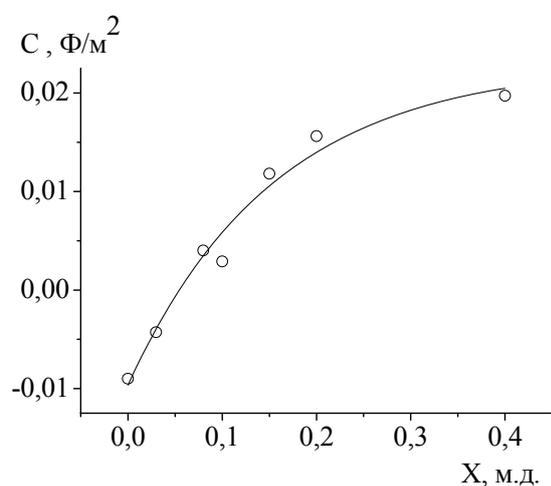


Рис. Зависимость дифференциальной емкости ДЭС серебряного электрода в водно-этанольных смесях 0.1 м AgNO₃ от мольной доли этилового спирта.

Изучение ДЭС проводилось методом измерения импеданса электрохимической ячейки с помощью моста переменного тока Р 5021 при 25⁰С в интервале частот 400 – 15000 Гц. Для определения емкости плотной части двойного электрического слоя строили зависимость удельной емкости рабочего электрода в координатах $C_{уд} - 1/\omega^{0.5}$ и аппроксимировали к бесконечной частоте. Полученные значения емкости ДЭС (рис.) позволяют определить область концентраций (0.05-0.08 м.д. спирта), при которой меняется знак дифференциальной емкости плотной части ДЭС. Такое изменение свойств межфазной границы, вероятно, связано с вытеснением молекул воды молекулами спирта в приэлектродном пространстве.

ВЛИЯНИЕ ОГРАНИЧЕННОСТИ ДИФФУЗИОННОГО ПОЛЯ НА КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ ПРОФИЛЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ НАЛОЖЕНИИ ПОСТОЯННОГО ПОТЕНЦИАЛА. 1.

Немов В.А.

Дальневосточный государственный медицинский университет
Россия, 680000, Хабаровск, ул. Муравьева Амурского, 35

Для электродных процессов, протекающих на границе двух слоев неограниченной толщины (ℓ_0 и $\ell_R \rightarrow \infty$) при наложении постоянного потенциала выполняется условие

$$D_R^{1/2}C_R^s + D_0^{1/2}C_0^s = D_R^{1/2}C_R^0 + D_0^{1/2}C_0^0, \quad (1)$$

где: D_0 и D_R - коэффициенты диффузии, C_R^0 и C_0^0 - концентрации электрохимически активных веществ в объеме слоев O и R, а C_R^s и C_0^s - на межфазной поверхности.

Когда же слой R имеет толщину существенно меньшую, чем слой O, необходимо учитывать ограниченность диффузионного поля в этом слое. С этой целью поставлена и методом Лапласа решена краевая задача диффузионного массопереноса вещества в условиях ограниченно-полубесконечной диффузии при наложении любого постоянного потенциала. Получены оригинальные выражения для вычисления концентраций электрохимически активных веществ в слоях R и O, соответственно:

$$C_R(x,t) = C_R^0 - C_R^0 \left(\frac{\theta' - \theta_0'}{1 + \theta'} \right) \times \left[\sum_{n=1}^{\infty} K^{n-1} \operatorname{erfc} \frac{(2n-1)\ell - x}{2\sqrt{D_R t}} + \sum_{n=1}^{\infty} K^{n-1} \operatorname{erfc} \frac{(2n-1)\ell + x}{2\sqrt{D_R t}} \right] \quad (2)$$

$$C_0(y,t) = C_0^0 + C_R^0 \left(\frac{\theta' - \theta_0'}{1 + \theta'} \right) \times \left[\sum_{n=1}^{\infty} K^{n-1} \operatorname{erfc} \left[\frac{(n-1)\ell}{\sqrt{D_R t}} + \frac{y-\ell}{2\sqrt{D_0 t}} \right] - \sum_{n=1}^{\infty} K^{n-1} \operatorname{erfc} \left[\frac{n\ell}{\sqrt{D_R t}} + \frac{y-\ell}{2\sqrt{D_0 t}} \right] \right] \quad (3)$$

$$\xi = \sqrt{\frac{D_R}{D_0}}; \quad \theta_0 = C_0^0/C_R^0 = \exp \left[\frac{zF}{RT} (E_p - E^0) \right]; \quad \theta = \zeta \theta_0 = \sqrt{\frac{D_0}{D_R}} \theta; \quad \theta_0 = \theta_0 \sqrt{\frac{D_0}{D_R}}; \quad K = \frac{1-\theta}{1+\theta}$$

$\operatorname{erfc}(x)$ - функция, дополнительная к функции ошибок.

Уравнения (2) и (3) являются общими уравнениями для вычисления концентрационных профилей веществ R и O на любом расстоянии x или y от межфазной поверхности в любой момент времени t в случае обратимого электродного процесса, контролируемого только свободной диффузией. Эти уравнения справедливы для любого постоянного потенциала θ' , учитывают влияние соотношения начальных концентраций θ_0 , коэффициентов диффузии веществ R и O и толщину ℓ слоя R.

Переходя в уравнениях (2) и (3) к концентрациям на межфазной поверхности $C_0(\ell,t) = C_0^s$ и $C_R(\ell,t) = C_R^s$ и осуществляя сшивку этих частных уравнений, приходим к краевому условию ограниченно-полубесконечной несимметричной диффузии где: $\lambda = \ell/\sqrt{D_R t}$. Сравнивая уравнения (4) и (1), отмечаем, что третье слагаемое в

$$D_R^{1/2}C_R^s + D_0^{1/2}C_0^s = D_R^{1/2}C_0^0 + D_0^{1/2}C_0^0 - 2D_R^{1/2}C_0^0 \left(\frac{\theta' - \theta_0'}{1 + \theta'} \right) \sum_{n=1}^{\infty} K^{n-1} \operatorname{erfc}(n\lambda) \quad (4)$$

правой части (4) учитывает ограниченность диффузионного поля в слое R и отражает влияние ℓ , времени процесса, коэффициента диффузии, начального (равновесного) и текущего значений постоянного электродного потенциала.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ЛИТИЯ В СПЛАВЫ ЖЕЛЕЗО-УГЛЕРОД МЕТОДОМ ХРОНОАМПЕРОМЕТРИИ СО СТУПЕНЧАТЫМ ИЗМЕНЕНИЕМ ПОТЕНЦИАЛА

Кучеренко С.В., Липкин М.С.

Южно-Российский государственный технический университет
(Новочеркасский политехнический институт)
Россия, 346428, Новочеркасск, ул. Просвещения, 132.

Изучение электрохимической интеркаляции лития в структуры железо-углеродных сплавов открывает перспективы разработки неразрушающих экспресс-методов определения количественного содержания и фазового состояния углерода в конструкционных сталях [1]. Проблемы изучения этого объекта связаны с малой долей углеродных фаз в общем объеме образца и, соответственно, компромиссным характером бестоковых потенциалов. В этих условиях перспективным методом исследования кинетики процесса представляется хроноамперометрия со ступенчатым изменением потенциала.

Сигналом, подаваемым на исследуемый образец, является ступенчато меняющийся потенциал; регистрируется зависимость тока от времени для каждой ступени. Полученные зависимости удовлетворительно описываются уравнением:

$$i = \Delta Q \sqrt{\frac{D}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{t}},$$

где ΔQ - количество электричества, прошедшее за время ступени,

D – эффективный коэффициент диффузии, который можно определить преобразованием в координаты $i - \frac{1}{\sqrt{t}}$.

Результаты обработки экспериментальных зависимостей, полученных для эталонных образцов сталей с массовой долей углерода 0,119, 0,219, 0,205, 0,188 в электролитах на основе ацетонитрила с фторборатом и хлоридом лития, а также пропиленкарбоната с фторборатом лития, свидетельствуют о периодическом чередовании лимитирующих стадий переноса структурных искажений в сплаве, диффузии иона лития в электролите и диффузии интеркалированного лития в структуре соединения внедрения.

Отличия кинетики интеркаляции из различных электролитов можно связать с эффектами соинтеркаляции молекул растворителя и анионов. В случае хлорид анионов, в наибольшей степени способных к соинтеркаляции, наблюдается преобладание стадий переноса структурных искажений. Для фторборатных анионов как в ацетонитриле, так и в пропиленкарбонате представлены все выделенные этапы, но для пропиленкарбоната наблюдаются минимальные коэффициенты твердофазной диффузии.

1. Липкин М.С., Жильцова С.В., Липкина Т.В., Пожидаева С.А., Шишка В.Г. Органические растворители как среда процесса экспресс-анализа углеродсодержащих фаз конструкционных сталей // Изв. вузов. Сев.-Кавк. Регион. Техн. Науки. 2006. № 2. С. 95-98.

КООРДИНАЦИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ В ГИДРАТНЫХ СФЕРАХ ИОДИДА КАЛИЯ И СУЛЬФАТА НАТРИЯ

Афанасьев В.Н.

Институт химии растворов Российской академии наук
Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1

На основании прецизионных измерений скорости ультразвука, плотности и теплоемкости определены величины изоэнтропийной сжимаемости водных растворов иодида калия в диапазоне концентраций от разбавленных растворов до почти насыщенных при температурах 288÷308 К. На основании корректных соотношений определены числа гидратации (h), молярные параметры объема и сжимаемости гидратных комплексов ($V_h, \beta_h V_h$), воды в гидратной оболочке ($V_{1h}, \beta_{1h} V_{1h}$) и полости, содержащей стехиометрическую смесь ионов KI и Na_2SO_4 ($V_{2h}, \beta_{2h} V_{2h}$). Установлена независимость полученных величин h и $\beta_h V_h$ от температуры и молярной сжимаемости гидратной сферы ($\beta_{1h} V_{1h}$) от концентрации в изученном интервале условий. Показано, что электростатическое поле ионов влияет на температурную зависимость мольного объема воды в гидратной сфере более существенно, чем простое изменение давления на температурную зависимость мольного объема чистой воды. Причиной этого может служить изменение диэлектрической проницаемости среды вблизи ионов. Усредненное давление при температуре 298 К в гидратной оболочке иодида калия составляет величину порядка 27 МПа. Для того чтобы окончательно убедиться в правильности рассмотренных соображений, нами была проведена проверка описанного способа независимым методом. Исходное уравнение включает лишь формальные молярные доли (X_1 и X_2) растворителя и растворенного вещества. Истинные молярные доли (Z_1 и Z_2) могут быть записаны через формальные с учетом чисел гидратации в виде: $Z_1=(n_1-hn_2)/(n_1-hn_2+n_2)=(X_1-hX_2)/(1-hX_2)$ и $Z_2=n_2/(n_1-hn_2+n_2)=X_2/(1-hX_2)$, а молярный объем (V_m^{True}) и молярная изоэнтропийная сжимаемость раствора ($\beta_S V_m^{True}$) в виде соотношений: $V_m^{True}=\{(X_1-hX_2) \cdot M_1+X_2(M_2+hM_1)\}/\{d(1-hX_2)\}$, $\beta_S V_m^{True}=\{(X_1-hX_2) \cdot \Theta_{K,S}+X_2\beta_h V_h\}/(1-hX_2)$, где $\Theta_{K,S}=\beta_1^* V_1^* + \alpha_1^* V_1^* T \cdot \{(\alpha_1^*/\sigma_1^*) - (\alpha_{aq}/\sigma_{aq})\}$. Тогда величина $Y_{K,S}^{True}$ будет равна молярной адиабатической сжимаемости гидратных комплексов $\beta_h V_h$. С использованием полученных в данной работе чисел гидратации исправленная кажущаяся молярная сжимаемость растворенного вещества ($Y_{K,S}^{True}$) становится равной молярной адиабатической сжимаемости гидратного комплекса. Это приводит к независимости $Y_{K,S}^{True}$ от температуры (выраженной через величину $\Theta_{K,S}$) при всех исследованных концентрациях (до 56%_{всс.}) [1,2].

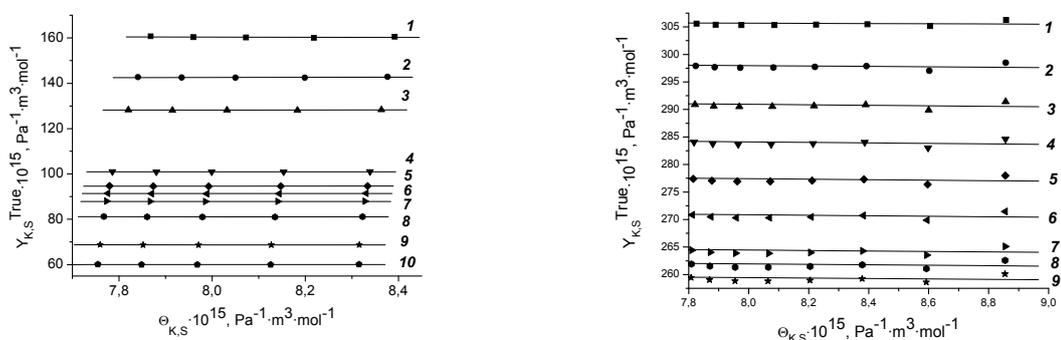


Рис. Зависимость истинного значения функции ($Y_{K,S}^{True}$) от величин молярной изоэнтропийной сжимаемости свободной воды ($\Theta_{K,S}$) для иодида калия и сульфата натрия.

1. Afanasiev V.N., Ustinov A.N., Vashurina I.Yu. // *J. Solut. Chem.* 2006, 35, 1477-1491.
2. Устинов А.Н., Афанасьев В.Н. // *Ж. неорг. химии*, 2008, 53, 882-889.

УРАВНЕНИЕ ВОЛЬТАМПЕРНОЙ КРИВОЙ ПРИ НАЛОЖЕНИИ ПОСТОЯННОГО ПОТЕНЦИАЛА В УСЛОВИЯХ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИФФУЗИОННОГО ПОЛЯ. 2.

Немов В.А.

Дальневосточный государственный медицинский университет
Россия, 680000, Хабаровск, ул. Муравьева Амурского, 35

Уравнение тока на электрод записывается как произведение числа электронов z , числа фарадея F , площади поверхности S и потока деполяризатора у поверхности электрода $q(x, t)$

$$I = z \cdot F \cdot S \cdot q(x, t) \quad (1^*)$$

Математическое выражение для потока вещества определяется в соответствии с формулой

$$q(x, t) = D \cdot \partial C(x, t) / \partial x|_{x=\ell}, \quad (2^*)$$

как производная по x от функций $C_R(x, t)$ и $C_O(x, t)$ в уравнениях (2) и (3), обсуждавшихся в работе [1]. После нахождения математического выражения для потока вещества и его подстановки в уравнение (1*) получаем уравнение вольтамперной кривой при любом постоянном потенциале в условиях реализации несимметричного ограниченно-полубесконечного диффузионного поля относительно вещества R в виде

$$I = -z \cdot F \cdot S \cdot C_R^0 \cdot \sqrt{(D_R / \pi \cdot t)} \cdot B \cdot \left\{ 1 - (1-K) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} K^{n-1} \cdot \exp[-n^2 \cdot \lambda^2] \right\}. \quad (3^*)$$

Относительно вещества O уравнение (3*) можно представить в виде

$$I = -z \cdot F \cdot S \cdot C_O^0 \cdot \sqrt{(D_O / \pi \cdot t)} \cdot B / \theta'_0 \cdot \left\{ 1 - (1-K) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} K^{n-1} \cdot \exp[-n^2 \cdot \lambda^2] \right\}. \quad (4^*)$$

Обозначения в уравнениях (3*) и (4*) такие же, как в работе [1], а $B = (\theta' - \theta'_0) / (1 + \theta')$. Уравнения (3* и 4*) являются наиболее общими для обратимого электродного процесса в условиях линейной несимметричной диффузии без кинетических осложнений в областях существования электродноактивных форм веществ O и R. В частном случае при $\lambda \rightarrow \infty$ из (3*) и (4*) получаем уравнения для тока на плоский электрод при наложении любого постоянного потенциала в условиях симметричной полубесконечной диффузии

$$I = -z \cdot F \cdot S \cdot C_R^0 \cdot \sqrt{(D_R / \pi \cdot t)} \cdot (\theta' - \theta'_0) / (1 + \theta') \quad (5^*a)$$

или

$$I = -z \cdot F \cdot S \cdot C_O^0 / \theta'_0 \cdot \sqrt{(D_O / \pi \cdot t)} \cdot (\theta' - \theta'_0) / (1 + \theta'), \quad (5^*b)$$

частные случаи которых рассматривались ранее Делахеем.

Направление тока (на электрод или с электрода) определяется величиной B , а точнее разностью между установленным (θ') и равновесным (θ'_0) значениями электродного потенциала. При потенциалах предельного катодного тока ($\theta' \rightarrow 0$) из уравнения (5*a) в частном случае получаем уравнение предельного катодного тока на плоский электрод

$$I = z \cdot F \cdot S \cdot C_O^0 \cdot \sqrt{(D_O / \pi \cdot t)}, \quad (6^*a)$$

а при потенциалах предельного анодного тока ($\theta' \rightarrow \infty$) из уравнения (5*b) в частном случае получаем уравнение предельного анодного тока с плоского электрода

$$I = -z \cdot F \cdot S \cdot C_R^0 \cdot \sqrt{(D_R / \pi \cdot t)} \quad (6^*b)$$

Эти уравнения известны как уравнения Коттрелла для условий полубесконечной линейной диффузии. При $\theta' \rightarrow \infty$ из уравнения (3*) получается частное уравнение предельного анодного тока в условиях ограниченно-полубесконечной диффузии

$$I = -z \cdot F \cdot S \cdot C_R^0 \cdot \sqrt{(D_R / \pi \cdot t)} \cdot \left\{ 1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \cdot \exp[-n^2 \cdot \lambda^2] \right\}.$$

1. Немов В.А. Влияние ограниченности диффузионного поля на концентрационный профиль электрохимически активных веществ при наложении постоянного потенциала. 1. Настоящий сборник.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ L-ТИРОЗИНА

Молчанов А.С., Леденков С.Ф.

Ивановский государственный химико-технологический университет
153000 Иваново, Россия, ул. Ф. Энгельса, 7. e-mail: ox705@isuct.ru

В настоящей работе исследовано влияние свойств растворителя и фактора сольватации на кислотно-основные свойства L-тирозина (H_2L) и устойчивость его комплексов с ионом Ni^{2+} . Образование комплексов металлов с тирозином происходит за счёт координации карбоксильной и аминогрупп, в сильнощелочной среде возможно участие кислорода фенольной группы. В ходе исследования рассмотрен процесс образования комплексов $NiHL^+$ и $Ni(HL)_2$ в растворах.

Тирозин ограниченно растворим в воде и ещё меньше - в этаноле. Для исследования равновесий применён метод потенциометрического титрования со стеклянным электродом ЭСЛ-63-07 в качестве индикаторного. Использовалась следующая электрохимическая цепь:

стекл. |
электрод | $NaClO_4$ ($c=0,1$ м/л), H_2L (c_1), $Ni(ClO_4)_2$ (c_2), X_{EtOH} mol.fr || X_{EtOH} , mol.fr, $KCl_{насыщ.}$ | $AgCl$, Ag^+ , Ag

где $c_1=1,2$ ммоль/л; $c_2=0,4\div 1,2$ ммоль/л. Внутренний раствор электрода сравнения был однороден по растворителю с исследуемым раствором. Конструкция электрода сравнения с жидкостным соединением через стеклянный шлиф позволила стабилизировать диффузионный потенциал. Электродная пара калибровалась перед началом и по окончании каждого опыта по 0,01 моль/л раствору хлорной кислоты. Коэффициент RT/zF стеклянного электрода был определён калибровкой по стандартным буферным растворам, его величина при 25°C была 58,66 мВ/pH и принималась неизменной для всех растворителей.

В ходе критического анализа литературных данных (IUPAC SC-Database) были выбраны наиболее надежные значения констант кислотной диссоциации L-тирозина при 25°C: $pK^H_1=9,03$ (группа NH_3^+); $pK^H_2=10,10$ (фенольная группа) и комплексообразования в водной среде: $pK[NiHL]^+=5,0$; $pK[Ni(HL)_2]=4,2$. Константы для водно-этанольных растворителей в литературе отсутствуют. Полученные нами величины pK для водного раствора хорошо согласуются с наиболее надежными литературными величинами. При добавлении к водному растворителю небольших количеств этанола (мол. доля 0,1) наблюдается уменьшение константы pK^H_1 и рост pK^H_2 , что согласуется с представлениями теории Бренстеда.

Устойчивость комплексов $NiHL^+$ и $Ni(HL)_2$ увеличивается с ростом концентрации этанола в смеси. Изменение устойчивости комплексов рассмотрено с позиций сольватационно-термодинамического подхода. Показано, что изменение pK при варьировании состава растворителя обусловлено неодинаковым изменением сольватных функций реагентов:

$$2,303RT(\lg K_{solv} - \lg K_{H_2O}) = -\Delta_{tr} G^\circ = \Delta_{tr} G^\circ(L) + \Delta_{tr} G^\circ(Ni) - \Delta_{tr} G^\circ(NiL)$$

где $\Delta_{tr} G^\circ$ - изменение энергии Гиббса при переносе в неводный растворитель. Увеличение устойчивости комплексов в смесях вода-этанол связано, главным образом, с ослаблением сольватации аниона тирозина в неводной среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №08-0397527

УСТОЙЧИВОСТЬ АДсорбЦИОННЫХ ФАЗ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Куклин Р.Н.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Москва, Россия, Ленинский пр-т, 31. e-mail: kuk-rudolf@yandex.ru

В последние годы автором предложен и успешно развивается новый перспективный метод теоретического исследования равновесных электрохимических систем таких, как адсорбционные фазы ПАВ или поверхностные пленки на электродах [1]. Он основан на квазихимическом подходе описания слабо неравновесных процессов на межфазной границе электрод-электролит.

Рассмотрено уравнение состояния адсорбата, находящегося в процессе установления равновесия межфазной границы с объемом, и исследованы пределы устойчивости адсорбата. Для этого используется уравнение электрокапиллярности Липпмана-Гиббса, обобщенное автором по методике Дефея в духе концепции заторможенного равновесия Де Донде. Класс его возможных решений $\alpha(\varphi, \mu, \xi)$, представляющих межфазное натяжение в виде функции электродного потенциала, химического потенциала ПАВ в растворе и координаты адсорбционного процесса, ограничивается рассмотрением систем, для которых выполняется условие вырождения матрицы Гессе функции $\pi = \alpha(\varphi, \mu, \xi) - \alpha_0(\varphi)$, представляющей поверхностное давление. Дифференциально-геометрический анализ предложенной системы уравнений методами теории катастроф позволяет строго установить вид простой полиномиальной аппроксимации искомого решения поставленной задачи. Так для специфической адсорбции анионов получено выражение поверхностного давления в виде [2]

$$\pi_1(\varphi, \mu, \xi) = \zeta(\varphi, \mu)\xi + A \frac{\xi^3}{3}.$$

В случае специфической адсорбции органических веществ поверхностное давление дается выражением [3]

$$\pi(\varphi, \mu, \xi) = -1/4 \cdot \xi^4 - 1/2 \cdot a(\mu)\xi^2 - b(\varphi)\xi + c.$$

Приведенные выражения могут быть использованы для получения уравнений состояния адсорбционной фазы $\partial\pi/\partial\mu=0$ и спинодали $\partial^2\pi/\partial\mu^2=0$.

Функция π пропорциональна адсорбционному потенциалу, определяющему максимальную работу изменения адсорбционного покрытия поверхности $R_{\max} = \Delta\Omega = \pi s$.

В случае неоднородного распределения параметра ξ по поверхности границы (вследствие флуктуаций) максимальная работа определяется функционалом [4]

$$\Delta\Omega_s[\xi(x)] = \int d^d x \left[g(\nabla\xi)^2 / 2 + \pi_1(\xi) \right].$$

Предложенный функционал использован для исследования флуктуаций адсорбционного покрытия в гауссовом приближении. Полученные выражения времени и длины корреляции флуктуаций использованы для определения основных факторов наноэлектрохимии и формулировки критериев области применимости для наноэлектрохимических технологий.

1. Куклин Р.Н. // Электрохимия, 2006, Т. 42, С.1441.
2. Kuklin R.N.// Entropy. 2004. V. 6. P. 233. (www.mdpi.org/entropy).
3. Куклин Р.Н. // ЖФХ, 2007, Т. 81, С. 2036.
4. Куклин Р.Н., Сб. «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии». М. 2006. С. 125.

ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО НЕКОТОРЫМИ МОНОСАХАРИДАМИ

Куликова Г.А., Давыдова О.И., Парфенюк Е.В.

Институт химии растворов Российской академии наук
Иваново, Россия, ул. Академическая, 1. e-mail: gak@isc-ras.ru

В данной работе представлены результаты исследований новых электрореологических жидкостей на основе диоксида кремния, модифицированного моносахаридами. Электрореологические жидкости – это суспензии поляризуемых частиц в масле, которые способны к резким, быстрым и обратимым изменениям вязкости под действием внешнего электрического поля. Благодаря такой способности, электрореологические жидкости находят свое применение при создании различных технических устройств (клапанов, демпферов, электрических приводов и т.п.).

В качестве дисперсной фазы в электрореологических жидкостях предлагаются различные органико-неорганические наноконкомпозиты. Известно, что электрореологическая активность зависит от многих факторов: содержания воды, диэлектрических свойств дисперсной фазы и среды, температуры. Важнейшую роль в этом явлении играет поляризации частиц дисперсной фазы. Обзор литературы показывает, что наличие таких полярных групп на поверхности частиц, как гидроксильные, способствует увеличению поляризации этих частиц и усилению электрореологического эффекта жидкостей на их основе. Поэтому суспензии наночастиц, модифицированных полигидроксильными соединениями (полисахаридами, многоатомными спиртами), обладают значительным электрореологическим откликом.

Наночастицы органически модифицированного диоксида кремния привлекают особое внимание вследствие разнообразия их механических, электрических и структурных свойств. Нами впервые синтезирован диоксид кремния, модифицированный моносахаридами (D-глюкоза и D-галактоза) и изучены электрореологические свойства его суспензий в полиметилсилоксане. Синтез проводился по золь-гель методу. Исследования реологических свойств проводились на реометре РН-1, модифицированном для измерения вязкости при наложении электрических полей.

Сравнение зависимостей изменения вязкости суспензий модифицированных порошков диоксида кремния, диоксида кремния и механических смесей компонентов (диоксида кремния и моносахаридов) от напряженности приложенного электрического поля показывает, что синтезированные материалы обладают значительной электрореологической активностью.

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ СЛОЖНЫХ МНОГОСТАДИЙНЫХ РАВНОВЕСИЙ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Леденков С.Ф.

Ивановский государственный химико-технологический университет
Россия, Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7. e-mail: oxt@isuct.ru

Потенциометрический метод широко применяется для исследования ионных равновесий в водных растворах, он отличается простотой аппаратного оформления и высокой точностью. Распространению метода способствует все более расширяющийся ассортимент ион-селективных электродов. Однако проведение ионометрических измерений в среде неводных растворителей сопряжено с целым рядом серьезных трудностей, которые сужают область применения метода. В частности, известные конструкции ион-селективных электродов с кристаллическими или композитными полимерными мембранами не приспособлены для работы в неводных растворах.

В настоящее время отсутствуют общепризнанные стандарты и методики калибровок индикаторных электродов в водно-органических и безводных растворителях. В неводной среде время отклика ион-селективного электрода существенно возрастает, становится нестабильным диффузионный потенциал в месте электролитического контакта исследуемого раствора с электродом сравнения, что снижает точность измерений или делает их невозможными. В то же время использование электрохимических цепей без переноса имеет ограничения при исследовании сложных химических процессов в растворе.

Потенциометрические методы могут быть успешно применены для нахождения констант равновесия многостадийных ионных реакций в водно-органических и неводных растворах. Получаемые при этом данные в совокупности с термохимическими величинами дают полное термодинамическое описание химического процесса в растворе. Наиболее универсальным методом исследования является *pH*-метрия. Стеклообразные электроды марок ЭСЛ63-47, ЭСЛ43-47 показывают удовлетворительную электродную функцию в этанольных, изопропанольных, ацетоновых растворителях, диоксане, ацетонитриле, формамиде, ДМФА, ДМСО, что дает возможность исследовать кислотно-основное взаимодействие органических лигандов и сопряженные конкурирующие процессы комплексообразования. В качестве индикаторных используют также металлические электроды с гальванически нанесенным мелкокристаллическим серебром или амальгамированные пластины меди и цинка. Такие электроды обратимы по отношению к соответствующим ионам металла и это дает возможность находить $K_{уст}$ комплексов средней и низкой стабильности. Срок службы подобных электродов невелик.

Хорошую воспроизводимость и устойчивый потенциал показывают электроды сравнения, в которых внутренний неводный электролит контактирует с исследуемым раствором через стеклянный шлиф. Простейший метод калибровки стеклянного электрода в неводных средах – по концентрации (активности) хлорной кислоты, однако он не позволяет отыскать точный наклон электродной функции. Предлагаемый альтернативный способ калибровки основан на буферных растворах веществ, константа диссоциации которых в неводной среде точно известна. При этом рабочий диапазон калибровки значительно расширяется.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ №08-0397527

ФИЗИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНОГО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАСПЛАВА TaBr₅ – VMImBr

Кудрякова Н.О., Гришина Е.П.

Институт химии растворов РАН, Иваново, ул. Академическая, 1

Соли, расплавленные при комнатной температуре, являются перспективными электролитными средами для проведения электрохимических процессов, в частности, для электрохимического выделения электроотрицательных металлов, таких, как Ti, Ta, Nb, Al. Большой интерес представляет процесс электрохимического получения тонких танталовых покрытий с использованием растворов солей Ta(V) в низкотемпературных ионных жидкостях. В связи с этим актуально изучение физических и токопроводящих свойств таких бинарных систем.

Цель данной работы - изучение концентрационных и температурных зависимостей плотности, вязкости и электропроводности расплава пентабромида тантала TaBr₅ в расплавленной при комнатной температуре соли – бромиде 1-бутил-3-метилимидазолия - VMImBr.

Физические и электрохимические параметры бинарных систем определены в интервале концентраций 0,062÷0,3 моль TaBr₅ /1 кг VMImBr.

Установлено, что растворимость TaBr₅ в VMImBr может достигать 0,3 моль/кг. В исследованном диапазоне температур (20÷70°C) бинарная система находится в расплавленном состоянии и не кристаллизуется. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определена температура стеклования системы TaBr₅ – VMImBr, которая изменяется в пределах 213÷218K для концентраций 0,062÷0,3 моль TaBr₅ /1 кг VMImBr. Электропроводность бинарного расплава исследована в диапазоне температуры от 20 до 60°C. Установлено, что даже малые добавки TaBr₅ в VMImBr вызывают резкое снижение удельной электропроводности системы по сравнению с индивидуальной расплавленной солью VMImBr. Температурное поведение удельной электропроводности охарактеризовано абсолютным α и относительным β температурными коэффициентами и эффективной энергией активации удельной электропроводности E_{χ} . Показано, что величина β для всех изученных систем имеет практически одинаковое значение. Снижение удельной электропроводности бинарной системы по сравнению с растворителем обусловлено, по-видимому, образованием крупных малоподвижных комплексных тантал-содержащих частиц.

На основе данных вольтамперометрии исследуемых расплавов определен коэффициент диффузии электрохимически активного комплексного иона бинарного расплава (концентрация – 0,24 моль TaBr₅ /1 кг VMImBr), который возрастает от $0,414 \cdot 10^{-8}$ см²/с (20°C) до $0,94 \cdot 10^{-6}$ см²/с (70°C).

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 06-03-96345-р-центр-а

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ГИДРАТАЦИИ В ОБЛАСТИ МАКСИМАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЯ

Голубев В.А., Устинов А.Н., Афанасьев В.Н.

Институт химии растворов Российской академии наук
Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1

Известно, что одним из перспективных методов исследования ионной сольватации является метод адиабатической сжимаемости. Применение этого метода позволило вычислить числа гидратации для различных соединений на основе уравнения: $\varphi_{K,S} = -h \cdot \beta_1^* V_1^* + \beta_h V_h$, в котором символом $\varphi_{K,S}$ обозначена кажущаяся адиабатическая сжимаемость раствора, h – число гидратации, $\beta_1^* V_1^*$ – сжимаемость чистого растворителя, $\beta_h V_h$ – сжимаемость гидратных образований. Однако, как было показано в серии наших работ [1-3] это уравнение термодинамически некорректно. Соблюдение термодинамической корректности требует использования уравнения $-(\partial\varphi_V/\partial P)_S = -h \cdot \beta_1^* V_1^* + \beta_h V_h$ для определения чисел гидратации. В последнем уравнении величина β_1 является коэффициентом адиабатической сжимаемости в условиях постоянства энтропии раствора и определяется следующим соотношением $\beta_1 = -(\partial V_1^*/\partial P)_S$. Преимущества соотношения $\varphi_{K,S} = -h \cdot \beta_1^* V_1^* + \beta_h V_h$ заключаются в том, что для определения входящих в него величин достаточно лишь экспериментальных данных по плотности и скорости распространения ультразвуковых волн. Уравнение $-(\partial\varphi_V/\partial P)_S = -h \cdot \beta_1^* V_1^* + \beta_h V_h$, несмотря на широкий интервал его применимости и термодинамическую корректность обладает существенным недостатком. Оно требует наличия экспериментальных данных по изобарной теплоемкости растворов наряду с данными по плотности и скорости ультразвука. Поэтому представляло интерес найти такие условия, при которых данные по изобарной теплоемкости раствора были бы не нужны. Проведенный нами анализ показал, что величины β_1 и β_1^* связаны выражением вида: $\beta_1 = \beta_1^* + \alpha_1^* T \cdot ((\alpha_1^*/\sigma_1^*) - (\alpha_m/\sigma_m))$. В этом уравнении введены следующие обозначения: α_1^* – коэффициент теплового расширения растворителя, α_m – коэффициент теплового расширения раствора, σ_1^* – изобарная теплоемкость растворителя, приходящаяся на единицу его объема, σ_m – изобарная теплоемкость раствора. Из последнего уравнения следует, что коэффициент адиабатической сжимаемости растворителя в условиях постоянства энтропии раствора будет равен коэффициенту чистого растворителя при выполнении любого из условий $(\alpha_1^*/\sigma_1^*) - (\alpha_m/\sigma_m) = 0$ или $\alpha_1^* = 0$. Первый случай не представляет интереса, поскольку соответствует бесконечному разбавлению. Вторым случаем будет иметь место при наличии точки экстремума на температурной зависимости плотности растворителя. Как известно, на температурной зависимости плотности воды имеется точка максимума при четырех градусах Цельсия. Можно также показать, что для водных растворов, при данной температуре будет выполняться следующее соотношение $-(\partial\varphi_V/\partial P)_S = \varphi_{K,S}$. Таким образом, в области максимума плотности растворителя уравнения $\varphi_{K,S} = -h \cdot \beta_1^* V_1^* + \beta_h V_h$ и $-(\partial\varphi_V/\partial P)_S = -h \cdot \beta_1^* V_1^* + \beta_h V_h$ эквивалентны. Следовательно, в данной области параметров состояния для вычисления характеристик гидратации может быть использовано соотношение $\varphi_{K,S} = -h \cdot \beta_1^* V_1^* + \beta_h V_h$, полученное в работе [4].

1. Афанасьев В.Н., Зайцев А.А., Тюнина Е.Ю., Устинов А.Н. // *Журн. Физ. Химии* 2005, 79, 1239-1244.
2. Afanasiev V.N., Ustinov A.N., Vashurina I.Yu. // *J. Solut. Chem.* 2006, 35, 1477-1491.
3. Afanasiev V.N., Ustinov A.N. // *J. Solut. Chem.* 2007, 36, 1157-1166
4. Onori G. // *J. Chem. Phys.* 1988, 89, 510-516.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ α -АЛАНИНА В СМЕСЯХ ВОДА-ФОРМАМИД - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ПРИ 298 К

Вандышев В.Н.

Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия, Академическая, 1

e-mail: vandychev@isuct.ru

В настоящей работе на основе структурно-термодинамического подхода методом потенциометрического титрования исследованы растворы α -аланина в смесях воды с формамидом и растворы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в тройных смесях α -аланин–вода–формамид. Исследования проводились с целью выявления роли факторов, связанных с гидратацией и сольватацией, и рассмотрения влияния этих факторов на процессы кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования α -аланина в растворе. Для этого потенциометрическим методом получены константы кислотной диссоциации и комплексообразования α -аланина с ионом Cu^{2+} в водном растворе и смесях воды с формамидом. Рассмотрены зависимости этих констант от состава смешанного растворителя при малых добавках формамида и α -аланина. Результаты исследований сопоставлены с ранее полученными данными для других лигандов в водно-органических растворителях. Выявлено, что специфика комплексообразования меди с аланином определяется реакционной способностью сольватированных электрофильных центров в молекуле аминокислоты (т.е. карбоксилатной и амино-группой) и изменением этих свойств под влиянием растворителя.

На основе проведенных электрохимических исследований и ранее полученных [1] термодинамических данных получены термодинамические характеристики сольватации и комплексообразования иона Cu^{2+} с α -аланином в многокомпонентных смесях α -аланин-вода-формамид при низких концентрациях аланина в смеси. С использованием найденных величин долевого распределения комплексов, ионов и лигандов в тройном растворителе объясняется ослабление экзотермичности при растворении $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в таком растворителе по сравнению с бинарным. Ослабление экзотермичности обусловлено эндотермичностью процесса диссоциации α -аланина в растворе, который превалирует над экзотермическими процессами сольватации электролита и комплексообразования аланат-иона $(\text{CuL})^{2+}$.

1. Вандышев В.Н. Тезисы докладов. 16 Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». Суздаль. 2007. С. 73.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕСОЛЬВАТАЦИИ ДВУХЗАРЯДНЫХ ИОНОВ В РАСТВОРАХ

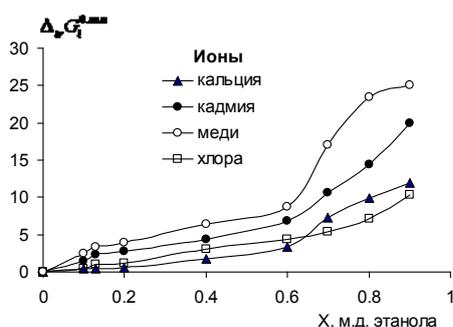
Чанкина Т.И., Парфенюк В.И.

Институт химии растворов Российской академии наук
Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1. e-mail: vip@isc-ras.ru

Информация об индивидуальных свойствах сольватируемых ионов и бинарных растворителях представляет неограниченный интерес в плане использования ее в синтезе новых материалов с заданными свойствами.

На основе метода вольтовых разностей потенциалов с целью получения термодинамических характеристик пересольватации двухзарядных ионов проведены исследования цепей ИСЭ | $MCl_2(m), S(X)$ | ГАЗ | $0.05m MCl_2(H_2O)$ | ИСЭ (m – моляльность растворов, S – смешанные растворители вода-ацетон и вода-этанол состава X м.д., ИСЭ-твердомембранные медный и кадмиевый и пленочный кальциевый ионоселективные электроды фирмы "Crytur").

В водно-этанольном растворителе вклады ионов кадмия и меди в общую энергию пересольватации \sim одинаковы при содержании этанола в смеси в диапазоне $0 < X < 0.6$ м.д. Далее при увеличении содержания этанола до 0.9 м.д. основной вклад в



общую энергию пересольватации уже вносят ионы кадмия и меди, о чем свидетельствуют величины $\Delta_{tr} G_i^{0,хим}$ (рис.) Для ионов кальция и хлора вклады в общую энергию пересольватации \sim одинаковы по всему составу смешанного растворителя, поэтому правомочно допущение, что состав сольватных оболочек ионов в водно-этанольных смесях изменяется пропорционально изменению состава растворителя в массе.

В водно-ацетоновом растворителе при добавлении к воде ацетона основной вклад в общую энергию пересольватации галогенидов кальция, кадмия и меди вносят катионы. Показано, что в области $0 < X_{Me_2CO} < 0.25$ м.д. происходят наиболее существенные перестройки структуры водно-ацетоновой смеси.

Получено подтверждение специфики пересольватации ионов кальция, кадмия в смеси вода-ацетон помощью метода ИК-спектроскопии и электронных спектров поглощения ЭСП. (в УФ-, видимой и ближней ИК- областях). Наличие пика максимума в длинноволновой части спектра раствора MCl_2 -водно-ацетон наблюдается только при 0.4 и 0.6 м.д. ацетона (слабо выражен) и в чистом ацетоне, который можно отнести к образования металлокомплексов. Это доказывает, что пересольватация в смешанных растворах затруднена. Высокие энергии пересольватации ионаов кальция, кадмия и меди также свидетельствует о больших энергетических затратах процесса пересольватации.

Энергии пересольватации ионов смесях вода-ацетон (этанол) возрастают в ряду $Ca^{2+} < Cd^{2+} < Cu^{2+}$ с увеличением r_i (по Полингу), на что также указывают исследования зависимости приращения адиабатической сжимаемости растворов.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ РАСТВОРОВ ТЕТРАФТОРБОРАТА ТЕТРАЭТИЛАММОНИЯ В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ

Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю., Чекунова М.Д.¹

Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия, ул. Академическая, 1
¹ГОУ ВПО «Ивановский государственный архитектурно-строительный университет»
Иваново, Россия, ул. 8 Марта, 20. e-mail: vis@isc-ras.ru

Разработка новых неводных электролитов является основным способом повышения энергоемкости ионисторов – нового класса электрохимических приборов хранения энергии. Для осуществления этого необходимо изучение различных физико-химических свойств электролитов и выявление взаимосвязи между состоянием ион-молекулярных форм в растворах и процессами их переноса. Целью данной работы является исследование температурной и концентрационной зависимости динамической вязкости растворов тетрафторбората тетраэтиламмония в пропиленкарбонате, перспективных для использования в ионисторах.

В работе использовалась соль Et_4NBF_4 , синтезированная из бромида тетраэтиламмония «ч» и борфтористой кислоты «ч» и содержащая не менее 99,5% основного вещества. Концентрация остаточной воды в соли и в пропиленкарбонате, определенная методом кулонометрического титрования по К. Фишеру, составляла не более 0,005%. Кинематическая вязкость растворов Et_4NBF_4 в пропиленкарбонате была определена в интервале концентраций 0,01–0,8 моль/кг при 283,15, 298,15, 308,15 К на капиллярном вискозиметре с висязим уровнем, снабженным фотоэлектронной системой слежения и приспособленным для работы без контакта с атмосферой. Относительная погрешность определения динамической вязкости не превышала 0,1%.

Показано, что значения динамической вязкости растворов Et_4NBF_4 в пропиленкарбонате увеличиваются по экспоненциальному закону с ростом концентрации соли и уменьшаются при повышении температуры. Концентрационная зависимость вязкости исследуемых растворов хорошо описывается модифицированным уравнением Анджелла. В области разбавленных растворов зависимость вязкости от концентрации подчиняется уравнению Джонса-Дола. Для исследуемой системы получены отрицательные значения коэффициента A , хотя теоретическое значение должно быть положительным. По-видимому, это связано с изменением свойств растворителя в поле действия ионов [1]. Коэффициент B , связанный с взаимодействием ион-растворитель, практически не зависит в пределах погрешности от температуры. Это может быть связано с тем, что структура сольватных комплексов мало изменяется с температурой в исследуемом интервале температур. Согласно модели Эйринга, такое отсутствие изменений во взаимодействиях между ионом и растворителем не приводит к изменению энергии активации вязкого течения. Данный вывод также подтверждается тем, что зависимости $\ln \eta - 1/T$ линейны в исследуемом интервале температур.

1. Афанасьев В. Н., Зятькова Л. А., Тюнина Е. Ю., Чекунова М. Д. // Электрохимия, 2001, т. 37, № 1, с.56-63.

МЕХАНИЗМ КАТОДНОГО РАЗРЯДА ЦИТРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СУРЬМЫ(III) В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Куликова Д.И., Шапник М.С., Куликова Д.М.

Казанский государственный технологический университет
420015 Казань, К. Маркса, 68. e-mail: dkulikova@mail.ru

Качественные сурьмяные покрытия, обладающие высокой коррозионной устойчивостью, механической прочностью можно получить из электролитов, содержащих в качестве комплексообразующего агента цитрат-ионы. Микроструктура полученных покрытий существенно зависит от состава и кислотности электролита. Изучение кинетических закономерностей электродных реакций могут служить основой разработки новых технологических процессов осаждения сурьмы и ее сплавов.

Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА), вращающегося дискового электрода, рН-метрии в сочетании с математическим моделированием, квантово-химическими расчетами установлен состав цитратных комплексов сурьмы(III) в кислой и слабокислой области рН, способы координации атомов в комплексах, выявлена электрохимически активная форма комплекса и обоснован элементарный акт переноса заряда на молекулярном уровне. Циклические вольтамперограммы снимали в растворе, содержащем (моль/л): $C_{SbCl_3} = 2,5 \cdot 10^{-2}$, $C_{Cit} = 1 \cdot 10^{-1}$ на фоне сульфата натрия при рН 1,5 и 3,0. Выбор сульфата натрия в качестве фонового электролита обусловлен тем, что он способствует получению качественных сурьмяных покрытий.

Рассмотрены электрохимические процессы, происходящие на сурьмяном электроде при рН 1,5 и 3,0. По данным ЦВА определен угловой коэффициент уравнения Тафеля $b_k = -0,16$ В, рассчитанный из значения $dE_p/dlgv$, а также разность потенциалов пика и полупика $\alpha n = 0,53$, которые свидетельствуют, что при рН 1,5 перенос заряда протекает стадийно с лимитирующей стадией переноса первого электрона. Диагностический критерий Семерано, равный 0,44, характер зависимости $j_p/v^{1/2} - j_p$ указывают на осложнение электродного процесса предшествующей химической реакцией. Значение порядка реакции по цитрат-ионам, рассчитанное из зависимости $lgj_p - lgC_{cit}$, равное -0,5 позволяет предположить, что электрохимически активная форма образуется в результате отщепления лиганда от комплекса $[Sb(H_2L)_2]^+$, преобладающего в объеме раствора. Нецелочисленная величина порядка реакции может быть связана с адсорбционными эффектами в двойном электрическом слое.

По данным ЦВА при рН 3,0 значение углового коэффициента уравнения Тафеля $b_k = -0,24$ В связано с адсорбционными эффектами, и свидетельствует о замедленной стадии присоединения первого электрона в катодной реакции. Диагностический критерий Семерано равен 0,3. Увеличение содержания в электролите цитрат-ионов от 0,1 до 0,15 моль/л приводит к уменьшению пикового тока. Кроме того, из сравнения катодных вольтамперограмм для растворов с рН 1,5 и 3,0 при одном и том же соотношении концентраций металл-лиганд следует, что величина пикового тока уменьшается с ростом рН от 7,4 до 5,2 мА/см² при $v = 5 \cdot 10^{-2}$ В/с. Таким образом, разряду предшествует протонирование комплекса с отщеплением лиганда. Поскольку в объеме раствора при рН 3,0 существуют комплексные ионы $[Sb_2(HL)_4]^{6-}$, а величина максимального тока на ЦВА соответствует аналитической концентрации ионов сурьмы, то сделан вывод, что в электродной реакции восстанавливаются мономерные частицы, которые образуются в двойном электрическом слое в результате быстрого распада димера.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ САМОСОГЛАСОВАННЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИОНОВ И КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Рубцов В.И., Большаков Д.Н.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
61077 Украина, Харьков, пл. Свободы, 4. e-mail: rubtsov@univer.kharkov.ua

Растворы несимметричных электролитов высокого зарядного типа характеризуются наличием ассоциативных процессов и могут быть представлены как смешанные электролиты с переменными числами переноса ионов. Ионы-ассоциаты, равноправно участвующие в электропереносе, в значительной степени уменьшают свой вклад в общую электропроводность с разведением и полностью отсутствуют при бесконечном разведении, что в значительной степени делает проблемным их количественную оценку. Предложено совместное решение нелинейных уравнений электропроводности ряда независимых кондуктометрических данных, включающих исследования растворов отдельных компонентов, замещенных солей и их смесей, объединенных общим ионным составом и системой равновесий при широком варьировании чисел переноса ионов в реальных растворах соотношением компонентов.

Методология рассмотрена на примере разбавленных водных растворов электролитов различного типа симметрии с использованием уравнений электропроводности Ли-Уитона [1,2]. Для расчета эффектов торможения ионов использована "новая" модель с модификацией метода решения дифференциальных уравнений электропроводности согласно [3]. Описание и расчет ионных равновесий любой сложности реализованы в соответствии с [4,5]. Алгоритм представлен в виде программы на Visual Basic, графической оболочкой которой служит Microsoft Excel.

Оптимальные значения параметров определяются минимизацией дисперсии аппроксимации методами нелинейного программирования с использованием симплекс метода и метода Ньютона по BFGS схеме [6]. Апробация проведена на ряде модельных задач и на примере прецизионных литературных данных – системы $\text{BaCl}_2\text{-NaCl}$ [7], $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-K}_2\text{HPO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4\text{-K}_3\text{PO}_4$ [8]. В результате совокупного расчета получены самосогласованные параметры электропроводности и константы образования ионных ассоциатов одновременно представляющими как растворы чистых компонентов, так и смеси электролитов. В силу нелинейности уравнений электропроводности и совместного решения независимых задач в широком диапазоне чисел переноса ионов решение устойчиво в широком интервале начальных приближений параметров и характеризуется единственным минимумом. Показана возможность независимого определения предельных подвижностей отдельных ионов при адекватности использованного теоретического модельного уравнения электропроводности при отсутствии детерминирования процесса оптимизации предельными подвижностями одного или нескольких ионов в качестве опорных или фиксации чисел переноса.

1. Lee W.H., Wheaton R.J. // *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II*, 1978, 74, 743-766.
2. Lee W.H., Wheaton R.J. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 1978, 74, 1456-482.
3. Onzager L., Kim Sh.K // *J. Phys. Chem.*, 1957, 60, 215-229.
4. Brinkley S.R.Jr // *J. Chem. Phys.*, 1947, 15, 107-110.
5. Рубцов В.И., Александров В.В. // *Журн. физич. химии*, 1977, 51, 972-974.
6. Byrd R.H., Lu P., Nocedal J. // *SIAM*, 1995, 16, 1190-1208.
7. Bianchi H., Corti H.C., Fernandez-Prini R. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1987, 83, 3027-3037.
8. Tsurko E.N., Neueder R., Barthel J., Apelblat A. // *J. Solut. Chem.*, 1999, 28, 973-999.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В СМЕСЯХ ВОДЫ (D₂O) С ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИДОМ ПРИ 298К

Вандышев В.Н.

Институт химии растворов РАН. Иваново, Россия, ул. Академическая, 1
e-mail: vandychev@isuct.ru

Методами измерения ЭДС цепей без переноса и калориметрии в настоящей работе изучена термодинамика сольватации хлоридов и бромидов Na⁺, K⁺ и NH₄⁺ в смесях H₂O (D₂O) с ГМФТ в области концентрации, не превышающей 0.250 мольной доли амида. Электрохимическим методом измеряли ЭДС цепей без переноса вида:

Ст.эл-д(М)/МГ(м), S / AgГ, Ag ,
где М – Na⁺, K⁺, NH₄⁺; Г – Cl, Br -.

В качестве электродов, обратимых к катиону, использовались стеклянные электроды с натриевой (марки ЭСЛ-51-11), калиевой и аммониевой функциями (марки ЭСЛ-91-07), которые предварительно вымачивались в 0.1 М растворе хлорида или бромида Na⁺, K⁺, NH₄⁺ соответственно [1]. В качестве электродов, обратимых по аниону, использовались хлорсеребряные и бромсеребряные электроды, которые готовились термоэлектролитическим методом [2].

Расчитаны стандартные ЭДС (E⁰) для всех исследуемых цепей и обнаружено, что с ростом содержания ГМФТ значения (E⁰) уменьшаются, как для растворов в H₂O, так и D₂O. Обнаружено, что изотопный эффект (ИЭ) по ЭДС уменьшается как с ростом содержания ГМФТ в смеси, так и с ростом температуры. Обнаружены особенности в характере изменения термодинамических характеристик для растворов солей аммония по сравнению с Na⁺ и K⁺, что связано, вероятно, со способностью иона NH₄⁺ образовывать водородные связи с компонентами растворителя, а в растворах D₂O возможен изотопный обмен.

Из рассчитанных значений E⁰ и измеренных $\sum \Delta H^0$ солев [3] получены стандартные значения энергии Гиббса сольватации $\sum \Delta G^0$ солев и $\sum T \Delta S^0$ солев стехиометрических смесей ионов в данных растворителях. Характер изменения $\sum \Delta G^0$ солев свидетельствует об уменьшении сольватирующей способности бинарных водно-органических растворителей с ростом концентрации ГМФТ, что связано с энтропийной составляющей процесса сольватации электролитов. Анализ энтропийной составляющей в $\sum \Delta G^0$ солев свидетельствует о значительных структурных изменениях в бинарном растворителе в области малых концентраций (0.050-0.10 мол. доли) ГМФТ при сольватации электролитов.

1. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика.-Л.: Химия. 1972. 398 с.
2. Соколов В.Н. Дисс. канд. хим. наук. 1981. Иваново. 168 с.
3. Вандышев В.Н. Дисс. канд. хим. наук. 1988. Иваново. 164 с.

ТЕРМОДИНАМИКА МНОГОСТАДИЙНОГО ПРОЦЕССА ИОНИЗАЦИИ HNaI В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ

Булавин В.И.

Национальный технический университет
"Харьковский политехнический институт"

61002, Харьков, Украина, ул. Фрунзе, 21. e-mail: bulavin@kpi.kharkov.ua

Вопрос об образовании и состоянии ионов в растворе относится к актуальным проблемам термодинамики растворов. Наиболее общая схема равновесий в электролитных растворах, позволяющая трактовать экспериментальную константу равновесия ($K_{об}$), была предложена Н.А.Измайловым. Влияние же отдельных стадий равновесий на $K_{об}$ изучено недостаточно из-за отсутствия необходимых экспериментальных данных.

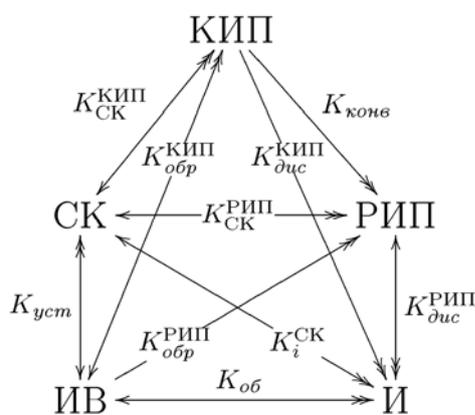


Рис. 1. Схема ионизации HNaI в н-спиртах

Произведен термодинамический расчет и анализ многостадийного процесса ионизации HNaI (HCl , HBr , HI) в н-спиртах от метанола до октанола при 278,15 – 328,15 К по схеме [1] (рис. 1), включающей 10 взаимно связанных равновесий, количественно характеризуемых такими константами: **а)** образование сольватоккомплекса (СК) HNaIM_n из молекул HNaI и спирта (ИВ) ($K_{уст}$); **б)** превращение сольватоккомплекса в контактную ионную пару (КИП) ($K_{СК}^{КИП}$); **в)** образование КИП из молекул ионогена и растворителя ($K_{об}^{КИП}$); **г)** конверсия КИП в разделенную ионную пару (РИП) ($K_{конв}$); **д)** превращение сольватоккомплекса HNaIM_n в РИП ($K_{СК}^{РИП}$); **е)** образование РИП из молекул ионогена и растворителя ($K_{обр}^{РИП}$); **ж)** диссоциация РИП ($K_{дис}^{РИП}$); **з)** диссоциация КИП ($K_{дис}^{КИП}$); **и)** ионизация сольватоккомплекса ($K_i^{СК}$); **к)** суммарный процесс ионизации электролита HNaI ($K_{об}$). В основу расчета положена схема ионизации кислот Н. А. Измайлова, дополненная нами стадиями конверсии КИП в РИП и диссоциации РИП.

В равновесной смеси при ионизации HNaI преобладают частицы сольватоккомплекса HNaIM_n , доля которых увеличивается с ростом радиуса аниона. Наиболее вероятными являются процессы **в)** и **е)**, вероятность которых уменьшается из-за уменьшения донорно-акцепторных свойств н-спиртов при переходе от метанола к октанолу.

Существование КИП, РИП и частиц сольватоккомплекса HNaIM_n обусловлено резким падением диэлектрической проницаемости с ростом температуры и при переходе от метанола к октанолу, что уменьшает ионизирующую способность спиртов.

ОБ ОДНОМ МЕТОДЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С ПОМОЩЬЮ ТЕПЛОВИЗОРА

Семенов Я.С., Алексеева Т.Е.

ГОУ ВПО "Якутский государственный инженерно-технический институт"
677009 Якутск, ул. Строителей, 8. e-mail: yansemenov@mail.ru

Одним из весьма перспективных методов исследований электрохимических процессов в твердых телах является исследование тепловыделений при электрохимических реакциях с помощью тепловизора.

При этом можно оценить скорость реакций, тепловыделение и т.д. в зависимости от различных реактивов и величин электрического тока.

Нами были проведены эксперименты на металлических и композитных материалах.

Методика эксперимента. На металлическую фольгу припаивались провода с подачей регулируемого электрического тока.

В одном случае на пластину наносился химический реактив. Затем с помощью тепловизора снималось тепловое поле электрохимической реакции.

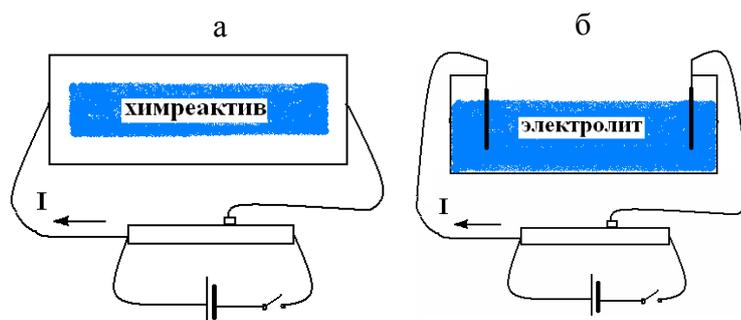


Рис. Принципиальная схема эксперимента. Здесь может быть пластина (а), сосуд с электролитом (б) и т.д.

Во втором случае металлическая фольга помещалась в стеклянный сосуд с электролитом с анодным (катодным) полюсом, совмещенным с исследуемым образцом.

Во всех исследуемых случаях имеем дело с теплообразованием при электрохимических реакциях.

Кроме того, с помощью тепловизора можно исследовать трибоэлектрические процессы, например, влияние трибоэлектричества на скорость износа, влияние покрытий на возникновение дефектов в рабочем режиме объекта и т.д.

НОВЫЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ХИМИЧЕСКИХ ЭНЕРГИЙ ГИББСА ПЕРЕНОСА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ИОНОВ

Чанкина Т.И., Парфенюк В.И.

Институт химии растворов Российской академии наук
Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1. e-mail: vip@isc-ras.ru

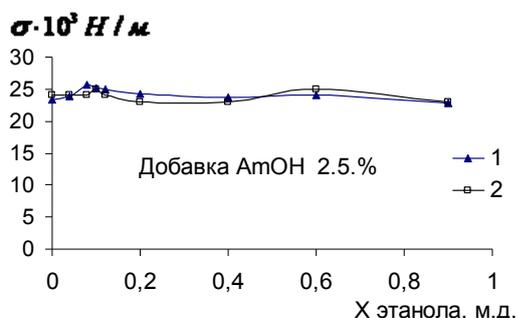
Разработана новая методика определения химических термодинамических характеристик сольватации индивидуальных ионов в растворах на основе методов вольтовых разностей потенциалов и элиминирования поверхностного потенциала. Ее научная идеология заключается в следующем: при добавлении к раствору нерастворимых поверхностно-активных веществ объемные свойства растворов не меняются. Применение данной методики позволяет определить химические характеристики сольватации индивидуальных ионов, не прибегая к внутримолекулярным допущениям (в этом случае реальные величины можно считать химическими).

Обобщаются и обсуждаются результаты, полученные для одного из низших членов гомологического ряда нормальных алифатических спиртов (этанол) с использованием в качестве поверхностно-активной добавки длинноцепочечного (амилового) спирта этого же ряда.

Для определения термодинамических характеристик переноса ионов хлора и натрия из воды в водно-этанольные смеси проведены измерения компенсирующих напряжений вольта-цепей:

$S\mathcal{E}(\text{Cl}, \text{Na})|\text{NaCl}, S_{C_2H_5OH}(\text{X}, \text{м.д.}) \text{ насыщенный } C_5H_{11}OH | 0.05 \text{ м NaCl } (\text{H}_2\text{O})|S\mathcal{E}(\text{Cl}, \text{Na})$

Для стабилизации поверхностного потенциала водные и водно-этанольные растворы NaCl насыщались амиловым спиртом (2.5 %). Установлено, что в водно-этанольных растворах стабилизация поверхностного потенциала в присутствии ПАВ происходит при содержании этанола в интервале 0.0-0.9 м.д. Для подтверждения данного факта исследован характер зависимости поверхностного натяжения водно-



этанольных растворов с добавками ПАВ от содержания этанола. Поверхностное натяжение σ измерялось параллельно двумя методами: Харкинса (сталагмометрии-1) и Кантора (максимального давления в газовом пузырьке-2), показавшими удовлетворительную сходимость между собой (рис.). Определено максимальное отклонение экспериментальных значений σ от теоретических, вычисленных из уравнения изотермы поверхностного натяжения

бинарных систем этанол-вода при 295.15 К, которое составило ~5 %.

Постоянство σ в присутствии ПАВ по всему составу водно-этанольного растворителя находится в согласии с концептуальным подходом к особенностям строения межфазных границ: межфазные поверхностные области претерпевают структурную реорганизацию, прослеживающуюся в таких явлениях, как поверхностное натяжение, релаксация, реконструкция, сегрегация. Рассчитанные по эмпирическому уравнению химические энергии Гиббса переноса ионов положительны и растут с увеличением содержания этанола в исследуемой смеси, что подтверждает факт ослабления сольватации ионов в смешанном растворителе по сравнению с водой. Основной вклад в общую энергию пересольватации вносят ионы натрия.

Методы ЯМР ^1H , ИК-спектроскопии и ЭСП выявили наличие конкурентноспособных связей по типу водородных ионов хлора с молекулами воды (16.7 кДж/моль) по сравнению с Н-связями вода-вода (15.5 кДж/моль) и связи ионов натрия с ОН-группой этанола.

ИЗМЕРЕНИЕ КОНСТАНТ МЕЖИОННОЙ АССОЦИИИ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА С КОСВЕННЫМ СПЕТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

Сурсякова В.В., Калякин С.Н., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И.

Институт химии и химической технологии СО РАН
660049 Россия, Красноярск, ул. К. Маркса, 42. e-mail: Viktoria_vs@list.ru

В последние 15 лет метод капиллярного электрофореза все чаще используется для измерения различных физико-химических параметров, в частности констант межиионной ассоциации. Константа ассоциации находится из концентрационной зависимости электрофоретической подвижности определяемого иона, при этом изменением электрофоретической подвижности за счет электростатических взаимодействий пренебрегают, что приводит к большим погрешностям при измерении небольших по величине констант ассоциации[1-7].

В представленной работе исследован новый способ измерения констант ассоциации ионов с использованием метода капиллярного электрофореза с косвенным спектрофотометрическим детектированием по изменению скорректированных площадей электрофоретических пиков. При косвенном спектрофотометрическом детектировании площадь пика на электрофореграмме зависит от концентрации иона, его электрофоретической подвижности, скорости прохождения иона через детектор, природы и концентрации фонового электролита. Нами предложено уравнение для коррекции площади пика относительно пика иона внутреннего стандарта. Скорректированная площадь пика зависит только от концентрации иона и степени диссоциации и позволяет рассчитать константу ассоциации между разделяемым ионом и противоионом фонового электролита.

Экспериментально исследовано разделение Cl^- (внутренний стандарт) и SO_4^{2-} – ионов на фоновых электролитах – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. С использованием предложенного способа рассчитаны константы ассоциации сульфат – иона с катионами фонового электролита. Полученные константы сравнимы со значениями, полученными другими методами.

Работа выполнена при финансовой поддержке научной школы НШ – 5487.2006.3.

1. Janos P. //J.Chromatogr.A. 2004.V. 1037. P. 15-28.
2. Havel J., Janos P., Jandik P. //J.Chromatogr.A. 1996.V. 745. P. 127-134.
3. Manege L.C., Takayanagi T., Oshima M., Motomizu S. /Analyst. 2000. V. 125. P.699-703.
4. Manege L.C., Takayanagi T., Oshima M., Motomizu S. //Analyst. 2000. V. 125. P.1928-1932.
5. Mbuna J., Takayanagi, T., Oshima M., Motomizu S. //J.Chromatogr.A. 2004.V. 1022. P. 191-200.
6. Mbuna J., Takayanagi, T., Oshima M., Motomizu S. //J.Chromatogr.A. 2005.V. 1069. P. 261-270.
7. Sursyakova V.V., Kalyakin S.N. // Abstracts of XVI International Conference on chemical thermodynamics in Russia and X International Conference on the problems of solvation and complex formation in solutions. Suzdal, 1-6 July 2007. – P.318.

ЭНЕРГОРЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ НА БАЗЕ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ РАСТВОРОВ

Невский А.В., Усанова О.А., Павлова В.Ф.

Ивановский государственный химико-технологический университет
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф.Энгельса, 7. e-mail: nevsky@isuct.ru

Ранее нами предложены основы методологии анализа и синтеза (проектирования) водопотребляющих энергоресурсосберегающих химико-технологических систем (ВХТС) промышленных предприятий на основе изучения физико-химической сути технологических процессов, их эколого-технологического и термодинамического анализа [1].

Предложенная методология апробирована при проектировании ВХТС крупных химических, текстильных, пищевых, машиностроительных, автотранспортных и др. предприятий Центрального, Приволжского и Южного Федеральных округов России [2, 3]. Результаты апробации показали, что представляется возможным существенно сократить объемы потребляемых сырьевых и энергетических ресурсов, значительно уменьшить массу выброса загрязняющих веществ в окружающую среду, применить высокоэффективную технологию локальной обработки материальных технологических потоков с целью их повторного использования, обеспечить утилизацию вторичных сырьевых компонентов в качестве полезных продуктов.

Одним из этапов исследования явилась разработка энергоресурсосберегающей ВХТС стекольного производства, в частности, технологических процессов, связанных с обработкой поверхности стекла - полированием, матированием, декорированием, а также процессов, проводимых с целью упрочнения (бронирования) стекла.

Нами проведено изучение эффективности электромембранного метода для регенерации плавиковой кислоты из сточных вод стекольного производства. Для проведения исследования были выбраны анионообменные мембраны марок АМН, МАЛ-1 и МА-40. Полученные результаты показали, что при разработанных оптимальных технологических параметрах (в частности, при рабочей плотности тока, равной $3,0 \text{ А/дм}^2$), удастся добиться концентрирования фторид-ионов до их содержания 60 - 80 г/л.

Практическая реализация предложенных решений позволяет сократить общие расходы потребляемой свежей воды, тепловой энергии, объемы отведения сточных вод и паровоздушных смесей на 40 - 70% и вернуть в технологический цикл до 50% ценных сырьевых компонентов.

1. Невский А.В., Мешалкин В.П., Шарнин В.А.. Анализ и синтез водных ресурсосберегающих химико-технологических систем. М.: Наука. 2004. 212 с.
2. Невский А.В., Пылаева Г.А., Лапшин В.Б., Караваев А.В. Экологизация процессов гальванического производства. Гальванотехника и обработка поверхности, 1993. Т. 2. № 3. с. 73.
3. Усанова О.А., Павлова В.Ф., Невский А.В., Шарнин В.А. Ресурсосберегающие технологии травильных операций стекольного производства. Вузовская наука - региону. Сб. матер. IV Всеросс. научно-техн. конф. г. Вологда. ВоГТУ. 2006. с. 515.

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА И СВОЙСТВА ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ФАЗ ПЛАЗМА-РАСТВОР

Хлюстова А.В., Максимов А.И.

Институт химии растворов Российской академии наук
Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1
e-mail: kav@isc-ras.ru

Основное отличие плазменно-растворной системы от электрохимической состоит в наличие динамической границы раздела фаз плазма-раствор. Возникающая граница характеризуется возникновением скачка потенциала. Этот скачок становится максимальным в случае когда раствор электролита является катодом. скачок потенциала определяется коэффициентом γ -эмиссии и эффективной ионизацией молекул в газовой фазе, поэтому механизм возникновения скачка потенциала иной чем в электрохимической системе. Высокий скачок потенциала означает, что энергия ионов, бомбардирующих поверхность раствора, очень высока. Бомбардировка энергичными ионами поверхности раствора приводит к химической активации раствора и «вбрасыванию» в газовую фазу растворенного вещества. Последний процесс можно назвать неравновесным испарением, которое характеризуется тем, что в газовую фазу переносятся нелетучие компоненты раствора (растворенное вещество). Средние затраты энергии на перенос молекул воды под действием тлеющего разряда много либо сравнимы, либо много меньше термодинамических затрат, что связано с тем, что ионная бомбардировка меняет поверхностную структуру раствора.

Представлены результаты исследований процессов переноса по спектральным характеристикам тлеющего разряда с электролитным катодом и изучению скорости массопереноса растворителя и растворенного вещества. В качестве электролитных катодов использовались растворы NaCl 0.09 М/л 0.05 М/л, HCl, HNO₃, H₂SO₄, (pH=1), NaOH (pH=12). Параметры разряда составляли: ток разряда менялся от 5 до 70 мА, рабочее напряжение – 1,4 кВ, время эксперимента составляло 30 минут. Скорость массопереноса оценивалась гравиметрическим методом, по изменению массы раствора в процессе горения разряда.

Процесс неравновесного испарения приводит к появлению в газовой фазе атомов металла, водные растворы солей которых выступают в качестве электролитных катодов. Зависимость интенсивностей излучения атомов металлов от потока энергии (тока разряда) оказывается нелинейной. Существует пороговая энергия, при которой начинается перенос нелетучего растворенного вещества. Также, нелинейности проявляются при сопоставлении интенсивности излучения спектральной линии атома растворенного металла и потока испаряемого раствора.

Имеющиеся данные позволяют утверждать, ионная бомбардировка приводит не только к неравновесному испарению, но и к появлению атомов металлов в резонансно-возбужденном состоянии. На наш взгляд, этот процесс сходен с MALDI процессом.

РАССЕИВАЮЩАЯ (ЛОКАЛИЗУЮЩАЯ) СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В КОНТРОЛИРУЕМЫХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Яковец И.В.

Приднестровский государственный университет им. Т.Г.Шевченко
Тирасполь, Приднестровье, Молдова
MD 3300, Тирасполь, ул. 25 Октября, 128. e-mail: inna_yakovec@mail.ru

Разработан метод определения рассеивающей (локализирующей) способности электролитов при электроосаждении и анодном растворении в контролируемых гидродинамических условиях с использованием модификации ячейки Хулла с вращающимся цилиндрическим электродом (ВЦЭ). К основным достоинствам метода следует отнести возможность контроля и управления всеми тремя типами распределения тока (первичного, вторичного и третичного) и применения для определения рассеивающей или локализирующей способности электролитов при интенсивных режимах проведения различных электрохимических процессов. Метод применен к определению рассеивающей (локализирующей) способности:

- интенсивного электроосаждения меди из электролита меднения с использованием постоянного тока;
- стандартного электролита хромирования при осаждении на постоянном токе и с применением импульсных режимов;
- импульсного анодно-катодного растворения малоуглеродистой стали в $2M NaNO_3$.

Показано, что достижение высоких значений *РС* обеспечивается в разбавленных по основному реагенту электролитах, снижающих нагрузку на окружающую среду и упрощающих утилизацию отходов производства.

Разработана методика определения локализирующей способности электролита (*ЛС*) с использованием «утопленного вращающегося дискового электрода» (УВДЭ). Показана возможность измерения *ЛС* электролитов различных составов и концентраций при нанесении изолирующих масок на обрабатываемой поверхности в зависимости от электрических и гидродинамических условий и контроля скорости ионного массопереноса, что позволяет «переносить» оптимальные условия обработки на отличные в гидродинамическом отношении системы

Предложен метод обработки серии глухих сложнопрофильных полостей малой глубины (~ 15 мкм) в деталях из сложнолегированных сталей, основанный на использовании анодного растворения в условиях электрохимической микрообработки при нанесении изолирующей маски на анодной поверхности, задающей форму полостей. Разработаны научные основы технологии, включающие выбор электролита, токовые и гидродинамические режимы процесса, обеспечивающие ее реализацию в условиях производства.

Показано (на примере электрохимического травления УВДЭ из стали X18H10 в хлоридных растворах при нанесении на деталь изолирующей маски), что основным условием достижения максимальной локализации травления в полости и минимальной шероховатости поверхности является достижение анодных предельных токов анодного растворения материала, что и определяет выбор для заданного состава электролита токовых и гидродинамических режимов микрообработки.

НАНЕСЕНИЕ НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ НА ГРАФИТОВЫЕ ПОРОШКИ БЕЗ АКТИВАЦИИ СОЛЯМИ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

Шорина И.В., Строгая Г.М., Юдина Т.Ф.

Ивановский государственный химико-технологический университет

153000 Иваново, Россия, пр. Ф. Энгельса, 7, Иваново-центр

тел. (4932) 307346, факс (4932) 417995, 417742

e-mail: yudina@isuct.ru; <http://www.isuct.ru>

Одним из путей создания дисперсных композиционных материалов является химическое восстановление металлов из растворов на поверхности порошков. Металлическая оболочка обеспечивает улучшение физических, механических и других свойств порошков различной природы. Исползованию металлизированных порошков препятствуют сложности технологии их получения и необходимость, для придания каталитически активных свойств покрываемым материалам, обработки в растворах солей олова, палладия или серебра. Это приводит к появлению примесей в основном металле, что ухудшает его качества, при этом технологический процесс становится более многостадийным и дорогостоящим. Кроме того, при химической металлизации дисперсных материалов с развитой поверхностью, применение традиционных способов, когда плотность загрузки покрываемого материала в растворе составляет 1-2 дм²/л, малоэффективно: резко возрастает непроизводительный расход компонентов раствора, требуется постоянная корректировка, увеличиваются производственные площади, усложняется очистка сточных вод и пр.

Нами разработан процесс восстановления никеля гипофосфитом на дисперсном, т.е. имеющем очень большую площадь поверхности, графите без предварительной активации (придания поверхности графита каталитически активных свойств) в растворах солей Sn и Pd. Показано, что совместное введение в концентрированный щелочной раствор никелирования двух органических добавок, относящихся к классу фенолов, приводит к их участию в образовании каталитически активной пленки на поверхности графита, а значит, позволяет исключить операцию активирования, т.е. отказаться от использования солей олова и палладия, что наряду с технологическими и качественными преимуществами снижает себестоимость конечного продукта.

Изучение кинетики восстановления никеля, разложения гипофосфита на поверхности графита и на Ni-P катализаторе показало, что добавки в определенной области концентраций значительно ускоряют осаждение никеля, проявляя при этом синергетическое действие.

Проведена оценка влияния добавок на анодное окисление гипофосфита и катодное восстановление никеля на графитовом и Ni-P электродах. Обнаружен и исследован каталитический эффект воздействия добавок на окисление гипофосфита на графитовом электроде. Каталитическое влияние сопровождается сдвигом стационарного потенциала в отрицательную сторону и ростом максимального тока анодной кривой, характеризующего окисление восстановителя.

Способ химического никелирования графитовых порошков, разработанный нами, основан на следующих принципах:

- использование высококонцентрированных растворов металлизации;
- отказ от использования солей дорогостоящих металлов для проведения операции активации поверхности порошка;
- проведение процесса практически до полного выделения металла за одну операцию, что существенно упрощает и удешевляет технологическую схему, значительно снижая себестоимость конечной продукции.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА Co-Ni

Торопов И.В., Шеханов Р.Ф., Юдина Т.Ф.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
кафедра Технологии электрохимических производств
Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7. Тел/факс (4932) 327394. e-mail: yudina@isuct.ru

Электролитические сплавы Co-Ni обладают рядом преимуществ перед покрытиями чистыми металлами – кобальтом и никелем: большей химической устойчивостью, повышенными твердостью и сопротивлением к износу и др.

Использовали электролит следующего состава (г/л): NiSO₄ *7H₂O- 20; CoSO₄ *7H₂O - 20; соль карбоновой кислоты - 100; H₃BO₃ - 20. Можно рекомендовать интервал рабочих плотностей тока от 0,5 до 3 А/дм², при использовании больших значений плотностей тока может наблюдаться ухудшение внешнего вида покрытий и снижение выхода по току сплава. Последнее связано с тем, что при увеличении плотности тока увеличивается скорость выделения водорода. Покрытия получали светлые, равномерные. Процентное соотношение компонентов сплава: Co – 56,4%, Ni – 43,6 % при плотности тока 1 А/дм². Исследовали зависимость состава сплава от плотности тока и от толщины покрытия. Повышение плотности тока сопровождается увеличением Co в сплаве, а с увеличением толщины покрытия состав покрытия практически не изменяется. Образование гидроксидов сильно ухудшает процесс осаждения и качество получаемых покрытий. Методом Бринкли, были рассчитаны равновесные концентрации частиц Co²⁺, Ni²⁺, OH⁻ при pH от 2 до 10 для исследуемого электролита и рассчитаны произведения растворимости Co(OH)₂ и Ni(OH)₂. Путем сравнения рассчитанных значений ПР со стандартными, определили при каком значении pH в исследуемом электролите будут образовываться данные гидроксиды. ПР Co(OH)₂ = 6,3*10⁻¹⁵; ПР Ni(OH)₂ = 2*10⁻¹⁵ - стандартные значения произведений растворимости. Сравнив полученные значения ПР со стандартными мы видим, что в электролите гидроксид кобальта выпадет при pH = 7,6, а гидроксид никеля - при pH = 7,8. Данный электролит при работе имеет pH=3,75. При работе с этим электролитом образование гидроксидов при данных значениях pH не происходит. В качестве буферной добавки для стабилизации pH использовали ацетат натрия. Изучены зависимости, исходя из которых, можно сказать, какие частицы присутствуют в растворах электролитов, и в каком соотношении друг к другу, а также можем наблюдать изменение этих соотношений. Степень шероховатости покрытия составила 0,590;0,305;0,453 мкм при плотностях тока 0,5;1;3 А/дм² соответственно. Пористость покрытия составила 4 поры на 1 см². Рассеивающая способность по Молеру составила 39%. С увеличением плотности тока от 0,5 до 3 А/дм² происходит увеличение микротвердости от 6830 до 8240 МПа. Изменения внутренних напряжений в осадках от времени осаждения определили по методу деформации гибкого катода. Измерения показали, что покрытие обладает внутренним напряжением растяжения. С увеличением количества прошедшего электричества электролит подщелачивается.

Можно сделать вывод, что используя плотности тока 0,5; 1; 2; 3 А/дм², мы можем получить покрытия с наилучшими внешними качествами: шероховатостью, микротвердостью, пористостью и необходимым процентным содержанием.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ, ОСАЖДЕННОГО ИЗ КСИЛОЛЬНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Спиридонов Б.А.

Воронежский государственный технический университет
394026 Россия, Воронеж, Московский пр., 26. e-mail: chemvstu@mail.ru

Ценные физико-химические свойства электрометаллургического алюминия (электропроводимость, невысокий удельный вес, сравнительно большая твердость, высокая коррозионная стойкость в нейтральной среде) характерны и для алюминиевых гальванопокрытий, получение которых возможно только электролизом расплавов солей или неводных электролитов. Технологически наиболее удобными являются неводные электролиты, среди которых перспективными являются алкилбензолные, допускающие ограниченный контакт с атмосферой.

Для изучения структуры электролитических осадков в основном используют физические методы – электронно-микроскопический, рентгеноструктурный, рентгеноспектральный, внутреннего трения (ВТ) и др. Основой структурно-чувствительного метода ВТ является изучение в твердом теле различных механизмов превращения упругой энергии в тепловую. Внутреннее трение может быть обусловлено многими причинами, в том числе и движением дислокаций или их скоплением (границы зерен) под действием малых приложенных напряжений.

В настоящей работе продолжены исследования процесса получения из ксилольных электролитов алюминиевых гальванопокрытий, а также их некоторых физико-химических свойств.

Электролитические алюминиевые покрытия получали из ксилольных электролитов состава (г/л): бромид алюминия – 500; парафин – 5; ксилол – остальное. Структуру электролитического алюминия (ЭА) изучали на пленках толщиной 5-6 мкм, отделенных от медной основы и отожженных при температуре 350, 450 и 550 °С. Внутреннее трение катодных осадков исследовали на установке, позволяющей производить измерения на изгибных колебаниях частотой 20-1000 Гц в интервале температур от -190 до 400 °С.

Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что ЭА имеет поликристаллическую структуру со средним размером зерна 130 нм. Для пленок ЭА наблюдается резкое увеличение внутреннего трения в интервале от 50 до 100 °С, что обусловлено мелкокристаллическостью и высокой дефектностью структуры. Малый размер зерна объясняется тем, что в процессе электролиза на катоде одновременно с выделением алюминия выделяется водород, который, адсорбируясь на границах кристаллитов, может привести к задержке роста кристаллов и нарушению процесса и увеличению дефектов структуры.

Возможность выделения водорода из ксилольных электролитов связана со сложными превращениями, происходящими в процессе электролиза. Предполагается, что электроосаждение алюминия происходит из π -комплексов, которые образуются при взаимодействии бромида алюминия с ксилолом.

При отжиге ЭА происходит рекристаллизация, которая сопровождается увеличением размеров зерна. Так, при 450 °С средний размер зерна возрастает до 830 нм, следствием чего является уменьшение фона внутреннего трения и смещение кривых $Q^{-1}(T)$ в положительную область температур. При повышении температуры отжига до 600 °С средний размер зерна возрастает до 980 °С, а на кривой зависимости $Q^{-1}(T)$ появляется зернограничный пик.

ВЛИЯНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПАВ НА КАТОДНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОЛСТЫХ НИКЕЛЕВЫХ ОСАДКОВ

Салимжанова Е.В., Юрьев А.И., Большаков Л.А.

Норильский филиал «Институт «Норильскпроект» ООО «Институт Гипроникель»
Норильск, Россия. e-mail: salimzhanovaev@np.nk.nornik.ru

Завершающей стадией технологии получения товарного никеля в Заполярном филиале ОАО «ГМК «Норильский никель» является электролитическое рафинирование никелевых анодов в цехе электролиза никеля (ЦЭН) Никелевого завода (НЗ). Данная технология характеризуется значительным дендритообразованием, особенно характерным для кромок никелевых катодов.

В гальванических производствах при нанесении никелевых покрытий для улучшения качества катодных осадков используют добавки различных поверхностно-активных веществ (ПАВ), подавляющих процесс первичного дендритообразования.

Опробованы блескообразующие поверхностно-активные вещества, применяемые в гальванотехнике как в качестве индивидуальных добавок в сульфат-хлоридный никелевый электролит процесса электрорафинирования, так и в различных комбинациях (сахарин, 1,4-бутиндиол, тиомочевина, формалин).

Эксперимент проводили с использованием сульфат-хлоридного никелевого электролита содержащего, г/дм³: Ni²⁺ - 65,1; Na⁺ - 19,2; SO₄²⁻ - 111,8; Cl⁻ - 36,0; H₃BO₃ - 1,26 и анодов из никелевого сплава, имевшего следующий химический состав, %: Ni - 88,9-89,1; Cu - 5,44-5,49; Co - 1,85-1,87; Fe - 1,97-2,03; S - 0,34-0,40, соответствовавших по своему химическому составу используемым в технологии ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель» материалам.

Исследования включали оценку влияния ПАВ на поверхностное натяжение электролита, катодную и анодную поляризацию, технологические показатели процесса электролиза, качество катодных осадков.

Установлено, что использование как индивидуальных добавок блескообразующих ПАВ, так и различных их комбинаций приводит к улучшению качества никелевого осадка по показателю «дендриты» с одновременным ухудшением их по показателю «питтинг».

В технологии электрорафинирования никеля в Заполярном филиале ОАО «ГМК «Норильский никель» в качестве аэрозолподавляющей добавки используют ПАВ «Сульфонол». Так как ПАВ «Сульфонол» ингибирует катодное выделение водорода, можно было ожидать уменьшение питтинга. Для аналогичных целей в процессе электрорафинирования меди ряд предприятий использует ПАВ «Авитон». В связи с этим, были также проведены опыты с введением в электролит совместно с гальваническими ПАВ поверхностно-активных веществ «Сульфонол» и «Авитон» в качестве антипиттинговых добавок.

По результатам выполненных исследований показана возможность получения в процессе электрорафинирования никеля высококачественных катодных осадков методом использования композиций блескообразующих поверхностно-активных веществ с ПАВ, ингибирующим побочную катодную реакцию выделения водорода.

В настоящее время с целью подтверждения полученных результатов и совершенствования определенного по результатам поисковых исследований технологического режима получения качественных никелевых осадков в НФ «Институт «Норильскпроект» ООО «Институт Гипроникель» проводятся его укрупнено-лабораторные испытания.

ВНУТРЕННЕЕ НАПРЯЖЕНИЕ И МИКРОТВЕРДОСТЬ ТОНКИХ СЛОЕВ СПЛАВОВ РЕНИЙ-ТЕЛЛУР, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ХЛОРИДНО-БОРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Салахова Э.А., Новрузова Ф.С., Меджидзаде В.А., Калантарова П.Э., Зейналова Н.Н.

Институт Химических Проблем НАН Азербайджана

Баку, пр. Г. Джавида, 29. e-mail: itpcht@itpcht.ab.az

Физико-механические свойства электролитических сплавов, такие как микротвердость и внутреннее напряжение, являются очень важной характеристикой качества покрытия, так как они определяют способность его противостоять внешним воздействиям и возможность их применения в той или иной области техники.

Настоящая работа посвящена изучению некоторых физико-механических свойств тонких слоев электролитических сплавов рений-теллур - микротвердость и внутреннее напряжение сплавов. Нами было изучено влияние состава электролита и содержания рения в сплаве на внутреннее напряжение и на микротвердость сплава. Для получения этих слоев использовался электролит следующего состава (моль/л): NH_4ReO_4 - 0,05; TeO_2 - 0,003; HCl - 3; H_3BO_3 - 0,05. В качестве катода использовалась платиновая и медная пластинка, а анодом служила платиновая проволока. Плотность тока изменялась в пределах 0,1-1,0 А/дм², при температуре 75-80⁰С. Температура электролита регулировалась при помощи термостата типа ИН.

Внутреннее напряжение электролитических осадков было исследовано методом деформации гибкого катода. Для точного определения величины изгиба отсчет производился при помощи горизонтального микроскопа с микрометрической шкалой марки МИР-2. Измерение микротвердости сплавов рений-теллур проводили на приборе ПМТ-3 путем вдавливания алмазной квадратной пирамиды в испытуемый участок образца под действием нагрузки 0,005-0,5 кГс, приложенной в течение определенного времени. Установлено, что в зависимости от состава электролита и содержания рения в сплаве изменение внутреннего напряжения сплава может быть различным. В сплавах, полученных из хлоридно-боратного электролита при рН=1,5, внутреннее напряжение тонких слоев Re-Te имеет более низкое значение, чем в сплавах полученных при рН=1,0. В сплавах, полученных из хлоридно-боратных электролитов, с увеличением содержания рения в сплаве от 20 до 60% (по массе) внутреннее напряжение сплава Re-Te изменяется от 10 до 40 кГ/мм². Кривая изменения внутреннего напряжения сплава Re-Te проходит через максимум. Состав сплава с максимальным внутренним напряжением соответствует сплаву, содержащему около 42% Re (по массе), который по рентгеноструктурному анализу отвечает соединению ReTe_2 . Можно предположить, что высокое значение внутреннего напряжения в осадках такого состава вызвано образованием химического соединения, и электролитические сплавы Re-Te имеют внутреннее напряжение растяжения.

Зависимость микротвердости электролитического сплава Re-Te от содержания рения в сплаве показывает, что с повышением содержания рения в сплаве от 20 до 60% в сплавах, микротвердость осадков изменяется от 45 до 80 кГс/мм² и на кривых микротвердости имеется максимум. Максимум на кривых микротвердости отвечает сплаву, содержащему 42% Re (по массе), который по рентгеноструктурному анализу отвечает соединению ReTe_2 . Микроскопический снимок поперечного шлифа осадка состава 42% Re + 58 % Te показал, что осадок состоит из одной фазы.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ

Пятачков А.А., Шашков В.А., Пятачкова Т.В., Юдина Т.Ф.

Ивановский государственный химико-технологический университет

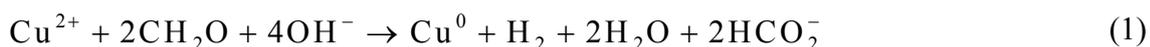
Кафедра «Технология электрохимических производств»

Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7. Тел/факс (4932) 32-73-94

e-mail: yudina@isuct.ru

Медные химические покрытия можно получать на поверхности любых материалов: диэлектриков, графитов, металлов и т.д. Существенный недостаток процесса – низкое качество покрытия, обусловленное содержанием оксидов. Регулировать качество химического покрытия возможно лишь за счет начальных стадий процесса – сенсбилизации и активации, обеспечивающих формирование активационных центров.

Как известно процессы безтокового меднения могут сопровождаться выделением водорода, который оказывает положительное влияние на качество покрытия, скорость процесса и другие технологические параметры. Таким образом, роль водорода очень важна. Реакции восстановления меди формалином могут протекать с выделением водорода (1) и без него (2).



Хотя обе эти реакции идут до Cu^0 , известно, что если реакция идет по второму маршруту, покрытие содержит некоторое количество оксидных соединений. Протекание реакции по первому маршруту является более высокоскоростным и образуется покрытие без оксидов, приближающееся по качеству к гальваническому.

Было установлено, что маршрут реакций зависит не только от природы активационных центров, но и от качества поверхности сформированной при сенсбилизации.

При эффективно работающей сенсбилизации процесс химического меднения сопровождается выделением водорода с самого начала процесса, т.е. начиная с индукционного периода. В то же время менее качественная сенсбилизация с тем же самым активированием не будет инициировать выделение газа. В этом случае процесс меднения начнется с потемнения поверхности, вызванного образованием оксидных соединений, и далее осаждения меди не будет происходить.

При электрохимическом моделировании парциальных реакций восстановления меди из катодной части раствора и окисления формалина из анодной части отмечается повышение скорости осаждения покрытия и выделения водорода разнопотенциальных электродах, по сравнению с одноименными.

Таким образом, можно считать, что выделяемый водород в начальный момент формирования покрытия восстанавливает оксидные соединения до металла и далее по принципу «подобное на подобном» происходит образование меди по меди. Таким образом, получается блестящее медное покрытие без оксидных примесей.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕЦИАНИСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ

Румянцева К.Е., Лукина Ю.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет
Иваново, Россия, пр. Ф. Энгельса, 7. e-mail: rem@isuct.ru

В настоящее время нет ни одной отрасли промышленности, где бы ни находили самого широкого применения электрохимические цинковые покрытия. Усилия современных исследователей в области гальванотехники направлены на поиски новых добавок, позволяющих интенсифицировать процессы нанесения покрытий и обеспечивающих их отличные защитные и декоративные свойства. Целый ряд фирм предлагает собственные разработки по процессу цинкования. Предлагаемые электролиты содержат запатентованные добавки, позволяющие, по мнению производителей, получать покрытия отличного качества. Поэтому целесообразным является исследование влияния различных добавок на характеристики электролитов. Мы поставили перед собой задачу сравнить некоторые характеристики наиболее широко рекламируемых отечественных и некоторых иностранных разработчиков.

Электролиты сравнивали по следующим параметрам: величине поляризации, диапазону рабочих плотностей тока, рассеивающей и кроющей способностям, микротвердости и внешнему виду покрытий.

Рассеивающая и кроющая способности электролитов имеют большое практическое значение при нанесении цинковых покрытий, т.к. продолжительность срока службы изделия определяется наличием равномерного по толщине защитного покрытия на всех участках изделия. Степень равномерности распределения осаждаемого металла на поверхности катодно поляризуемого изделия в процессе электролиза зависит от состава электролита и режима электролиза.

Объектом исследования явились следующие электролиты цинкования: сульфатный без добавок и с органическими добавками; цинкатный с добавками «Экомет» марок «А» и «В», «ЦКП-01»; аммиакатный с добавками «Колсид С 2Х концентрат», «Колсид В», «Ликонда ZnSR В». Для всех электролитов цинкования применяли растворимые аноды из цинкового проката. Катодами служили образцы, изготовленные из стали Ст3.

Как известно, чем с большей поляризацией происходит выделение металла на катоде, тем выше рассеивающая способность электролита и более мелкокристаллическими получаются осадки. Сравнение полученных поляризационных кривых показало, что наименьшая поляризация характерна для процесса цинкования в сульфатном электролите, повышение плотности тока не сопровождается заметным изменением выхода металла по току. Выделение цинка в цинкатных электролитах с добавками «Экомет», напротив, происходит со значительной поляризацией. Это обстоятельство, а также снижение выхода металла по току с увеличением плотности тока обусловили хорошую рассеивающую и кроющую способности цинкатных растворов.

Кроме того, в результате введения в цинкатные электролиты добавок возможно значительно расширить рабочий диапазон плотностей тока, при которых формируются мелкокристаллические, компактные, во многих случаях блестящие покрытия светло-серого цвета, сравнительно долго не тускнеющие на воздухе.

Результаты поляризационных измерений хорошо коррелируют с величинами микротвердости покрытий, полученными методом статического вдавливания алмазной пирамидки под малыми нагрузками (от 0,02 до 2 Н) с помощью микротвердомера ПТМ-3. Покрытия, полученные из комплексных электролитов, имеют более высокую твердость, чем из сульфатных, поскольку увеличение катодной поляризации ведет к уменьшению размера зерна.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА КОБАЛЬТ-ХРОМ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ ТРЁХВАЛЕНТНОГО ХРОМА

Виноградов С.Н., Беляйкина О.П.

Пензенский государственный университет
Пенза, Россия, 440026, ул. Красная, 40. e-mail: hms@pnzgu.ru

Сплав кобальта с хромом обладает жаропрочностью, высокой твёрдостью и коррозионной стойкостью. Его осаждают из электролитов, содержащих трёхвалентные и шестивалентные соединения хрома.

"Трёхвалентные" электролиты имеют ряд преимуществ перед "шестивалентными" – это меньшая экологическая опасность, а сам процесс является менее энергоёмким и более производительным. Электролиты на основе хрома (III) содержат значительно меньшую концентрацию солей хрома и, как считают, обладают более высокой рассеивающей и кроющей способностями.

Для электрохимического нанесения покрытий сплавом кобальт-хром с содержанием хрома 5–10% мы рекомендуем электролит на основе трёхвалентного хрома следующего состава: хромокалиевые квасцы – 350 г/л, аминокусусная кислота – 150 г/л, сульфат аммония – 53 г/л, сульфат кобальта – 24 г/л, сахарин – 0,5 г/л. Величина рН=8–9,5. Температура электролита 25–40°C. Катодная плотность тока 2–10А/дм². Выход сплава по току 6–10%. Катодом служила медная пластина площадью 1–2см². Аноды – свинец. Продолжительность осаждения сплава составляет 10–15 минут.

Хром вводится в электролит в виде комплексного соединения с аминокусусной кислотой, которое готовится кипячением раствора хромокалиевых квасцов и аминокусусной кислоты в течение 10–30 минут.

Кобальт вводится в виде аммиакатного комплекса кобальта трёхвалентного, который готовится путём растворения в воде сульфата кобальта двухвалентного, добавления раствора сульфата аммония, перекиси водорода из расчёта 6–8 мл на 1г кобальта, корректируем рН раствором аммиака до значения 9,5 и ведём окисление при температуре 70°C в течение 15–20 минут.

Так как сплав кобальта с хромом мы осаждаем из электролита на основе соли трёхвалентного хрома, то следует отметить, что недостатком данного электролита является окисление на аноде ионов Cr³⁺ до ионов Cr⁶⁺, накопление которых дестабилизирует процесс электроосаждения. Для предотвращения появления в электролите ионов Cr⁶⁺ электролиз ведём в электролизёре, состоящем из катодной камеры, содержащей электролит для нанесения сплава кобальт–хром и анодной камеры, содержащей раствор серной кислоты, разделённых ионообменной мембраной. При исследовании условий совместного осаждения кобальта и хрома из электролита приведённого выше состава было изучено влияние на внешний вид, состав и выход сплава по току следующих факторов: концентрации хрома в электролите, рН раствора, температуры, катодной плотности тока.

Установлено, что содержание хрома в сплаве возрастает при увеличении концентрации хрома в электролите, повышении температуры и значения рН раствора, а также при увеличении катодной плотности тока. Выход сплава по току с увеличением хрома в осадке, как правило, снижается. Содержание хрома в сплаве определяли спектрофотометрическим методом.

Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что из данного электролита на основе трёхвалентного хрома можно получить ровные и светлые осадки сплава кобальт–хром с содержанием хрома от 5 до 10% и выходом сплава по току 6–10%.

КОНТАКТНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ReTe_2 , ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ХЛОРИДНО-БОРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Салахова Э.А., Новрузова Ф.С., Меджидзаде В.А., Калантарова П.Э., Гусейнова Р.А.

Институт Химических Проблем НАН Азербайджана
Баку, пр. Г. Джавида, 29. e-mail: itpcht@itpcht.ab.az

С развитием науки и техники становится все более актуальным производства сплавов со специально заданными (полупроводниковыми, оптическими и др.) свойствами. К таким материалам относится халькогениды рения, которые обладают применение в различных областях полупроводникового производства. Настоящая работа посвящена развитию новых направлений в электрохимии и получению полупроводниковых покрытий халькогенидов рения для использования в различных областях промышленности, в частности, при производстве полупроводниковых материалов.

Поскольку во всех устройствах полупроводниковые вещества применяются в основном в виде тонких пленок, интересно исследовать диодную структуру, составленную тонких пленок на основе халькогенидов рения. Применение сплавов в виде тонких пленок в запоминающих устройствах позволяет значительно повысить быстродействие вычислительных машин, уменьшить их габариты и потребляемую мощность.

В настоящее время привлекает особый научный и практический интерес, так называемый «эффект переключения и памяти», так как быстро действующие эффекты переключения и элементы с памятью широко используются в различных электронных схемах. Для получения тонких пленок ReTe_2 нами применен более простой электрохимический метод, который дает возможность управлять процессам осаждения и получать пленки различного состава, изменяя плотность тока и состав электролита. Основываясь на изложенном, в настоящей работе изучены электрические свойства диодных структур, изготовленных на основе тонких гальванических слоев сплавов системы Re-Te. Образцы для исследования получали на платиновом и медном катодах из хлоридно-боратного электролита, содержащего 0,05моль/л NH_4ReO_4 , 0,003моль/л TeO_2 , 3моль/л HCl , 0,05моль/л H_3BO_3 . Анод- платиновая пластинка, температура электролиза 75°C , при плотности тока 1-10 mA/cm^2 . Слои состава ReTe_2 толщиной 5мкм получали при плотности тока 5 mA/cm^2 и они обладают p-типом проводимости.

Контакт ReTe_2 с алюминием осуществлялся прижатием алюминиевого электрода к поверхности полупроводника. Были сняты статические и динамические ВАХ анодной структуры Al- ReTe_2 . Установлено, что в контакте с алюминиевым электродом эта структура обладает управляемым полярным эффектом переключения и электрической памятью. При достижении напряжением некоторого порогового значения наблюдается переключение образца из высокоомного состояния в низкоомное. При снятии напряжения со структуры низкоомное состояние сохраняется. Эффект переключения в тонких электролитических слоях обнаруживается сразу после подачи напряжения к диодной структуре, тогда как в массивных образцах он проявляется после формирования приконтактного слоя. Именно во время этого процесса проявляются условия для электронно-дырочного перехода.

Таким образом, эти свойства исследованных сплавов дают возможность для широкого использования этих сплавов в различных устройствах телемеханики, автоматики и вычислительной техники.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ - ХРОМ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ Cr(III)

Попова С.С., Целуйкина Г.В., Зотов М.Н.

Энгельсский технологический институт (филиал ГОУВПО «СГТУ»)

413100 Россия, Энгельс, Саратовской обл., Площадь Свободы, 17

e-mail: tep@techn.sstu.ru

Электроосаждение металлических покрытий имеет огромное значение как дешевый, многоцелевой и универсальный процесс обработки поверхности с целью придания декоративного вида и для повышения коррозионной и износостойкости. В этом плане привлекательны многокомпонентные сплавы, формируемые путем соосаждения из растворов смеси соответствующих солей на стальную основу, свойства которой необходимо модифицировать.

В настоящей работе изучены закономерности формирования сплава никель-хром потенциостатическим и гальваностатическим методами, определено влияние плотности катодного тока на свойства сплава никель-хром. Сплав никель-хром осаждали из электролита состава, г/л: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 150; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 40; H_3BO_3 – 20; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 28,1. Плотность тока i_k варьировали от 15 до 25 А/дм². Осаждение вели в термостатированной стеклянной ячейке. Толщина слоя никель-хром 20 мкм. Толщина рассчитывалась в соответствии с законом Фарадея при условии, что сплав содержит 50% Ni и 50% Cr.

Анализ i, t кривых в координатах $i, 1/\sqrt{t}$ показал, что с течением времени лимитирующая стадия процесса меняется. В начальный момент времени $i, 1/\sqrt{t}$ кривые не идут в начало координат, что свидетельствует о протекании на межфазной границе гетерогенной химической реакции. Такой реакцией может быть взаимодействие разряжающихся ионов металла с адсорбирующимися молекулами H_2O и образованием гидроксидов металла, что согласуется с величинами pH_S приэлектродного слоя (4-7).

Величина адсорбции лежит в пределах $0,012 \div 0,07$ моль/см².

Поляризационная емкость изменяется в пределах от $70 \cdot 10^{-3}$ до $500 \cdot 10^{-3}$ Ф/см² при увеличении плотности тока до 250 мА/см². Свойства полученных сплавов представлены в таблице.

Таблица

Влияние плотности катодного тока на свойства сплава никель-хром, нанесенного на стальную основу

Плотность катодного тока, i_k , А/дм ²	Адгезия	Микротвердость, Н МПа	Предел прочности, σ , МПа	Коэффициент трения, f	Краевой угол смачивания, θ , град	Область пассивного состояния, В
15	Соответствует ГОСТ	1662	499	0,29	42	1,6
20		3091	927	0,23	33	1,8
25		1908	572	0,25	35	1,7

Таким образом, основываясь на знаниях механизма и кинетики изучаемых процессов, изменяя состав и параметры электролиза, можно формировать гальванические покрытия с набором прогнозируемых свойств.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗО

Торопов И.В., Замахова И.Н., Шеханов Р.Ф., Юдина Т.Ф.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
кафедра Технологии электрохимических производств
Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7. Тел/факс (4932) 327394. e-mail: yudina@isuct.ru

Электрохимическое покрытие сплавом никель-железо позволяет повысить микротвердость покрытия, варьировать электрохимические свойства слоя никель-железо в системе многослойных гальванических покрытий и тем самым управлять их коррозионной стойкостью и защитной способностью. Перспективным является использование сплавов никель-железо вместо никеля при изготовлении гальванопластическим способом формирующих оболочек для матриц используемых в промышленности, выпускающей пластмассовые изделия. Сплавы никеля с железом используют в качестве магнитомягкого материала. Магнитомягкие материалы способны намагничиваться до насыщения в слабых полях, обладают высокой магнитной проницаемостью и малыми потерями на перемагничивание. Условно к магнитомягким относят материалы с $H_c > 800$ А/м. Сплавы на основе железа с низким содержанием никеля применяют при восстановлении изношенных деталей. Для электроосаждения железо никелевых сплавов используют сульфатные, хлоридные, сульфатно-хлоридные, сульфаматные и пиррофосфатные электролиты. На магнитные свойства значительно влияют плотность тока и температура электролита. С увеличением плотности тока и уменьшения температуры коэрцитивная сила, остаточная индукция возрастают.

Использовали электролит (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 106; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 7,5; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 30; H_3BO_3 - 30; сахарин - 0,5; лаурилсульфат Na - 0,5; сегнетова соль - 15.

Можно рекомендовать оптимальный интервал рабочих плотностей тока от 0,5 до 5 А/дм², при использовании больших значений плотностей тока (> 5 А/дм²) может наблюдаться ухудшение внешнего вида покрытий и образование пригаров. Снижение выхода по току сплава с ростом плотности тока от 97 до 70% очевидно связано с тем, что при увеличении плотности тока увеличивается скорость выделения ионов водорода. Процентное содержание компонентов в сплаве контролировали методом атомно-абсорбционного анализа с увеличением плотности тока 0,5; 1; 2; 3 А/дм² доля электроотрицательного компонента Fe в сплаве увеличивается 12; 14; 20; 23 %, а с увеличением температуры 20; 40; 60; 80 °С при плотности тока 1 А/дм² доля электроотрицательного компонента Fe в сплаве уменьшается 18; 14; 10; 5 %. Покрытия получали равномерные. Пористость покрытия составила 4 - 5 пор на 1 см². Степень шероховатости при плотностях тока 0,5; 1; 2; 3; 5 А/дм² составила 0,235; 0,284; 0,343; 0,452; 0,46 мкм, рассеивающая способность по Молеру составила 35%. С увеличением плотности тока 0,5; 1; 2; 3; 5 А/дм² происходит увеличение микротвердости покрытия 2700, 4100, 5000, 8200, 7300 МПа, но при плотности тока 5 А/дм² значение микротвердости немного снижается. С увеличением количества прошедшего электричества от 0 до 0,25 А*ч/л рН электролита практически не изменяется и держится в диапазоне от 3,3 – 3,4.

В интервале плотностей тока от 0,5 до 3 А/дм² возможно получение равномерных блестящих покрытий без питтинга, обладающих высоким значением микротвердости, низким значением шероховатости, высокой коррозионной стойкостью и необходимым процентным содержанием для лучших магнитных характеристик.

ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПИРИЛИЕВОГО И ХРОМИЛИЕВОГО РЯДОВ В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Попова С.С., Узбякова А.И., Ченцова Е.В., Шестопалко С.Ю.

Энгельский технологический институт (филиал ГОУВПО «СГТУ»)

413100 Россия, Энгельс, Саратовской обл., ул. Площадь Свободы, 17

e-mail: tep@techn.sstu.ru

Электроосаждение сплавов является одним из эффективных методов улучшения качества металлических изделий. Ранее нами было показано, что при электровыделении кадмия по мере смещения потенциала в отрицательную сторону усиливается влияние скорости вращения электрода и, соответственно, диффузионного подвода Cd^{2+} к поверхности электрода. Характер зависимости i от $1/t^{1/2}$ указывает на преобладающее влияние диффузии внедряющихся атомов кадмия на этапе образования твердого раствора $\text{Cd}(\text{Cu})$. Величина константы внедрения k_B составляет $1,46 \pm 0,05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{1/2}$. Рентгеноструктурные исследования показали, что в исследуемых условиях процесс формирования сплава в системе $\text{Cu}-\text{Cd}$ характеризуется образованием интерметаллического соединения CdCu_2 .

Введение NH_4Cl в раствор CdSO_4 облегчает образование ад-атомов кадмия и их накопление на поверхности. Рост слоя интерметаллида в толщину лимитируется стадией диффузии внедряющихся атомов кадмия на поверхности электрода и зависит от соотношения концентраций CdSO_4 и NH_4Cl в растворе. Анализ i, t -кривых в координатах $i-1/\sqrt{t}$ подтвердил, что наряду с процессом образования твердого раствора $\text{Cd}(\text{Cu})$ протекает процесс адсорбции ионов NH_4^+ . Образование и рост зародышей $\text{Cd}(\text{Cu})$ по-прежнему протекает по двумерному механизму.

Целью настоящей работы было исследовать кинетику и механизм формирования сплавов системы $\text{Cd}-\text{Cu}$ на медном электроде путем электролитического осаждения из водных растворов CdSO_4 , содержащих NH_4Cl , H_3BO_3 и добавки ПАВ. По своей структуре выбранные нами ПАВ относятся к гетероароматическим соединениям, обладающим свойствами комплексов с переносом заряда. Большая степень делокализации π -электронной плотности в пирилиевом и хромилиевом катионах согласуется с величинами порядков связей и энергией резонанса. При этом замена гетерального фрагмента $-\ddot{\text{S}}-$ в π -электронной структуре органического катиона на $-\ddot{\text{O}}-$ вызывает снижение удельной электропроводности на 1-2 порядка и, как следствие, их поверхностной активности.

Установлено, что как в растворе CdSO_4 , так и в смеси его с NH_4Cl и H_3BO_3 при введении ПАВ перенапряжение кристаллизации снижается. Скорость катодного процесса максимальна при содержании ПАВ менее 10^{-3}M . Однако при концентрации ПАВ 10^{-2}M дальнейшее уменьшение $\Delta E_{\text{кр}}$ становится пренебрежимо малым, а переходное время τ процесса анодного растворения Cd из сплава возрастает. При концентрации 10^{-2}M адсорбция ПАВ затрудняет анодный процесс и τ уменьшается. В присутствии H_3BO_3 не только значительно сокращается τ , но и снижается потенциал анодного растворения кадмия из сплава. Аналогичное действие на поведение ПАВ оказывает и введение в раствор добавки NH_4Cl .

ОЦЕНКА РАССЕИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ХРОМОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Петроченкова И.В., Помогаев В.М., Волкович А.В., Шuvaкин А.Е.

Новомосковский институт (филиал) Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева
Россия, Новомосковск, ул. Дружбы, 8. e-mail: pomogaev@mail.ru

Измерение и расчет рассеивающей способности (РС) электролитов хромирования является весьма актуальной, но в то же время сложной задачей. Исследования последних лет посвящены в основном изучению влияния состава электролитов, различных органических добавок и солей металлов на выход по току хрома и качество хромовых покрытий. Характеристика рассеивающей способности дается лишь качественно и поверхностно, без каких либо объяснений.

Целью данной работы является оценка рассеивающей способности и равномерности хромовых покрытий. В работе были исследованы пять, наиболее часто встречающихся, типов электролитов хромирования: разбавленный, универсальный, концентрированный, холодный и саморегулирующийся. В качестве модельной ячейки, соответствующей изделию средней группы сложности была выбрана модифицированная ячейка, предназначенная для измерения РС электролитов при высоких плотностях тока. Распределение тока оценивали по падению напряжения на калиброванных сопротивлениях.

Результаты измерения рассеивающей способности по току исследованных электролитов показали, что с ростом плотности тока рассеивающая способность по току всех исследованных электролитов хромирования снижается, причем в диапазоне плотностей тока 20 – 40 А/дм² наблюдается резкое, более чем в два раза, уменьшение РС по току. При дальнейшем увеличении плотности тока рассеивающая способность меняется незначительно.

Для подтверждения результатов измерения были проведены расчеты РС по току по данным поляризационных измерений и электропроводности. Результаты расчета показали, что рассчитанные значения меньше определенных экспериментально. Одна из причин расхождения данных, вероятно, заключается в том, что на первых секциях катода – ближних к аноду происходит более сильное выделение газа, чем на дальних из-за большей плотности тока. Т.е. газонаполнение, а, следовательно, удельное сопротивление электролита, на первых секциях будет больше. Это приводит к перераспределению тока на дальние секции разборного катода и к росту рассеивающей способности по току электролитов. Косвенно данный факт подтверждается ранее проведенными исследованиями по влиянию газонаполнения электролита на равномерность распределения тока.

Измерения также показали, что рассеивающая способность по току растет с ростом концентрации хромового ангидрида. Поляризационные измерения и измерение электропроводности электролитов показали, что при увеличении концентрации хромового ангидрида электропроводность расчет быстрее, чем снижается поляризуемость, что и определяет общий рост рассеивающей способности по току.

Таким образом, в результате проведенной работы стандартным методом измерена рассеивающая способность пяти электролитов хромирования. Установлено, что с ростом плотности тока РС по току электролитов снижается и растет с ростом концентрации хромового ангидрида.

СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Мухина А.Е., Строгая Г.М., Юдина Т.Ф.

Ивановский государственный химико-технологический университет
Россия, Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7. e-mail: rem@isuct.ru

Химически осаждённые никелевые покрытия обладают рядом ценных свойств, таких, как высокая твердость и коррозионная стойкость, антифрикционность, хорошая паяемость. Расширить сферу использования Ni-P покрытий можно, легируя их другими металлами.

Целью работы было изучение свойств Ni-Zn-P, Ni-W-P, Ni-Mo-P и Ni-Mn-P покрытий полученных из аммиачно-цитратного раствора.

Никель-фосфорные покрытия не являются однофазными, в них, наряду с фазой фосфида, содержится твёрдый раствор фосфора в никеле. Подобное строение осадка существенным образом определяет все свойства покрытий, в частности их химические свойства. Рентгеноструктурный анализ показал, что в изученных сплавах легирующие металлы Zn, W, Mo и Mn находятся в аморфном состоянии. При толщине 9-10 мкм их содержание в сплавах составляет: Zn=3÷4 %, W= 0,1 %, Mo= 2,5÷11,5 %, Mn=0,02 %.

С целью повышения твердости и износостойкости стальные образцы с покрытием проходили термообработку ($t=400^{\circ}\text{C}$) в течение часа. Введение легирующих компонентов в Ni-P покрытие и последующая термообработка приводит к увеличению микротвердости. Лучший показатель твёрдости у Ni-W-P покрытия (17580 Н/мм^2). В реальных условиях детали машин в основном работают при нагрузке 0,4-0,6 кН. Увеличение износостойкости происходит при включении в покрытие Zn и W, о чем говорит тот факт, что покрытие сохранялось при нагрузке 0,8 кН. В случае Ni-Mn-P и Ni-Mo-P износ покрытия наблюдался при более низких нагрузках. При включении легирующих металлов в Ni-P покрытие содержание фосфора в покрытии увеличивается, например: с 0,3 % (Ni-P) до 5,9% (Ni-W-P), что также способствует улучшению механических характеристик покрытий.

Легирование Ni-P покрытий Zn, W, Mo и Mn приводит к увеличению коррозионной стойкости изделия. На улучшение этой характеристики покрытий включение всех этих металлов играет более значительную роль, чем увеличение содержания фосфора в покрытии. Так, содержание фосфора в Ni-P покрытии равно 0,3 %, в Ni-Zn-P – 3,4 %, в Ni-Mo-P – 0,6 %, а значения глубинного показателя коррозии уменьшаются соответственно с $8,65 \cdot 10^{-3}$ до $5,34 \cdot 10^{-3}$ и $1,06 \cdot 10^{-3}$ мм/год.

Внутренние напряжения (ВН) осадков определяли в процессе образования покрытия по методу деформации гибкого катода. ВН растяжения Ni-P практически не зависят от толщины осадка и составляют 80-90 МПа. Присутствие цинка, молибдена и марганца в растворе никелирования и включение их в покрытие уменьшает напряжения растяжения. Включение вольфрама в Ni-P покрытие практически не оказывает влияния на напряжения растяжения осадков при толщине больше 3 мкм. С целью снижения внутренних напряжений Ni-W-P исследовалось влияние ряда органических добавок. Найдены добавки, снижающие внутренние напряжения Ni-W-P осадков в зависимости от их концентрации в растворе до 20-60 МПа.

Таким образом, за счёт легирования Ni-P покрытий цинком, вольфрамом, молибденом и марганцем можно целенаправленно регулировать характеристики покрытий и получать осадки с повышенными механическими и коррозионными свойствами.

КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОДИФФУЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Маленко П.И.

Тульский государственный университет, Россия
300600, Тула, пр. Ленина, 92. e-mail: malenko@tsu.tula.ru

Создание термохимических покрытий на сталях заметно повышает их коррозионную стойкость. В частности, процесс никотрирования можно использовать во многих случаях вместо гальванического хромирования для защиты деталей от коррозии.

С целью повышения коррозионных свойств покрытий разработан и внедрен способ создания комбинированных покрытий, заключающийся в последующей технологической доработке термодиффузионных слоев путем оксимолибденирования поверхности. Высокую коррозионную стойкость обнаружили конструкционные и инструментальные стали с покрытиями, полученными на основе последовательного проведения процессов никотрирования и оксимолибденирования.

Триботехническое качество никотрированного покрытия и его эксплуатационные свойства зависят от взаимосоответствия кинетики трех процессов, реализуемых при химико-термической обработке: диссоциации вещества насыщающей среды, а также адсорбционных и диффузионных эффектов.

Коррозионная стойкость покрытий оценивалась методом электрохимических испытаний. Оксимолибденирование никотрированных сталей в значительной степени может повышать коррозионную стойкость и во многих случаях заменять гальванические хромовые покрытия (табл.).

Таблица

Характеристики коррозионной стойкости стали 45с различными термодиффузионными покрытиями

Тип покрытия	Характеристики коррозионной стойкости		
	Ik, мВ	Ip, mA/cm ²	M, %
Эластичный никотрированный слой ($h_{cl} \approx 12$ мкм)	-	-	143
Эластичный никотрированный слой после оксимолибденирования ($h_{cl} \approx 13$ мкм)	700	0,20	4,5
Хрупкий никотрированный слой ($h_{cl} \approx 12$ мкм)	600	0,10	3,3
Хрупкий никотрированный слой после оксимолибденирования ($h_{cl} \approx 14$ мкм)	1100	0,15	1,4
Хрупкий никотрированный слой после оксимолибденирования ($h_{cl} \approx 22$ мкм)	1100	0,15	0,7
Гальванический хром ($h_{cl} \approx 40$ мкм)	630	0,02	2,5

Примечания: испытания проводились в 5% растворе поваренной соли в течение 4-х часов, параметры: Ik - потенциал точечной коррозии, Ip - плотность тока пассивации, M - содержание железа в растворе электролита.

Из таблицы видно, что оксимолибденирование заметно снижает плотность тока пассивации и повышает потенциал точечной коррозии никотрированных слоев. На поверхности покрытия вообще не обнаруживаются областей пассивации. Оксимолибденированные слои имеют наименьшее число очагов коррозии, к тому же их размеры практически не увеличиваются в процессе испытаний, что свидетельствует об отсутствии гальванической пары между никотрированным слоем и подложкой.

ПОЖАРОСТОЙКОСТЬ ИНТУМЕСЦЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ОКИСЛЕННЫЙ ГРАФИТ

*Константинова Е.П., Скурихин А.А., Николаев П.В., Юдина Т.Ф.,
Ершова Т.В., Лаптева Н.В.*

Ивановский государственный химико-технологический университет
Кафедра Технологии электрохимических производств
Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7. Тел/факс (4932) 327394. e-mail: yudina@isuct.ru

В последние годы число пожаров по России возросло до 300 тысяч в год, причем значительная часть возгораний приходится на промышленный сектор. Поэтому особое внимание уделяется разработкам в области технологий огнезащиты конструкций именно в промышленном строительстве.

Наряду с древесиной металлические конструкции наиболее уязвимы во время пожара. Металлы обладают высокой чувствительностью к воздействию высоких температур и пламени. Они быстро нагреваются и теряют свои прочностные свойства. Огнестойкость металлических конструкций существенно повышает создание на их поверхности огнезащитных покрытий, выдерживающих высокие температуры и непосредственное воздействие пламени. Наличие таких покрытий позволяет замедлить прогревание металла и сохранить прочность конструкции при пожаре в течение заданного периода времени.

В данной работе огнезащиту металлических конструкций проводили с помощью разработанной нами интумесцентной защитно-декоративной системы покрытий, в состав которой входят лаковый грунтовочный слой на основе водорастворимого преобразователя металла и ржавчины, интумесцентный и внешний защитно-декоративный слой. Последние два слоя получены на основе эпоксидных связующих и фосфатного отвердителя, который играет роль реакционноспособного антипирена. В составе интумесцентного слоя содержится окисленный графит (ОГ), гидроксид алюминия, армирующее волокно и другие целевые добавки. Полимерную систему покрытия испытывали в лабораторных условиях, имитирующих пожар.

ОГ готовили из малозольного графита марки ГСМ-1 с удельной поверхностью $7 \text{ м}^2/\text{г}$ и насыпной плотностью $485 \text{ г}/\text{дм}^3$. Химическое окисление графита проводили в серной кислоте в присутствии азотсодержащего окислителя (АСО) и азотсодержащего восстановителя (АСВ) в течение 30 минут. Окисленный графитовый порошок промывали водой сначала декантацией 3-4 раза, а затем твердую фазу отфильтровывали на воронке Бюхнера и промывали водой до pH промывных вод 5-6,5. Промытый графит высушивали при температуре 75 - 100°C до сыпучего состояния. В качестве вещества сравнения в работе использовали окисленный графит, произведенный в Китае.

Было установлено, что система покрытия, содержащая в интумесцентном слое ОГ, полученный из ГСМ-1, обладает большим коэффициентом вспучивания (10-12) и меньшим временем образования пенококса (50-60 с) по сравнению с покрытием, содержащим ОГ, произведенный в Китае, для которого данные показатели составляют 4-6 и 80-100 с соответственно. Кроме того, разработанная интумесцентная система покрытия, в отличие от аналогов, проявляет повышенную защитную способность в условиях пожара, поскольку образующийся пенококс обладает высокой адгезией к подложке и механической прочностью, что обусловлено как структурой образующихся фосфатных полимерных слоев, так и природой вспенивающих компонентов в сочетании с целевыми добавками.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ ОСНОВЫ С НИКЕЛЬ-ФОСФОРНЫМ ПОКРЫТИЕМ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Строгая Г.М., Рехмунова Ю.А., Коновалова М.В.

Ивановский химико-технологический университет
Иваново, Россия, пр. Ф. Энгельса, 7. e-mail: rem@isuct.ru

При наличии пор в электролитических покрытиях с металлом основы изделия может возникнуть электрохимическая коррозия, которая в большинстве сред подробно изучена. В настоящей работе представлены результаты исследований, цель которых состоит в том, чтобы описать процесс электрохимической коррозии, влияние на него различных факторов, характера среды и поляризацию. Изучалась электрохимическая коррозия при контакте химического никелевого покрытия (Ni-P) с разнообразными металлами и сплавами, а также характеристика гальванических пар, возникающих в порах металлических покрытий.

Результаты сопоставлены с электрохимической коррозией в гальванических парах электрохимическое никелевое покрытие или металлический никель – металл основы.

Для установления закономерностей электрохимической коррозии различных металлов при их контакте с никелевыми покрытиями, были исследованы различные среды: растворы HCl (pH=1,7), HNO₃ (pH=1,5), NaOH (pH=13,2), NaCl, водопроводная вода и искусственная морская вода. Это позволило охватить различные области применения никелевых покрытий и установить, каким образом изменение среды может влиять на интенсивность электрохимической коррозии. Было изучено более 15 различных металлов и сплавов, в том числе различные сплавы алюминия, меди, железа. Никелевые покрытия толщиной 12 мкм наносили на ламель. Химические никелевые покрытия, содержащие 99,99% фосфора, испытывали непосредственно после нанесения (через 24 часа) и после выдерживания в течение 1 часа при 400°C с целью выяснения влияния тепловой обработки на свойства покрытия.

Получены данные о равновесных потенциалах непосредственно после погружения электрода в раствор, а также разности потенциалов между никелевым покрытием и другими металлами, по которым можно судить о возможной электрохимической коррозии.

По поляризационным анодным и катодным кривым гальванических пар определен потенциал коррозии, максимальные коррозионные токи этих пар (никелевое покрытие-металл основы), степень анодного, катодного или омического контроля.

Полученные результаты и данные об изменении равновесных потенциалов электрода и металла основы в течение длительного времени (до установления неизменного значения) нахождения в различных средах позволили оценить реальную электрохимическую коррозию при контакте химического и электрохимического никелевого покрытия с другими материалами. Электрохимическая коррозия при контакте химического никель-фосфорного покрытия с другими конструкционными материалами в принципе возможна, но в большинстве обычных сред она не представляет проблемы.

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С МЕТАЛЛАМИ Ni И Cr В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Звягинцева А.В., Шалимов Ю.Н.

Воронежский государственный технический университет

Воронеж, Россия, Московский пр-т, 14.

e-mail: shalimov_yn@mail.ru, vm.uskov.card@mail.ru

Поглощение водорода d-металлами 4-го периода при электрохимическом восстановлении определяется электронной структурой элемента и зависит от специфики образования соединений металл-водород. Результаты исследования электролитических покрытий из Cr и Ni показали, что способность к окклюзии водорода у этих металлов зависит от целого ряда факторов.

В качестве объекта исследования были использованы Cr, Ni и Ni-B покрытия, полученные из сульфатных и стандартных электролитов хромирования, сульфатных и сульфаматных электролитов никелирования при наличии борсодержащих компонентов. Содержание водорода определялось методом вакуумной экстракции и внутреннего трения. Сравнительный анализ результатов эксперимента выявил определённые зависимости количества водорода поглощаемого металлами от их природы и режимов электрокристаллизации. Количество водорода, растворённого в хроме, значительно выше, чем в никеле или сплаве Ni-B связи с особенностью электронной структуры Cr ($3d^5 4s^1$), а также обусловлено прежде всего тем, что абсолютное количество выделяемого водорода для процессов хромирования на порядок превосходит его по сравнению с процессом никелирования. Исследование содержания водорода показали, что его количество в большей степени зависит от толщины покрытия. Для тонких слоёв обнаружено большее содержание водорода в объёме, чем для слоёв большей толщины. Мнение о том, что структура электролитического покрытия становится более совершенной при увеличении продолжительности электролиза, не может быть принято в качестве достоверного, так как металлографические, коррозионное поведение и ряд других исследований свидетельствуют об обратном. Нами установлено, что водород, определяемый в металле методом вакуумной экстракции, не в полной мере удаляется из глубинных слоёв покрытий. Поэтому для точечной оценки количества поглощаемого водорода необходимы более точные методы, например, внутреннего трения. Взаимодействие металла с водородом проходит по дефектам структуры, а количество дефектов пропорционально вероятности образования “потенциальных ям”, то необходимо установить взаимосвязь режимов электрокристаллизации со структурой формируемых покрытий поскольку, число центров кристаллизации прямо пропорционально плотности поляризующего тока, то морфология формируемого покрытия должна в значительной степени определяться этим параметром. Проведённые экспериментальные исследования показали, что действительно количество поглощаемого водорода главным образом зависит от i_k .

Следовательно, возможность образования гидридных соединений в электрохимических покрытиях может быть сформулирована следующим образом: вероятность образования соединений Me-H определяется наличием дефекта структуры (потенциальной ямы); число таких дефектов зависит от плотности тока, состава электролита и температуры электрокристаллизации; вероятность взаимодействия является функцией количества разряжающихся на катоде ионов H^+ .

Таким образом, наводороживание электролитических осадков характеризуется сложной зависимостью количества растворённого водорода от кинетики электрохимического процесса восстановления металла.

СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ TiN И Mo-N ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ

Дроздович В.Б., Чаевский В.В., Кубрак П.Б., Углов В.В.¹, Даниленок М.М.¹

Белорусский государственный технологический университет

Беларусь, Минск, 220006, ул. Свердлова, 13 А.

¹Белорусский государственный университет

Минск, 220005, пр. Независимости, 4. e-mail: tchaievsky@tut.by

В качестве конструкционных материалов в машиностроении и технике широко используются такие металлы как титан, алюминий и др., которые несмотря на удачное сочетание их физико-химических и механических свойств нуждаются в защите поверхности для расширения области практического применения. Среди известных методов нанесения защитных покрытий на вышеуказанные материалы большое распространение получил метод конденсации вещества с ионной бомбардировкой (метод КИБ).

В данной работе покрытия осаждались на титан методом КИБ на установке «Булат» с предварительной бомбардировкой материала подложки ионами титана или молибдена в вакууме (10^{-3} Па) при потенциале подложки (-1 кВ) и последующим непосредственным формированием покрытий при токах горения дуг катодов (100 А), опорном напряжении 120 В в атмосфере азота при давлении 10^{-1} Па. Толщина покрытий составляла 2-3 мкм.

Фазовый состав сформированных покрытий исследовался методом рентгеноструктурного анализа при помощи дифрактометра ДРОН-4,0. Элементный состав и морфология покрытий определялась методами рентгеноспектрального микроанализа и растровой электронной микроскопии на микроскопе LEO-1455VP. Коррозионные и электрокаталитические свойства полученных образцов исследовались вольтамперометрически в 3% NaCl среде при температуре 20 °С.

Сформированные покрытия на основе системы Ti-N имеют однофазную структуру TiN с ГЦК решеткой и выраженной текстурой (111). Покрытия системы Mo-N представляют собой смесь двух фаз: γ -Mo₂N с кубической решеткой и металлической фазы α -Mo, с текстурой (200) роста кристаллитов.

Для покрытий TiN характерна полная пассивация поверхности в анодной области при потенциалах от 0 до 1,6 В. При более положительных потенциалах с достаточно высоким перенапряжением происходит выделение хлора и его кислородных соединений. Mo-N покрытия показывают более высокую электрокаталитическую активность в катодной и анодной областях по сравнению с нитридом титана и титановой основой в хлоридных средах.

Для ионно-плазменных покрытий TiN и Mo-N характерно наличие сквозных пор, выступающих, как правило, в качестве очагов коррозии, в особенности для стальных основ. Коррозионные процессы в покрытиях Mo-N происходят также через металлические включения α -фазы молибдена.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ С ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ДЕФЕКТОВ

Гусев А.Д., Шалимов Ю.Н.

Научно-технический центр «ТАТА», Саров, Россия, а/я 787
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Научное конструкторско-технологическое бюро «Феррит»
Воронеж, Россия, Московский пр., 179
e-mail: shalimov_yn@mail.ru, gusev@hydrogen.ru

Электрокристаллизация металлов с несовершенной структурой, на первый взгляд, кажется абсурдной задачей для электрохимии. Однако главная проблема электрохимической технологии получения гидридов состоит именно в формировании металлических структур, содержащих максимальное число дефектов, ибо образование связей Me-H наиболее вероятно в местах с наименьшим значением работы выхода электрона. Такими элементами взаимодействия водорода могут вероятнее всего быть границы кристаллов (межзеренные границы), искажения (места деформации) кристаллических решеток, выходы дислокаций на поверхность металла. Разночтение в теориях формирования металлов на катоде (Фольмера и Эрдей-Груза) и современных представлений об этом механизме, тем не менее, не противоречат тому факту, что число центров зарождения концентрации ад-атомов между ступенями роста увеличивают вероятность формирования структур с большим числом возможных центров взаимодействия металла с водородом.

Для количественного решения этой задачи необходимо решить дифференциальное уравнение баланса вещества при поверхностной диффузии:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial x^2} + \frac{i(x)}{nF}, \quad (1)$$

где $\frac{\partial \Gamma}{\partial t}$ - поверхностное изменение концентрации ад-атомов; D_a - коэффициент поверхностной диффузии; $i(x)$ - локальная плотность катодного тока.

Так как возникновение катодного тока связано с протеканием реакции разряда, а возникновение анодного тока с реакцией ионизации, то

$$i(x) = \bar{i}_{cm} - \tilde{i}_{cm}, \quad (2)$$

где \bar{i}_{cm} и \tilde{i}_{cm} вычисляются из уравнений, применяемых в теории замедленного разряда.

Поскольку для многих гальванических процессов анодная реакция не является определяющей скоростью катодного процесса (в частности при использовании нерастворимых анодов), то оценка скорости катодного процесса может быть определена по импедансу электрода. Анализ выражения для значения импеданса электрокристаллизации показывает

$$Z_{кр} = \frac{RT}{nFi_0} - \frac{1}{\omega} \frac{RT}{n^2 F^2 \Gamma}, \quad (3)$$

что импеданс кристаллизации представляет собой последовательно соединенные активное сопротивление (первое слагаемое) и емкость (второе слагаемое). Следовательно, с увеличением частоты значение $Z_{кр}$ уменьшается.

ХРОМОВЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ МАЛОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ХРОМИРОВАНИЯ

Горшунова В.П., Спиридонов Б.А.

Воронежский государственный технический университет
Воронеж, Россия, 394026, Московский пр., 14. e-mail: chemvstu@mail.ru

Проблема повышения экологической безопасности электролитов хромирования на основе хромового ангидрида остается актуальной. Одним из способов решения этой проблемы является снижение концентрации CrO_3 . В стандартном электролите концентрация хромового ангидрида составляет 250 г/л.

Ранее проведенными исследованиями было установлено, что при определенных условиях электролиза можно получать качественные хромовые покрытия из малоцентрированных электролитов. Исследуя кинетику электровосстановления хрома из этих электролитов было обнаружено, что на поляризационных кривых происходит заметное снижение (в 3-4 раза) максимального тока для процесса восстановления Cr(VI) в Cr(III) . Это объясняется образованием в малоцентрированных электролитах более плотной и стабильной катодной пленки, препятствующей протеканию катодного процесса в большей степени, чем в стандартном электролите, что обусловлено увеличением pH_s прикатодного слоя и облегчением образования труднорастворимых основных соединений хрома (III). С целью стабилизации pH_s и поддержания необходимой концентрации ионов SO_4^{2-} , влияющих на состав катодной пленки, целесообразно использовать саморегулирующиеся электролиты, содержащие сульфат стронция.

Предварительными исследованиями было установлено, что улучшить качество хромовых покрытий можно, если в малоцентрированный электролит ввести SrSO_4 и кристаллический фиолетовый (КФ).

В настоящей работе продолжено изучение процесса электроосаждения хрома из малоцентрированных электролитов с добавками SrSO_4 и КФ, а также некоторых физико-механических свойств (шероховатость, твердость). Исследования проводили с тремя электролитами состава (г/л): 150 CrO_3 , 1,5 H_2SO_4 (электролит 1); 150 CrO_3 , 1,5 H_2SO_4 , 1,5 КФ (электролит 2); 150 CrO_3 , 6 SrSO_4 , 1,5 КФ (электролит 3).

Установлено, что скорость осаждения хрома из электролитов 1-3 в 2-2,5 раза больше, чем из стандартного электролита, а диапазон катодной плотности тока i_k для получения качественных хромовых покрытий существенно расширяется (от 25 до 160 А/дм^2) при сравнительно высоком выходе хрома по току ($\text{ВТ}_{\text{Cr}} = 22-28\%$). Из электролитов 1 и 2 при увеличении продолжительности электролиза до 50 мин. электроосаждение хрома сопровождается снижением ВТ_{Cr} до 16-18%. Менее заметное уменьшение выхода по току хрома наблюдается при получении хромовых покрытий из электролита 3.

Исследования показали, что из электролита 3 хромовые покрытия осаждаются более гладкие в сравнении с электролитами 1 и 2.

Микротвердость хромовых покрытий толщиной 22 мкм, полученных из электролитов 1 и 2 при $i_k = 60-70 \text{ А/дм}^2$, составляет 9,3 и 10,4 гПа соответственно, что заметно больше твердости покрытий, осажденных из стандартного электролита (7,6 гПа). Еще большей твердостью (11,2 гПа) обладают хромовые покрытия, полученные из электролита 3 при $i_k = 50-70 \text{ А/дм}^2$.

На основании экспериментальных данных определен оптимальный режим для электроосаждения качественных хромовых покрытий.

ОСАЖДЕНИЕ ЛАТУНИ ИЗ НЕТРАДИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Строгая Г.М., Зеленова И.Н.

Ивановский государственный химико-технологический университет
Россия, Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7. e-mail: rem@isuct.ru

Получение желтого цвета, имитирующего золото, требуется для декоративной отделки многих изделий. Кроме красивого внешнего вида, покрытие должно быть устойчиво и не тускнеть во времени. Одним из возможных путей получения декоративного покрытия желтого цвета является осаждение меди с цинком (латунирование). Меди в сплаве должно быть 50 - 80 масс. %.

Имеются общие соображения, руководствуясь которыми можно приблизительно заранее сказать, возможно ли соосаждение двух металлов. Однако для более точного суждения о составе сплава необходима экспериментальная проверка и требуется подбор условий совместного осаждения металлов путем сближения потенциалов их разряда. Сблизить потенциалы можно, используя различные комплексообразователи.

В данной работе для соосаждения меди и цинка использовали цинкаты электролит и щелочные растворы с такими лигандами для ионов меди, как тартрат, глицерин, триэтаноламин, сахароза. Катодные поляризационные кривые осаждения цинка и осаждения меди из этих растворов показали, что совместное осаждение Cu и Zn из исследуемых электролитов в принципе возможно. Их совместное выделение на катоде должно облегчаться с увеличением плотности тока более $0,5 \text{ А/дм}^2$. Но применение высоких плотностей тока может неблагоприятно сказаться на качестве покрытия.

С помощью ячейки Халла в электролитах при $25-35^\circ\text{C}$ определены плотности тока, при которых получают качественные блестящие покрытия желтого цвета, имитирующие золото. Оценена устойчивость электролитов. Из 10 вариантов для дальнейших исследований выбран электролит, содержащий глицерин и ТЭА, в котором при $0,6-1,1 \text{ А/дм}^2$ и $22 \pm 3^\circ\text{C}$ осаждается блестящая латунь. Но при толщине более 2-3 мкм на осадке появляется тонкая темная пленка. Измерение потенциала катода в процессе электролиза в область положительных значений говорит о том, что происходит пассивация покрытия. Образующаяся пленка не растворяется в растворах серной и соляной кислот, а растворяется только вместе со сплавом в концентрированной азотной кислоте. Но пленка легко стиралась механически, под ней обнаруживался золотистый осадок.

Были предприняты попытки уточнения причины пассивации покрытия в процессе электролиза. Выяснено, что осаждение металлов происходит через пленку с постоянной скоростью. Рентгеноструктурный анализ пленки по методу Брегга-Бретано на дифрактометре Дрон 3М показал, что она состоит из соединения переменного состава $61\text{CuO}-39\text{ZnO}$, имеющего примитивную орторомбическую структуру. В пленке по сравнению с латунным покрытием содержится больше цинка.

С ростом плотности тока выход по току уменьшался с 73% до 59%, а содержание цинка в осадке толщиной 3 мкм увеличивалось с 22% до 32%.

Эксперименты с использованием прерывистого тока с большим временем перерыва в электролизе показали, что имеются предпосылки получения сплава без пассивной пленки. Поэтому можно предполагать, что дальнейшее изучение процесса латунирования в разработанном электролите позволит найти оптимальные условия проведения электролиза.

НАНОУГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ

Буркат Г.К., Долматов В.Ю., Орлова Е.А.

Санкт-Петербургский Государственный технологический институт
198013 Россия, С-Петербург, Московский пр., 26. e-mail: bvs38@mail.ru

Гальванические покрытия позволяют улучшать функциональные свойства изделий, но недостаточно сильно.

В 80-ые годы была показана возможность ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза (УДА) соосаждаться с металлами при химическом или электрохимическом восстановлении последних из водных растворов солей. Частицы УДА, близкие по форме к сферическим или овальным, могут образовывать седиментационно и коагуляционно устойчивые системы в электролитах. Благодаря имеющимся на поверхности свободным радикалам, взвешенные частицы взаимодействуют с поверхностью растущих кристаллов как поверхностно-активные вещества, образуя композиционные покрытия.

Как было показано многочисленными исследованиями гальванических процессов, таких как: хромирование из стандартного электролита, железнение и никелирование из сульфатных электролитов, меднение и оловянирование из кислых сульфатных электролитов, цинкование из слабокислого и щелочного электролитов, а также серебрение и золочение из растворов на основе цианистых солей, УДА влияют на поляризацию во всех случаях. В зависимости от процесса сдвиг поляризации происходит почти всегда в сторону отрицательных потенциалов, и при этом происходит снижение площади адсорбционного тока пропорционально количеству вводимого УДА.

Исследования электропроводности электролитов с добавками УДА показали во всех случаях ее увеличение. Сделанные расчеты коэффициентов электрохимического подобия дают увеличение их на 30-40% в электролитах с добавками УДА. Это позволяет сделать вывод, что для всех электролитов присутствие УДА значительно увеличивает рассеивающую способность электролитов. Данный показатель очень важен для кислых электролитов, особенно для процесса хромирования.

При исследовании физико-химических свойств покрытий было показано, что УДА влияют на структуру покрытий, измельчая ее и в некоторых случаях создавая текстуру. Это подтверждается тем, что покрытия, полученные в присутствии УДА при оптимальных его концентрациях, практически беспористы и имеют повышенную коррозионную стойкость. Это особенно важно для оловянного и цинкового покрытий. Для всех покрытий в присутствии УДА повышается износостойкость. Для серебряных и золотых покрытий в 5-10 раз. Повышение микротвердости покрытий также наблюдается, но в значительно меньшей степени, чем это следовало бы ожидать.

Все проведенные исследования с добавками УДА различной модификации дают возможность сделать заключение, что УДА для гальванических процессов являются добавками нового поколения и могут быть использованы на практике.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА ОЛОВО-ЦИНК ИЗ ПИРОФОСФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ПО ИОНАМ Sn(II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕДОКС-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

Виноградов С.Н., Николотов А.Д.

Пензенский государственный университет
Пенза, Россия, 440026, ул. Красная, 40. e-mail: hms@pnzgu.ru

Для повышения стабильности в состав пирофосфатного электролита для осаждения сплава олово-цинк вводят антиоксиданты, такие как гидразин и его соли, формалин, аскорбиновая кислота, глюкоза и др. Однако данные антиоксиданты постоянно окисляются в электролите и, следовательно, не решают данную проблему. Исходным электролитом являлся пирофосфатный электролит следующего состава, (г/л): $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 34, ZnO – 6, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 145, желатин – 1. В данный электролит вводилось редокс-активное вещество – метиленовый синий. Редокс-активное вещество вводилось в электролит в виде водного раствора с концентрацией добавки 0,01 моль/л в корректировочном растворе.

В данной работе исследовано влияние редокс-активного вещества - метиленового синего - на стабилизацию ионного состава электролита с целью получения сплава заданного состава и с заданными физико-механическими свойствами.

Так как редокс-активное вещество вводилось в электролит в окисленной форме, необходимо исследовать его восстановление на катоде и диффузию в объеме электролита. Электролиз показал, что в прикатодном пространстве редокс-активное вещество полностью восстанавливается, а в прианодном пространстве остается в окисленной форме. В объеме электролита редокс-активное вещество присутствует в обеих формах. Восстановленная форма редокс-активного вещества диффундирует в объем электролита и стабилизирует концентрацию Sn(II). Окисленная форма редокс-активного вещества диффундирует в прикатодное пространство, где и восстанавливается. Таким образом, редокс-активное вещество не позволяет Sn(II) переходить в Sn(IV).

На состав сплава и выход по току исследовано влияние плотности тока (с увеличением плотности тока от 1 до 2 А/дм² содержание олова в сплаве уменьшается с 79 до 60%, выход по току сплава так же уменьшается с 74 до 62%, в заданном диапазоне плотностей тока осаждаются полублестящие покрытия сплавом), температуры электролита (с повышением температуры электролита с 22°C до 52°C содержание олова в сплаве увеличивается с 65 до 78%, выход по току сплава так же увеличивается с 63 до 82%, в интервале температур 20 – 40°C осаждаются полублестящие покрытия сплавом, а при более высокой температуре – матовые покрытия), влияние рН электролита (при увеличении рН с 7,5 до 9,0 содержание олова в сплаве увеличивается с 67 до 75%, выход по току уменьшается с 76 до 70%, в интервале рН 8 – 9,5 осаждаются полублестящие покрытия сплавом, а при рН < 7,5 осаждаются темные покрытия). Существенное влияние на состав сплава оказывает концентрация цинка в электролите. При увеличении концентрации цинка в электролите с 0,025 моль/л до 0,1 моль/л содержание олова в сплаве уменьшается с 86 до 69%, выход по току сплава увеличивается с 64 до 71%, при этом на катоде осаждаются полублестящие покрытия сплавом.

Таким образом, использование редокс-активной добавки позволяет стабилизировать состав электролита по ионам олова (II) и осаждать полублестящие покрытия сплавом с содержанием олова 65 – 75%.

ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АНТИФРИКЦИОННЫХ СПЛАВОВ С ОГРАНИЧЕННО РАСТВОРИМЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

Богданович Е. Н., Шалимов Ю. Н.

Воронежский государственный технический университет
Воронеж, Россия, Московский пр-т, 14. e-mail: bogden@list.ru
ФГУП НКТБ «Феррит», Воронеж, Россия, Московский пр-т, 179
e-mail: shalimov_yn@mail.ru

Получение функциональных материалов с ограниченно растворимыми компонентами представляет большой практический интерес, так как в процессе формирования сплава возникает целый ряд трудностей, связанных с технологией производства и с особенностями растворимости компонентов друг в друге. Главной особенностью таких систем является невозможность использования простых технологических приемов и операций при получении однородных сплавов. Известные в гальванотехнике процессы позволяют получить сплавы из компонентов, окислительно-восстановительные потенциалы которых близки по своим значениям. В случае больших различий потенциалов восстановления отдельных компонентов возникают проблемы поддержания концентрации в электролите компонента, имеющего наиболее положительное значение потенциала. Решение этой задачи может быть осуществлено с помощью импульсных методов электрохимического восстановления металлов.

В качестве объекта исследования нами использовались свинцовистые бронзы марки ОС-28 и ОС-29, применяемые как основные антифрикционные материалы для вкладышей коренных и шатунных подшипников дизелей большой мощности. Доля растворенного свинца в меди очень мала ($\sim 0,1\%$), поэтому получение такого материала металлургическим способом затруднено. Альтернативой может являться импульсный электрохимический метод восстановления сплава на катоде из водных растворов электролитов, что позволяет устранить недостатки традиционных технологий литья свинцовистых бронз.

Для получения покрытий использовался борфтористоводородный электролит (свинец – 40-45 г/л, олово – 5-6 г/л, медь – 0,4-0,8 г/л, кислота борфтористоводородная HBF_4 – до 200 г/л, клей столярный (желатин) – 1 г/л) и следующие режимы электролиза: температура электролита 25 – 30 °С; плотность тока в импульсе $i_{\text{имп}}=1,5 - 5 \text{ А/дм}^2$; скважность $Q=2 - 10$; частота следования импульсов $f=10 - 100 \text{ Гц}$; ток фона $i_{\text{фон}}=0,1 - 0,3 i_{\text{имп}}$; форма импульсов – прямоугольная.

Основным преимуществом импульсного электролиза является возможность регулирования химического состава сплава изменением параметров импульсного тока (частота следования импульсов, их длительность и скважность), а также высокая степень дисперсности компонентов и их равномерное распределение по поверхности электрода. Кроме того, при нестационарном электролизе появляется возможность управления свойствами формируемых покрытий (размер зерна, микротвердость, степень наводораживания покрытий, внутренние напряжения). Для улучшения структуры покрытий возникает необходимость использования сложных по химическому составу электролитов (комплексные соли металлов), содержащих компоненты, выполняющие определенные функции, например, ПАВ, буфелирующие добавки, различные типы диспергаторов. В условиях импульсного электролиза можно избежать применения таких электролитов.

ПОКРЫТИЕ МЕДНОНИКЕЛЕВЫМ СПЛАВОМ

Виноградов С.Н., Севостьянов Н.В.

Пензенский государственный университет

Пенза, Россия, 440026, ул. Красная, 40. e-mail: hms@pnzgu.ru

Высокой коррозионной устойчивостью в морских условиях отличается кадмиевое покрытие, а также покрытие сплавом медь-никель.

В связи с высокой токсичностью кадмия его применение ограничено. В этих условиях весьма актуально применение покрытия сплавом медь-никель

Разработан электролит электролитического осаждения сплава медь-никель на основе сульфосалициловой кислоты. Он обладает хорошими технологическими параметрами: высоким выходом по току (не менее 90%), декоративностью внешнего вида.

Исследованы технологические закономерности, такие, как зависимость состава сплава от катодной плотности тока, концентрации солей основных металлов в электролите, температуры электролита и pH электролита.

С увеличением концентрации соли меди в электролите растёт доля меди в сплаве во всём интервале рабочих плотностей токов. Прослеживается общая закономерность изменения доли меди в сплаве с изменением катодной плотности тока при различном содержании соли меди в электролите. С увеличением плотности тока наблюдается уменьшение меди в осадке, что связано со смещением потенциала катода в сторону отрицательных значений.

Увеличение температуры электролита приводит к возрастанию доли меди в сплаве, связанным со смещением потенциала катода в сторону положительных значений. Также температура влияет на внешний вид покрытия, блестящие покрытия осаждаются при температуре 45 – 50°C и плотности тока 1 – 2А/дм². Электроосаждение рекомендуется вести при температуре 50°C, обеспечивающей блестящий внешний вид покрытия.

Изменение pH электролита практически не влияет на состав сплава. Блестящие покрытия сплавом медь-никель осаждаются при pH 6,5 – 7,5.

Рассеивающая способность сульфосалицилового электролита, измеренная в целевой ячейке Молера, составила 43% по металлу.

Исследованы некоторые физико-механические свойства, такие как внутренние напряжения и переходное электросопротивление.

Внутренние напряжения, исследованные методом гибкого катода показали, что они сильно зависят от состава сплава и изменяются от внутренних напряжений сжатия, при содержании меди в сплаве выше 60% к напряжениям растяжения. Однако они остаются сравнительно невысокими и составляют 150 – 200 МПа, что сравнительно ниже, чем для чистого никеля. Покрытие сплавом медь-никель в области нулевых значений внутренних напряжений имеет блестящий глянцевый вид светлого цвета.

Медноникелевый сплав имеет сравнительно низкое переходное электросопротивление. Измеренные значения переходных электросопротивлений покрытий сплавом при токе 10 мА колеблются в пределах 0,008 – 0,034 Ом, зависящих от нагрузки и состава сплава. Рекомендуется применять сплав состава 52 – 34 % меди, имеющий блестящий ровный глянец и переходное электросопротивление 0,008 – 0,016 Ом.

Данный вид покрытия сплавом медь-никель можно применять как коррозионностойкое, защитнодекоративное и специальное для покрытия электрических контактов с малым переходным сопротивлением.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР, АККУМУЛИРУЮЩИХ ВОДОРОД

Гусев А.Л., Шалимов Ю.Н.

Научно-технический центр «ТАТА», Саров, Россия, а/я 787
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Научное конструкторско-технологическое бюро «Феррит»,
Воронеж, Россия, Московский пр-т, 179
e-mail: shalimov_yn@mail.ru, gusev@hydrogen.ru

Аккумуляция водорода в виде соединений Me-H является наиболее оптимальным по ряду причин. Во-первых, в сравнении с традиционным способом хранения водорода (газобаллонным) он является более безопасным. Во-вторых, при аккумуляции водорода в кристате (жидкофазный способ) энергозатраты становятся соизмеримыми с производством водорода. Гидридный способ исключает недостатки перечисленных выше, однако в промышленных устройствах он пока не нашел применения.

Отсутствие гидридных накопителей промышленного типа можно объяснить не всегда достаточной оценкой возможностей этого способа хранения водорода. Результаты отдельных авторов различаются весьма значительно. Анализируя результаты эксперимента ряда исследователей, мы установили, что различие в выводах можно объяснить только неадекватностью поставленных опытов. А именно, различие в режимах электрокристаллизации металлов, химического состава электролита и способа формирования покрытия являются основной причиной неоднозначности данных по содержанию водорода. Оптимальная структура аккумуляции водорода должна быть подобна нанотрубкам. Такие системы обеспечивают достаточно полную диффузию водорода из глубинных слоев в каналы транспорта молекул. Идеальная структура для аккумуляции водорода не должна включать в себя «ловушки». С другой стороны скорость диффузии будет зависеть от толщины слоя-накопителя. Соотношение геометрических размеров каналов транспорта газа и слоев накопителей должно удовлетворять условию работы системы в режиме редукции газа, то есть должна соблюдаться линейная зависимость для уравнения:

$$v_{H_2} = k \cdot f(T), \quad (1)$$

где v_{H_2} - объем генерируемого газа, T - температура накопителя, k - коэффициент пропорциональности.

В общем случае значение k определяется конструктивными особенностями накопителя.

Как показали экспериментальные исследования, зависимость содержания поглощаемого водорода от толщины носит линейный характер только для очень малой толщины осадка (до 3 мкм). Поскольку ранее нами было установлено, что образование связей Me-H осуществляется по дефектам структуры, то основными приемами технологий формирования структур с высокой аккумуляющей способностью к водороду является: получение металлических покрытий с большой плотностью дефектов на единицу поверхности; повышение скорости образования центров нуклеации водорода.

Задача эта успешно может быть решена с использованием современных электрохимических технологий.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЛЁНОК Ni-B

Звягинцева А.В.

Воронежский государственный технический университет
Воронеж, Россия, Московский проспект, 14. e-mail: vm.uskov.card@mail.ru

Одной из актуальных проблем микроэлектроники остаётся замена покрытий на основе золота и других драгоценных металлов в технологических процессах на покрытия менее дефицитными металлами. В качестве таких покрытий на ряде предприятий радиоэлектронной промышленности нашли применение сплавы Ni-B, получаемые химическим или электрохимическим способом. Присутствие небольших количеств бора в сплаве (0,3-1 %) позволяет в значительной мере улучшить необходимые функциональные свойства, такие как термостойкость, способность к пайке в течение длительного времени, способность к свариваемости с алюминиевой микропроволокой, применяемой для монтажа внутренних вводов в микросборках.

Целью данной работы явилось исследование изменения структуры и коррозионной устойчивости гальванического покрытия Ni-B после термообработок, имитирующих проведение технологических операций сборки приборов, в частности, пайки кристаллов. Образцы для исследования были получены электролитическим осаждением из сульфатного электролита никелирования с использованием безуглеродных борсоединений класса “полиэдрические бораты”. В качестве основы использовали держатели из железоникелевого сплава 42НА. Толщина слоя Ni-B, определялась весовым методом, и составила от 4 до 8 мкм. Содержание бора в покрытии устанавливалась по результатам спектрофотометрического анализа и составило 0,3-1 %. Образцы отжигались при температурах от 200 до 800 °С в течение 30 минут.

Исследование коррозионной устойчивости проводили методом ускоренных электрохимических испытаний в 3 %-ном растворе NaCl потенциодинамическим методом со скоростью развёртки потенциала 4 мВ/с.

Ускоренные коррозионные испытания показали, что в результате отжига потенциалы системы 42НА-Ni-B сдвигаются в положительную область по сравнению с исходными. Это свидетельствует об увеличении анодной поляризации никеля в порах и о замедлении коррозионного растворения. В процессе коррозии происходит постепенное облагораживание потенциала системы 42НА-Ni-B, что указывает на её пассивацию. При высокотемпературном отжиге (800°С) и увеличении времени отжига до 30 мин потенциал системы смещается к потенциалу основы, это связано с пробоем защитной оксидной плёнки (NiO, Ni₂O₃) на поверхности покрытия. Результаты испытаний показали, что все изученные системы 42НА-Ni-B в солевой коррозионной среде, содержащей большую концентрацию Cl⁻-анионов, склонны к питтинговой коррозии.

Установленные закономерности коррозионно-электрохимического поведения систем 42НА-Ni-B связаны со структурными изменениями, происходящими при отжиге гальванопокрытий и, наблюдаемые при рентгенографических и электронно-микроскопических исследованиях.

Таким образом, слой покрытия Ni-B толщиной 8 мкм надёжно защищает выводы микросхем от коррозии при термообработке до 600 °С в течение 30 минут.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА И ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОЦЕССА НА ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ НИКЕЛЯ

Мухина А.Е., Строгая Г.М., Юдина Т.Ф.

Ивановский государственный химико-технологический университет
Россия, Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7. e-mail: rem@isuct.ru

Каталитически неактивные металлы: марганец, молибден, цинк, вольфрам не могут быть индивидуально восстановлены из растворов химической металлизации. Однако эти металлы могут соосаждаться с другим металлом, являющимся каталитически активным по отношению к окислению гипофосфита, в частности с никелем.

Цель работы – изучение влияния состава раствора и температуры процесса на химическое осаждение покрытий Ni-Zn-P, Ni-Mo-P, Ni-Mn-P и Ni-W-P.

Сплав Ni-Zn-P. Известно, что даже незначительное введение в раствор химического никелирования солей цинка ухудшает внешний вид покрытия. С целью улучшения структуры и внешнего вида осадка опробовано введение в раствор различных выравнивающих добавок, обычно используемых при электрохимическом цинковании. Обнаружено, что две комплексные добавки Ликонды ZnSR А и ZnSR В при их совместном присутствии значительно улучшают качество Ni-Zn-P покрытий. При восстановлении Ni-Zn-P покрытия скорость снижается в два и более раза по сравнению с осаждением Ni-P. Но с ростом температуры от 70 до 90⁰С скорость увеличивалась практически в 2–3 раза.

Сплав Ni-W-P. При введении в раствор химического никелирования солей вольфрама внешний вид покрытия не ухудшается, а при содержании аммиака 100 мл/л в растворе даже несколько усиливается блеск покрытия. Увеличение содержания Na₂WO₄ в растворе при температуре 70⁰С приводит к небольшому снижению скорости процесса, при температуре 80-90⁰С концентрация соли мало влияет на скорость осаждения, не происходит замедление роста слоя никеля при введении в раствор осаждения даже больших концентраций вольфрамата натрия (порядка 20–50 г/л).

Сплав Ni-Mo-P. Включение молибдена даже в небольшом количестве в покрытие делает его более блестящим. Увеличение концентрации MoO₃ в ванне металлизации приводит к уменьшению скорости восстановления металлов и при содержании MoO₃ выше 0,17 г/л образование покрытия не происходит. Рост температуры от 70 до 90⁰С приводит к увеличению скорости осаждения при всех концентрациях MoO₃.

Сплав Ni-Mn-P. С увеличением концентрации MnCl₂ от 5 до 25 г/л скорость осаждения сплава практически не меняется. Это характерно для всех температур от 60 до 90⁰С. С увеличением содержания MnCl₂ в ванне покрытие становится более блестящим.

Для получения исследуемых сплавов рекомендуем аммиачно-цитратный раствор. Рабочая температура должна быть не менее 80⁰ С. При осаждении сплавов Ni-Mn-P, Ni-Mo-P и Ni-W-P скорость процессов при 80 и 90⁰ увеличивается лишь на 1-2 мкм/ч, а при осаждении Ni-Zn-P – на 3-5 мкм/ч. Процесс вести при 90⁰С технологически сложно, кроме того, из-за летучести аммиака ухудшается качество покрытия; поэтому при 90⁰С для поддержания качества требуется увеличить концентрацию аммиака от 50 до 100 мл/л.

ТРАНСФОРМАТОР ДЛЯ ИМПУЛЬСНОЙ ЭХО

Бурков В.М.

Ивановский государственный химико-технологический университет
Россия, Ивново, пр. Ф. Энгельса, 7. e-mail: ket712@isuct.ru

Регулируемый тиристорный источник питания для электрохимической обработки металлов (ЭХО) является оптимальным с точки зрения простоты схемного решения, надежности и стоимости. Классическая схема однофазного источника содержит силовой трансформатор, во вторичной цепи которого включен управляемый тиристорный выпрямитель. При этом первичная обмотка трансформатора постоянно подключена к напряжению сети.

В импульсной ЭХО от полупериода синусоидального напряжения с помощью тиристоров отрезается большая часть и остается только треугольный импульс, длительность которого в несколько раз короче длительности полупериода. Это позволяет изменить подход к расчету трансформатора, если тиристорные ключи включить в первичной цепи, а ток вторичной обмотки выпрямлять с помощью диодов.

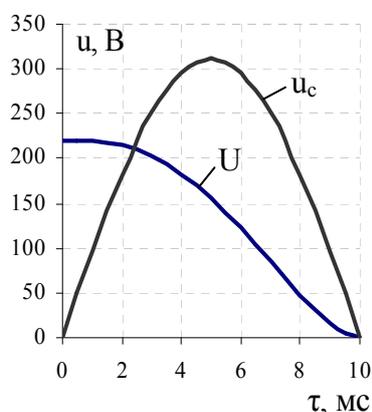


Рис. Зависимости мгновенного u и действующего напряжения импульсов U от времени τ

При синусоидальном напряжении сети: $u_c = U_{Cm} \sin \omega t$ легко получить выражение для действующего значения напряжения в зависимости от момента (фазы) включения тиристоров, как среднееквадратичное значение напряжения импульсов за полупериод напряжения сети при $f = 50 \text{ Гц}$ и $U_c = 220 \text{ В}$:

$$U = 220 \sqrt{1 - 0,1\tau + \frac{\sin(0,2\pi \cdot \tau)}{2\pi}};$$

где τ – момент (фаза) включения тиристора (мс); аргумент синуса вычислять в радианах. Графики зависимости U и u_c от τ приведены на рисунке.

Чтобы в паузах выпрямленных импульсов, следующих с частотой 100 Гц , в межэлектродном зазоре электролит успевал полностью обновляться, скважность импульсов не должна превышать:

$$q = (T/2)/t_u = 4 \dots 5;$$

где $t_u = T/2 - \tau$. При $T/2 = 10 \text{ мс}$ и $q = 5$ длительность импульса $t_u = 2 \text{ мс}$, $\tau = 8 \text{ мс}$.

Если тиристорный ключ в каждом полупериоде будет открываться при $\tau = 8 \text{ мс}$, то действующее напряжение импульсов на первичной обмотке

$$U = 220 \sqrt{1 - 0,1 \cdot 8 + \frac{\sin(0,2\pi \cdot 8)}{2\pi}} = 48,4 \text{ В}.$$

Амплитуда импульсов $U_{Im} = U_{Cm} \sin \omega \tau = 220 \sqrt{2} \sin 100\pi \cdot 8 = 183 \text{ В}$.

При малых межэлектродных зазорах (МЭЗ) (0,05мм и менее) амплитуда импульсов напряжения из-за опасности пробоя МЭЗ не должна превышать $U_{МЭЗm} = 17 \text{ В}$.

Определяем коэффициент трансформации трансформатора K и действующее напряжение вторичной обмотки U_2 :

$$K = U_{Im}/U_{МЭЗm} = 183/17 = 10,8;$$

$$U_2 = U/K = 48,4/10,8 = 4,5 \text{ В}.$$

Как видим, число витков первичной и вторичной обмоток может быть уменьшено в $220/48,4 = 4,5$ раза в сравнении с обычной величиной. Пропорционально уменьшаются габариты и вес трансформатора – самого дорогостоящего и массивного элемента источника импульсного тока.

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ КАРБОНИТРИДА И НИТРИДА БОРА ПРИ ЭЛЕКТРОДУГОВОМ ИСПАРЕНИИ РЕАГЕНТОВ

Силкин С.В.¹, Кузьмин С.М., Парфенюк В.И.

Институт химии растворов Российской академии наук
Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1. e-mail: vip@isc-ras.ru

¹Ивановский государственный химико-технологический университет

Активное изучение наноматериалов продолжается уже более двадцати лет. Значительный научный интерес к ним вызван их специфическим строением и свойствами, заметно отличающимися от строения и свойств обычных материалов. Материалы на основе наночастиц являются перспективными объектами для создания новых полупроводников, сегнетоэлектриков, сверхпроводников. В связи с этим приобретает особую актуальность проблема получения наночастиц с воспроизводимыми характеристиками.

В данной работе разработан метод электродугового испарения реагентов для получения неуглеродных наночастиц. Методология синтеза основана на атомизации реагентов дуговым разрядом и конденсации образующегося пара в химически инертной среде. Быстрое охлаждение конденсирующегося пара при адиабатическом расширении позволяет остановить конденсацию пара в фазе образования наночастиц.

Получения частиц карбонитрида и нитрида бора осуществляли в реакторе дугового испарения (рис. 1) в атмосфере гелия ($2 \cdot 10^4$ Па) при напряжении между электродами 20-25 В и токе разряда 100-150 А.

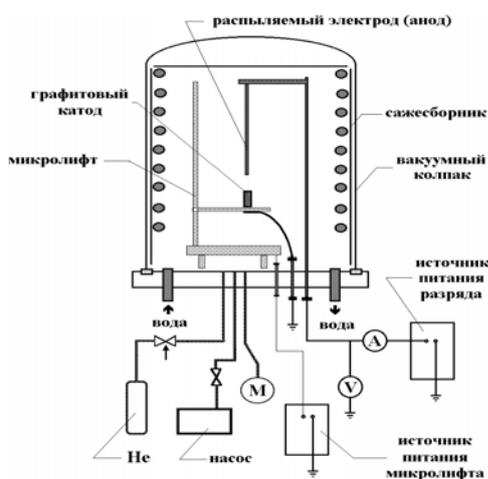


Рис. 1 Установка электродугового синтеза

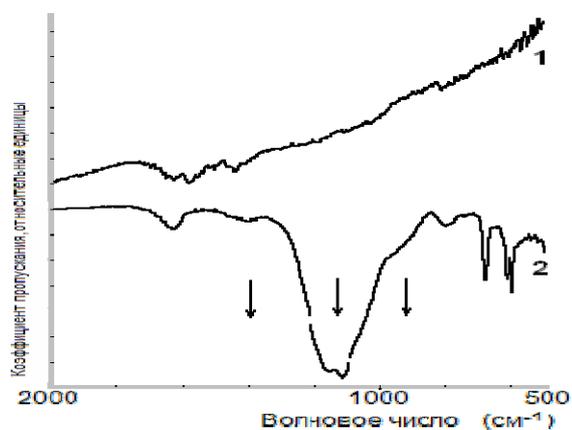


Рис. 2 ИК спектры распрыленного вещества до(1) и после (2) термоокисления

В результате электродугового испарения специальным образом изготовленных электродов получены образцы карбонитрида бора с различным содержанием углерода. Для удаления несвязанного углерода из полученных образцов применено контролируемое термоокисление.

Колебательные спектры образцов указывают на образование структур карбонитридов бора и удаление углерода из их состава в результате термоокисления. На спектре (рис. 2) стрелками обозначены полосы, характерные для кубического и гексагонального нитрида бора. Согласно данным электронной микроскопии при термоокислении происходит образование наночастиц нитрида бора различного строения с характерным размером порядка 30 нм.

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ПОВЕРХНОСТИ

Балмасов А.В., Донцов М.Г., Чашина Е.Н.

Ивановский Государственный химико-технологический университет
Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7. e-mail: rem@isuct.ru

Значительное влияние на электрохимическое поведение металлов оказывают физико-химические свойства раствора, в котором протекают электрохимические и химические процессы. Увеличение вязкости среды, переход от простых гидратированных ионов металла к комплексным частицам способствует усилению влияния диффузионных процессов. Использование неводных и водно-органических растворов электролитов позволяет изменять электропроводность, вязкость, сольватирующую и комплексообразующую способность рабочей среды, что дает возможность целенаправленно влиять на технологические показатели электрохимических процессов. Однако к настоящему времени эти преимущества водно-органических растворов использованы далеко не в полном объеме.

Роль органического растворителя не всегда ограничивается только изменением физико-химических свойств электролита. В ряде случаев возможно его непосредственное участие в анодном процессе в качестве комплексообразователя.

Нами на примере меди, серебра, вольфрама показано, что такие растворители, как аминоспирты, принимают непосредственное участие в процессах анодного окисления металлов. При анодном окислении серебра в растворах тиоцианата калия введение в состав электролита моноэтаноламина (МЭА) или триэтаноламина (ТЭА) приводит к торможению процесса растворения металла. Причиной этого является увеличение вязкости водно-органического раствора и уменьшение растворимости тиоцианатных комплексов серебра, поскольку сложные полилигандные комплексы серебра с тиоцианат-ионом и аминоспиртом менее устойчивы.

В отличие от серебра, медь в водных растворах KSCN пассивируется вследствие образования на поверхности слоя труднорастворимого тиоцианата меди. При введении в раствор аминоспирта анодный процесс облегчается, что связано с образованием сложных полилигандных комплексов меди. Подтверждением этого служит смещение бестокового потенциала медного электрода в область отрицательных значений. Проведенные расчеты показали, что при высоких анодных потенциалах медь переходит в раствор преимущественно в виде комплексных ионов $[CuSCN(MЭА)_2]^+$.

При анодной поляризации вольфрама в растворах хлорида или нитрата натрия, содержащих аминоспирты, скорость растворения возрастает при увеличении содержания органического компонента до определенного предела. Учитывая, что аминоспирты являются слабыми основаниями, можно предположить, что причиной активации вольфрама является повышение pH среды, способствующее химическому растворению поверхностного оксида WO_3 . В то же время, объемная концентрация активирующих гидроксид-ионов даже в растворе, содержащем 8 М МЭА, не превышает 0,015 моль/л, что недостаточно для обеспечения высокой скорости растворения вольфрама. Следовательно, аминоспирт принимает непосредственное участие в процессе анодного растворения вольфрама. Экстремальная зависимость предельного тока от концентрации МЭА обусловлена значительным повышением вязкости раствора.

Таким образом, в зависимости от соотношения констант устойчивости комплексных соединений, можно ускорять или тормозить процессы анодного растворения металлов, что дает дополнительную возможность управления анодным процессом.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОПЛАЗМЕННОГО ПОЛИРОВАНИЯ НА КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СТАЛИ МАРКИ ЭИ961

Амирханова Н.А., Смылова М.К., Кутнякова Ю.Б., Сабуров Р.Т., Таминдаров Д.Р.
Уфимский государственный авиационный технический университет
450000, Уфа, ул. Карла Маркса, 12. e-mail: kutnyakova@mail.rb.ru

Известно, что электроплазменное полирование углеродистых и нержавеющей сталей способствует образованию блестящих поверхностей с низкими значениями высот микронеровностей.

Электроплазменная обработка проводилась на станке «ЭПП-250» при напряжении 280-300 В в течение 10 мин в электролите $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при температуре 70-80°C.

Значения высот микронеровностей для обработанного образца 0,02 мкм, для необработанного – 0,03 мкм. Измерения проводились на профилометре «Абрис- ПМ7». В ряде случаев электроплазменное полирование способствует не только снижению высот микронеровностей, но и обеспечивает повышение коррозионной стойкости.

Интересно рассмотреть влияние электроплазменного полирования стали на коррозионные свойства.

Определение плотностей токов коррозии проводилось с помощью снятия поляризационных кривых в катодной и анодной области и построения касательных.

Проводились сравнительные исследования коррозионной стойкости образцов стали марки ЭИ961, после электроплазменной обработки и без обработки в растворе хлорида натрия 3% на коррозиометре со встроенным АЦП.

Измерялись потенциалы без тока в течение 2 часов. Установлено, что образец после электроплазменной обработки характеризуется более положительными значениями потенциалов без тока в сравнении с необработанным образцом. Для исходного образца потенциал без тока устанавливается через 30 мин и имеет значение -0,129, для образца после электроплазменной обработки -0,042 В.

Выявлено, что плотность тока коррозии для необработанного образца в растворе NaCl 3% имеет значение 2,7 А/см², для обработанного образца плотность тока коррозии составляет величину 1,25 А/см².

Таким образом, установлено, что электроплазменная обработка способствует существенному повышению коррозионной стойкости образцов стали марки ЭИ961, т.к. плотности токов коррозии для образца после электроплазменной обработки снижаются в 2,16 раза по сравнению с исходным образцом.

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

- после ЭПП стали ЭИ961 образуется блестящая поверхность, при этом значения высот микронеровностей значительно ниже по сравнению с исходным образцом;
- после ЭПП поверхность стали пассивирована, т.к. ей отвечают более электроположительные значения электродных потенциалов;
- ЭПП способствует повышению коррозионной стойкости стали марки ЭИ961 вследствие формирования ровной оксидной пленки, имеющей адсорбционный характер, при этом плотности тока коррозии для образца после ЭПП в 2 раза ниже по сравнению с плотностью тока коррозии исходного образца.

ВЛИЯНИЕ ПАВ ГРУППЫ АЛКИЛСУЛЬФОНАТОВ НА ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТЫХ МЕМБРАН В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИЯ НИКЕЛЯ

Юрьев А.И., Рябинин В.В., Большаков Л.А.

Норильский филиал «Институт «Норильскпроект» ООО «Институт Гипроникель»,
Норильск, Россия. e-mail: yurievai@np.nk.nornik.ru

Проведенные ранее исследования показали, что введение в электролит электрорафинирования никеля анионных ПАВ, относящихся к группе алкилсульфонатов, приводит к смещению суммарных поляризационных кривых в область более отрицательных потенциалов, что связано с ингибированием реакции катодного выделения водорода. В то же время, было установлено, что присутствие в электролите ПАВ практически не оказывает влияния на скорость восстановления никеля.

Однако выполненный анализ влияния ПАВ на технологические показатели процесса электрорафинирования в промышленных условиях показал, что введение в электролит ПАВ приводит к увеличению катодного выхода по току на 1,5-2,0 %, что не может быть объяснено исключительно ингибированием реакции катодного восстановления водорода. На основании этого было выдвинуто предположение о том, что влияние ПАВ на технологические показатели процесса электрорафинирования никеля является следствием синергетического эффекта, складывающегося из множества факторов.

Одним из таких факторов может быть изменение транспортных характеристик пористых мембран, используемых в технологии электрорафинирования никеля для разделения катодных и анодных областей электролизной ванны.

Пористые мембраны характеризуются такими основными структурными свойствами, как пористость и средний радиус пор. Эти характеристики пористой перегородки определяют основные технологические показатели диафрагменного материала, а именно, степень проницаемости электролита через ткань и коэффициент структурного электрического сопротивления. При этом второй показатель в значительной степени зависит от первого и определяет величину напряжения между катодом и анодом, тем самым оказывая непосредственное влияние на энергетические затраты процесса электрорафинирования никеля. В связи с этим, исследовано влияние ПАВ группы алкилсульфонатов на транспортные характеристики используемых в технологии электрорафинирования никеля в ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель» пористых мембран, изготовленных из тканей «Полиэстер» (Финляндия), «Куралон» (Россия) и «Хлопко-лавсан» (КНР).

Исследования включали определение влияния ПАВ на водопроницаемость и электрическое сопротивление мембран, а также вольтамперные характеристики электрохимической системы.

В результате выполненной работы построены концентрационные и температурные зависимости исследованных показателей.

Установлено, что присутствие ПАВ в электролите приводит к заметному изменению транспортных характеристик пористых мембран. Определена доля этого влияния в синергетическом эффекте снижения затрат электроэнергии на осуществление процесса электролиза за счет введения ПАВ в электролит электрорафинирования никеля.

ИЗУЧЕНИЕ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ИОД-ИОДИДНЫХ РАСТВОРАХ

Эрисов А.Г., Бучихин Е.П.¹, Чекмарев А.М.²

ООО «ПЗЦМ-Втормет», Россия, Москва, ул. Обручева, 52. e-mail: erisov1974@mail.ru

¹ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии»

115409, Россия, Москва, Каширское ш., 33. e-mail: A.Quznetsov@vniiht.ru

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

125047, Россия, Москва, Миусская пл., 9. e-mail: chekmarv@rctu.ru

Уменьшение содержания благородных металлов в ломе и отходах электронной техники зачастую делает их переработку традиционными способами низкорентабельной, а зачастую и убыточной. Путем повышения эффективности выделения золота и серебра из лома электронной техники будет являться селективное растворение благородных металлов. Одним из способов селективного растворения металлов является электрохимическое анодное растворение. Селективность электрохимического растворения можно обеспечить двумя путями: подбором электрохимических характеристик растворения (плотность тока и напряжение) и изменением состава электролита.

Изучены закономерности растворения цветных металлов и золота в щелочных иодидных растворах методом вольтамперометрии на ВДЭ.

Установлено, что при потенциалах 0,34 В- 0,38 В золото находится в области активного растворения (предельный ток 0,046 А/см²), в то время как другие металлы находятся в стадии «подготовки» к активному растворению. Скорости их растворения ничтожно малы по сравнению со скоростью растворению золота. При потенциалах 0,4 В-0,43 В золото также активно растворяется, но при этих потенциалах начинается растворение никеля.

С целью установления оптимального состава электролита проведены исследования анодного растворения Au, Cu, Ni и Sn в щелочных йодсодержащих растворах состава KI от 10 г/л до 0,156 г/л KOH от 1М до 0,01М при плотности тока 0,045 А/см² и рабочий потенциал 0,35 В, построены кривые анодного растворения металлов в зависимости от содержания KI и KOH. Экспериментально определен состав электролита (KI – KOH) и токовые характеристики для селективного растворения золота: концентрация KI- 5 г/л, концентрации KOH- 1М (56 г/л), плотность тока 0,045 А/см² и рабочий потенциал 0,35 В.

В качестве аппаратного оформления процесса электролиза предложен электролизер барабанного типа, в котором проведены опытные испытания. Степень извлечения золота 98,3%, выход по току (Au) - 59%. Получен продукт состава: золота 34,7%, серебро 56,4%, медь 2,3%, олово 0,6%, никель 6%.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕДИ ПОД ПЛЕНКАМИ КОМПОЗИЦИЙ ИНДУСТРИАЛЬНОГО МАСЛА И КОСЖК В РАСТВОРЕ NaCl, НАСЫЩЕННОМ SO₂

Четырина О.Г., Шель Н.В.¹

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина
392000 Тамбов, Россия, ул. Интернациональная, 33

¹Тамбовский государственный технический университет
392000 Тамбов, Россия, ул. Советская, 106

e-mail: vits21@mail.ru

Рассмотрено влияние защитных покрытий на основе индустриального масла И-20А и присадки КОСЖК на кинетику парциальных электродных реакций, протекающих на поверхности меди в 0,5М растворе NaCl в присутствии SO₂ в газовой фазе.

Поляризационные измерения проводили в потенциостатическом режиме посредством потенциостата П-5827М по общепринятой методике. Заданный объем оксида серы (IV) вводили в электрохимическую ячейку из стекла «Пирекс» с разделенным шлифом анодным и катодным пространствами. Рабочий электрод покрывали защитной масляной пленкой, содержащей фиксированные концентрации присадки КОСЖК (1, 5, 10 и 20 мас. %). Толщина барьерной пленки – 15 мкм. Присадка КОСЖК (кубовый остаток производства синтетических жирных кислот) включает в себя до 86% карбоновых кислот фракции C₂₁ – C₂₅, остальное – неомыляемые соединения, продукты осмоления и полимерные кислоты.

Анодная поляризационная кривая на меди характеризуется протяженным линейным участком с последующим переходом в пассивное состояние. На катодной поляризационной кривой после короткого линейного участка наблюдается предельный ток по кислороду. С увеличением концентрации присадки в масле (от 1 до 20 мас. %) наблюдается пропорциональное снижение скорости ионизации металла и предельного тока по кислороду.

Замедление обеих реакций свидетельствует о снижении концентрации серосодержащих частиц в приэлектродном слое, непосредственно примыкающем к поверхности металла, и о затруднении доступа кислорода и SO₂ к поверхности меди из-за появления барьерного слоя пленки консервационного материала, а также влияния присадки на кинетику парциальных электродных реакций.

Введение в газовую фазу 1 об. % SO₂ повышает скорость как катодной, так и анодной реакций. Дальнейшее увеличение концентрации сернистого газа от 10 до 20 об. % приводит к изменениям в характере катодной поляризационной кривой, а именно, наблюдается переход от предельного тока к кинетическому характеру кривой. Это свидетельствует об участии SO₂ или продуктов его растворения в катодном процессе. Анодные поляризационные кривые в пределах ошибки эксперимента параллельны между собой, что говорит о неизменности механизма анодного процесса при увеличении концентрации присадки в масляной композиции и содержания SO₂ в газовой фазе ячейки.

В целом, в присутствии оксида серы (IV) сохраняется тот же самый характер влияния концентрации присадки КОСЖК на скорость электродных реакций.

Таким образом, консервационный материал на основе индустриального масла и кубового остатка производства СЖК, нанесенный на поверхность меди в виде тонкой пленки, эффективно замедляет парциальные электродные реакции, как в отсутствие, так и в присутствии SO₂ в газовой фазе.

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА СЕРЕБРА С МЕДЬЮ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ТИОЦИАНАТА КАЛИЯ

Чашина Е.Н., Балмасов А.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет
Россия, 153000, Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7. e-mail: rem@isuct.ru

Широкое применение сплавов серебра с медью в различных отраслях техники обусловило высокий интерес к разработке электрохимических способов полирования. Известно, что электрополирование представляет собой процесс анодного растворения металлов, в результате которого возникает блеск и улучшается микрогеометрия поверхности.

Цель данной работы состояла в исследовании анодного поведения сплава серебра с медью Sr925 в водно-органических растворах тиоцианата калия. В качестве органических растворителей были использованы моноэтаноламин (МЭА) и триэтаноламин (ТЭА), способные к комплексообразованию с ионами серебра и меди.

Поляризационные измерения проводили в потенциостатическом и потенциодинамическом режимах с использованием вращающихся дисковых электродов из серебра, меди и сплава SrM925 .

Установлено, что в водном растворе тиоцианата калия растворение изученных металлов протекает при наличии на поверхности пассивирующего слоя, о чем свидетельствует наличие максимума на поляризационной кривой, высота которого возрастает пропорционально квадратному корню из скорости развертки потенциала. Для серебра характерным является наличие одного максимума. В случае меди имеют место два максимума анодного тока, что свидетельствует о стадийном характере анодного окисления. При этом поведение серебра и его сплава с медью в исследуемых растворах во многом схоже, хотя сплав Sr925 ведет себя более активно – на поляризационных кривых появляется второй максимум тока, обусловленный присутствием меди. Это приводит к ухудшению качества поверхности – в большинстве случаев для сплава она матовая.

Введение в состав исследуемого раствора добавок аминоспиртов способствует снижению максимумов на поляризационных кривых и уменьшению скорости анодного процесса вследствие торможения стадии массопереноса в растворе. Увеличение концентрации органического компонента приводит к уменьшению анодных токов вследствие роста вязкости раствора. При равных концентрациях МЭА и ТЭА в последнем случае анодные токи меньше. Кроме того, введение аминоспиртов в раствор тиоцианата калия вызывает уменьшение растворимости поверхностного слоя, о чем свидетельствует снижение кинетических токов. Следует отметить, что кинетические токи для сплава Sr295 выше, чем для чистого серебра. По-видимому, это связано с тем, что аминоспирты могут образовывать комплексы как с серебром, так и с медью. Установлено, что медь в водно-аминоспиртовых растворах существует преимущественно в форме смешанного аминотиоцианатного комплекса, поэтому растворение меди облегчается, не происходит накопления продуктов ее окисления на поверхности, что способствует улучшению качества ее поверхности.

Анализ полученных данных показал, что применение водно-аминоспиртовых растворов тиоцианата калия представляется перспективным для электрохимического полирования сплава серебра с медью Sr925 .

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИМПУЛЬСНЫХ РЕВЕРСНЫХ ТОКОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Хмелев А.В., Федорова Е.А., Головушкина Л.В.

Нижегородский государственный технический университет им. П. Е. Алексеева
Нижний Новгород, Россия, ул. К. Минина, 24. e-mail: gzas-czl@sinn.ru

Современные тенденции развития информационной технологии вызвали появление высокоплотных печатных плат с микропереходами, слоями резисторов и конденсаторов. При этом значительно возрос коэффициент отношения диаметра отверстия к его длине, что серьезно обострило проблему выравнивания металлизации в отверстиях платы.

В настоящее время используются различные приемы выравнивания металлизации. Одним из них является нестационарный электролиз – это электроосаждение металлов непостоянными периодическими токами различной формы. Для исследования был выбран импульсный реверсированный ток. Данное направление позволяет «чисто электрическим путем», то есть изменением только формы и параметров рабочего тока, управлять электродными процессами и тем самым воздействовать на скорость осаждения, структуру и физико-механические свойства осадков.

Изучение импульсного реверсированного электролиза велось в сернокислом электролите гальванического меднения ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 45-55 г/л, H_2SO_4 50-55 г/л, NaCl 0,06 г/л), с добавками (БЭСМ + ОС-20, $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ + желатин). Нанесение покрытия осуществляли в режиме импульсного реверсированного тока, при котором $j_{\text{пр}} = 400 \text{ А/м}^2$, $j_{\text{об}} = 1600 \text{ А/м}^2$, а $\tau_{\text{пр}} = 70; 250; 220 \text{ мс}$ и $\tau_{\text{об}} = 4; 12; 20 \text{ мс}$ соответственно.

Все полученные при импульсном реверсированном токе покрытия обладали удовлетворительными свойствами для операции гальванического меднения в производстве печатных плат (значение пластичности и эластичности не опускалось ниже 6%), но наиболее оптимальными оказались свойства покрытий, полученных из электролита с добавками БЭСМ + ОС-20 (значение пластичности достигало 12%, что вдвое больше нормы, а значение эластичности – 10%). Это говорит о благоприятной совместной работе данной добавки с импульсными реверсированными токами. При определенных соотношениях параметров импульсного реверсированного тока добились довольно высоких значений микротвердости как в базовом электролите, так и в электролитах с добавками ($9 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5 \text{ Н}$).

Исследования показали, что импульсный реверсированный электролиз позволяет получать равномерные, плотные, мелкодисперсные и даже блестящие осадки с хорошими физико-механическими свойствами. Перспектива использования импульсных реверсированных токов дает ряд преимуществ перед технологией гальванического покрытия на постоянном токе:

- происходит выравнивание толщины металлизации в отверстиях и предотвращаются недопустимо грубые наросты на проводниках;
- электролиз может вестись при рабочих плотностях тока, которые выше, чем при стационарном режиме, что увеличивает производительность гальванической линии на 70 % без потери качества;
- появляется возможность заполнения глухих микроотверстий многослойных печатных плат, за счет чего плотность размещения переходов увеличивается в 2 раза.

ТЕЛАЗ – ИНГИБИТОР СЕРОВОДОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ В КИСЛЫХ ХЛОРИДНЫХ СРЕДАХ

Фоменков О.А., Цыганкова Л.Е.

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина
392000 Тамбов, Россия, ул. Интернациональная, 33
e-mail: chemistry@tsu.tmb.ru

Нефте- и газодобывающие компании заинтересованы в разработке ингибиторов, замедляющих сероводородную и углекислотную коррозию стали, а также её наводороживание, эффективных при малых концентрациях, что снижает стоимость противокоррозионной защиты.

Проведено исследование защитной эффективности ингибитора телазы (борсодержащий амин) в концентрации 200 и 1000 мг/л в кислых хлоридных средах (0,1 н HCl + 5 г/л NaCl) на стали Ст3 в присутствии CO₂ (1 атм.) и H₂S (400 мг/л) отдельно и совместно.

Защитный эффект рассчитывался по формуле: $Z = \frac{K_0 - K_{инг}}{K_0}$,

где K₀ и K_{инг} соответственно скорости коррозии в неингибированных и ингибированных растворах.

Таблица. Скорость коррозии (K, г/м² ×ч) стали Ст3, защитный эффект телазы (Z, %) в ингибированных растворах. C_{инг} = 200 мг/л (числитель) и 1000 мг/л (знаменатель).

τ, ч	Показатели	Среда с добавками			
		Отсутствуют	H ₂ S	CO ₂	H ₂ S + CO ₂
24	K ₀	2,155	5,823	1,869	4,53
	K	0,42/0,042	0,399/0,18	0,21/0,095	0,46/0,046
	Z	80/98	93/97	89/96	91/99
240	K ₀	1,982	2,026	1,318	2,391
	K	0,42/0,0197	0,20/0,104	0,17/0,077	0,24/0,06
	Z	79/98	90/95	87/94	90/97
720	K ₀	0,855	0,867	0,767	0,964
	K	0,19/0,012	0,087/0,052	0,09/0,061	0,011/0,048
	Z	78/98	90/94	88/92	89/95

Из таблицы видно, что в присутствии 200 мг/л телазы величина Z высока, однако несколько уменьшается во времени, но все же остается близкой к 90% в присутствии H₂S и CO₂ совместно и отдельно.

Увеличение концентрации ингибитора до 1 г/л приводит к заметному росту величины Z. Она не опускается ниже 90% (знаменатель), по результатам суточных испытаний во всех исследуемых средах. Через 240 и 720 часов экспозиции защитный эффект телазы остается выше 90%. Коррозионные потери, по результатам 30 суточных испытаний, в ингибированных телазом растворах в присутствии H₂S составляют 0,048 – 0,052 г/(м² ×ч).

Анализ потенциостатических поляризационных кривых показал, что изученный ингибитор в данной среде без добавок и в присутствии CO₂ и H₂S замедляет обе парциальные электродные реакции, при этом потенциал коррозии смещается в положительную сторону.

КОМБИНИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАЗМОНАПЫЛЕННЫХ ЛАНТАНСОДЕРЖАЩИХ БИОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ДЕНТАЛЬНЫХ ИМПЛАНТАТОВ

Сюсюкина Е.Ю., Лясникова А.В.

Саратовский государственный технический университет
Россия, Саратов, ул. Политехническая, 77. e-mail: Lyasnikovaav@mail.ru

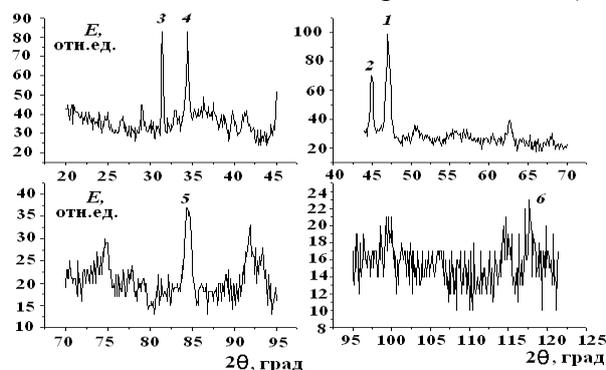
Данное исследование, выполненное при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, посвящено разработке комбинированной технологии получения лантансодержащих биокomпозиционных покрытий дентальных имплантатов. Предполагается, что данные покрытия будут обладать высокой остеоинтегративной способностью за счет присутствия гидроксиапатита, а также антибактериальными свойствами за счет наличия лантана, что чрезвычайно эффективно в борьбе с периимплантитом – основной причиной потери имплантатов на ранних и поздних сроках после операции.

Катодное внедрение лантана в плазмонапыленное гидроксиапатитовое покрытие проводилось в растворе диметоксибензоата лантана $(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COO})_3\text{La}$ концентрации 0,03 моль/л в диметилформамиде при потенциале $E = -2,9 \text{ В}$ и при 40° С в течение времени от 30 до 60 мин. Также полученные образцы обрабатывали в гальваностатическом режиме при i , мА/см^2 : для первого образца при $i_a = 6 \text{ мА/см}^2$, для второго образца $i_k = 10 \text{ мА/см}^2$, для третьего образца сначала при $i_a = 4 \text{ мА/см}^2$, а затем при $i_k = 8 \text{ мА/см}^2$. Полученные образцы исследовались при помощи лазерного микроанализа и рентгенофазового анализа.

Содержание лантана в полученных покрытиях (отн.ед.)

Глубина проникновения лазерного луча	Образец №1	Образец №2	Образец №3
315 мкм	428	271	111
390 мкм	123	63	Гран. исчезн.
440 мкм	76	Гран. исчезн.	
480 мкм	Гран. исчезн.		

Режимы внедрения: №1 – $E_{\text{кп}} = -2,9 \text{ В}$, $t = 1 \text{ час}$ и $i = 10 \text{ мА/см}^2$; №2 – $E_{\text{кп}} = -2,9 \text{ В}$, $t = 1 \text{ час}$ и $i = 6 \text{ мА/см}^2$; №3 – $E_{\text{кп}} = -2,9 \text{ В}$, $t = 1 \text{ час}$ и $i_k = 8 \text{ мА/см}^2$, $i_a = 4 \text{ мА/см}^2$ ($E_{\text{кп}}$ – потенциал катодного внедрения, В; t – время внедрения, ч; i – ток гальваностатического внедрения, мА/см^2).



Результаты РФА лантансодержащего покрытия: 1, 2 – пики, соответствующие фазе титана; 3, 4 – пики, соответствующие фазе лантана; 5 – пик, соответствующий фазам титана и соединению

Пористость лантансодержащих покрытий составила 42-45%, что является отличным показателем для биокomпозиционных покрытий, поскольку остеоинтеграционный потенциал имплантата во многом определяется его пористостью. Следующим этапом исследования станет проведение медико-биологических испытаний биокomпозиционных покрытий с целью установления их безопасности и эффективности.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХОЛОДНОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ АРМАТУРНОЙ СТАЛИ

Семенов В.Е., Балмасов А.В., Румянцева В.Е.

Ивановский Государственный химико-технологический университет
Россия, Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7. e-mail: rem@isuct.ru

Коррозия стальной арматуры вызывает преждевременный выход из строя железобетонных конструкций. Для повышения коррозионной устойчивости арматуры в состав бетона в ряде случаев вводят различные ингибиторные добавки. Однако эти добавки не всегда благоприятно влияют на физико-механические свойства бетона. Другим способом повышения коррозионной стойкости арматуры является нанесение на неё защитного покрытия – гальванического, конверсионного, лакокрасочного и др. В настоящем исследовании в качестве защиты стальной арматуры было выбрано нанесение фосфатных пленок. Данные покрытия наносятся химическим способом, покрываемое изделие не требует тщательной подготовки поверхности, растворы не содержат токсичных и экологически опасных веществ.

Фосфатные покрытия, полученные из горячих растворов ($t \geq 90$ °С) характеризуются большой толщиной и пористостью. Их коррозионная стойкость несколько выше по сравнению с покрытиями, полученными из растворов с низкой температурой. Но применение горячих растворов для обработки крупногабаритных изделий весьма затруднительно. Из холодных растворов получают мелкокристаллические пленки толщиной 3–8 мкм. Для холодного фосфатирования традиционно применяют растворы на основе соединений цинка и фосфорной кислоты или на основе препарата МАЖЕФ.

В ходе сравнительных испытаний было установлено, что пленки, полученные на арматурной стали из раствора на основе фосфата цинка, содержащего H_3PO_4 - 80 г/л; ZnO – 16 г/л; NaNO_2 – 1,5 г/л, характеризуются невысокой коррозионной стойкостью, малой толщиной. В ходе процесса фосфатирования идет сильное наводороживание стали вследствие повышенного содержания свободной фосфорной кислоты: процесс травления преобладает над процессом осаждения защитного покрытия.

Фосфатные пленки, полученные из раствора на основе препарата МАЖЕФ, характеризуются более высокими защитными свойствами. Они хорошо сцеплены с основой, имеют мелкокристаллическую структуру. В ходе процесса идет меньшее выделение водорода по сравнению с раствором на основе фосфатов цинка. После нанесения фосфатной плёнки потенциал стали смещается в положительную сторону, что свидетельствует о повышении её коррозионной устойчивости. Однако процесс фосфатирования в данном случае более требователен к качеству подготовки поверхности. Этот недостаток может быть устранен за счет введения в состав раствора добавок ПАВ, содержащих серу и обладающих ингибирующим действием по отношению к стали. Было обнаружено, что при введении в состав раствора добавки ПАВ в количестве 1 г/л скорость и величина смещения потенциала стали в положительную сторону возрастают. Этот факт свидетельствует о том, что серосодержащее ПАВ адсорбируется на активных центрах поверхности и выступает в качестве ингибитора коррозии.

С использованием капельного метода испытаний было установлено, что контрольное время изменения окраски после обработки стали в растворе, содержащем ПАВ, увеличивается в 2 – 2,5 раза по сравнению с контрольным раствором. Таким образом, для повышения коррозионной устойчивости стальной арматуры перспективным является введение в состав фосфатирующих растворов ингибиторных серосодержащих добавок.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ПРИСАДОК СЕРИИ “ЭМ”

Федотова А.И., Вигдорович В.И.

Тамбовский государственный технический университет
Тамбов, Россия, 392000, ул. Советская, 106. e-mail: vits21@mail.ru

Посредством конденсации полиэтиленполиамина соответственно лауриновой кислотой и смесью карбоновых кислот $C_{12} - C_{18}$ синтезированы продукты ЭМ-12 и ЭМ-13 с выходом до 98 %. Активное начало - смесь имидазолинов и соответствующие амиды. Химический состав синтезируемых соединений (активного начала) доказан посредством ИК-спектроскопии и целевым синтезом имидазолина [1].

Коррозионную эффективность продуктов исследовали при коррозии стали Ст. 3 гравиметрическим методом, в фоновой коррозионной среде, содержащую 50 г/л NaCl, подкисленной HCl до pH 2,0 - 4,0. В фоновый раствор вводили 25 - 200 мг/л H_2S , получаемого непосредственно в рабочем растворе. С этой целью, в него добавляли рассчитанное количество Na_2S и HCl. Время экспозиции 8 и 24 ч при комнатной температуре. Скорость массопереноса водорода через стальную мембрану измерена в двухкамерной ячейке типа ячейки Деванатхана, разделённой вертикальной стальной мембраной толщиной 300 мкм и площадью 3,63 см² [2].

Защитный эффект (Z) исследуемых ингибиторов в средах в отсутствие сероводорода невысок (до 50 %). Введение добавки H_2S существенно повышает Z , т. к. сероводород способствует адсорбции молекул активного начала добавки. При pH = 2,0 концентрационный эффект ингибиторов отсутствует, а $Z = 80 - 90$ % (ЭМ-12) и 70 - 80 % (ЭМ-13). Увеличение времени экспозиции (τ) с 8 до 24 ч ведёт к снижению скорости коррозии и увеличению защитного действия присадок. Для малых $C_{инг}$ подобный рост τ способствует увеличению защитного эффекта. Максимум Z достигается при завершении формирования поверхностной полисульфидной плёнки.

Зависимость мгновенной скорости коррозии от длительности эксперимента в присутствии ингибиторов показывает, что существует определённый период времени до установления её постоянной величины K_0 независимо от pH раствора. Наиболее высокая скорость коррозии характерна для первых четырёх часов после введения ингибитора. Далее величина K_i закономерно снижается в течение 4 - 6 часов до достижения постоянного значения, либо её изменение во времени становится незначительным.

В исследованном интервале pH (2,0 - 4,0) ЭМ-12 не оказывает существенного влияния на диффузию водорода через мембрану ($E_{кор}$). В целом, в фоновых растворах и в средах с pH = 2,0 и при H_2S (25 мг/л) 10 - 100 мг/л ингибитор несколько стимулирует процесс диффузии водорода, а в присутствии 200 мг/л сероводорода - напротив, ингибирует.

1. Вигдорович В.И., Федотова А.И. // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 6.
2. Кардаш Н.В., Батраков В.В. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 4. С. 441- 444.

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ РЕЖИМЫ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

Савельева Е.А., Зобкова А.Ю., Фролова О.В.

Энгельсский технологический институт (филиал)

Саратовского государственного технического университета

413100 Энгельс, Саратовской обл., пл. Свободы, 17. e-mail: tep@techn.sstu.ru

Одним из распространенных приемов антикоррозионной защиты и функционального модифицирования сплавов алюминия является анодирование. Широко используется анодирование постоянным током. Применение же тока переменной полярности и других нестационарных режимов ограничено.

Как известно, использование нестационарных режимов позволяет использовать при анодировании широкий круг модифицирующих добавок, регулировать свойства получаемых анодных покрытий. В качестве модифицирующих добавок возможно использование отходов гальванических производств (ГШ).

Целью работы явилось исследование и выбор нестационарного режима электрохимического окрашивания сплава алюминия Д-16 в растворах на основе ГШ.

В качестве противоиэлектрода использовали графит. Растворы электрохимического окрашивания готовили растворением ГШ (Ni^{2+} - 1,3; Cd^{2+} - 1,2; $\text{Cr}_{\text{общ}}$ - 3,8; $\text{Fe}_{\text{общ}}$ - 8,5; Cu^{2+} - 4,9) в серной кислоте концентрации 100 - 300 г/л. Длительность периодов катодной и анодной поляризации составляла 15 - 30 мин при напряжении 3 - 6 В. Кроме того, использовался переменный ток промышленной частоты.

Для сравнения проводили постадийную обработку: сначала - анодирование, затем - электрохимическое окрашивание в нестационарном режиме. Полученные образцы испытывали на светостойкость и коррозионную стойкость. Состав продуктов анализировался лазерно - эмиссионным микроспектральным методом.

При общем времени окрашивания 30 мин и соотношении времени анодного и катодного периодов 60с - 30с цвет изменялся от черного до коричневого. С увеличением концентрации серной кислоты в растворе до 150 г/л, 200, 250, 300 г/л цвет покрытия становился серым и с повышением напряжения от 3 до 6 В приобретал более темный оттенок.

Коррозионная стойкость у образцов, обработанных в нестационарных режимах, несколько ниже, чем у образцов, обработанных в режиме переменного тока. Возможно, это обусловлено более плотной структурой АОП, сформировавшейся при длительном хранении. Вместе с тем, следует подчеркнуть, что независимо от выбора режима обработки все окрашенные образцы имеют более высокую коррозионную стойкость по сравнению с неокрашенным алюминием.

Согласно данным ВИМС, черный цвет обусловлен, в основном, присутствием в структуре покрытия меди и её соединений (Cu_2S - черно-серая, Cu_2O - красно-коричневый, CuS - черный, Cu - красноватый).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЕМОНТ ОБСАДНЫХ ТРУБ

Остроухов С.Б., Поляков С.В., Фомичев В.Т.

Архитектурно-строительный университет
Россия, 400074, Волгоград, ул. Академическая, 1

Проблема глубокого освоения нефтяных месторождений требует интенсификации эксплуатационных технологий освоения нефтяных скважин, в частности ликвидации участков обсадных труб, находящихся на глубине до 3000 м под давлением ~ 40 МПа. Использование механических методов лимитировано громоздкостью оборудования и высокой стоимостью работ.

Авторами предложена технология электрохимического растворения участка тела стальной трубы и устройство для ее выполнения (Пат. России №2227201), представляющее трубчатую конструкцию с находящимся в ней источником тока на 1000 А при напряжении 3-5 В. Корпус устройства одновременно выполняет функции катода. Между корпусом и растворяемой трубой (анод) в зазор в 20 мм прокачивается со скоростью 1-5 л/сек электролит, содержащий хлоридные растворы. Источник тока позволяет получать, наряду с постоянным током, и импульсный с различным соотношением длительностей импульса и паузы. Постоянный ток представляет результирующую импульсов с частотой от 30 до 50 кГц. Импульсный ток меньшей частоты формируется методом вычитания части высокочастотной составляющей. Общий объем источника тока составляет 1,2 дм².

Натурные исследования показали достаточную эффективность данного устройства. Установлено, что в реальных условиях оптимальная плотность анодного тока лежит в пределах 40 – 60 А/дм². Дальнейшему увеличению скорости растворения препятствует образование газовой водородной эмульсии, увеличивающей сопротивление между электродами.

С целью снижения образования эмульсии изучено влияние ряда органических соединений, буферизирующих кислотность рабочего раствора на основе «подтоварных» вод и раствора рапы.

Установлены оптимальные плотности рабочего раствора (1,16 – 1,18 г/мл) и концентрации добавок (5 – 10 г/л), обеспечивающие анодный выход металла (железа) по току до 96%, что позволило за час работы устройства растворять при плотности тока 50 А/дм² 700 – 710 г стальной трубы.

В зависимости от толщины обсадных труб полное растворение участка занимает 10 – 22 часа. Работа устройства контролируется по току, по температуре рабочих элементов и по напряжению между электродами. По окончании работы устройство автоматически отключается.

ПРЕДПОСЫЛКИ К МОДЕЛИРОВАНИЮ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР

Миленина Е.Л., Шалимов Ю.Н.

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Научное конструкторско-технологическое бюро «Феррит»
Воронеж, Россия, Московский пр., 179. e-mail: shalimov_yn@mail.ru

Рассмотрим объект обработки (алюминиевый электрод), который представляет собой геометрически неоднородную структуру в виде угловой конструкции. Математическая модель должна учитывать особенности распределения тока и потенциала для каждого элементарного участка фольги при неравнозначных условиях формообразования с лицевой и тыльной стороны. Известно, что чем меньшая плотность тока приходится на единицу поверхности электрода, тем равномернее распределяется количество электричества на единичный участок по глубине поры. Вследствие этого на поверхности электрода формируются сквозные туннели с малой плотностью распределения их по поверхности.

Математическая зависимость относительного распределения удельной плотности тока по глубине поры может быть выражена формулой: $\frac{di}{dx} = k \cdot \exp(i, \tau)$

Характер макрораспределения плотности тока по поверхности фольги при выбранной конструкции электродной системы должен удовлетворять следующим условиям: $\frac{di}{dS} = f(E, \rho)$, где $\frac{di}{dS}$ - распределение (локальной) плотности тока по элементарным участкам электрода, E - потенциал электродной системы, ρ – удельное сопротивление электролита. Конечное распределение плотности тока характеризуется двухуровневым масштабированием. Сущность его состоит в том, что участок электрода, на который приходится определенная плотность анодного тока, перераспределяет его по своей поверхности неравномерно, а разномасштабными уровнями. При оптимальном режиме обработки в глубине поры сосредоточено до 90 % общего значения плотности тока. При увеличении плотности тока выше оптимальной поверхность фольги равномерно окисляется. Происходит равномерный съем металла по всей поверхности.

Механизм формирования туннелей определяется степенью ювенильности поверхности обрабатываемой фольги и общим токораспределением по геометрическому изображению электрода.

Вся поверхность фольги разбита на различные по геометрии участки с неодинаковой степенью пассивности. Равномерность распределения плотности пор, таким образом, зависит от состояния поверхности, координаты точки и средней плотности тока.

Рассмотрев основные предпосылки к созданию математической модели, можно приступить непосредственно к моделированию. Однако особенностью протекания таких процессов является способность металлов переходить в пассивное состояние при определенных условиях электролиза, при этом основным регулятором процесса является состояние пассивной пленки из оксида металла, изменяющееся в результате протекания сопряженных химических реакций. Такая модель может быть перенесена на однотипные металлы, сходные по склонности к пассивации.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИИ ЛИТИЯ НА $\text{Ln}(\text{AlPb})$ МАТРИЧНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Лысенко О.Г., Попова С.С.

Энгельсский технологический институт (филиал ГОУВПО «СГТУ»)

413100 Россия, Энгельс, Саратовской обл., Площадь Свободы, 17

e-mail: tep@techn.sstu.ru

Известно, что повышение содержания лития в алюминиевых сплавах способствует ускорению диффузионных процессов, в частности, по границам зерен. При этом в формировании сверхпластичных интерметаллидов системы Pb-Al-Me немаловажную роль играет структура сплавов Al-Me. Типы возникающих связей определяются концентрацией валентных электронов и потенциалом взаимодействия. Величина энергии дефектов упаковки при образовании твердых растворов металлов переходных рядов в алюминии уменьшается при увеличении концентрации растворенного компонента. В результате изменяются пределы текучести и торможение дислокаций на примесях [1]. Согласно [2], размеры атомов легирующих компонентов, их электронное строение и тип возникающих дефектов структуры, действительно, оказывают сильное влияние на кинетику внедрения лития в структуру сплавов Al(Me). В частности, при внедрении лития в матричный AlPb электрод из 1М LiClO₄ в смеси ПК+ДМЭ (1:1 об.) при E_к=-2,9 В кинетический коэффициент роста зародышей ИМС k_з=4,2·10⁻⁷ см/с, их радиус r_з=0,76 мкм; к моменту закрытия поверхности монослоем ИМС толщиной δ=2 мкм количество их составляет N_з=4,45·10⁷ на 1 см². В Al матрице k_з=1,4·10⁻⁷ см/с, r_з=0,84 мкм, δ=1,8 мкм, N_з=3,51·10⁷ на 1 см². Объем фазы LiAl V=31,3·10⁻⁴ см³, C_{оLi}=1,57·10⁻² моль/см³, D_{Li}=4,5·10⁻⁹ см²/с. Соответственно для LiAl(Pb) электрода C_{оLi}=3,6·10⁻² моль/см³, D_{Li}=8,25·10⁻⁹ см²/с.

Целью настоящей работы было исследование влияния редкоземельного элемента на процесс формирования сплава LiAl в матричном Al-Pb-La электроде и его электрохимические свойства. Матричные электроды Al-Pb получали в соответствии с методикой, описанной в [2]. Перед каждым опытом поверхность электродов из алюминиевой фольги (А99,99) очищали от механических загрязнений и полировали тонкодисперсным влажным стеклянным порошком. Электроды подвергали катодной поляризации в 0,5 М растворе салицилата лантана с помощью потенциостата П-5848 при потенциале -2,9 В (относительно неводного хлорсеребряного электрода) и температуре 25 °С. Литий также, как и Ln, внедряли в течение 1 ч при потенциале -2,9 В из 1 М LiClO₄ в смеси ПК+ДМЭ (1:1 об.).

Установлено наличие двух областей потенциалов, различающихся скоростью превращения как на стадии образования твердого раствора (k_В), так и на стадии электрохимического акта внедрения (i(0)). Это можно объяснить образованием двух различающихся по составу интерметаллических фаз и снижением концентрации поверхностных дефектов при переходе из области потенциалов -2,0 - 2,4 В в область -2,6 -3,0 В, где величины i(0) и k_В уменьшаются в 3-4 раза.

1. Солнцев Ю.П., Веселов В.А., Демянцевич В.П. и др. *Металловедение и технология металлов*. М.: Металлургия, 1988. 512с.

2. Л.Н. Ольшанская, С.С. Попова, С.М. Закирова. Влияние природы третьего компонента на кинетические закономерности электрохимического формирования сплава Li-Al на алюминии. // *Электрохимия*, 2000, Т. 36, № 8, С. 951-958.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА АНОДНОЙ ОБРАБОТКИ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ УЛЬТРАЗВУКОВЫМ ПОЛЕМ

Литвинов Ю.В., Шалимов Ю.Н.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Научное конструкторско-технологическое бюро «Феррит»

Воронеж, Россия, Московский пр-т, 179. e-mail: shalimov_yn@mail.ru

Распространяясь в жидкой среде, ультразвуковые колебания создают периодические узлы (разрежения) и пучности (сжатия). В местах сжатия происходит нагрев жидкости, в узлах - охлаждение. В связи с малой сжимаемостью электролитов, за счёт этого фактора тепловой эффект незначителен. Температура электролита может увеличиваться лишь благодаря поглощению акустической мощности. С точки зрения интенсификации процессов, интерес представляют режимы озвучивания, вызывающие явления кавитации. В этом случае при захлопывании полостей возникают большие перепады давлений и температур, позволяющие уменьшить диффузионные ограничения.

Большая часть энергии ультразвуковых генераторов расходуется на перемешивание электролита ванны. Отсюда следует, что для эффективного использования ультразвуковой мощности необходимо осуществить реконструкцию системы излучателей и для этой цели использовать фокусирующие линзы с концентраторами колебаний. В обычных условиях потенциал алюминиевого электрода смещается в сторону электроотрицательных значений без наложения электрического поля, но при действии УЗП. Это можно объяснить удалением размытой (диффузионной) части двойного электрического слоя при действии УЗП. Одновременно ультразвуковое поле разрушает сольватную оболочку ионов и тем самым увеличивает их потенциальную энергию. Известно, что УЗП разрушающе действует на молекулы H_2O , переводя их в радикалы $H^+ + OH^-$. Влияние ультразвука на состояние молекул воды оказывается связанным с потенциальной энергией ионов, которая может быть определена по формуле:

$$W_{\ominus} = \frac{Z_i^2 \cdot e^2}{3\epsilon} \cdot \sqrt{\frac{8\pi \cdot e^2}{\epsilon \cdot K \cdot T}} \cdot \sqrt{1/2 \cdot \sum z_i^2 \cdot n_i},$$

где Z_i - число электронов; e - заряд электрона; K - постоянная Больцмана; T - абсолютная температура; n_i - число ионов i - го вида в 1 мл раствора; ϵ - диэлектрическая постоянная.

Большое значение диэлектрической постоянной для воды снижает потенциальную энергию ионов. Уменьшение ϵ при воздействии УЗП на электролит увеличивает потенциальную энергию ионов и несколько снижает скачок потенциала между электродом и электролитом.

Интенсивность ультразвукового поля определяет механизм взаимодействия системы электрод - электролит. Результаты экспериментальных исследований позволили сделать заключение о целесообразности использования ультразвуковых полей для повышения удельной емкости алюминиевой фольги при более высоких плотностях анодного тока. Экономическая целесообразность интенсификации процесса обоснована только для ответственных узлов радиоаппаратуры.

ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАВИСИМОСТИ УСТАЛОСТНОЙ ПРОЧНОСТИ ОТ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ МЕДИ

Кукоз В.Ф., Подгайный Н.Г., Хулла В.Д., Редько М.Н.

Южно-Российский Государственный Технический Университет ЮРГТУ (НПИ)
Новочеркасск, Россия, ул. Просвещения, 132

Известно, что при электролизе свойства двойного электрического слоя, а также концентрация активных ионов в нем в водных растворах электролитов напрямую зависит от потенциала электрохимического электрода. В данной работе поставлена задача по выявлению зависимости между концентрацией электролитов и трибологическими характеристиками поверхности исследуемого металла.

Для достижения поставленной задачи использовали установку для исследования усталостной прочности материалов в электрохимических условиях. Сущность этого метода состоит в сообщении металлическому образцу, поступательно-возвратного движения. Аналогичное движение претерпевают выступы тела или контртела при относительном их движении. Число циклов до разрыва образца является количественной оценкой усталостной прочности, так называемой выносливостью материала.

В ниже описанных опытах в качестве образца была использована медная проволока марка ММО диаметром 1 мм, длиной 30 мм, частота и амплитуда колебаний составляли 2 Гц и 30 мм соответственно. В ячейку, помимо образца, помещали также вспомогательный медный электрод и электрод сравнения. Для выявления значений выносливости выбраны водные растворы серной кислоты и едкого натра различной концентрации. Значения диапазона потенциалов определялись снятием вольтамперных характеристик для поликристаллического медного электрода в данных растворах. Полученные результаты приведены на рисунке 1.

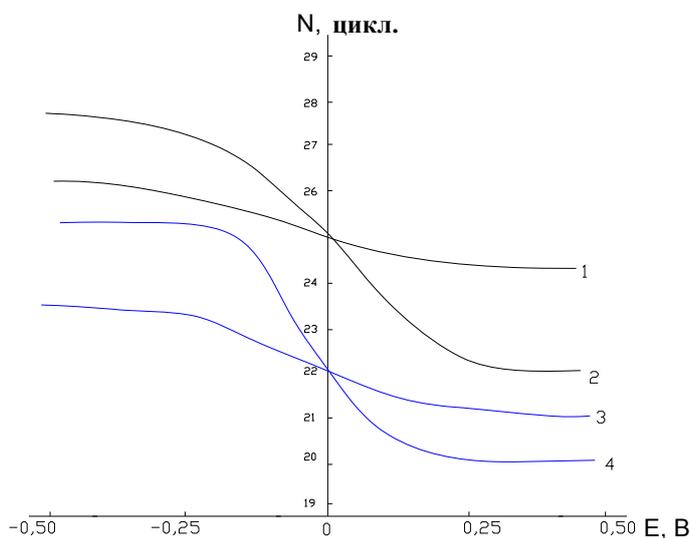


Рис. 1. Значение выносливости медной проволоки (N) от изменения потенциала меди E снятого относительно СВЭ
1-0,01 моль/л H_2SO_4 ; 2-0,1 моль/л H_2SO_4 ;
3-0,01 моль/л Na_2SO_4 ; 4-0,1 моль/л Na_2SO_4 .

Логично предположить, что с увеличением концентрации электролита увеличивается значение адсорбции ионов на поверхности электрода, что приводит к более интенсивному влиянию последней на величину выносливости образца. Адсорбция катионов увеличивает значение выносливости, тогда как адсорбция анионов ее уменьшает. Проведенное исследование доказывает влияние электрохимической поляризации и природы электролита на прочностные характеристики поверхности материалов.

По нашему мнению, данный процесс носит название адсорбционно-деформационный эффект Ребиндера.

ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В H₂S- И CO₂-СОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЕ

Кузнецова Е.Г., Цыганкова Л.Е.

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина
392000 Тамбов, Россия, ул. Интернациональная, 33. e-mail: chemistry@tsu.tmb.ru

Одним из основных способов защиты металлического оборудования является применение ингибиторов коррозии. Целью данной работы является исследование ингибирующего действия ряда составов в средах, имитирующих водный конденсат газопромысловых месторождений (среда NACE: 0,25 мг/л CH₃COOH + 5 г/л NaCl), содержащих CO₂ и/или H₂S.

В качестве ингибиторов изучали - N-этанол-бензиламин ONCH₂CH₂N(H)CH₂C₆H₅, смесь летучего производного бензиламина с алифатическим первичным амином (Ингибитор А), известный летучий ингибитор углекислотной коррозии - ИФХАН-72 /, смесь ИФХАН 118 + хинолин (1:1) (ИФХАН 118X), а также иминобис (этил-2) – (2 – нонил или додецил – 1,3 диазациклопентен – 2 (Ингибитор ЭМ-5) и (1 – (3,6 – диазаоктанамином – 8) – (2 – нонил или додецил) – 1,3 - диазациклопентен - 2 (Ингибитор ЭМ-6). Коррозионные испытания образцов проводились в статических условиях в жидкой, газовой фазах, а также на границе раздела фаз в герметично закрытых пластиковых сосудах емкостью 1 дм³.

В углекислотной среде (без H₂S) 4 г/л ИФХАН-72 обеспечивает высокий уровень защиты в газопаровой фазе с Z = 95% и такой же в жидкой. Совместное присутствие CO₂ и H₂S (400 мг/л) практически не меняет эффективность ингибитора в жидкой фазе (Z = 96 %), но снижает в газопаровой до 72% , что характерно и для чисто сероводородной среды. На границе раздела фаз защитные эффекты во всех исследованных средах близки (57 – 70 %).

Ингибитор А уже в концентрации 200 мг/л проявляет высокий защитный эффект в жидкой фазе исследуемых сред, особенно при совместном присутствии H₂S и CO₂, причем с увеличением длительности экспозиции образцов его эффективность повышается. Однако он неэффективен в парогазовой фазе исследуемых растворов.

Высокую эффективность как в парогазовой фазе, так и в жидкой фазе среды NACE в атмосфере CO₂ либо CO₂ + H₂S проявляет ИФХАН-118 X (2 г/л). Наибольшее снижение скорости коррозии стали в газовой фазе наблюдается в присутствии CO₂ совместно с H₂S (в 74 раза). В жидкой фазе наибольшая эффективность ингибитора проявляется в присутствии сероводорода. Полученные данные позволяют сделать вывод о достаточной летучести ингибитора, способствующей образованию на поверхности стали в газовой фазе защитных пленок.

Защитный эффект ЭМ-5 и ЭМ-6 достаточно высок при концентрации 200 мг/л в жидкой фазе растворов в присутствии H₂S и H₂S + CO₂ и увеличивается с ростом продолжительности коррозионных испытаний, при этом коррозионные потери углеродистой стали соответствуют группе стойких металлов по 10-балльной шкале коррозионной стойкости.

Исследуемые ингибиторы замедляют анодный процесс и ускоряют катодный в средах, насыщенных сероводородом. При совместном присутствии CO₂ и H₂S ЭМ-5 и ЭМ-6 затормаживают обе парциальные электродные реакции, ИФХАН-72 (1 г/л) – замедляет лишь анодную, ингибитор А – лишь катодную реакции.

ЗАЩИТНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ НОВЫХ ФОРМ ИНГИБИТОРОВ ТИПА “АМДОР”

Закурнаев С. А., Вигдорович В.И.

Тамбовский государственный технический университет
Россия, Тамбов, ул. Советская, 106. e-mail: vits21@mail.ru

Исследована защитная эффективность (Z) четырех готовых форм ингибиторов класса “АМДОР” относительно коррозии углеродистой стали Ст3 в высокоминерализованных (50 г/л NaCl) средах содержащих H_2S и CO_2 как отдельно, так и совместно.

ИК-4Г (форма 1 (Ф1)): АМДОР-9 – 10 % (имидазолины из дистиллированного таллового масла и ПЭПА), амины C_{10} - C_{14} – 10 % (головная фракция);

ИК-5 (Ф2): амины C_{10} – C_{14} – 10 %, аминопарафины C_{12} – C_{18} – 10 %, CH_3OH – 20 %, изобутанол – 30 %, толуол – 30 %;

ИК-6 (Ф3): аминопарафины C_{12} – C_{18} – 10 %, имидазолин – 10 %, растворитель – смесь “толуол-керосин” с добавлением 10 % неолола;

ИК-7Г (Ф4): амины C_{10} – C_{14} – 10 %, изобутанол – 45 %, толуол – 45 %;

Амины - NH_2 -группа на конце углеводородной цепи, аминопарафины - NH_2 -группа у вторичного атома С.

Во всех случаях Z закономерно растет с увеличением содержания присадки. В средах, содержащих 50, 100, 200, 400 мг/л H_2S , наиболее высокие Z наблюдаются при 50 и 400 мг/л H_2S ; удовлетворительная защита (около 70 %) достигается лишь при максимальной из исследованных концентрации ингибитора (200 мг/л) и 400 мг/л H_2S . Менее эффективны данные ингибиторы в углекислотных средах (около 50 %), насыщенных CO_2 до избыточного равновесного давления P_r 0,05, 0,1 и 0,2 МПа, причем максимальная защита наблюдается при $P_r=1$ атм и составляет 65-75 %. При одновременном содержании обоих стимуляторов коррозии (100 мг/л H_2S и $P(CO_2)=0,1$ МПа), Z , напротив, выше, чем при раздельном (при прочих равных условиях), что, вероятно, связано с защитным действием образующихся в таких условиях продуктов коррозии. Для форм I и II, при изменении концентрации от 25 до 200 мг/л, Z изменяется от 77 до 96 %. Данные гравиметрических исследований хорошо согласуются с результатами электрохимических измерений.

Все формы являются ингибиторами анодного действия, закономерно смещая потенциал коррозии в положительную область с увеличением их содержания. Из относительного положения потенциостатических поляризационных кривых следует, что тормозится преимущественно анодная реакция (раздельно H_2S и CO_2), в случае комбинированной среды и катодная, и анодная.

Для возможности комплексной оценки ингибиторов, помимо указанного, изучены бактерицидная и интегральная токсикологическая характеристики исследуемых составов. При содержании 20 - 40 мг/л формы I и II не изменяют активности сульфатредуцирующих бактерий, либо ее увеличивают. Некоторое угнетение активности СРБ (около 50 %) дают формы I, II, III в максимальной концентрации. Наибольшую степень подавления СРБ ($S=80\%$) проявляет форма IV (200 мг/л). Рост содержания форм I и II приводит к систематическому повышению ХПК, предельно допустимое значение которого превышено уже при минимальной концентрации ингибиторов (особенно в случае формы II). Аналогичная картина и для БПК₅. Однако сравнительно небольшое разведение сточных вод обуславливает снижение фактической величины ХПК до допустимого нормативного показателя. Рассчитанный критерий $A=БПК_5/ХПК$ показывает, тем не менее, что обе формы будут достаточно глубоко разлагаться микроорганизмами в условиях самоочищения водоемов.

НАНОИНЖЕНЕРИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СМАЗОЧНЫХ СРЕДСТВ ДЛЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

Шульга Г.И., Колесниченко А.О., Скринников Е.В., Конечный А.Н.

Южно-Российский государственный технический университет

(Новочеркасский политехнический институт)

Россия, 346428, Новочеркасск, Ростовской обл., ул. Просвещения, 132

Разработка водорастворимых технологических смазочных средств (ВТСС), содержащих наноразмерные фрактальные гибридные лигандные кластеры, представляет перспективное направление современных нанотехнологий. Такие смазочные средства обладают адаптивными свойствами, высокой нагрузочной и смазочной способностью в зоне контакта инструмент – обрабатываемое изделие, обеспечивают экологическую безопасность при попадании в окружающую среду, встраиваясь в пищевые цепи почвенных и водных экосистем.

При создании ВТСС реализован принцип самосборки с заданным наноструктурированием компонентов. В своем составе ВТСС содержат фрактальные кластеры, являющиеся носителями электрического заряда. Наличие электростатических сил между наночастицами, ПАВ, коллективная поляризуемость в электромагнитных полях позволяют встраивать их во фрактальные кластеры ВТСС.

На фрактальных кластерах адсорбируют порошковые материалы и поверхностно-активные вещества (ПАВ), образуя фрактальные гибридные лигандные кластеры. Основное свойство таких материалов состоит в способности реагировать на изменение внешних условий в технологических процессах, создавать в трибосопряжении инструмент-обрабатываемое изделие самоорганизующиеся диссипативные структуры, снижающие изнашивание лезвийного, абразивного, штампового, давилного, волочильного инструмента, оснастки, технологического оборудования, улучшающие качество обрабатываемых поверхностей.

Механизм смазочного действия ВТСС при механической обработке материалов рассмотрен с позиции физико-химической модели – фрактальной, гетерогенной, ламеллярной, структурно-химического модифицирования (ФГЛСХМ). В данной модели важное место отводится электрохимическим явлениям. В электрическом поле в трибосопряжении происходит миграция фрактальных гибридных лигандных кластеров и адсорбция их на анодных участках контактирующих поверхностей. Благодаря кулоновскому и адгезионному взаимодействию фрактальные гибридные лигандные кластеры генерируют структуры сложного состава, что способствует уменьшению разности потенциалов и прекращению процесса образования таких структур. При их изнашивании разность потенциалов между контактирующими поверхностями увеличивается, и вновь из фрактальных гибридных лигандных кластеров формируются структуры. Сдвиговые деформации локализуются в тонких поверхностных слоях.

В докладе приводятся наноинженерия разработанных ВТСС, исследования структур, образующихся в трибосопряжениях, современными методами исследований: сканирующей силовой, атомно-силовой микроскопией, рентгеноспектральным микроанализом, результаты трибологических испытаний на лабораторном оборудовании и в промышленных условиях.

ФОРМИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ КОНЦЕНТРАТОРОВ ПОЛЯ ПРИ АНОДНОМ ОКИСЛЕНИИ АЛЮМИНИЯ

Гриднев А.Е., Чернышев В.В.

Воронежский государственный университет

Воронеж, Россия, 394006, Университетская пл., 1. e-mail: gridnev@phys.vsu.ru

В последнее время пористые анодные оксиды алюминия благодаря своей уникальной наноразмерной ячеистой морфологии широко используются в качестве шаблона при получении новых перспективных материалов. Возникновение массива пор/ячеек соответствует неоднородной трехмерной конфигурации электрического поля. Образование анодных оксидов в растворах электролитов сопровождается электролюминесцентным излучением, которое позволяет изучать распределение поля в пленке непосредственно в ходе ее роста.

Люминесцентные измерения проводили при гальваностатическом анодировании электрополированных и неполированных образцов алюминия (фольга Al 99,99%) в следующих водных растворах: 2% (вес.) тартрата аммония, 1% (вес.) лимоннокислого аммония и 4% (вес.) пентабората аммония. В использованных электролитах возможно получение как барьерных, так и пористых оксидов алюминия.

По исследованиям кинетики свечения было установлено, что лавинное размножение электронов приводит к существенной неоднородности электрического поля по толщине оксида. При линейном увеличении напряжения на электрохимической ячейке во всех электролитах наблюдалось уменьшение скорости прироста интенсивности, объясняемое эффектом самоподавления электронных лавин. Замедление ударной ионизации вызвано формированием положительного пространственного заряда (ППЗ), наличие которого приводит к ослаблению поля в прианодной части пленки и его локальному (в местах развития лавин) увеличению вблизи границы оксид/электролит.

Обнаружено, что параметры лавинного размножения, величина и локализация возникающего пространственного заряда определяются электролитом анодирования. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что в образовании концентраторов поля во внешней, прилегающей к поверхности оксид/электролит части пленки участвуют структурные анионы, включаемые в состав оксида из электролита. В экспериментах с размыканием цепи наблюдались релаксация объемных зарядов и их новое формирование при возобновлении оксидирования. Регистрируемые закономерности предполагают многолавинный механизм развития электронных процессов.

Первоначальное распределение лавин определяется состоянием поверхности анодируемого образца. Затем в ходе роста пленки ППЗ фиксирует местоположения процессов ударной ионизации, в результате чего возникает система концентраторов поля и каналов повышенной проводимости, соответствующих ячеистой морфологии анодных оксидов алюминия. С ростом толщины пленки происходит размывание области ППЗ и развитие многолавинных процессов захватывает соседние участки диэлектрика, при этом сечение концентраторов поля увеличивается, что соответствует зависимости размеров оксидных ячеек от напряжения. Аккумулированный в ходе ударной ионизации пространственный заряд может вызывать поляризацию связей Al-O, способствуя в локальных областях эжекции ионов Al^{3+} в раствор и стимулированному полем растворению на границе оксид/электролит. В предлагаемой модели в зависимости от величины поля в прианодной и прикатодной областях покрытия электронные процессы могут приводить как к пробою, так и к трансформации барьерного/пористого механизмов формирования анодных оксидов алюминия.

РАЗМЕРНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ЭЛЕКТРОД-ИНСТРУМЕНТОВ

Глебов В.В.

Южно-Российский государственный университет экономики и сервиса

Фотоэлектрохимические процессы на поверхностях полупроводниковых электродов широко используются для решения различных исследовательских и практических задач. Внимание исследователей к таким процессам за последнее время значительно усилилось, особенно в области фотоэлектрохимического преобразования солнечной энергии, создании различных сенсоров, датчиков и микроэлектромеханических систем. Однако надежды на практическое использование полупроводниковых электрод-инструментов (ЭИ) для электрохимической размерной обработки (ЭХРО) материалов пока не оправдались. При таком способе ЭХРО рабочей поверхностью ЭИ является поверхность fotocувствительного полупроводникового материала (аморфный слой или монокристаллическая пластина). Для обеспечения эквипотенциальности на нерабочую поверхность полупроводникового слоя наносится полупрозрачный слой металла или оксида. Теоретически, в случае однородной идеальной поверхности, при проецировании актинированного излучения на нерабочую поверхность ЭИ через фото пленку или трафарет, происходит размерная обработка противо-электрода в соответствии с рисунком фотошаблона. Для практических целей такой способ ЭХРО мог бы использоваться для изготовления плат печатного монтажа, печатных форм, неглубоких пресс-форм, вырезания тонкопленочных деталей, маркирования изделий и т.д. В реальных условиях межфазная граница полупроводник-электролит характеризуется поверхностной неоднородностью, более существенно выраженной, чем для металлических ЭИ. Поэтому воспроизводимость и контролируемость результатов ЭХРО с использованием фотоактивных полупроводниковых ЭИ достаточно низка.

В качестве материала для фотоактивного ЭИ обычно используют монокристаллический кремний [1]. Этот выбор обусловлен тем, что технология изготовления пластин большой площади (до 200 см²) освоена в промышленных масштабах, также достаточно хорошо изучено поведение кремния при анодной и катодной поляризации в различных электрохимических системах. Для увеличения fotocувствительности необходимо введение сенсibiliзирующих примесей, или использовать в качестве материала для ЭИ полупроводники с внутренним усилением фототока. Из широкозонных полупроводников наибольшее практическое применение в оптоэлектронных устройствах в оптическом диапазоне нашёл сульфид кадмия [2].

Проведенные нами исследования показали, что более качественное изображение на обрабатываемой поверхности получается в том случае, если вместо одновременного освещения всей поверхности фотошаблона использовать принцип сканирования поверхности сфокусированным лучом. Одновременно такой способ обработки позволяет исключить появление необработанных токоизолированных участков, что особенно важно при обработке металлических покрытий на диэлектрической основе, например при изготовлении плат печатного монтажа.

1. Кукоз Ф.И., Глебов В.В., Кирсанов С.В., Коноваленко В.В. Метод получения фотографического изображения с использованием полупроводникового электрода. // Электрохимия. 1996. Т.32. С.1144-1145.

2. Глебов В.В., Кирсанов С.В. Фотоэлектрохимическая обработка деталей полупроводниковыми катод-инструментами в NaCl и NaNO₃ электролите // Изв. вузов. Сев.-Кавк. Регион. Техн. Науки. 2007. №3. С. 71-73.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ АНОДОВ ИЗ СПЛАВОВ ЗОЛОТА БИПОЛЯРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ ТОКА В ПОЛИРОВОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Галанин С.И., Калинин И.В.

Костромской государственной технологической университет
Россия, 156005, Кострома, ул. Дзержинского, 17. e-mail: galber@kostroma.ru

Современное ювелирное производство характеризуется постоянным усложнением сложнопрофильности поверхности изделий; резким увеличением номенклатуры выпускаемых изделий при тенденции перехода к единичным экземплярам; использованием сплавов с различными лигатурами и физико-механическими свойствами.

Учёт этих факторов требует внедрения новых гибких производственно-технологических циклов изготовления ювелирных изделий, т. к. традиционные технологические приёмы малоэффективны. В наибольшей степени это относится к операциям финишной обработки поверхности. Электрохимическое полирование (ЭХП) поверхности можно использовать на промежуточных и заключительных этапах обработки. При этом предпочтительное использование биполярных импульсов тока прямоугольной формы доказано комплексом экспериментальных исследований и производственных испытаний. Однако выбор оптимальных амплитудно-временных параметров (АВП) импульсов при ЭХП сплавов с использованием различных лигатур затруднён из-за малой изученности процессов, происходящих на границе раздела «анод-электролит».

Исследована поляризация поверхности ювелирных сплавов золота 585 пробы различных цветов (красного, европейского жёлтого и белого) биполярными импульсами тока изменяемых АВП с целью оптимизации режимов ЭХП. Образцы поляризовались одиночными биполярными импульсами и непрерывной их последовательностью от импульсного источника питания, выполненного на основе программируемого логического контролера ОР6800 с независимым заданием временных параметров импульсов. Амплитуды тока в импульсах регулируются независимо. Использовался электролит на основе тиокарбамида и серной кислоты. Зависимости «поляризация-время» и «ток-время» фиксировались цифровым двухканальным осциллографом марки GRS-6052A.

Для осуществления процесса ЭХП необходимо примерное равенство между процессом анодного растворения и процессами пассивации поверхности, а также высокие скорости этих процессов. Использование биполярных импульсов позволяет гибко управлять процессами на границе «анод-электролит», а при оптимальном подборе АВП импульсов и стабилизировать баланс между этими процессами в течение обработки.

Чем больше количества электричества в импульсе, тем вероятнее протекание параллельных процессов на электродной поверхности, нарастающих при поляризации непрерывной последовательностью импульсов. Поляризация одиночными и непрерывной последовательностью импульсов существенно различна. Это свидетельствует о различной динамике многообразных процессов на границе раздела «анод-электролит».

При протекании пассивационных явлений на границе «анод-электролит» увеличение длительности и амплитуды прямого импульса, увеличение температуры электролита неизбежно приводит к нарастанию нежелательных процессов на обрабатываемой поверхности и увеличению времени их релаксации. Система «металл-электролит» при этом становится низкодинамичной, плохо управляемой. Поэтому количество электричества в обратном импульсе должно быть значительно меньше, чем в прямом.

Динамика поляризации в условиях ЭХП существенно зависит от состава обрабатываемого сплава. Следовательно, для каждого сплава существуют уникальные АВП импульсов, оптимальные для его обработки.

ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ ДЕНТАЛЬНЫХ ИМПЛАНТАТОВ ПОД ЭЛЕКТРОПЛАЗМЕННОЕ НАПЫЛЕНИЕ БИОАКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ УЛЬТРАЗВУКОВЫМ ХИМИЧЕСКИМ ТРАВЛЕНИЕМ

Лясникова А.В., Сюсюкина Е.Ю.

Саратовский государственный технический университет
Саратов, Россия, ул. Политехническая, 77. e-mail: Lyasnikovaav@mail.ru

Целью данного исследования было получение стимулирующих остеоинтеграцию биоактивных покрытий дентальных имплантатов с повышенными адгезионно-когезионными характеристиками и пористостью. В результате проделанной работы выполнено:

- разработка адекватной эксперименту математической модели морфологии поверхности титановых имплантатов, полученной пескоструйной обработкой, описывающей взаимосвязь параметров шероховатости с размером абразивных частиц, избыточным давлением, временем воздействия и углом атаки воздушно-абразивной струи;
- установление теоретических кинетических закономерностей процесса ультразвукового химического травления титановых поверхностей в нитрат-фторидных электролитах, описывающих селективное растворение локальных углублений, создаваемых пескоструйной обработкой;
- разработка оригинальных методик и выполнение экспериментальных исследований процессов формирования морфологии титановой поверхности пескоструйной обработкой и ультразвуковым химическим травлением в нитрат-фторидных электролитах. Впервые установлены факты акселерации и селективности растворения углублений, приводящие к значительному росту параметров шероховатости поверхности;
- определение оптимальных технологических режимов процессов пескоструйной обработки и химического ультразвукового травления поверхности титановой основы под плазменное напыление биоактивных титан-гидроксиапатитовых покрытий с определением параметров адгезии, пористости и условий их равномерности;
- экспериментальное подтверждение ускоренной динамики остеоинтеграции имплантатов с плазмонапыленными покрытиями, напыленными на модифицированную поверхность.

Заключительным этапом исследования стала разработка технологии нанесения биоактивных покрытий повышенного качества.

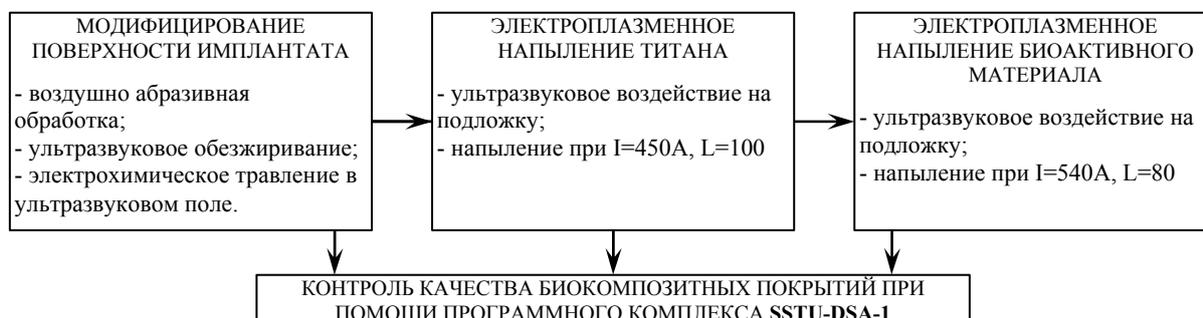


Схема технологического процесса напыления покрытий

Результаты исследования внедрены в производство дентальных имплантатов системы «КИСВТ-СГТУ-01», которые используются в клинической практике лечебно-медицинских учреждений Москвы, Санкт-Петербурга, Волгограда, Самары, Саратова и других городов России.

ГОМОФАЗНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛА ИЗ РАСТВОРОВ ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ

Велиева Ю.В., Плохов С.В.

Нижегородский государственный технический университет, Россия
603950, Нижний Новгород, ул. Минина, 24. e-mail: ifxf@nntu.nnov.ru

Недостатком промышленного использования тартратно-трилонатных растворов химического меднения для металлизации отверстий печатных плат является большое количество отходов в виде отработанных электролитов и промывочных растворов. Для уменьшения их количества, более рационального водопотребления и сокращения потерь металла достаточно эффективной может быть схема очистки, используемая для редуцирования ионов металлов из отходов гальванических производств и включающая ионообменное извлечение катионов меди (II) из промывных вод и электроосаждение металла из отработанных растворов и элюатов.

Целью данной работы являлось определение условий применения ионного обмена, а также закономерностей электрохимического извлечения Cu(II) из растворов, образующихся после химического меднения в щелочных электролитах.

В состав исследуемых растворов кроме основных компонентов электролита химической металлизации: соли меди (в виде $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), формальдегида (восстановителя) и лигандов (K,Na-виннокислый и трилон Б), вводили муравьинокислый натрий и метиловый спирт, являющиеся продуктами разложения восстановителя. Методами мольных отношений и рН-метрического титрования, а также расчетами ионных равновесий через константы диссоциации показано, что металл в этих растворах, имеющих значения рН от 7,0 до 12,7-12,8, находится в виде смешаннолигандных комплексов анионного типа, в состав которых входят по одному иону тартрата и ЭДТА. Поэтому использование промышленно выпускаемых зернистых катионитов в солевой или H^+ -форме приводит к удалению из жидкой фазы катионов Na^+ или K^+ , а применение анионитов в солевой или OH^- -форме позволяет извлекать только более подвижные и менее сложные анионы, например SO_4^{2-} или метиленгликоля. Следовательно, для эффективного проведения ионного обмена требуется предварительная химическая обработка, состоящая в уменьшении рН промывных вод и приводящая к разрушению комплексов меди. Нами выявлено, что снижение рН промывных вод щелочной металлизации вызывает последовательный переход комплексов меди (II) сначала преимущественно в трилонатные, затем в моно-, ди- и тригидротрилонатные, а при рН 0,5 - полностью в простые гидратированные ионы Cu^{2+} , что позволяет проводить ионообменную очистку на катионите КУ-2-8.

Закономерности электровосстановления Cu(II) устанавливали с применением потенциодинамического, температурно-кинетического методов, методов вращающегося дискового катода и парциальных потенциостатических кривых. Выявлен диффузионный контроль процесса и деполяризующее действие совместного присутствия лигандов и формальдегида на электроосаждение металла, которое вызвано ослаблением связей металл-лиганд в смешанном комплексе по сравнению с монолигандными и специфической адсорбцией анионов метиленгликоля. С учетом этих особенностей предложен режим извлечения металла: плотность тока $0,15 \pm 0,05$ А/дм² (увеличивается при перемешивании); соотношение катодной (медь) и анодной (ОРГА) площадей 1:1; температура раствора 20 ± 5 °С; межэлектродное расстояние 2,5 см и напряжение на электролизере около 0,9 В. Остаточная концентрация Cu(II) в растворе $0,65 \pm 0,05$ г/л, достигаемая за 52 часа, при выходе по току меди с учетом химической металлизации 45-150 % и удельном расходе электроэнергии 2,5 кВт·ч/кг.

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ В ПЛАСТОВОЙ ВОДЕ НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Виноградов С.Н., Ширина Е.В.

Пензенский государственный университет, 440026, Россия, Пенза,
ул. Красная, 40, тел. (8412)368230, факс:(8412)565122

e-mail: hms@pnzgu.ru

Пластовая вода, используемая на нефтеперерабатывающих промыслах, обычно очищается в отстойниках от остатков нефти, газа и твердой взвеси в виде песка.

Исследование проводилось в электролите следующего состава, близком по составу пластовой воде (г/л): NaCl – 48; Ca(OH)₂ – 7,4; Na₂CO₃ – 2,65; Na₂SO₄ – 0,5; Na₂S – 0,08, pH 6,54. Большое содержание хлоридов, сероводорода, а также наличие механических примесей сообщают данному электролиту повышенную коррозионную активность по отношению к большинству конструкционных металлов.

Испытаниям подвергались низкоуглеродистая сталь (сталь 3), хромистая сталь (08X18T1) и нержавеющая сталь (08X18H10T). Каждая сталь испытывалась в растворе пластовой воды в течение суток при температуре 50°C без перемешивания раствора, с перемешиванием раствора и с перемешиванием раствора, содержащего песок, в открытой и закрытой емкости.

Результаты коррозионных испытаний сталей показали, что низкоуглеродистая сталь в значительной степени подвержена коррозии. При этом перемешивание электролита и особенно с песком резко увеличивает скорость коррозии. Так в закрытой емкости без перемешивания скорость коррозии стали 3 составляет 9,6 г/м²сутки, а в открытой емкости с перемешиванием раствора, содержащего песок – составляет 40 г/м²сутки.

Хромистая сталь в меньшей степени корродирует, чем сталь 3, однако она подвержена питтинговой коррозии. В замкнутом объеме скорость коррозии данной стали выше, чем в открытой емкости. Это связано с тем, что при недостатке кислорода хромистая сталь в меньшей степени подвержена пассивации. В открытой емкости при достаточной диффузии кислорода к поверхности хромистая сталь пассивируется, и ее скорость коррозии ниже, чем в замкнутой емкости.

Нержавеющая сталь во всех вариантах коррозионных испытаний мало подвержена коррозии и составляет в среднем 4 г/м²сутки.

Полученные результаты показывают, что устойчивого пассивного состояния хромистой стали в данных условиях не наступает, поэтому возможно применение электрохимической катодной защиты. Для этого были проведены исследования скорости коррозии низкоуглеродистой (сталь 3) и хромистой (08X18T) сталей в зависимости от катодного потенциала защиты.

Как показывают испытания, при смещении потенциала в отрицательную сторону скорость коррозии уменьшается и при определенном потенциале становится практически равной нулю. Для стали 3 значение такого потенциала равно –790 мВ, для стали 08X18T - - 600 мВ.

Таким образом, можно сделать вывод, что катодная электрохимическая защита данных сталей в пластовой воде является эффективной. Для изготовления отстойника необходимо применять нержавеющую сталь, либо сталь 3 и хромистую сталь с дополнительной электрохимической защитой.

СВЯЗЬ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ С ЭФФЕКТИВНОСТЬЮ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ СПЛАВОВ ЗОЛОТА РАЗЛИЧНЫХ ЦВЕТОВ БИПОЛЯРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ ТОКА

Галанин С.И., Галанина А.С., Калинин И.В.

Костромской государственной технологической университет
Россия, 156005, Кострома, ул. Дзержинского, 17. e-mail: galber@kostroma.ru

Электрохимическое полирование (ЭХП) поверхности сложнопрофилированных изделий из сплавов золота является одним из наиболее прогрессивных технологических процессов. ЭХП обладает рядом существенных преимуществ по сравнению с альтернативными механическими процессами обработки, что делает его привлекательным для ювелирных производств при различном объеме выпуска изделий. Использование ЭХП в промышленности сдерживается отработанностью процесса только в токсичных и дорогих цианистых электролитах, а также низкой эффективностью процесса при применении постоянного тока.

В последние годы значительно расширилась номенклатура сплавов на основе золота, используемых для изготовления ювелирных изделий. Сплавы отличаются составом лигатуры, цветом, микротвёрдостью, другими физико-химическими и электрохимическими характеристиками. Для их ЭХП со сравнимой эффективностью на постоянном токе необходим подбор состава электролита и режима электролиза. В производственных условиях использование различных электролитов обременительно. Особенно для ювелирных изделий, которые даже в условиях значительного объема производства отличаются широкой номенклатурой по составу используемого материала. Естественна необходимость разработки технологического процесса и оборудования, позволяющего осуществлять ЭХП поверхности ювелирных изделий из сплавов золота с различным составом лигатуры в ванне одного состава и при схожих электрических режимах электролиза. Для этого целесообразно использовать биполярных импульсов тока, позволяющие гибко формировать необходимые условия на границе раздела «анод-электролит» и сглаживать микронеровности поверхности различных сплавов с высокой эффективностью.

Исследовалась электрохимическая полируемость поверхности сплавов золота различных цветов – красного, белого и европейского (жёлтого). Образцы изготавливались литьём по выплавляемым моделям. Электролит – водный раствор тиокарбамида и серной кислоты. ЭХП производилась на специализированной установке. Импульсы тока формировались двухканальным источником питания с независимой регулировкой длительности импульса и интервала между импульсами по каждому из каналов, созданным на основе программируемого логического контролера ОР6800. Исследования проводились при комнатной температуре (20°C) и в подогретых электролитах (от 20°C до 60°C), при перемешивании и без него. Эффективность сглаживания высоты микронеровностей определялась по следующим критериям: внешний вид поверхности, её отражательная способность (блеск), высота микронеровностей R_z , относительное сглаживание ΔR_z , коэффициент эффективности сглаживания $\lambda_{\text{ЭФ}}$.

Амплитудно-временные параметры тока оптимизировались по критерию необходимости воспроизведения зависимости «поляризация обрабатываемого электрода – время» от импульса тока к импульсу при соизмеримости процессов анодного растворения и пассивации поверхности.

В результате экспериментов определены оптимальные режимы ЭХП различных сплавов на основе золота в электролите одного состава.

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТАЛИ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

Таныгин А.Ю., Таныгина Е.Д.

Тамбовский государственный технический университет
Тамбов, Россия, ул. Советская, 106. e-mail: tanhe@mail.ru

Одним из способов утилизации отходов переработки рапса является применение их в качестве антикоррозионных присадок или непосредственно консервационных материалов. Отходы переработки рапсового масла после гидратации (О1) включают фосфатиды, натриевые мыла ненасыщенных карбоновых кислот (C₁₈) - олеиновой, линолевой, линоленовой, насыщенных (пальмитиновой) кислот, фосфатиды, воду, связанную с фосфатидами, хлорофиллы, фрагменты растительной ткани и перспективные как защитные материалы компоненты. Изучена их защитная эффективность в натуральных условиях, проведены коррозионные испытания в гигростате Г-4, а также поляризационные потенциостатические исследования поведения стали (Ст3) под пленками (толщиной 10 - 15 мкм) таких составов в 0,5 М растворе NaCl. По данным натурно-стендовых испытаний в городской атмосфере (ноябрь-май) защитное действие рапсового масла и продуктов стадии О1 достигает 95-98 %, причем, с ростом продолжительности экспозиции образцов оно увеличивается. Аналогичная картина наблюдается и в гигростате Г-4. Таким образом, в отсутствие поверхностно-активных по отношению к поверхности стали хлорид-ионов в условиях знакопеременной нагрузки (колебания относительной влажности воздуха и температуры) рассматриваемые антикоррозионные составы весьма эффективны. Ситуация резко меняется при изменении состава коррозионной среды. В 0,5 М растворе NaCl защитное действие чистого рапсового масла невелико, а продукты стадии О1 в ряде случаев даже стимулируют коррозию стали.

Из поляризационных измерений в 0,5 М растворе NaCl на стали определены потенциал $E_{кор}$ и ток коррозии $i_{кор}$, тафелевы анодный (b_a) и катодный (b_k) коэффициенты наклона кривых, защитный эффект $Z_{кор}$.

Рапсовое масло в отсутствие отходов стадии О1 и в композиции с ними (C_{присадки} = 20 мас. %) смещает потенциал коррозии стали на 0,1 В. Ток коррозии Ст3 под пленкой рапсового масла по сравнению с незащищенной сталью уменьшается более чем в 2,5 раза. Отходы стадии О1 в этом отношении неэффективны. $Z_{кор}$ из данных электрохимических измерений для чистого рапсового масла заметно выше такового из коррозионных испытаний в той же среде. Композиция РМ с продуктами стадии О1 стимулирует электрохимическую коррозию стали. Но защитное действие при фиксированном анодном потенциале -0,1 В достигает 90 %.

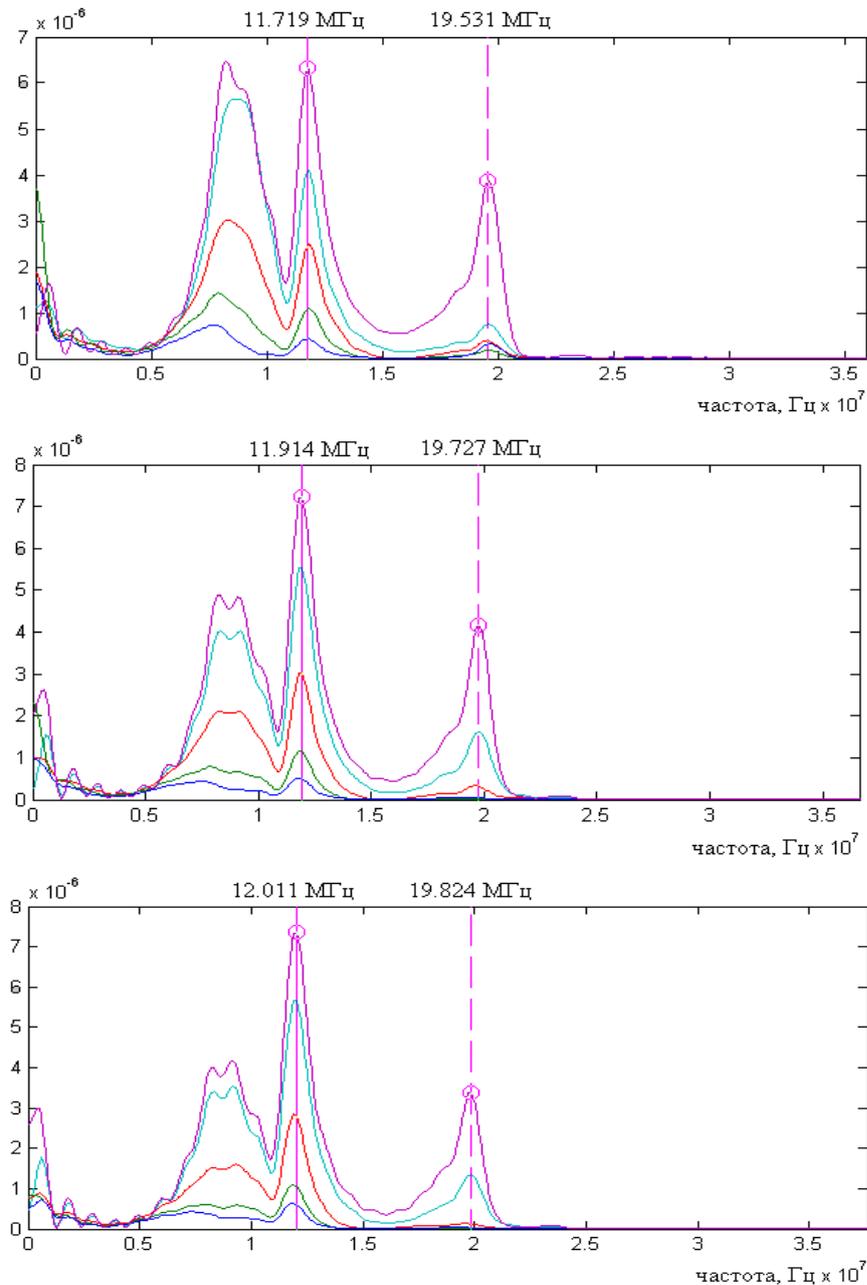
Смыв покрытия продолжительностью 1 мин ламинарным потоком дистиллированной воды со скоростью 1 л/м имитирует влияние атмосферных осадков на адгезию защитной пленки. Он приводит к незначительному уменьшению потенциала коррозии. Токи коррозии Ст3 под пленкой масла до и после смыва сопоставимы.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА

Кукоз В.Ф., Крутиков Е.В.

Южно-Российский государственный технический университет
Новочеркасск, Россия, ул. Просвещения, 132. e-mail: youles@yandex.ru

На рисунке представлены спектральные плотности мощности сигнала отклика на субмикросекундный сигнал воздействия аккумулятора 6МТС-9 последовательно для состояний от полностью разряженного до полностью заряженного. Семейство спектров в каждом состоянии образовано варьируемой энергией отдельного импульса накачки. Первый пик в каждом спектре соответствует частоте импульсов воздействия.



ОСАЖДЕНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С ПОДКЛЮЧЕНИЕМ ИНДУКТИВНО-ЕМКОСТНОГО УСТРОЙСТВА

Гологан В.Ф., Бобанова Ж.И., Ивашку С.Х.

Институт прикладной физики Академии Наук Республики Молдова
ул. Академией 5, Кишинев, MD-2028, Молдова. e-mail: bobanova@phys.asm.md

Необходимая производительность процесса и свойства покрытий в основном достигаются выбором типа источников питания, условий осаждения и состава электролита, т.е. выбором системы “источник питания – ванна”. Многочисленные исследования свидетельствуют, что во время электрохимического осаждения имеют место нестационарные явления в прикатодном слое, которые приводят к образованию пульсации тока до 10 % от основного. Наличие генераторов переменных составляющих предполагает возможность применения дополнительных устройств в электрической цепи для оказания воздействия на динамическое состояние системы “источник питания – ванна”. Поэтому были разработаны специальные индуктивно-емкостные устройства (ИЕУ) с параллельным соединением индуктивности (L) и емкости (C), которые подключались последовательно к источнику питания.

В качестве индуктивности использовались электромагнитные дроссели, состоящие из отдельных катушек с наружным магнитопроводом. Емкость состояла из электролитических конденсаторов ($C_{\text{кон}} = 2000$ мкФ), соединенных в блок параллельно. Количество дросселей и конденсаторов выбирается в зависимости от необходимых значений L и C . Оптимальные значения индуктивности и емкости зависят от типа источника питания (3-х фазного, однофазного и др.).

В результате выполненных исследований было установлено, что варьированием параметрами (L, C) потенциал катода изменяли в широких пределах (до 200 мВ при осаждении хрома). Причем он мог сдвигаться как в более положительную, так и в более отрицательную область. Подключение только индуктивности вызывает подавление переменных составляющих в цепи и сдвиг потенциала катода в более отрицательную область. При значениях L, C , которые способствовали наибольшему сдвигу потенциала в положительную область, амплитуды переменных составляющих возрастали в 1,5 – 2 раза и происходило увеличение количества составляющих более высокой частоты. Так, например, при осаждении хрома из универсального электролита ($\text{CrO}_3 - 250$ г/л, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 2,5$ г/л, $i_k = 5,5$ кА/м², $t_{\text{эл}} = 55^\circ\text{C}$) с использованием 3-х фазного источника питания без устройства, переменные составляющие регистрировали с 50 до 4300 Гц, а при его подключении ($L_{\text{он}}, C_{\text{он}}$) – с 50 до 6500 Гц.

В случае осаждения хрома с подключением ИЕУ ($L_{\text{он}}, C_{\text{он}}$) оптимальная плотность тока увеличилась с 5,5 до 8,5 кА/м², выход по току с 13 до 25 %, скорость осаждения с 30 до 82 мкм/час. Аналогичные результаты были получены при осаждении меди, никеля, цинка и др. металлов. Анализ полученных результатов показал, что наблюдается определенная связь вышеуказанных параметров от диапазона частот переменных составляющих. Несмотря на то, что потенциал катода является более положительным, кристаллические агрегаты были меньших размеров, морфология и структура покрытий была более однородной, уменьшилась шероховатость поверхности и увеличивалась микротвердость.

Проведенные лабораторные и производственные испытания показали, что износостойкость покрытий хрома возрастала более, чем в 2 раза. Такие устройства внедрены в производство при хромировании деталей, в автоматических линиях цинкования и восстановления цилиндров двигателей КАМАЗ.

ВЛИЯНИЯ ВНУТРИЦИКЛИЧЕСКОГО АЗА-ЗАМЕЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛЕ КОБАЛЬТПОРФИРИНА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Филимонов Д.А., Базанов М.И., Семейкин А.С., Петров А.В.

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального
образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»
e-mail: bazanov@isuct.ru

Приведены данные по исследованию электрохимических и электрокаталитических свойств 5-аза-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-дибутилпорфина кобальта (Co-azaGMeDBuP) и 5,15-диаза-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрабутилпорфина кобальта (Co-diazaTMeTBuP) в щелочном растворе.

Для выявления влияния аза-замещения, как структурного фактора, на электрохимические и электрокаталитические свойства было проведено сопоставление поведения изученных аза-комплексов с исследованными ранее. При этом в качестве структурных аналогов рассматривались порфириновые комплексы без аза-замещения. Сравнение свойств проведено на основании данных таблицы.

Таблица

Электрохимические и электрокаталитические свойства кобальтовых комплексов ряда производных порфирина.

Соединение	$\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$	$\text{L} \leftrightarrow \text{L}^{1-}$	$\text{L}^{1-} \leftrightarrow \text{L}^{2-}$	$E_{1/2}^{O_2}$ В
	$E_{\text{red/ox}}$, В	$E_{\text{red/ox}}$, В	$E_{\text{red/ox}}$, В	
CoGMeDBuP*	0.11	-0.65	-1.03	-0.18
Co-azaGMeDBuP	0.23	-0.60	-1.13	-0.21
CoTMeTBuP*	0.19	-0.65	-1.10	-0.13
Co-diazaTMeTBuP	0.24	-0.60	-1.07	-0.26
УТЭ	-	-	-	-0.30÷-0.35

* - исследованы ранее [1]

Установлено, что аза-замещение в молекуле порфирина изменяет окислительно-восстановительные свойства комплексов и способность их участия в электрокатализе процесса ионизации молекулярного кислорода в щелочном растворе. По сравнению с системой без катализатора (УТЭ) аза-комплексы повышают каталитическую активность в реакции электровосстановления молекулярного кислорода.

1. Bazanov M.I., Girichev E.G., Mamardashvili N.Zh. *Molecules*, vol.5. 2000. P. 767-774.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВЫЕ ШПИНЕЛИ КАК КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

Сычева В.О., Чуриков А.В., Качибая Э.И.¹, Иванищев А.В.

ГОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»
410012, Саратов, Астраханская, 83, Россия

¹Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И. Агладзе,
0186, Тбилиси, Миндели, 11, Грузия. e-mail: churikovav@info.sgu.ru

С целью замены LiCoO_2 в качестве активного катодного материала литий-ионного аккумулятора в настоящее время интенсивно изучаются различные литий-марганцевые шпинели, которые характеризуются довольно большой емкостью, низкой стоимостью и нетоксичностью. Основная проблема таких электродов состоит в быстром снижении емкости при циклировании. Сочетание допирования системы Li-Mn-O атомами переходных металлов и искусственного избытка лития позволяет улучшить электрохимические свойства материала, что подтверждается сравнением $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}_4$ и LiMn_2O_4 . Электродные материалы были получены методом расплава-насыщения. Для определения обратимой емкости применялся метод циклической вольтамперометрии при скорости развертки 0.1 мВ/с в диапазоне потенциалов 3.5 – 4.5 В (рис. 1а, б). Введение 3d-металла и увеличение содержания лития сверх стехиометрии приводит к незначительному уменьшению начальной разрядной емкости (с 111 мА·ч/г для LiMn_2O_4 до 107 мА·ч/г для $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}_4$) и замедлению скорости потери емкости с 0.63 мА·ч/г за цикл для LiMn_2O_4 до 0.33 мА·ч/г за цикл для $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}_4$. Избыток лития на 0.2 формульные единицы сверх стехиометрии способствует повышению концентрации Mn^{3+} в шпинельной матрице, что с одной стороны приводит к увеличению разрядной емкости, но с другой – к усилению эффекта Яна-Теллера – основной причины деградации материала. Однако введение атомов Со на позиции, занимаемые Mn^{3+} , позволяет локально стабилизировать кристаллическую решетку шпинели и, тем самым, способствовать устойчивой работе электродного материала при циклировании. Фаза состава $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}_4$ перспективна для использования в качестве катодного материала литий-ионного аккумулятора.

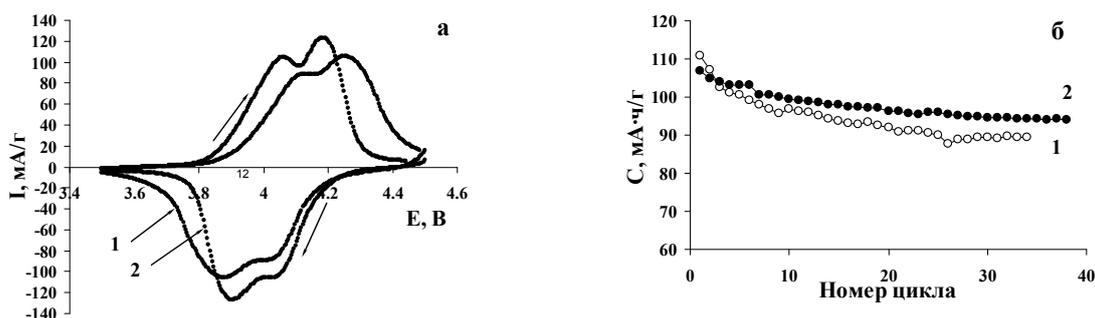


Рис.1. Циклические вольтамперограммы (а) и изменение удельной емкости при циклировании (б) электродов: 1- LiMn_2O_4 ; 2 - $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.975}\text{Co}_{0.025}\text{O}_4$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 06-03-32803) и конкурса грантов Президента РФ для поддержки молодых российских ученых (проект № МК-1599.2008.3).

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА КАДМИЕМ НА ПРОЦЕСС КАТОДНОГО ВНЕДРЕНИЯ КАЛЬЦИЯ ИЗ НЕВОДНОГО РАСТВОРА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

Бочаров Р.С., Попова С.С.

Энгельсский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета
413100 Россия, Саратовская обл., Энгельс, пл. Свободы, 17.
e-mail: tep@techn.renet.ru, тел./факс (8453)96-35-53

Легирующие добавки могут существенно влиять на макро- и микроструктуру исходного металла (алюминия). В этом плане большой интерес представляют дисперсоидообразующие элементы. Количество дисперсоидов, их плотность, однородность распределения, размеры, форма и структура влияют на состояние межзеренных границ сплавов и определяют уровень и анизотропию их механических свойств, их коррозионную стойкость.

С точки зрения энергетического состояния, появление дефектов структуры в кристаллической решетке твердых растворов повышает их стабильность.

Величина энергии дефектов упаковки, в частности, при образовании твердых растворов металлов в алюминии уменьшается при увеличении концентрации растворенного компонента. В результате изменяются пределы текучести и торможение дислокаций на примесях.

Попытки выяснить, какие факторы влияют на изменение энергии дефектов упаковки при легировании, пока не получили должной интерпретации, хотя установлена взаимосвязь с величиной электронной концентрации, с изменением энергетических состояний, температуры и типологии поверхностей Ферми, отделяющих заполненные электронные уровни от незаполненных.

Целью настоящей работы было исследовать возможность циклирования алюминиевого электрода, модифицированного кадмием, в апротонном органическом растворе CaSO_4 . Модифицирование алюминиевого электрода вели в 1 М растворе CdSO_4 в ДМФ при потенциале -0,7 В (относительно неводного хлорсеребряного электрода сравнения) в течение 1 часа. Последующее внедрение кальция осуществляли из 0,1 М раствора CaSO_4 в ДМФ при потенциале -3,7 В также в течение 1 часа. Циклирование в потенциодинамическом режиме показало, что скорость развертки потенциала в пределах от 4 до 80 мВ/с мало влияет на характер зависимости i - E в исследованном интервале потенциалов от -4 до -1 В (потенциал реверса тока) и на величины рабочих плотностей тока. Последние колеблются в пределах 2-2,8 mA/cm^2 при $E_p = -1$ В и вновь возрастают до 5-8 mA/cm^2 при достижении $E = -4$ В. На анодном полуцикле ЦПДК фиксируют $i=0$ при $E = -(2,0 \pm 0,1)$ В. На катодном полуцикле $i=0$ устанавливается в области $E = -(1,23 \pm 0,3)$ В. Зависимость i - E характеризуется практически прямолинейным ходом. Циклирование в гальваностатическом режиме показало, что ступенчатое снижение плотности разрядного тока от 5 до 0,5 mA/cm^2 позволяет увеличить время разряда до нескольких суток.

ВОПРОСЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ТРУБОК. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ Ni,P-ПОКРЫТИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА.

*Вигдорович В.И.¹, Алексашина Е.В.¹, Ткачев А.Г.¹, Соцкая Н.В.,
Долгих О.В., Кравцова Ю.Г., Сапронова Л.В.*

¹Тамбовский государственный технический университет.

Тамбов, Россия, ул. Советская, 106. e-mail: vits21@mail.ru

Воронежский государственный университет.

Воронеж, Россия, Университетская пл., 1. e-mail: nvs@chem.vsu.ru

Изучена каталитическая активность по отношению к реакции выделения водорода – Ni- и Ni,P-покрытий, модифицированных многослойными углеродными наноструктурированными трубками (МУНТ) с наружным и внутренним диаметром соответственно 10...60 и 10...20 нм и удельной геометрической поверхностью > 120 м²/г. Их характеристический радиус – 3,9 нм, суммарная пористость ~ 52 %. МУНТ получены каталитическим пиролизом пропан-бутановой смеси на Ni/Mg катализаторе. Их активировали 2 – 6 ч в смеси азотной и серной кислот с объемным соотношением 1:3 при температуре 107 °С. Отношение масс МУНТ и смеси кислот 1:30. Цель активирования – удаление крышек МУНТ и аморфного углерода. Для получения Ni,P-покрытия использован электролит состава, г/л: NiCl₂ – 20, NaH₂PO₂ – 25, NH₂CH₂COOH – 15, CH₃COONa – 10, МУНТ – 0,004 – 0,08 мас. % (pH = 5,5).

SEM-фотографии поверхности образцов (рисунок) показали, что введение в подложку МУНТ сопровождается измельчением зерна Ni,P-сплава.

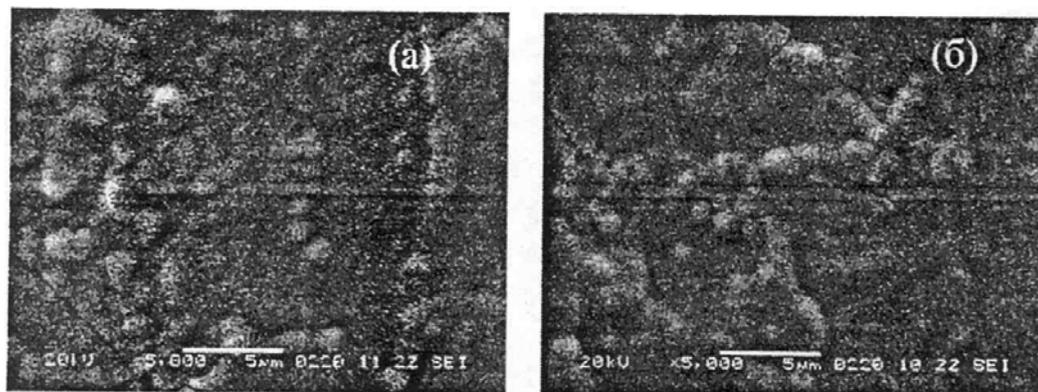


Рис. SEM-фотографии пленок Ni-P исходных (а) и модифицированных МУНТ (б). (С_{МУНТ} = 0,02 г/л)

Кинетику реакции выделения водорода на Ni и Ni,P-сплаве изучали в 0,05 М Н₂SO₄. За меру каталитической активности полученных покрытий в РВВ принимали плотность катодного тока при потенциале – 0,8 В (с.в.э.). Установлено, что модифицирование никель-фосфорных пленок МУНТ приводит к повышению скорости выделения водорода примерно в 3 – 4 раза по сравнению с компактным никелем и более чем в 2 раза по сравнению с исходным Ni,P-покрытием. Этот эффект практически не зависит от содержания МУНТ в исходном электролите никелирования и позволяет применять малые концентрации нанотрубок для достижения желаемого эффекта. Следует отметить стабильность полученных характеристик: на протяжении 5 – 6 циклов без ухудшения каталитических свойств поверхности.

ПЛЕНОЧНЫЕ ИНДИКАТОРНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ

Поздеева М.Г., Забрудский В.Т., Суркова А.Н., Рамазаева Л.Ф., Денисова Г.П.
Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного
технического университета

413100 Россия, Саратовская обл., Энгельс, пл. Свободы, 17. e-mail: mpp@techn.sstu.ru

Для выделения белка, лактозы и других компонентов из вторичного молочного сырья (сыворотка, пахта и т.д.) широко используется метод ультрафильтрации, в частности на мембранах из вторичного ацетата целлюлозы модифицированных древесным углем различной дисперсности (85 и 160 мкм) или полиамидных полых волокон.

Используя метод потенциометрии, определили потенциал стеклянного электрода по отношению к хлорсеребряному электроду в различных средах, затем заменяли стеклянный электрод на мембраны на основе ацетата целлюлозы и полиамидного волокна. Получены следующие результаты:

	NaOH	H ₂ O	HCl
E, В ст. эл.	-0,760	-0,410	-0,060
E, В ац	-0,600	0,100	0,380
E, В ац+др (85 мкм)	-0,450	0,180	0,100
E, В ац+др (160 мкм)	-0,350	0,180	0,050
E, В па	-0,300	0,170	0,270

Потенциал стеклянного электрода в кислой среде – 0,060 В, в нейтральной - 0,410 В, а в щелочной - 0,760 В. При переходе от кислой среды к щелочной значение потенциала уменьшается, чем меньше потенциал, тем меньше кислотность среды. Кислотность среды в растворе HCl при измерении с мембраной из ацетата целлюлозы, больше чем при измерении со стеклянным электродом, следовательно, ионы H⁺ из мембран переходят в раствор. При введении древесного угля в состав мембран потенциал в кислой среде по сравнению с мембраной без углерода уменьшается, можно предположить, что углерод блокирует переход ионов H⁺ в раствор. Если использовать полиамидную мембрану, то равновесие между ионами водорода в растворе и мембране в большей степени смещено в сторону перехода ионов в мембрану и в растворе их остается меньше. Предлагаемый механизм может объясняться тем, что ионы водорода, могут взаимодействовать с амидными группами –NH₂, образуя ион-дипольные связи с азотом или с другими полярными группами в структуре мембраны.

Исследуемые мембраны использовали в качестве индикаторных электродов при определении концентрации кислот, по отношению к стандартному хлорсеребряному электроду. Построили кривые титрования.

Кривые титрования показывают, что исследуемые мембраны могут быть использованы в качестве индикаторных электродов при кислотно-основном взаимодействии.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТЕТРАМЕТИЛТЕТРАЭТИЛ- И ТЕТРАМЕТИЛТЕТРАБУТИЛ ПОРФИРИНОВ

Петров А.В., Базанов М.И., Филимонов Д.А., Юрина Е.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет
153460 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7. e-mail: avp75@inbox.ru

Электрохимические и электрокаталитические исследования были выполнены с использованием метода циклической вольтамперометрии в 0.1 М растворе едкого калия квалификации «х.ч.», приготовленном на свежеперегнанном бидистилляте. В тексте и на графиках значения потенциалов приведены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода. Более подробное описание конструкции установки, рабочего электрода и методик измерений приведено в [1].

Обработка полученных данных позволила рассчитать редокс-потенциалы наблюдаемых процессов и оценить электрокаталитическую активность исследованных соединений ($E_{1/2}^{O_2}$). Сопоставление полученных данных, для электродов с ТМетЕтП и ТМетВуП может быть сделано из результатов приведенных в таблице.

Таблица.

Сравнительный анализ электрохимических параметров алкилзамещенных порфиринов. Скорость сканирования 20 мВ/с.

Соединение	$E_{L/L-1}$, В	$E_{L-1/L-2}$, В	$E_{1/2}^{O_2}$
ТМетЕтП	-0.75	-1.27	-0.26
ТМетВуП	-0.67	-1.12	-0.21

Можно отметить следующие закономерности:

1. Для полученных порфиринов была определена область измерения по потенциалу, при которой наблюдаются две обратимые стадии превращения органического лиганда.
2. Как для ТМетВуП, так и для ТМетЕтП выявлено незначительное влияние скорости сканирования на значения $E_{red/ox}$. Рассчитанные значения редокс-потенциалов лежат в пределах погрешности измерений (0.02В), при скоростях сканирования до 50мВ/с. Это позволяет в последующих исследованиях проводить сравнительный анализ электрохимических свойств и электрокаталитической активности при заданном (фиксированном) значении скорости развертки потенциала. Нами была выбрана скорость сканирования 20 мВ/с.
3. Наблюдается закономерное смещение редокс-потенциалов восстановления для ТМетЕтП по сравнению с ТМетВуП в область отрицательных значений потенциалов как для процесса образования моноанионной (моно-радикальной) формы, так и для дианионной формы.
4. Электроды, содержащие в активной массе ТМетВуП, проявили более высокие электрокаталитические свойства в реакции электровосстановления дикислорода по сравнению с ТМетЕтП (сдвиг $E_{1/2}^{O_2}$ в область положительных значений на 50 мВ), однако эффективность исследованных лигандов не достаточно высокая.

1.Базанов М.И., Петров А.В.// Электрохимические и электрокаталитические свойства производных порфирина и его структурных аналогов. В кн.: Успехи химии порфиринов. Т.5. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 2007. С.273-292.

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ НА ТИТАНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ ПРИ РАБОТЕ В ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Попова С.С., Бруштунова И.П.

Саратовский государственный технический университет

Энгельсский технологический институт

413100, Энгельс Саратовской обл., пл. Свободы, 17. e-mail: tep@techn.renet.ru

В качестве рабочих электродов в работе использовали пластины из Ti (ГОСТ 16071-72). Перед каждым опытом поверхность электродов полировали влажным стеклянным порошком, промывали бидистиллированной водой и сушили в вакуумном сушильном шкафу. Непосредственно перед экспериментом электроды ополаскивали в рабочем растворе. Титановую основу предварительно анодно оксидировали в растворе серной кислоты H_2SO_4 200 г/л в течение 10...90 мин при 20°C и плотности тока 100 mA/cm^2 . Противоелектродами при оксидировании служили пластины из свинца ($S=10\text{ см}^2$). Толщину оксидной пленки определяли микроструктурным анализом. При заданных условиях она колебалась от ~7 до 60 мкм. Далее в предварительно подготовленные матрицы на основе титана электрохимически внедряли в течение 1 часа лантан из 0,03 М раствора диметоксибензоата лантана в диметилформамиде (ДМФ) при потенциалах от -1,7 В до -2,7 В. Затем сформированный сплав $LaTi_{окс}$ обрабатывали при $E_{кп} = -2,9\text{ В}$ в течение 1 часа в 1 М $LiClO_4$ в смеси пропиленкарбоната (ПК) и диметоксиэтана (ДМЭ), при соотношении 1:1 (по объему). Электрохимические исследования были проведены с помощью потенциостата П-5848 в комплекте с самопишущим потенциометром КСП-4, Н-307/1 или осциллографом. Наличие La и Li в оксидированном титане определяли методом ВИМС. Металлографический анализ проводили на микроскопе EPIGNOT-21 фирмы «Цейс». Для съемки использовали цифровой фотоаппарат OLYMPUS. Нами установлено, что обработка Ti в растворе диметоксибензоата лантана даже малыми плотностями тока сопровождается сильным поляризующим эффектом (рис.1): при $i_k = 4\text{ mA/cm}^2$ потенциал электрода в течение 1-2 с смещается практически на 2 В; увеличение i_k до 20 mA/cm^2 вызывает смещение до ~2,7В. Поляризационное сопротивление $R_{ом}$ снижается при этом от ~500 до ~100 Ом. Влияние формирующегося слоя La_yTiO_2 на последующее поведение $LaTi$ – электрода в растворе $LiClO_4$ неоднозначно: задержка потенциала фиксируется в более широком интервале от -1,0 до -5 В; возрастает время установления стационарного состояния; с увеличением $i_k(Li)$ четко прослеживается появление двух задержек на E,t -кривых, отвечающих значениям $E(Li)$ $-(1,5\pm 0,1)\text{ В}$ и $-(3,0\pm 0,5)\text{ В}$, а кривые $E-i(Li)$ характеризуются появлением максимума в области $i(Li)=1,2\text{ mA/cm}^2$ для $LaTi$ -электродов, если обработка в растворе соли La велась при $i(La)=12\text{ mA/cm}^2$ и выше. Полученные данные однозначно указывают на изменение фазового состава поверхностных слоев уже на первых секундах поляризации $LaTi$ в растворе $LiClO_4$. Бестоковый потенциал $E_{б/т}$ Ti в растворе соли La составляет $-(0,28\pm 0,02)\text{ В}$, а для $LaTi$ смещается до $-(0,41\pm 0,04)\text{ В}$; соответственно $LiLaTi$ в растворе $LiClO_4$ показывает $E_{б/т}$ $-(0,48\pm 0,03)\text{ В}$. Таким образом, во всех случаях сохраняется определяющее влияние воздушного оксидного слоя на поведение Ti электрода и константа внедрения, как на стадии интеркалирования оксидного слоя, так и на последующей стадии образования сплава La_xTi является структурно-чувствительной величиной, что позволяет использовать ее при подборе состава раствора.

**ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПЛАТИНОВЫХ
МИКРОЭЛЕКТРОДОВ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ДИФфуЗИОННЫХ И
АДСОРБЦИОННО-КИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ЭЛЕКТРОВосСТАНОВЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА**

*Лукьянычева В.И., Хозяинова Н.С., Семенова В.А., Петренко Е.М.,
Дрибинский А.В., Луковцев В.П.*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991 Москва, Ленинский пр-т, 31

Хроноамперометрическим методом в сочетании с электрохимической программированной обработкой поверхности проведены фундаментальные исследования закономерностей реакции катодного восстановления кислорода на платиновых микроэлектродах (МЭ) различного диаметра в зависимости от времени, потенциала, заполнения хемосорбированными частицами кислорода и концентрации кислорода. Измерения проводили в 0,1М растворе NaOH. Рабочий электрод представлял собой ансамбль из восьми впаянных в стекло дисковых электродов диаметром 20 мкм с общей поверхностью $2,5 \times 10^{-5} \text{ см}^2$.

Авторами разработаны условия формирования поверхности платинового МЭ, очищенной от хемосорбированных частиц. Показано, что диффузия кислорода в процессе катодного восстановления кислорода в отсутствие хемосорбции подчиняется уравнению для диффузионной кинетики на МЭ и в основном осуществляется за счет сферической диффузии к поверхности МЭ со значением тока, близким к теоретическому значению, что дает возможность исследовать механизм реакции и определять концентрацию кислорода. Хемосорбция частиц $(OH, O)_{ads}$ на поверхности МЭ уменьшает ток сферической диффузии на величину $(1 - \theta)_{(OH, O)_{ads}}$. Реакция катодного восстановления кислорода (O_2) в этом случае протекает в диффузионном режиме на поверхности МЭ, свободной от частиц кислорода $(OH, O)_{ads}$.

На основе полученных результатов разработаны новые методы и анализаторы определения кислорода экологического и медицинского назначения:

- разработан хроноамперометрический метод определения кислорода с использованием в качестве информационного параметра тока сферической диффузии, обладающий по воспроизводимости, быстродействию, точности существенным преимуществом перед вольтамперометрическим методом;

- разработан, создан и испытан микропроцессорный мониторинг для транскутанного определения кислорода в крови пациента

ОСОБЕННОСТИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО СМАЗОЧНОГО СЛОЯ НА ТВЕРДОЙ ПОРИСТОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ПОДШИПНИКА

Жуковский С.А., Манерцев А.А.¹, Годлевский В.А.

Ивановский государственный университет, 153025 ул. Ермака, 39, Иваново, Россия

¹Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, пр. Ф. Энгельса, 7, Иваново, Россия

Предложено математическое описание процесса массопереноса смазочного материала между рабочим зазором и системой пор пористого спеченного маслonaполненного подшипника скольжения для высокоскоростных узлов трения. Для названного узла трения необходимо обеспечить его работу в режиме «самосмазывания», для чего нужно предложить гипотезу о механизме массопереноса смазочного материала в такой системе с учетом реальных динамических условий: скорость, давление, величина рабочего зазора в подшипнике.

В предлагаемой математической модели рассматривается пара трения: пористый маслonaполненный подшипник радиусом R_1 и вал радиусом R_2 , которые сопрягаются с номинальным зазором $h = R_1 - R_2$ при наличии радиальной нагрузки. Положим, что зазор полностью заполнен смазочным маслом. Выдвигается гипотеза о том, что циркуляция масляной среды в системе «подшипник – рабочий зазор» происходит под действием радиальной составляющей скорости масляного потока, возникающей вследствие наличия рабочего зазора и эксцентриситета. Требуется в этих условиях определить величину радиальной составляющей скорости, чтобы впоследствии определить характеристику потока жидкости из объема пористого тела в зазор.

Так как угловая скорость вращения вала велика, важно определить соотношение величины зазора с толщиной пограничного слоя, который возникает у движущейся поверхности при большой величине числа Рейнольдса. Приближенная оценка соотношения толщин реального подшипникового зазора h и пограничного слоя δ дает величину 10^{-2} , откуда следует, что весь объем смазочного материала, находящегося в зазоре при рассматриваемых условиях, заведомо находится в состоянии пограничного слоя. Этот результат позволяет провести оценку скорости движения смазочного материала по линейной скорости движения поверхности вала. В результате математического моделирования была получена оценочная формула полного поверхностного расхода масла через рабочую поверхность подшипника с учетом поверхностной концентрации пор

$$Q_s = N_L Q_l \cong 1,7 n_s L \rho \omega r^2 R_1 h,$$

где n_s — поверхностная концентрация пор; L — длина образующей цилиндра подшипника, ρ — плотность масла, ω — угловая скорость вращения вала, r — средний радиус поры.

Из формулы видно, что поток смазочного материала через пористую поверхность, прямо пропорционален площади этой поверхности и угловой скорости вращения вала. Предложенная модель показала существенную роль скорости вращения и величины рабочего зазора для реализации механизма процесса самосмазывания.

Для проверки модели был проведен эксперимент, когда подшипник после пропитки работал длительное время. Периодически подшипник взвешивали, чтобы оценить потерю масла вследствие потерь. Полученные данные удовлетворительно согласуются с теоретической модели в пределах допустимых погрешностей, которые вносятся в эксперимент эффектами износа и испарения смазочного материала.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО СМАЗОЧНОГО СЛОЯ, СОДЕРЖАЩЕГО МЕЗОГЕННЫЕ ПРИСАДКИ

Шилов М.А., Березина Е.В.¹, Годлевский В.А.¹

Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС РФ

Иваново, Россия, 153040, пр. Строителей, 33

¹Ивановский государственный университет

Иваново, Россия, 153025, ул. Ермака, 39.

Важную роль в сдвиговом процессе внутри гидродинамического смазочного слоя, образованного минеральным маслом или пластичным смазочным материалом, играет возможность молекулярной самоорганизации, которой в особой мере способствует введение в смазочную среду мезогенных компонентов. Задача исследования таких процессов и структур чрезвычайно сложна, в первую очередь, вследствие «закрытого» характера зоны трения. В то же время в последние годы стал заметен рост числа публикаций, посвященных влиянию объемного и поверхностного мезоморфизма на смазочные процессы.

Использование метода молекулярной динамики, как одного из численных методов статистической физики представляется, на наш взгляд, одним из наиболее перспективных в решении данных вопросов. Теоретическое и экспериментальное исследование переноса энергии при движении молекулярных слоев в условиях, имитирующих реальные, позволяет выявить характерные закономерности, получить необходимые для практических расчетов данные и построить адекватные модели процессов. Отдаленным желаемым результатом такого рода расчетов и машинных экспериментов является расчетная оценка сопротивления сдвигу мезогенных систем, в которых внутрислойная надмолекулярная самоорганизация влияет на кинематику и динамику сдвигового процесса. Это в перспективе позволило бы предсказывать триботехнические характеристики смазанных пар трения на основе априорных данных о молекулярном составе и мезогенных свойствах смазочных материалов.

Основной целью первого этапа компьютерного моделирования является реализация большого числа конформаций моделируемых молекул и перемешивание системы за счет геометрической оптимизации рабочего объема молекул в пространстве. На втором этапе компьютерного эксперимента полученная ранее система поддерживается при постоянной температуре 300°K для получения данных основных молекулярно-динамических траекторий, исследованных в работе. Особую трудность в моделировании такой системы представляет имитация ламинарного сдвигового процесса при одновременной регистрации сдвиговых сил, слоевых скоростей и характеристик молекулярной ориентации смазочной среды. Желательно (если речь идет о чисто гидродинамическом процессе), чтобы получаемая модель была свободна от краевых эффектов, вызываемых влиянием на смазочный материал твердых поверхностей трения. В самом деле, в случае смешивания объемных и краевых эффектов поставленная задача становится практически не разрешимой, по крайней мере, для доступной исследователям вычислительной техники.

Первичные модельные расчеты систем, образованных мезогенными компонентами, показали принципиальную возможность построения моделей как ньютоновского, так и неньютоновского движения объемного модельного пакета, составленного из дискретных молекулярных слоев.

НОВЫЕ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Юдина Т.Ф., Мельников В.Г.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Кафедры: Технологии электрохимических производств и Механики
Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7. Тел./факс (4932) 327394. e-mail: yudina@isuct.ru

Современные смазочные материалы не могут в полной мере удовлетворять всем требованиям разнообразных узлов трения машин и агрегатов. Триботехнические свойства можно существенно улучшить, вводя в смазочные материалы наполнители – порошки высокодисперсных веществ. Наибольшее распространение при этом получили слоистые наполнители кристаллической структуры: графит, дисульфид молибдена, нитрид бора и др., а также порошки металлов.

Введение в зону трения смазок со слоистым наполнителем (порошком твердой смазки) приводит к заметному снижению коэффициентов трения. Дисперсные порошки металлов, как наполнители смазок, снижают износ, предохраняют поверхности трения от схватывания.

Одновременное введение в смазку этих наполнителей должно привести к снижению коэффициентов трения и износа. Однако эксперименты этого не подтвердили из-за неравномерного распределения частиц наполнителей разной плотности по объему смазки, непрочного сцепления металлом поверхности трения и т.п.

Разрешить эти противоречия оказалось возможным совмещением в одном порошке наполнителя нескольких компонентов восстановлением необходимого количества антифрикционного металла на частицах порошка неметаллического наполнителя. Исследования показали, что введение в смазку до 5 масс. % омедненного порошка графита в 2-3 раза снижает коэффициент трения и в 6-8 раз интенсивность изнашивания.

Поскольку в маслах подобные порошки-наполнители седиментируются или задерживаются фильтрами, нами разработаны металлосодержащие присадки, растворимые в маслах и восстанавливающиеся до химически чистого металла только в зоне трения. Этот металл образует на контактирующих поверхностях металлическую пленку с особыми свойствами с реализацией избирательного переноса и сверхнизкого трения. Образование металлической пленки приводит к уменьшению коэффициентов трения в 18-22 раза, по сравнению с трением без присадки, к снижению интенсивности изнашивания в 15-18 раз, повышению нагрузочной способности в 1,5 раза.

Разработан ряд смазочных материалов, позволяющих при смазывании узлов трения машины или агрегата получать экономию электрической энергии до 12-18%. Изучены механизмы поведения в зоне трения металлизированных порошков твердых смазок, металлокомплексных присадок на основе жирных кислот растительных масел. Производственные испытания разработанной присадки в узлах трения компрессоров ткацких станков, вентиляторов показали снижение энергопотребления до 12-18%.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ РАСТВОРОВ БИШОФИТА

Фомичев В.Т., Куликова И.А., Лаврикова Н.А.

Архитектурно-строительный университет
400074 Россия, Волгоград, ул. Академическая, 1

Использование жидкого хлора в процессах обеззараживания природной воды, водных стоков в биопромышленности связано с возникновением экологических ограничений. Альтернативой является использование электрохимического способа получения активного хлора при анодном окислении растворов хлорида натрия.

Изучено использование в качестве электролита для получения гипохлоритов раствора природного бишофита (хлорида магния) Волгоградского месторождения. Минерал содержит до 380 г/л хлорид-ионов, 5,6 г/л бромид-ионов и около 1 г/л ионов иода.

Цель исследования – повышение выхода по току гипохлорита при одновременном увеличении биологической активности раствора за счет использования окислительных свойств получаемых, совместно с гипохлоритом, соединений бромноватистой и иодноватистой кислот. Для интенсификации процесса использовали импульсный ток частотой 50 Гц при скважности 2.

Полученные данные показали, что выход по току активного хлора пропорционален плотности используемого тока ($0,5 - 1,5 \text{ А/дм}^2$) и концентрации рабочего раствора ($0,5 - 2,0 \text{ мг-экв/л}$ по активному хлору) и составляет 66 – 72 % (при использовании раствора хлорида натрия: 61-64%). При этом энергозатраты по постоянному току возрастают незначительно.

В сравнении с использованием хлорида натрия, растворы бишофита увеличивают концентрацию по активному хлору на 8 – 12 %. Полученный эффект объясняется анализом поляризационных кривых – в растворах бишофита кривые расположены на 0,5 -1,5 В в области более отрицательных потенциалов в сравнении с кривыми, полученными в растворах хлорида натрия.

Замена постоянного тока на импульсный (при одинаковых средних значениях плотностей тока) увеличила выход потоку активного хлора на 12 – 15% при снижении затрат электроэнергии на 20 – 30 % по сравнению с использованием постоянного тока. Наблюдаемый эффект объясняется уменьшением диффузионных ограничений в прианодном пространстве во время токовой паузы между импульсами. Вместе с этим, совместное окисление хлорид- и бромид-ионов облегчает процесс в сравнении с индивидуальным окислением хлорид-ионов.

Результаты бактериологического анализа по общему микробному числу (ОМЧ) и термотолерантных колиформ (ТТК) показали, что дезинфикант, полученный на основе растворов бишофита, достигает Нормативов СанПин 2.14.559-96 уже при концентрациях по активному хлору $0,6 - 2,5 \text{ мг/л}$, в сравнении с хлоридом натрия 6-7 мг/л.

Полученные результаты позволили рекомендовать разработанную технологию для процессов локального обеззараживания воды в производстве мясомолочной продукции, для обеззараживания воды в плавательных бассейнах, снизить экологическую опасность использования жидкого хлора заменой электрохимическими гипохлоритами.

УЛУЧШЕНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПСМ ПУТЕМ ВВЕДЕНИЯ ДОБАВОК НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВ

Тесакова М.В., Попов И.А., Годлевский В.А.¹, Парфенюк В.И.

Институт химии растворов Российской академии наук
Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1. e-mail: vip@isc-ras.ru

¹Ивановский государственный университет
Россия, 153025, Иваново, ул. Ермака, 39

Простым и достаточно эффективным способом улучшения триботехнических характеристик пластичных смазочных материалов (ПСМ) является введение в их состав ультрадисперсных порошков металлов. Действие ПСМ, наполненного мягким металлом, таким как медь, основано на вдавливании ее частиц в неровности поверхности трения (плакирование), в результате чего увеличивается реальная площадь контакта, понижается коэффициент трения и износ.

С целью изучения влияния добавок медьсодержащих порошков на триботехнические характеристики ПСМ, пластичные композиции с содержанием порошка 0-20% масс. подвергались лабораторным испытаниям на трение. Медьсодержащие порошки добавляли к промышленному ПСМ “Шрус-4” (ТУ 0254-115-04001396-05). Задача данного исследования — установление влияния способа получения, размерных характеристик и концентрации медьсодержащего порошка на триботехнические свойства ПСМ “Шрус-4”; сравнение триботехнических свойств ПСМ, наполненных промышленным медным порошком PRS (производство «Pangeas», Испания), со свойствами ПСМ, наполненных наноразмерным медьсодержащим порошком, полученным электрохимическим методом.

Наноразмерный медьсодержащий порошок получали электрохимическим методом из водно - изопропальных растворов сульфата меди с использованием нерастворимых (оксиднорутениево-титановых) и растворимых (медных) анодов. 85-90% частиц порошка, полученного электрохимическим методом, имеют размер 20 – 100 нм, число более крупных частиц невелико и составляет ~ 10 - 15 % от общего количества порошка. Размеры частиц промышленного порошка PRS составляют от 0.3 до 228 мкм.

При добавлении медьсодержащего порошка, полученного электрохимическим методом, коэффициент трения меняется незначительно, но нагрузка задира изменяется существенно. Коэффициент трения для ПСМ “Шрус-4” с добавлением порошка, в отличие от чистого ПСМ, уменьшается при достижении нагрузки в 690 Н. Также наблюдается увеличение максимальной нагрузки до достижения задира от 690 Н (для стандартного ПСМ) до 1660 Н при концентрации порошка 20 масс. %. Это говорит о том, что при наличии относительно толстого смазочного слоя при небольших нагрузках порошок не работает, а вступает в действие только в критическом режиме при наступлении сухого трения.

При добавлении промышленного порошка PRS также наблюдается уменьшение коэффициента трения при нагрузке 690 Н при концентрации порошка 5%, предельная нагрузка задира меняется незначительно от 690 Н (для стандартного ПСМ) до 890 Н при концентрации порошка 20 масс. %. На основании этого можно сделать вывод, что добавки наноразмерных частиц металлоплакирующего компонента по сравнению с промышленным порошком PRS значительно улучшают триботехнические свойства композиционных смазочных материалов.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТРИБОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ЦИНКОВАНИЯ

Ившин Я.В., Кайдриков Р.А.

Казанский государственный технологический университет
Россия, Казань, ул. К. Маркса, 68. e-mail: ivshin@kstu.ru

Трибоэлектрохимическое (механогальваническое) цинкование протекает при интенсивном механическом воздействии на покрываемую поверхность во вращающемся барабане или при помощидвигающейся металлической щетки. Экспериментально установлено, что необходимыми условиями для реализации процесса механохимического цинкования без применения внешнего тока является наличие в электролите ионов цинка и его порошка. Скорость роста покрытия возрастает с увеличением проводимости электролита, концентрации ионов цинка и цинкового порошка и зависит от природы анионов. Все экспериментально полученные результаты позволяют сделать представления о механизме процесса и роли сопряженных электрохимических реакций в процессе формирования покрытия.

На примере реакций дегидратации пентагидрата сульфата меди и разложения гидрокарбоната натрия было показано, что за счет механического воздействия может происходить разрыв связей с энергией 30-100 кДж/моль; в пересчете на процесс ионизации железа это составляет величину 0.15...0.5 В. Очевидно, что на начальной стадии осаждения цинка на чужеродной основе большую роль играет дофазовое осаждения цинка. Контакт цинкового порошка с поверхностью металла основы приводит к сдвигу ее компромиссного потенциала в отрицательную сторону. Дальнейшее осаждение (цинка на цинк) происходит на механически активированной поверхности за счет электронов, высвобождаемых при протекании сопряженной реакции ионизации мелкодисперсных частиц цинкового порошка, обладающих повышенной поверхностной энергией. При этом в некоторых случаях, судя по очень большим скоростям образования покрытия и его структуре, может происходить захват и заравнивание мелких частиц цинкового порошка.

Оценим кинетику процесса осаждения цинка с помощью известного уравнения

$$j = j_0(\exp(\alpha_a n F \eta / RT) - \exp(-\alpha_c n F \eta / RT)).$$

Плотность тока обмена для цинка в хлоридных растворах более чем на порядок выше, чем в сульфатных электролитах (0.3 и 0.01 А/см²), что и приводит к разным значениям плотности токов при одних и тех же значениях поляризации. Нами экспериментально установлено, что скорость механогальванического осаждения покрытия в хлоридных и сульфатных растворах соответствует значению катодной плотности токов 0.2 и 0.007 А/см², что соответствует значению катодному перенапряжению около 10 мВ.

На основании изложенного, процесс механогальванического цинкования можно представить следующим образом. За счет механического активирования участка поверхности происходит сдвиг его потенциала в отрицательную сторону. При этом частицы цинкового порошка, находящиеся в контакте с поверхностью компактного цинка, оказываются положительно поляризованными и будут растворяться, что приводит к суммарному значению поляризации для обоих рассматриваемых растворов около 20 мВ. Таким образом, механогальваническое формирование покрытия обусловлено протеканием сопряженных реакций восстановления ионов цинка на механически активированных участках поверхности и ионизации цинка на поверхности частиц порошка. Можно также считать, что это некий вариант процесса контактного обмена цинка на цинке, инициируемый механической энергией.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДНОЙ СОТС С ЭЛЕКТРИЧЕСКИ ЗАРЯЖЕННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛА

Березина Е.В., Годлевский В.А., Тараров А.Г.¹

Ивановский государственный университет.

Россия, 153025, Иваново, ул. Ермака, 39

¹Шуйский государственный педагогический университет
155600, Шуя, Ивановская обл., ул. Кооперативная, 24.

Активация смазочного действия водных СОТС путем внешней поляризации контактной зоны малыми токами является следствием ряда причин физического и электрохимического характера: во-первых, повышение проникающей способности жидкости через сеть капилляров контактной зоны и, во-вторых, химические реакции в двойном электрическом слое, меняющие состав и свойства СОТС в непосредственной близости от фрикционного контакта. Отсюда можно определить задачу подбора СОТС, наиболее подходящих для активации рассматриваемым способом: 1) жидкость должна обладать достаточной электрической проводимостью, чтобы допускать выбранную величину тока поляризации без повышения напряжения между электродами выше значения, определенного требованиями безопасности; 2) исходный химический состав выбранной СОЖ должен включать такой набор ионов нужного знака, который в условиях электрохимического взаимодействия с металлами контактной зоны обеспечивал бы уменьшение износа в контакте; 3) СОТС должна повышать смачиваемость металла уже при малых плотностях тока поляризации; 4) расходование рабочего вещества СОТС на протекание электрохимических процессов должно быть достаточно мало, чтобы обеспечить длительную работу жидкости без потери ее технологических свойств.

Были проведены эксперименты в гальваностатическом режиме по сравнительной оценке смачивания методом краевого угла. Капля жидкости наносилась на обезжиренную поверхность свежеполированного образца. Затем в соприкосновение с центральной частью капли вводился игольчатый вспомогательный электрод из нержавеющей стали. Через оптическую головку, снабженную градусной шкалой, производился отсчет краевого угла. Через каплю пропускался ток разной полярности величиной до 500 мкА , после чего измерялся краевой угол и площадь растекания капли.

Обнаружено, что все исследованные растворы (растворы ПАВ и эмульсии) обеспечивали повышенную смачиваемость поверхности по сравнению с чистой водой. Опыты показали, что зарядение поверхности, особенно в катодной области, увеличивает ее гидрофилизацию уже при весьма малой плотности тока (около $0,1 \text{ мА/см}^2$). Особенно это явление выражено на поверхности титанового сплава ВТ-00, где катодный процесс, очевидно, приводит к восстановлению пленки окислов и обнажению чистых слоев металла, проявляющих повышенную адгезию к жидкости. В результате при весьма незначительных энергозатратах на активацию, наблюдается существенное изменение смазочных свойств жидкости. Проведенные эксперименты дают возможность предварительной оценки способности той или иной СОТС к эффективной активации зарядением. Это было подтверждено как опытами в условиях граничного трения, так и в процессе шлифования металлов. Однако повышением гидрофилизации заряженной поверхности металла можно объяснить улучшение смазочных свойств только для катодной области зарядения. Улучшение же смазочных свойств на аноде, по-видимому, объясняется наличием продуктов электрохимического окисления. При оптимизации процесса активации необходимо учитывать также газовыделение на электродах и влияние природы контактирующих металлов.

РОЛЬ АНТИФРИКЦИОННОЙ ПРИСАДКИ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ ТРИБОПОВЕРХНОСТЕЙ

Степанова Т.Ю., Магницкий А.О., Сахарова С.Г.

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Ивановский государственный химико-технологический университет
Иваново, Россия, 15300, пр. Ф. Энгельса, 7. e-mail: mechanics@isuct.ru

Актуальной задачей современного машиностроения является повышение работоспособности деталей машин и особенно узлов трения. В технологических процессах для снижения трения в трибосистемах используют антифрикционные присадки к маслам.

В качестве антифрикционной присадки разработан состав на основе ПАВ, включающий также антистатические препараты. Присадка водилась в базовое масло в количестве 1-3 % масс. Объектом исследования выбрана сталь 45, широко используемая в машиностроении.

Испытания присадки проводили на машине трения СМТ-1 в режиме: скорость скольжения – 1м/с, нагрузка повышалась ступенчато. При исследовании присадки фиксировали изменение коэффициента трения.

ПАВ, входящие в присадку, внедряются в поверхность трения по дефектам и осуществляют «залечивание» трещин и микропор. Происходит эффект выглаживания трибоповерхностей. Заполнение микронеровностей профиля поверхности веществами смазочного материала создает на поверхностях трения промежуточный слой. Шероховатость поверхности способствует распределению частиц присадки между неровностями профиля. Дискретность контакта обеспечивает ускоренное взаимодействие твердофазных элементов с дефектами сопряженных поверхностей, поскольку закрепившиеся на дефектах структуры микрочастицы вызывают демпфирующий эффект, устраняющий развитие микроразрушений в местах контакта.

Одновременно с модификацией поверхности и упрочнением её, на ней образуется тончайшая пленка (табл.). Микротвердость исходной поверхности образца из стали 45 составляет 860÷890 кг/мм².

Таблица

Результаты испытания антифрикционной присадки

Нагрузка, кН	Пробег, км	Коэффициент трения	Микротвердость образца после трения и удаления пленки, кг/мм ²
0,4	14	0,0065	900
0,6	18	0,0042	1223
0,8	22	0,0035	1262
1,0	26	0,0027	1287
1,2	30	0,0018	1296

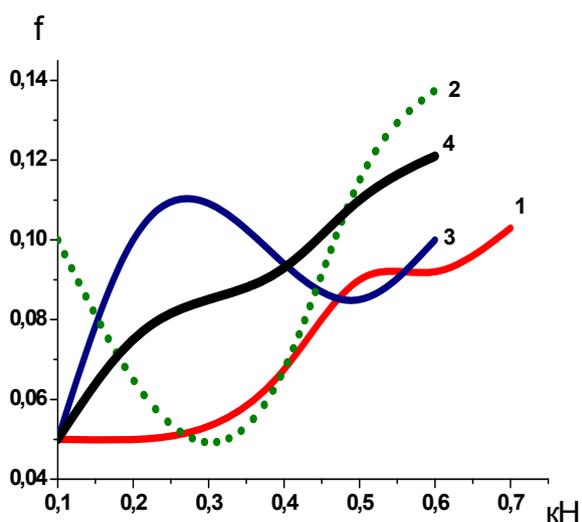
Слой под пленкой характеризуется равномерностью распределения плотности дислокаций. Образовавшийся барьер на пути движения дислокаций за счет модификации поверхности и частично в результате блокирования измельченными группировками дисперсной металлической фазы усиливает эффект упрочнения. Создается прочная основа с тонким слоем участков модифицированной поверхности и внешним пластифицированным слоем, в котором локализуются упруго-пластические деформации в процессе динамического воздействия. Одновременно формируется микрорельеф поверхности, требуемый режимом эксплуатации.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМАЗОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ГРАФИТАМИ

Скурихин А.А., Ершова Т.В., Паньков А.А., Юдина Т.Ф.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
кафедра Технологии электрохимических производств
Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7. Тел/факс (4932) 327394. e-mail: yudina@isuct.ru

Для сравнения триботехнических свойств смазочных материалов, содержащих модифицированные ТРГ, была исследована зависимость коэффициента трения от приложенной нагрузки. Модифицирование графитов осуществляли введением ионов металлов в виде сернокислых солей непосредственно в окисляющую композицию в количестве 0,8 г соли на 1 г исходного графита. Окисление проводили в серной кислоте в присутствии азотсодержащего окислителя и азотсодержащего восстановителя [1]. Терморасширение окисленного графита проводили при температуре 850⁰С. Рассматривали изменения характеристик пластичной смазки (литол) при введении в незначительном количестве исследуемых добавок модифицированных ТРГ. Исследования осуществляли на машине для испытания материалов на трение и износ модели СМТ-1 и ИИ 5018 (ОАО «Точприбор», г. Иваново). При исследовании были выбраны следующие режимы работы пары трения: скорость скольжения 1 м/с; трение граничное; нагрузка на образец повышалась ступенчато до резкого увеличения момента трения. Перед испытанием каждой новой смазки поверхности образца и контртела приводились к исходной шероховатости (8 класс) путем шлифования и полирования.



Добавки ТРГ, модифицированного ионами олова и никеля в литол способствуют проявлению антифрикционных свойств. Т.е. такой ТРГ перспективен как добавка к смазкам для различных механизмов машин и оборудования, которая позволяет уменьшить коэффициент трения скольжения, снизить износ трущихся поверхностей и исключить задиры на этих поверхностях при определенных нагрузках. Однако нужно отметить, что введение в состав пластичной смазки чистого ТРГ приводит к повышению коэффициента трения, т.е. увеличивает фрикционные свойства.

Рис. Зависимость изменение коэффициента трения от нагрузки для смазочных материалов, содержащих модифицированные терморасширенные графиты. Ионы-модификаторы: 1-Sn; 2-Ni; 3 - без добавок; 4 - литол.

1.Юдина Т.Ф., Мельников В.Г., Ершова Т.В. Радиопромышленность. 1999. №1. С.89-92.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ КАНАЛ ДИССИПАЦИИ ЭНЕРГИИ В НАНОТРИБОЛОГИИ

Кукоз В.Ф., Подгайный Н.Г., Хулла В.Д., Редько М.Н.

Южно-Российский Государственный Технический Университет ЮРГТУ (НПИ)
Новочеркасск, Россия, ул. Просвещения, 132

Согласно теории трения, развиваемой И.В. Крагельским и его школой, сопротивление относительно перемещению контактирующих тела и контртела складывается из двух каналов диссипации энергии [1. С. 10].

Первый канал диссипации энергии связан с деформационным изменением поверхностных слоев тел, участвующих в относительном перемещении при трении, и, в частности, обусловлен упругим деформированием, пластическим оттеснением материала и износом. Второй - с преодолением молекулярного взаимодействия в точках касания твердых тел. Однако неперменной особенностью трибосистемы является наличие электрических зарядов противоположных знаков на смежных фазах. При относительном перемещении контактирующих тел, реализуемом в трибосистеме, будет происходить соответствующее смещение этих зарядов противоположного знака, которое непременно требует дополнительной затраты энергии. Эту составляющую затрат энергии можно отнести к электрохимическому каналу диссипации энергии [2].

Нанотрибологические исследования можно проводить при помощи атомного силового микроскопа (АСМ) на электродах и продуктах адсорбции в электролитах. В наших опытах с помощью АСМ была исследована зависимость силы трения от потенциала поляризации узла трения в водных растворах H_2SO_4 .

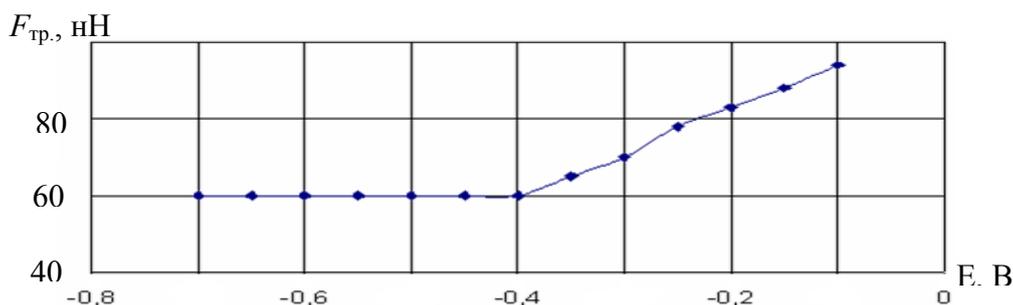


Рис. График зависимости силы трения от электрохимического потенциала узла трения $(Pt + I_{адс})/Si_3N_4$ в водном растворе концентрации 0,05 моль/л H_2SO_4 . Значения потенциалов приведены против Pt/PtO электрода сравнения. $F_n = 150$ нН

Зависимость силы трения от электрохимического потенциала в водном растворе 0,05 моль/л H_2SO_4 платинового электрода с адсорбированным йодом $(Pt+I_{адс.})$ представлена на рисунке. Диапазон исследуемых потенциалов брался из полученной вольтамперной характеристики. Данная система отличается тем, что в диапазоне потенциалов от -0,7 до -0,1 В против платинового электрода сравнения не происходит химической адсорбции ионов из раствора на поверхности платины. Иными словами, на поверхности электрода с ростом электрохимического потенциала происходит физическая адсорбция ионов сульфата из раствора.

Увеличение силы трения в 1,5 раза во всем диапазоне изменения потенциала свидетельствует о наличии электрохимической составляющей и доказывает наличие электрохимического канала диссипации энергии при трении. Таким образом, теория трения будет более корректной и полной, если представление о двойственной молекулярно-адгезионной и механически-деформационной природе трения и двух каналов диссипации энергии, расширить, включив дополнительно природу и канал диссипации энергии – электрохимический.

1. Крагельский, И.В. Трение и износ /И.В. Крагельский. М.: Машиностроение, 1968. 480 с.
2. Кукоз В.Ф. Вопросы теории и практики трибоэлектрохимии / Монография, Ростов-на-Дону: Известия высших учебных заведений Северо-Кавказский регион 2004: С. 172.

УЛЬТРАЗВУКОВОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ ПРИСАДОК

Шигорин С.А., Березина Е.В.¹, Годлевский В.А.¹

Ивановский институт государственной противопожарной службы МЧС РФ

Иваново, Россия. 153040, пр. Строителей, 33

¹Ивановский государственный университет

Иваново, Россия, 153025, ул. Ермака, 39

Присадки гетероциклических соединений фталоцианиновой группы показывают существенное повышение триботехнических характеристик минеральных масел и пластичных смазочных материалов (СМ). В пластичные СМ присадки вводятся в виде порошков и, по-видимому, работают как твердосмазочные компоненты. В этом случае важно знать оптимальную степень дисперсности порошка вводимой присадки. Была поставлена задача установить взаимосвязь режимов диспергирования присадок с размерами получаемых частиц и трибологической эффективностью диспергированных суспензий при трении и резании металлов.

Предварительно перед исследованием гранулометрического состава были подготовлены 16 масляных суспензий (по 8 суспензий с двумя видами присадок) с содержанием присадок 5% (масс.). В качестве присадок были выбраны органические соединения — фталоцианиновые красители КАБ «К» и КАЯ-Ж 5«З». Поскольку предполагается, что наиболее эффективно диспергирование должно происходить в наиболее интенсивном режиме, поэтому была установлена максимальная мощность диспергатора. Приготовленные суспензии диспергировались в масляной фазе на максимальной мощности УЗ-генератора на частотах 22 и 44 кГц в течение 2, 5, 10 и 20 минут. Таким образом, варьировали два переменных фактора частоту и время диспергирования.

В результате электронно-микроскопической съёмки частиц присадок суспензий были получены фотографии дисперсий, которые подверглись статистической обработке. По результатам статистической обработки фотографий дисперсий частиц присадок были построены частотные гистограммы распределения их по размерам для разных режимов и времени диспергирования.

Далее диспергированные суспензии испытывались на машине трения СМЦ-2, где оценивали коэффициент трения пары «сталь-сталь» и предельную нагрузку задира. Из анализа полученных результатов можно сделать вывод, что присадки гетероциклических соединений класса фталоцианинов в составе масляных суспензий являются эффективными при выбранном диапазоне режимов трения. При этом большую роль играет подготовка суспензий перед их использованием в узлах трения. Ультразвуковое диспергирование присадок при максимальной мощности даёт наибольший эффект от их применения в составе масляных суспензий. Также видно, что большую роль играет частота диспергирования присадок в масляной фазе. Видно, что диспергирование их с частотой 44 кГц позволяет снизить коэффициент трения на большую величину по сравнению с диспергированием с частотой 22 кГц.

Полученные результаты триботехнических испытаний хорошо коррелируют с данными по изучению гранулометрического состава частиц. Большая интенсивность ультразвукового диспергирования частиц присадок в жидкой фазе способствует их большему измельчению, а, следовательно, и большей смазочной эффективности суспензий в зоне трения. Именно эти мелкодисперсные частицы и играют роль в снижении трения как твёрдосмазочный материал, а масляная основа играет роль транспортной среды этих частиц в зону трения.

ТРИБОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ МЕТАЛЛОВ

Кукоз В.Ф., Асцатуров Ю.Г., Редько М.Н.

Южно-Российский государственный технический университет
(Новочеркасский политехнический институт)

Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, Россия. e-mail: astur73@rambler.ru

Контактная динамическая механообработка металлов (сверление, точение, шлифование, штамповка и др.) по своей физико-химической и механотехнологической сущности связана с общей проблемой трения и изнашивания материалов, поскольку лезвийная обработка и трение имеют одинаковую физико-химическую и механо-электрическую природу.

Электрохимические объекты как и триботехнические обозначают схемой М/Э/М, в которой в качестве М выступают металлы, их сплавы, углерод (графит), оксиды металлов и некоторые органические соединения; в качестве Э - ионопроводящие среды: водные растворы кислот, щелочей, солей, смазочно-охлаждающие технологические средства (СОТС), расплавы неорганических веществ, ионизированный газ, в частности, при лезвийной обработке эта схема представляет собой систему: резец – СОТС – деталь.

Основные отличия электродных процессов на металлической поверхности в статических условиях от таковых на трущихся поверхностях, заключаются в следующем.

Во-первых, следует учитывать характер движения смазочного материала, т.е. гидродинамические явления и процессы, возникающие вследствие вращения детали (тела), инструмента (контртела) узла трения. Это приводит к смещению анодной поляризационной кривой в область более положительных значений. Во-вторых, при трении и резании происходит постоянное обновление (зачистка) поверхности в заданном смазочном материале. Деформированное состояние металла обуславливает его иное электрохимическое поведение. Дискретный характер контакта при граничном трении и гетерогенность поверхностей приводят к образованию в контактной зоне системы микрогальванопар. Электродный потенциал такой сложной системы оказывается обобщающим показателем происходящих в ней процессов.

Таким образом, для создания более совершенной теории трения и износа необходимо учитывать и включить в рассмотрение следующие электрохимические знания:

- скачок электрического потенциала на границе смазка/металл $\Delta\varphi_{с/м}$;
- знак и значение потенциала нулевого заряда $\xi_{q=0}$ тела и контртела, контактирующие с заданным смазочным материалом, скачка потенциала на границе С/М (ионопроводящая среда – металл) по φ -шкале Антропова $\varphi = \xi - \xi_{q=0}$ и их роли в подборе присадок в смазочном материале;
- состав и строение переходного слоя – С/М, который часто обозначают термином «двойной электрический слой»;
- все виды электрокинетических явлений, включая и капиллярную сверхпроводимость, и их приложение к трибологическим процессам.

Электрохимические методы активации СОТС и электрохимическая поляризация зоны резания, могут эффективно применяться для управления механической обработкой деталей из труднообрабатываемых сталей и сплавов.

Широкое внедрение электрохимических методов и средств будет способствовать совершенствованию методов борьбы с износом, сокращением энергетических затрат на преодоление сил трения.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Алексеева О.В., Гарасько Е.В.¹, Багровская Н.А., Чуловская С.А., Парфенюк В.И.

Институт химии растворов Российской академии наук
153045 Иваново, Академическая, 1. e-mail: vip@isc-ras.ru

¹Ивановская государственная медицинская академия
153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 8

В настоящее время значительный интерес исследователей проявляется к новому типу материалов – полимерным наноккомпозитам, в которых полимерная матрица содержит включения наночастиц металлов. Используя водорастворимые производные целлюлозы, модифицированные наночастицами металлов, в частности меди, можно получить медицинские материалы с широким спектром бактерицидного действия.

Процесс получения наноккомпозитов включает синтез и приготовление полимерных пленок варьируемой толщины, модификацию наноразмерными частицами меди гидроксиэтилцеллюлозы (ГОЭЦ) $\{C_6H_7O_2(OH)_{3-x}[(OCH_2CH_2)_yOH]_x\}_n$ и исследование физико-химических свойств конечного продукта.

Наноккомпозитные пленки получали методом механохимического диспергирования медьсодержащего порошка в полимерную матрицу ГОЭЦ. Навеску порошка (0.035% от массы полимера) вносили в набухший 3%-ый водный раствор ГОЭЦ и перемешивали на магнитной мешалке до получения однородного ~растворителя.

Размер наночастиц в полимерных композитах определяли из микрофотографий, полученных на просвечивающем электронном микроскопе ЭМВ-100 Л.

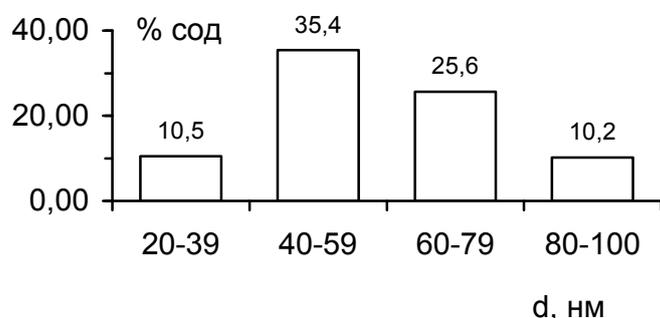


Рис. Гистограммы распределения наночастиц в целлюлозной матрице.

Проверку на бактерицидность исходных и модифицированных пленок по отношению к стафилококку проводили методом посева «газоном» в чашках Петри. Об антибактериальной активности судили по степени угнетения роста бактерий. В результате испытаний исходных и модифицированных пленок на бактерицидные свойства зафиксирована полная гибель бактерий под образцами пленок ГОЭЦ, содержащими наноразмерные частицы меди.

Гистограммы распределения частиц в композите представлены на рис. Видно, что наноккомпозит в основном состоит из частиц с размерами 20 - 100 нм (~81%). Частиц с размерами от 100 до 500 нм в порошке ~ 14%. Имеется небольшое количество крупных ассоциатов с размером порядка 500 - 1000 нм (не более 5%).

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 06-03-96346.

ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ МАТРИЦЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ БАРЬЕРНОГО ТИПА

Чернышев В.В., Чернышова Т.Д., Кукуев В.И., Зайцев С.В.

Воронежский государственный университет
Воронеж, Россия. e-mail: kof134@phys.vsu.ru

В связи с развитием нанотехнологий изучение анодного оксида алюминия с регулярной пористой структурой привлекает всё возрастающее внимание. Как известно, данный материал имеет гомогенную морфологию в виде параллельных ячеек с центральной порой, размер которых может легко варьироваться от 10 до 100 нм. Это делает его привлекательным для получения электронных устройств с использованием шаблонов нанометрового размера.

Наряду с проблемой получения структурированной системы с заданными параметрами, в этом случае немаловажную роль приобретает вопрос о взаимодействии матрицы-шаблона с внедренным материалом.

Поскольку процессы протекают в маломасштабных измерениях, исследование взаимодействия и контроль в этих случаях требует использования приборов высокого разрешения: электронной микроскопии, атомной силовой микроскопии и т. п. В этих случаях требуется достаточно сложная и кропотливая подготовка образцов, зачастую приводящая к частичной потере информации об объекте. Использование электрических параметров, регистрируемых в процессе получения анодных оксидов алюминия, представляется перспективным как для контроля образования наноструктурированной матрицы, так и для изучения её взаимодействия с заполняющим материалом для получения нанокомпозита или электронной структуры.

С этой целью в данной работе изучалось формирование сплошного анодного оксида алюминия (т. н. “барьерного типа”) в порах предварительно выращенного слоя, структурированного с плотностью однотипных гексагональных ячеек порядка $10^{14} - 10^{15} \text{ м}^{-2}$.

С применением осциллографии регистрировалась плотность ионного тока оксидирования, напряжение на оксиде и выходные параметры источника питания. С учетом температуры процесса, а так же электролита, в котором происходило электрохимическое анодное окисление алюминия (марки А99), можно было вычислить реальную плотность тока, а затем пористость и размеры пор и ячеек оксидирования. Дальнейшее исследование с применением АСМ показали хорошее совпадение размеров наноструктур с рассчитанными данными электрических измерений.

Полученные результаты могут быть использованы для анализа процессов взаимодействия как при получении нанокомпозитов различного типа, так и для использования структурированного оксида в качестве шаблонов в нанотехнологиях.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РОВНИЦЫ И ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ЛЬНЯНОГО ВОЛОКНА НА ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЬНЯНЫХ ВОЛОКОН.

Пестовская Е.А., Иванов А.Н.

Костромской государственной технологической университет
Научно-внедренческий центр «Блеск», Кострома, ул. Дзержинского, 17

На основе механики разрушения при растяжении полимерного композита, армированного короткими дискретными ориентированными волокнами, рассмотрен процесс дробления технических комплексов волокон в мокром прядении льна. Предложена методика расчета сдвига комплексов волокон и величины активной зоны вытягивания в вытяжном приборе по показателям структуры комплексов (толщине и длине) в пряже, определяемым спектральным методом с применением комплекса КЛА-2.

Сдвиг комплексов волокон в конце процесса вытягивания (у выпускной пары цилиндров) определяется отношением средней длины технических комплексов к количеству комплексов по диаметральному размеру пряжи:

$$l_{сдв} = \bar{l}_{\text{компл}} / n_{\text{компл. в пряже}} \quad (1)$$

Длина активной зоны вытягивания ($L_{\text{акт.выт}}$) равна произведению величины сдвига комплексов волокон в пряже на количество комплексов в диаметре ровницы:

$$L_{\text{акт.выт}} = l_{сдв} \cdot n_{\text{ровницы}} = l_{сдв} \sqrt{\frac{T_{\text{ровн}}}{T_{\text{компл.в.пряже}}}} \quad (2),$$

где $T_{\text{ровн}}$ и $T_{\text{компл.в.пряже}}$ – линейная плотность ровницы и технических комплексов в пряже, текс.

Исследовано влияние процесса химической обработки льняной ровницы способом сульфитной варки на характер дробления технических комплексов волокон в вытяжном приборе. Показана линейная зависимость величины ($140/L_{\text{акт.выт}}$), характеризующей относительное время активного вытягивания ровницы в вытяжном приборе, от степени одревеснения технических комплексов волокон. Этот показатель оказывает решающее влияние на обрывность в мокром прядении льна. Экспериментально подтверждена линейная зависимость обрывности в вытяжном приборе в мокром прядении льна от величины ($140/L_{\text{акт.выт}}$).

Долговечность технических комплексов льняных волокон при вытягивании в процессе мокрого прядения льна можно оценивать по величине разрывной нагрузки суровой ровницы в мокром виде. Изменение прочности мокрой ровницы после химической обработки связано линейно с уменьшением степени одревеснения срединных пластинок технических комплексов льняных волокон. Важное влияние на долговечность комплексов волокон оказывают гемицеллюлозы. Их разрушение приводит к резкому увеличению обрывности в прядении. Для контроля качества смеси волокон в ровнице и управления режимом химической обработки с целью обеспечения низкого уровня обрывности в прядении льна нами рекомендованы следующие показатели качества ровницы: прочность суровой ровницы в мокром виде, потеря прочности при химической обработке, степень одревеснения льняных волокон и параметр структурной неровноты C_v^2 . Такая система контроля была отработана нами в производственных условиях Яковлевского комбината и показала высокую эффективность.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СЕРЕБРА ИЗ ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ В УСЛОВИЯХ ВДЭ

Носков А.В., Чуловская С.А., Балмасов А.В.¹, Парфенюк В.И.

Институт химии растворов Российской академии наук
Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1. e-mail: vip@isc-ras.ru

¹Ивановский государственный химико-технологический университет
Россия, 153000, Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7. e-mail: rem@isuct.ru

Перспективным направлением в современных технологиях является электрохимическое осаждение наноразмерных порошков металла из растворов электролитов. Практическая реализация процесса предполагает знание факторов, влияющих на формирование осадков и определяющих, в конечном итоге, физико-химические свойства получаемого продукта.

В настоящей работе изучено влияние гидродинамических условий на электроосаждение серебра из водно-этанольных растворов нитрата серебра с целью установления природы лимитирующей стадии процесса. Для этого проведены поляризационные исследования при различных скоростях вращения дискового электрода (ВДЭ).

Установлено, что при $E = 0.4$ В (х.с.э.) процесс протекает в смешанном диффузионно-кинетическом режиме. Значение кинетического тока I_k , рассчитанное по величине отрезка, отсекаемого на оси ординат на графике зависимости $I^{-1} - \omega^{-0.5}$,

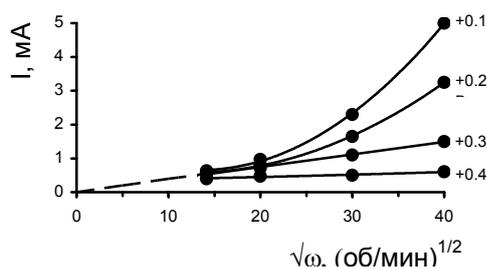


Рис. Зависимости $I - \sqrt{\omega}$ для водно-этанольных растворов AgNO_3 .

составило 0.75 мА. При смещении потенциала катода в отрицательную сторону природа лимитирующей стадии приобретает диффузионный характер: зависимость $I - \sqrt{\omega}$ линейна и экстраполируется в начало координат (рис, кривая +0.3 В). В соответствии с основным уравнением диффузионной кинетики для ВДЭ, угловой коэффициент такой прямой a_2 зависит от кинематической вязкости раствора (ν), концентрации (c_0) и коэффициента диффузии разряжающихся катионов (D):

$$a_2 = 0.62nFSD^{\frac{2}{3}}\nu^{-\frac{1}{6}}c_0.$$

Расчет, проведенный для водно-этанольных смесей, позволил определить значение коэффициента диффузии катионов: $D = 3.975 \cdot 10^{-6}$ см²/с.

При анализе данных для более отрицательных катодных потенциалов можно констатировать нарушение линейности зависимости $I - \sqrt{\omega}$. Этот эффект может быть объяснен увеличением истинной площади поверхности электрода в ходе процесса осаждения серебра. Если время электролиза достаточно велико, то с ростом общей массы осадок приобретает дендритную форму и кинетика процесса осложняется эффектами, характерными для пористых электродов.

Проведенные исследования продемонстрировали важную роль гидродинамических условий при электрохимическом восстановлении серебра из водно-этанольных растворов AgNO_3 .

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И УТИЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛА ИЗ ПРОМЫВНЫХ ВОД СЕРНОКИСЛОГО КАДМИРОВАНИЯ

Давыдов А.Н., Плохов С.В.

Нижегородский государственный технический университет, Россия
603950, Нижний Новгород, ул. Минина, 24. e-mail: ifxf@nntu.nnov.ru

Для очистки гальванических промывных вод ванн улавливания, имеющих достаточно высокие концентрации ионов меди, цинка, никеля или хрома (VI), эффективным является электрохимический метод, позволяющий извлекать электроосаждаемые металлы в виде, пригодном для повторного использования.

Цель данной работы состояла в установлении возможности и физико-химических закономерностей электроосаждения и утилизации кадмия из промывных вод после гальванической металлизации в кислых электролитах.

Растворы, моделирующие промывные воды, содержали в г/л: CdO (в пересчете на металл) – до 6,0; серная кислота (плотностью 1,84 г/см³) – до 17. Значения pH составляли 3,5±0,2. Блескообразователь (Лимеда БК-10) в составах растворов отсутствовал, поскольку его концентрация в промывных водах кадмирования очень мала и не поддается количественному определению.

Физико-химические закономерности электровосстановления кадмия устанавливали методом парциальных потенциостатических поляризационных кривых, а также хронопотенциометрическим и температурно-кинетическим методами.

На парциальных потенциостатических кривых электроосаждения металла наблюдалась предельная плотность тока в области потенциалов от -0,8 до -0,9В (относительно н.в.э), которая повышалась с увеличением концентрации ионов Cd(II) в электролите с 1,0 до 6,0 г/л.

Эффективная энергия активации электровосстановления ионов кадмия не зависела от поляризации в области предельной плотности тока и составляла 17±3 кДж/моль, что характерно для процессов, протекающих с диффузионным контролем.

Графическая обработка хронопотенциометрических результатов в координатах уравнения Санда показала независимость величины $j \cdot \tau^{1/2}$ от j , где j – заданная плотность тока, τ – переходное время. Это также указывает на диффузионную природу поляризации электроосаждения металла.

Выявленные закономерности позволили дать некоторые рекомендации по электроосаждению металла из промывных вод сернокислого кадмирования: катодная плотность тока не более 1-2 А/дм², интенсивное перемешивание или циркуляция электролита, температура 20±5°С, остаточная концентрация ионов кадмия (II) в растворе не менее 0,5 г/л. При этом на катоде образуется металлический кадмий с плотной, средней по размеру зерен кристаллической структурой. Проведение более глубокой очистки ведет к резкому снижению выхода по току металла и возрастанию затрат электроэнергии.

Промывные воды после электрохимической обработки целесообразно направлять на ионообменную доочистку, которая реализуется на зернистом катионите, например марки КУ-2-8 в солевой или Н⁺-форме. Элюаты, образующиеся после регенерации ионообменника, можно подвергать электролизу совместно с вновь поступающими на электрохимическую обработку промывными водами.

Такая очистка позволяет сократить водопотребление за счет перехода от проточной к непроточной системе промывки деталей после металлизации, а полученный в результате электролиза металлический кадмий можно повторно использовать в качестве анодов в электролитах сернокислого кадмирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ИОНОВ ЧЕРЕЗ ГРАНИЦУ БИОЛОГИЧЕСКАЯ МЕМБРАНА/РАСТВОР

Казак Е.В.

Военная академия радиационной химической и биологической защиты
им. Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко
Россия, Кострома, ул. Горького, 1

Для выяснения механизмов формирования электрических параметров клетки необходимо изучение процесса ионной проницаемости биомембраны. В частности, одной из задач является определение абсолютных значений ионных потоков натрия и калия через мембрану.

Экспериментальное изучение проницаемости функциональных мембран проходило с использованием изолированной кожи лягушки, которая, разделяя два раствора электролитов, создает электрическую разность потенциалов. В этом случае кожа представляет собой адекватную модель плазматической мембраны для исследования ионных потоков.

Для теоретического исследования ионных потоков предложено моделировать мембрану в виде гомогенного слоя вязкостью $0.5 \text{ Па}\cdot\text{с}$ и толщиной 6 нм . Вязкость окружающего мембрану раствора $0.001 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Движение ионов через границу раздела раствор/мембрана описывается уравнениями Ланжевена: $m_i \vec{a}_i = \vec{F}_i - \gamma \vec{v}_i + \vec{R}_i$, где m_i – масса иона, \vec{F}_i – сила, действующая на i -й ион (кулоновская сила взаимодействия ионов друг с другом), γ – коэффициент трения (γ_1 для мембраны, γ_2 для раствора), \vec{R}_i – случайная сила, имеющая Гауссово распределение. Решения уравнений Ланжевена определяют зависимость числа ионов в растворе и мембране, кинетической и потенциальной энергии ионов от времени. На движение ионов наложены периодические граничные условия: справа и слева от мембраны движение ограничено областью в 100 нм , причем, если ион выходит за пределы границы, то «рождается» новый ион (случайным образом в соответствующей области слева или справа от мембраны). Введение соответствующих граничных условий позволяет значительно уменьшить временной интервал численного моделирования.

В начальный момент времени слева от мембраны локализованы 1000 и справа 10 ионов калия. Координаты их в начальный момент времени случайным образом распределены в левой и правой области. Начальные скорости соответствуют средним скоростям движения ионов в растворе. Направления скоростей случайны. Уравнения Ланжевена численно интегрируются методом Аллена.

В результате численного моделирования движения ионов калия через границу раздела раствор/мембрана установлены зависимости числа ионов в клеточном растворе, числа ионов в мембране, кинетической и потенциальной энергии ионов от времени.

Выявлено качественная сходимость теоретических и экспериментальных зависимостей. Следовательно, используемая в работе модель мембраны как гомогенной среды или среды с существенным макроскопическим усреднением локальных микросостояний (стохастически распределенных ионных каналов, рецепторов, областей активного транспорта) адекватна экспериментальным данным. Количественного согласия можно добиться, используя пространственно-временные интервалы моделирования ионных потоков, соответствующие условиям проведения эксперимента, или масштабируя, с учетом периодических граничных условий.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ МЕДИ РАЗЛИЧНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Багровская Н.А., Алексеева О.В., Лилин. С.А.

Институт химии растворов Российской академии наук
Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1. e-mail: ova@isc-ras.ru

Очистка сточных вод электрохимических производств актуальна с экологической и экономической точек зрения. Для этого используют сорбенты на основе природных полимеров, синтетических органических и неорганических материалов. В данной работе проведен сравнительный анализ эффективности использования сорбентов различного типа для извлечения ионов меди из растворов электролитов. В качестве адсорбентов использовали зернистые катиониты: - карбоксильный - ацетат целлюлозы и сульфокатионит КУ-2; углеродные порошкообразные адсорбенты: активированный уголь марки КАД, графит, фуллерен, фуллереновую сажу; и композиционный материал в виде пленки - полистирол, модифицированный фуллереном.

Смесь фуллеренов синтезировали методом электродугового испарения графита в атмосфере гелия. Содержание компонентов в смеси фуллерена: C_{60} - 80 %, C_{70} - 20% масс. Модифицирование полистирола (ПС) проводили путем смешения раствора ПС в о-ксилоле с раствором фуллерена в о-ксилоле. Пленку получали методом испарения растворителя на стеклянной подложке. Толщина пленки составила 70 мкм, общее содержание смеси фуллеренов в полистирольной пленке - 0,035% масс. Опыты по сорбции ионов меди из водных растворов Cu_2SO_4 проводили в статических условиях при 293К. Отношение массы раствора к массе адсорбента (модуль М) для зернистых и пленочного сорбентов было равно 100, для порошковых образцов - 1000. Контроль за процессом сорбции осуществляли по изменению концентрации ионов меди в растворе, определяемой методом атомно - абсорбционной спектроскопии.

Установлено, что все исследуемые сорбенты способны извлекать ионы меди из нейтральных водных растворов $CuSO_4$ и имеют хорошие кинетические характеристики – период полусорбции не превышает 10 мин. Значения сорбционной емкости сорбентов по ионам (Cu^{II}) в сопоставимых условиях уменьшаются в рядах:

для органических сорбентов – композит > КУ-2 > ацетат целлюлозы, для углеродсодержащих материалов - фуллерен > фуллереновая сажа > КАД > графит.

Степень извлечения ионов меди из разбавленных водных растворов электролитов в зависимости от типа сорбента составляет от 60 до 95%. Наиболее эффективно для очистки сточных вод от ионов меди является использование углеродных пористых адсорбентов активированного угля и фуллерена.

Высказано предположение, что механизм адсорбции ионов Cu^{II} на углеродных материалах может протекать с участием активных центров поверхности сорбента, а также за счет физической адсорбции. В случае целлюлозосодержащих и композиционных материалов сорбция ионов меди связана с реакциями комплексообразования с функциональными группами сорбента как полимерными лигандами. Извлечение ионов меди из водных растворов электролитов на катионите КУ-2 происходит по ионообменному механизму.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 06-03-96346.

АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ СЕРЕБРА, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ИЗ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Погонин А.Е., Гарасько Е.В., Чуловская С.А., Парфенюк В.И.

Институт химии растворов Российской академии наук
Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1. e-mail: vip@isc-ras.ru

Методом электрохимического катодного осаждения из водно-этанольных растворов AgNO_3 получено наноразмерное порошкообразное серебро. Новая форма серебра имеет большие возможности для создания эффективных препаратов с высокой биологической активностью, применяемых в медицине, экологии, сельском хозяйстве. В связи со способностью модифицированных наночастиц серебра длительное время сохранять биоцидные свойства, целесообразно добавлять их в краски, лаки, медицинские перевязочные материалы и др. Отсутствие резистентности микроорганизмов к нему и безопасность по отношению к организму человека делают наносеребро незаменимым для профилактики и борьбы с инфекционными процессами.

Произведена оценка антимикробной активности синтезированных порошков серебра по отношению к бактериям семейства *Staphylococcus* и *E. coli* на плотной питательной среде (рис.).

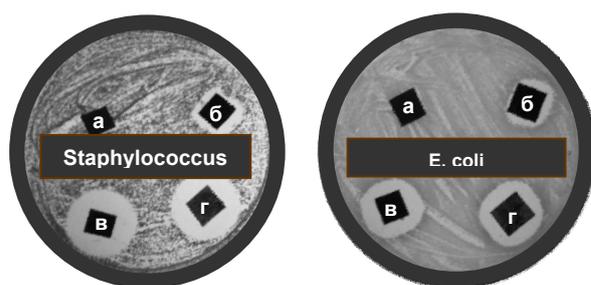


Рис. Снимки исследуемых образцов после воздействия на бактериальный газон со штаммами *Staphylococcus* и *E. coli*.

Результаты исследования биоактивности показывают, что контрольный образец (серебряная фольга (б)) и промышленные материалы (лейкопластырь (в) и лак для укрепления ногтей (г)), модифицированные серебряным порошком ведут себя по-разному. Контрольные образцы (а) не подавляют рост культуры *Staphylococcus* и *E. coli*. Химически чистое металлическое серебро (б) имеет зону подавления роста исследуемых бактерий гораздо меньшую, чем материалы, модифицированные наночастицами меди (в, г).

Тем самым подтверждено, что химически чистое металлическое серебро малобактерицидно. Многочисленные опыты показывают, что именно ионы серебра и его ионогенные соединения вызывают гибель у микроорганизмов. Во всех случаях при бактерицидном эффекте степень активности серебра тем выше, чем выше концентрация его ионов в растворе.

Предложен механизм воздействия ионов серебра на микробные клетки. В частности, соединения серебра вызывают у кишечной палочки лизис цитоплазмы, повреждение нуклеотидов и отторжение содержимого клетки от оболочки.

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ДРОБЛЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ВОЛОКОН И ОБРЫВНОСТИ В МОКРОМ ПРЯДЕНИИ ЛЬНА

Пестовская Е.А., Иванов А.Н.

Костромской государственной технологической университет,
Научно-внедренческий центр «Блеск», Кострома, ул. Дзержинского, 17

Рассмотрен процесс вытягивания технических комплексов льняных волокон мокрой ровницы в вытяжном приборе и обрывность в прядении на основе молекулярно-кинетических представлений о долговечности полимерных материалов при растяжении (времени до разрыва). Выдвинуто предположение, что обрывность в мокром прядении льна определяется отношением времени вытягивания ровницы в вытяжном приборе к долговечности технических комплексов волокон:

$$n_{обр} = t_{выт.} / \tau_R \quad (1),$$

где $n_{обр}$ – число обрывов на 100 веретен в час.

Время вытягивания $t_{выт.}$ линейного продукта в однозонном вытяжном приборе можно оценить, используя модель процесса вытягивания, полученную на основании материального баланса потоков входящего в прибор и выходящего из него вязко-текучего материала. Вытягивание ровницы в вытяжном приборе происходит эффективно не на всей длине разводки цилиндров, а в так называемой «зоне активной вытяжки». При постоянной величине разводки цилиндров относительное время вытягивания ровницы в активной зоне к общему времени пребывания ровницы в вытяжном приборе определяется отношением длины активной зоны вытягивания к длине разводки цилиндров вытяжного прибора. На основании этого *обрывность* (количество обрывов на 100 вер/час) равна:

$$n_{обр} = K (L_{акт.выт.} / L_{разводки}) \tau_R^{-1} \quad (2),$$

где K – коэффициент пропорциональности.

Длина активной зоны вытягивания определяется характером дробления и величиной сдвига технических комплексов волокон в процессе вытягивания, которые зависят от силы связей элементарных волокон в срединных пластинках.

Долговечность технических комплексов льняных волокон при вытягивании рассмотрена с позиций молекулярно-кинетической теории разрушения полимеров. Установлена функциональная зависимость долговечности технических комплексов волокон при вытягивании от их химического строения – содержания нецеллюлозных компонентов (пектинов, лигнина, гемицеллюлоз) в срединных пластинках и внутри клеточных стенок, и энергии межмолекулярных взаимодействий:

$$\tau_R = B \cdot e^{\frac{(U+E_{лук})-\gamma\sigma_T}{KT}} \quad (3)$$

где: U – суммарная энергия водородных связей в волокне (кДж/моль);

$E_{лук}$ – энергия поперечных химических связей лигноуглеводного комплекса внутри клеточных стенок элементарных волокон (кДж/моль);

K – константа Больцмана; T – абсолютная температура;

σ_T – сопротивление вытягиванию, зависит от содержания лигнина и пектинов в срединных пластинках, $\sigma_T = f[C]_{лигнин} \cdot [C]_{пектин}$;

γ – коэффициент концентрации напряжения, зависит от содержания гемицеллюлоз в волокне, $\gamma = \kappa[C]_{геми}$, которые повышают подвижность фибриллярной структуры целлюлозы клеточных стенок и снижают скорость нарастания напряжения в очаге разрушения.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Тесакова М.В., Ильин А.А.¹, Парфенюк В.И.

Институт химии растворов Российской академии наук
Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1. e-mail: vip@isc-ras.ru

¹Ивановский государственный химико-технологический университет
Россия, 153000, Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7

Медьсодержащие катализаторы находят широкое применение в химической промышленности и, прежде всего, в производстве аммиака, метанола и капролактама.

Электроосаждение медьсодержащих порошков проводили из водно – изопропанольных растворов сульфата меди с использованием инертных (нерастворимых) оксиднорутениево-титановых анодов и растворимых анодов, изготовленных из электролитически чистой меди.

Размер частиц полученных порошков определяли из микрофотографий, сделанных при помощи просвечивающего электронного микроскопа. Из анализа микрофотографий определен гранулометрический состав медьсодержащего порошка: 85-90% частиц имеют размеры 20-100 нм, количество более крупных частиц составляет ~ 10-15% от общей суммы. Каталитическую активность медьсодержащих порошков испытывали на примере тестовой реакции конверсии монооксида углерода водяным паром на установке проточного типа. Для определения селективности процесса проводился хроматографический анализ конденсата. Удельная поверхность ультрадисперсных медьсодержащих порошков, определенная методом низкотемпературной адсорбции (десорбции) аргона на гелиево-аргоновой смеси составляет 51 м²/г.

Медьсодержащий порошок проявляет высокую каталитическую активность при температуре 200°С, что обусловлено высокой удельной поверхностью. При его использовании степень превращения СО в реакции конверсии составляет 87%. Также представляется важным сравнить каталитические свойства медьсодержащих порошков, полученных электрохимическим осаждением, с производительностью катализаторов, полученных другими методами в реакции паровой конверсии монооксида углерода. Медьсодержащие порошки, полученные электрохимическим осаждением, превосходят все исследованные катализаторы в области низких температур. При 180°С производительность электрохимически осажденных медьсодержащих порошков более чем в 2 раза превышает производительность промышленного катализатора КСО. В области оптимальных температур (200°С для электрохимически осажденного порошка, 240°С для промышленного катализатора) полученный нами катализатор имеет лучшие характеристики.

Полученный нами медьсодержащий порошок обладает высокой селективностью и превосходит по этой характеристике промышленный образец. Суммарное содержание примесей составляет 4.04 мг/л.

Использование порошка, полученного электрохимическим методом, в качестве катализатора дает возможность проводить реакцию конверсии монооксида углерода водяным паром при более низких температурах по сравнению с катализаторами, полученными другими методами. Это способствует экономии энергетических ресурсов при проведении технологического цикла получения водорода в производстве аммиака.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ГРАФИТА И МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ЗАЩИТНУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЦИНКНАПОЛНЕННЫХ МАСЛЯНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Головченко А.О.¹, Бернацкий П.Н., Вигдорович В.И.¹

¹Тамбовский государственный технический университет
392000 Россия, Тамбов, ул. Советская, 106

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина
392000 Тамбов, Россия, ул. Интернациональная, 33. e-mail: vits21@mail.ru

Исследовано электрохимическое поведение стали Ст3 ($S = 1 \text{ см}^2$), покрытой составами отработавшего моторного масла с наполнителем (цинковый порошок микроразмеров 1 – 5 мкм, 40 – 60 мас.%). Порошок графита (частицы размером 1 – 5 мкм, 0,01 – 0,1 мас.%) или многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ, 0,01 – 1,0 мас.%, внутренний диаметр – 60 нм, длина – до 1 мкм). МУНТ активировали обработкой смеси азотной и серной кислот (соотношение по объему 1:3) в течение 2 – 6 ч при 107°C. Массовые соотношения МУНТ: раствор активатора равны 1 – 30. Рабочие среды – 0,5 М NaCl (А), А + 10⁻⁴ М HCl, А + 10⁻³ М HCl. Масляные композиции защищают сталь за счет двух факторов: протекторного действия цинка, которое определяется разностью потенциалов коррозии стали без и в присутствии покрытия и за счет ингибирующего действия замедлителей коррозии, входящих в пакет заводских присадок к маслу и дополнительно образующихся в результате окисления углеводородов в процессе функционального использования товарных масел (карбоновые кислоты, альдегиды).

В настоящей работе оценивали потенциал коррозии защищенной стали в рабочих средах с фиксацией его во времени (120 – 168 ч) для выяснения возможности отравления цинкового протектора и снимали катодные и анодные потенциостатические поляризационные кривые для изучения скорости растворения цинка в качестве протектора в исследуемой среде.

Добавки графита позволяют стабилизировать потенциал коррозии стали под цинкнаполненной масляной композицией на уровне -0,74 - 0,75 В, что лишь на 0,06 – 0,05 в выше потенциала коррозии компактного цинка. Существенное влияние оказывает концентрация графитового порошка. Введение МУНТ вместо графита позволяет в ряде случаев уменьшить $E_{кор}$ стали на 0,010 – 0,015 В, что увеличивает протекторное действие и его радиус. Помимо этого, введение определенных концентраций МУНТ позволяет затормозить анодное растворение цинка, даже способствует в ряде случаев его переходу в пассивное состояние, а следовательно, и снижает расход протектора без уменьшения его функционального действия по отношению к стали.

В ряде случаев в присутствии МУНТ наблюдается два максимума пассивации цинка с существенно различными величинами токов перехода в пассивное состояние. Потенциал коррозии стального образца, защищенного исследуемыми масляными покрытиями с наполнителями, достаточно стабилен во времени с учетом ранее указанной продолжительности эксперимента.

БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВ

Гарасько Е.В.¹, Тесакова М.В., Чуловская С.А., Парфенюк В.И.

¹Ивановская государственная медицинская академия

Россия, 153000, Иваново, пр. Ф. Энгельса, 8.

Институт химии растворов Российской академии наук

Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1. e-mail: vip@isc-ras.ru

Одним из перспективных направлений современных исследований является получение материалов на основе наноразмерных частиц и изучение их свойств. Снижение размера частиц до 10-100 нм позволяет придать материалам на их основе совершенно новые функциональные характеристики. В настоящей работе показаны возможности применения как вновь синтезированных наноразмерных порошков, так и медного порошка PRS (производство «Rangeas», Испания) для модификации традиционных медицинских материалов с целью придания им биоцидных свойств.

Синтез нанопорошков меди из сульфатных водно-изопропанольных электролитов осуществляли по методике [1]. Оценка антимикробной активности порошков проводилась на фирмикутных бактериях семейства *Micrococaceae* – *Staphylococcus*. Подготовка штаммов для исследования осуществлялась в соответствии с методическими рекомендациями к контролю питательных сред по биологическим показателям.

Основное количество частиц в порошках, полученного электрохимическим методом, имеют размеры от 20 до 100 нм. Число более крупных частиц составляет 10-15% от общего количества. Основное количество частиц промышленного порошка PRS имеет размер от 0.3 до 228 мкм.

На рис представлены результаты исследования биоактивности чистого перевязочного материала (а) и материалов, модифицированных медным порошком PRS

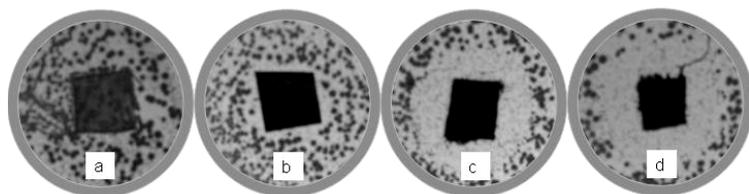


Рис. Снимки исходного (а) и модифицированного медьсодержащими порошками (b, c, d) перевязочного материала после воздействия на бактериальный газон со штаммами *Staphylococcus* на плотной питательной среде.

(b), а также порошками меди, полученными с применением оксиднорутениево-титановых анодов (c) и растворимых медных анодов (d). Видно, что контрольный образец (а) не подавляет рост культуры *Staphylococcus*. Материал, модифицированный медным порошком PRS (b), практически не имеет зоны подавления роста бактерий. Напротив, материалы,

модифицированные наночастицами меди (c, d), проявляют сильную противомикробную активность.

Данный вариант испытаний рассматривали как модель развивающегося инфекционного процесса, включающего его начальный этап - адгезию микроорганизмов на поверхности кожи или слизистых и возможность ингибирования этого этапа для предотвращения развития инфекционного процесса, с целью профилактики заболеваний.

1. Тесакова М.В., Парфенюк В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. № 2. С. 54-58.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Агафонов Д.В. 21
 Адашева С.Л. 13
 Алексашина Е.В. 152
 Алексеева О.В. 36, 169, 175
 Алексеева Т.Е. 82
 Алешин С.Н. 47
 Амирханова Н.А. 13, 17, 120
 Андоралов В.М. 30
 Анисимова О.С. 29
 Антонов П.Е. 33
 Асцатуров Ю.Г. 168
 Афанасьев В.Н. 52, 63, 67, 74, 77

Б

Багровская Н.А. 36, 169, 175
 Базанов М.И. 149, 154
 Балмасов А.В. 26, 35, 62, 64, 119,
 124, 128, 172
 Балмасова О.В. 62
 Барбин Н.М. 61
 Белкин П.Н. 18
 Беляйкина О.П. 95
 Березина Е.В. 158, 163, 167
 Бернацкий П.Н. 179
 Берсирова О.Л. 28
 Бобанова Ж.И. 28, 148
 Бобыренко Н.А. 22
 Богданович Е.Н. 112
 Богдановская В.А. 11, 16
 Богдашев Н.Н. 60
 Большаков Д.Н. 49, 79
 Большаков Л.А. 91, 121
 Бондарев Н.В. 48, 55
 Бондарь В.В. 7
 Бочаров Р.С. 151
 Бруштунова И.П. 155
 Булавин В.И. 81
 Буркат Г.К. 110
 Бурков В.М. 27, 35, 117
 Бурмакина Г.В. 84
 Бурухина Т.Ф. 7
 Бучихин Е.П. 22, 40, 122

В

Вавилова С.Ю. 45
 Вандышев В.Н. 75, 80
 Велиева Ю.В. 143

Вигдорович В.И. 129, 137, 152, 179
 Виноградов С.Н. 95, 111, 113, 144
 Винокуров Е.Г. 7
 Волкович А.В. 100

Г

Гаврилова Н.В. 14
 Галанин С.И. 141, 145
 Галанина А.С. 145
 Гарасько Е.В. 169, 176, 180
 Глебов В.В. 12, 140
 Годлевский В.А. 157, 158, 161, 163, 167
 Головушкина Л.В. 125
 Головченко А.О. 179
 Гологан В.Ф. 148
 Голубев В.А. 52, 74
 Горшунова В.П. 108
 Гриднев А.Е. 139
 Гришина Е.П. 51, 54, 59, 73
 Гусев А.Л. 107, 114
 Гусев М.С. 43
 Гусейнова Р.А. 96

Д

Давыдов А.Н. 173
 Давыдова О.И. 71
 Даниленок М.М. 106
 Демьянцева Н.Г. 25
 Денисова Г.П. 153
 Дергачёв К.А. 27
 Дикусар А.И. 8, 20, 28
 Долгих О.В. 152
 Долматов В.Ю. 110
 Донцелло М.-П. 56
 Донцов М.Г. 26, 35, 119
 Дрибинский А.В. 156
 Дроздович В.Б. 106
 Дышин А.А. 58
 Дьяков И.Г. 31, 46
 Дьякова А.В. 46

Е

Елисеева О.В. 58
 Ершова Т.В. 103, 165

Ж

Жарынина Г.А. 35
 Жиров А.В. 37
 Жуковский С.А. 157

Жутаева Г.В.	11, 16	Кузьмин С.М.	25, 45, 64, 118
З		Куклин Р.Н.	70
Забрудский В.Т.	153	Кукоз В.Ф.	135, 147, 166, 168
Зайцев А.А.	52	Кукоз Ф.И.	12
Зайцев С.В.	170	Кукуев В.И.	170
Закурнаев С.А.	137	Куликова Г.А.	71
Замахова И.Н.	98	Куликова Д.И.	78
Звягинцева А.В.	38, 105, 115	Куликова Д.М.	78
Зейналова Н.Н.	92	Куликова И.А.	160
Зеленова И.Н.	109	Кусманов С.А.	31
Зерина Т.А.	57	Кутнякова Ю.Б.	120
Зобкова А.Ю.	130	Кучеренко С.В.	50, 66
Зотов М.Н.	97	Л	
И		Лаврикова Н.А.	160
Иванищев А.В.	150	Лаптева Н.В.	103
Иванов А.Н.	171, 177	Леденков С.Ф.	69, 72
Иванова С.С.	56	Лилин С.А.	25, 36, 42, 175
Ивашку С.Х.	148	Липкин М.С.	50, 66
Ившин Я.В.	162	Литвинов Ю.В.	134
Ильин А.А.	178	Лукина Ю.В.	94
К		Луковцев В.П.	156
Казак Е.В.	174	Лукьянычева В.И.	156
Кайдриков Р.А.	162	Лысенко О.Г.	133
Калантарова П.Э.	92, 96	Лясникова А.В.	127, 142
Калинников И.В.	141, 145	М	
Калякин С.Н.	84	Магницкий А.О.	164
Капустин А.В.	33	Мазин П.В.	10
Капустина Н.А.	30	Максимов А.И.	86
Карамышева М.В.	29	Маленко П.И.	102
Карелов С.В.	29	Мамяченков С.В.	29, 39
Качибая Э.И.	150	Манерцев А.А.	157
Кирсанов С.В.	12	Меджидзаде В.А.	92, 96
Ковальчук Ю.А.	24	Мельников В.Г.	159
Колесниченко А.О.	138	Милеев М.А.	32
Комаров А.О.	18	Миленина Е.Л.	132
Конечный А.Н.	138	Молчанов А.С.	69
Коновалова М.В.	104	Мухина А.Е.	101, 116
Константинова Е.П.	103	Н	
Королев В.В.	62	Нараев В.Н.	21
Короткая Е.А.	55	Невский А.В.	85
Котов В.Л.	27	Невский О.И.	27, 35
Кравцова Ю.Г.	152	Немов В.А.	65, 68
Крутиков Е.В.	147	Нечвоглод О.В.	39
Кублановский В.С.	28	Николаев П.В.	103
Кубрак П.Б.	106	Николотов А.Д.	111
Кудрякова Н.О.	51, 54, 59, 73	Новиков Д.В.	16
Кузнецова Е.Г.	136	Новрузова Ф.С.	92, 96
Кузнецова Л.Н.	11	Носков А.В.	42, 172

О

Ольшанский А.В. 21
 Орлова Е.А. 110
 Остроухов С.Б. 131

П

Павлова В.Ф. 85
 Паньков А.А. 165
 Парфенюк В.И. 6,32,44,53,64,76,83,
 118,161,169,172,176,178,180
 Парфенюк Е.В. 71
 Пасинковский Е.А. 20
 Пестовская Е.А. 171, 177
 Петренко В.И. 20
 Петренко Е.М. 156
 Петров А.В. 149, 154
 Петрова Н.В. 10, 41
 Петроченкова И.В. 100
 Пименова А.М. 51, 59
 Плохов С.В. 143, 173
 Повторев И.В. 35
 Погонин А.Е. 176
 Подгайный Н.Г. 135, 166
 Поздеева М.Г. 153
 Поляков С.В. 131
 Помогаев В.М. 100
 Попов И.А. 64, 161
 Попова С.С. 24,96,99,133,151,155
 Пророкова Н.П. 45
 Пятачков А.А. 93
 Пятачкова Т.В. 93

Р

Радина М.В. 11
 Рамазаева Л.Ф. 153
 Рамазанова А.Г. 62
 Раменская Л.М. 51, 59
 Редько М.Н. 135, 166, 168
 Резникова Л.А. 11
 Рехмунова Ю.А. 104
 Рубайло А.И. 84
 Рубцов В.И. 49, 79
 Румянцева В.Е. 128
 Румянцева К.Е. 94
 Рябинин В.В. 121

С

Сабуров Р.Т. 120
 Савельева Е.А. 130
 Салахова Э.А. 92, 96

Салимжанова Е.В. 91
 Сапронова Л.В. 152
 Сахарова С.Г. 164
 Саяпова В.В. 19
 Севостьянов Н.В. 113
 Селиванов Е.Н. 39
 Семейкин А.С. 149
 Семенов В.Е. 128
 Семенов Я.С. 23, 82
 Семенова В.А. 156
 Семин С.В. 40
 Сергеев В.А. 29
 Сибиряков Р.В. 21
 Сидельникова С.П. 28
 Силкин С.А. 20
 Силкин С.В. 118
 Синегрибова О.А. 40
 Скринников Е.В. 138
 Скурихин А.А. 103, 165
 Смирнов А.А. 35
 Смыслова М.К. 120
 Соловьева Н.Д. 43
 Солунин А.М. 25
 Солунин М.А. 25
 Соцкая Н.В. 152
 Спиридонов Б.А. 90, 108
 Степанова Т.Ю. 164
 Строгая Г.М. 56,88,101,104,109,116
 Стужин П.А. 56
 Суркова А.Н. 153
 Сурсякова В.В. 84
 Сычева В.О. 150
 Сюсюкина Е.Ю. 127, 142

Т

Таминдаров Д.Р. 120
 Таныгин А.Ю. 146
 Таныгина Е.Д. 146
 Тараров А.Г. 163
 Тарасевич М.Р. 10, 11, 16, 30, 33, 41
 Терентьева О.А. 10, 41
 Тесакова М.В. 44, 161, 178, 180
 Титова В.Н. 10, 41
 Ткачев А.Г. 152
 Токмаков А.Ю. 35
 Торопов И.В. 89, 98
 Тукумова Н.В. 47
 Тюнина Е. Ю. 77

У

Углов В.В.	106
Узбякова А.И.	99
Усанова О.А.	85
Усачева Т.Р.	47
Устинов А.Н.	52, 74

Ф

Федорова Е.А.	125
Федотова А.И.	129
Филимонов Д.А.	149, 154
Фоменков О.А.	126
Фомичев В.Т.	131, 160
Фролова О.В.	130

Х

Харченко Е.Л.	9
Хлюстова А.В.	86
Хмелев А.В.	125
Хозяинова Н.С.	156
Хорев А.В.	45
Хулла В.Д.	135, 166

Ц

Целис Ж.-П.	28
Целуйкина Г.В.	97
Цесиулис Х.	28
Цыганкова Л.Е.	126, 136
Цынцару Н.И.	28

Ч

Чагин О.В.	35
Чаевский В.В.	106
Чанкина Т.И.	53, 76, 83
Чашина Е.Н.	119, 124
Чейпеш Т.А.	48
Чекмарев А.М.	22, 122
Чекунова М.Д.	77
Ченцова Е.В.	99

Чернышев В.В.	139, 170
Чернышова Т.Д.	170
Черняева Е.Ю.	17
Четырина О.Г.	123
Чуловская С.А.	64, 169, 172, 176, 180
Чуриков А.В.	150

Ш

Шадрин С.Ю.	37, 46
Шалимов Д.Л.	34
Шалимов Ю.Н.	9, 14, 34, 38, 105, 107, 112, 114, 132, 134
Шапник М.С.	78
Шарнин В.А.	47
Шашков В.А.	93
Шель Н.В.	123
Шестопалко С.Ю.	99
Шеханов Р.Ф.	89, 98
Шигорин С.А.	167
Шилов М.А.	158
Ширина Е.В.	144
Шорина И.В.	88
Шувакин А.Е.	100
Шульга Г.И.	138

Э

Эрисов А.Г.	122
-------------	-----

Ю

Юдина Т.Ф.	15, 88, 89, 93, 98, 101, 103, 116, 159, 165
Юрина Е.С.	154
Юрьев А.И.	91, 121

Я

Явич А.А.	10, 41
Яковец И.В.	87
Яшкова В.И.	62

I Международная научная конференция

**Современные методы в теоретической и экспериментальной
электрохимии**

(Тезисы докладов)

Подготовлено к изданию в редакционно-издательском отделе ИГХТУ

Организационный комитет конференции благодарит за финансовую поддержку
Российский фонд фундаментальных исследований (проект 08-03-06004)