

Федеральное агентство научных организаций
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
Российской академии наук

Конференции
«Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического
и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов»,
памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова

28-29 ноября 2017 г., Москва

Тезисы докладов

Москва – 2017

УДК 544.6 + 621.357

ББК 24.57 + 34.66

T29

T29 Тезисы докладов Конференции «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов», памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова. 28-29 ноября, 2017. – М.: ИФХЭ РАН, 2017. – 124 с

ISBN 978-5-6040217-0-5

На конференции обсуждались важнейшие вопросы, связанные с теорией и практикой электрохимического и химико-каталитического выделения металлов и сплавов, нанесения гальванических покрытий, физикохимией поверхности и противокоррозионной защитой материалов, а также приборами и методами исследований в данной области.

Круг проблем, которые был затронут в рамках конференции, включает как общие теоретические вопросы электрохимии и защиты металлов от коррозии, так и разработки новых процессов электроосаждения металлов и сплавов, в том числе новые типы электролитов, получение темплатных и комбинированных покрытий, использование ионных жидкостей и т.д., новые методы исследования свойств и структуры покрытий, исследования их коррозионного поведения, а также вопросы новых современных аппаратурных методов исследований во всех этих областях.

Конференция проводилась при поддержке РФФИ (проект № 17-03-20560).

УДК 544.6 + 621.357

ББК 24.57 + 34.66

ISBN 978-5-6040217-0-5

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Программный комитет

Сопредседатели: академик А.Ю. Цивадзе проф., д.х.н. А.К. Буряк	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (Научный руководитель)</i> <i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (Директор)</i>
Зам. председателя – проф., д.х.н. Ю.И.Кузнецов	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
Зам. председателя – к.х.н. Н.А. Поляков	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
Ученый секретарь – Е.Б. Молодкина	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
Проф., д.х.н. Ю.Д. Гамбург	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
Проф., д.х.н. А.Д. Давыдов	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
К.х.н. А.В. Руднев	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН; Бернский университет, Швейцария</i>
Проф., д.х.н. В.А. Сафонов	<i>Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова</i>
Проф., д.х.н. А.В. Введенский	<i>Воронежский государственный университет</i>
Проф., д.т.н. Т.А. Ваграмян	<i>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева</i>
Проф., д.х.н. В.В. Кузнецов	<i>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева</i>
Проф., д.т.н. В.А. Колесников	<i>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева</i>
Проф., д.т.н. Ю.П. Перелыгин	<i>Пензенский государственный университет</i>
Проф., д.х.н. А.И. Маслий	<i>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН</i>
Проф., д.х.н. Ф.И. Данилов	<i>Украинский государственный химико-технологический университет, Днепр, Украина</i>
Чл.-корр. АН Молдовы А.И. Дикусар	<i>Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинев</i>

Организационный комитет

Сопредседатели: академик А.Ю. Цивадзе проф., д.х.н. А.К. Буряк	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (Научный руководитель)</i> <i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (Директор)</i>
Зам. председателя – проф., д.х.н. Ю.И.Кузнецов	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
Зам. председателя – к.х.н. Н.А. Поляков	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
Ученый секретарь – Е.Б. Молодкина	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
Проф., д.х.н. Ю.Д. Гамбург	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
Проф., д.х.н. А.Д. Давыдов	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
к.т.н. А.А. Абрашов	<i>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева</i>
Т.А. Кулькова	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
К.х.н. А.А. Чиркунов	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>
К.х.н. М.Р. Эренбург	<i>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН</i>

Сайт конференции: <http://polukarov.lsp.ru>

Место проведения: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук
Москва, Ленинский проспект, д. 31 корп. 4, корп. 5
28-29 ноября 2017 г.:

Конференция проводится при поддержке РФФИ (проект № 17-03-20560)

Содержание

<u>Пленарная сессия</u>	12
ЛОКАЛЬНОЕ БЕЗМАСКОВОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ	
<u>В.М. Волгин</u> , А.Д. Давыдов.....	13
УЛЬТРАТОНКИЕ ПАССИВИРУЮЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ	
<u>Ю.И. Кузнецов</u>	14
ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОКСИДОВ	
<u>Г.А. Цирлина</u>	15
ПРОЦЕСС «ТРЕХВАЛЕНТНОГО» ХРОМИРОВАНИЯ. РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ Cr(III)	
<u>В.В. Кузнецов</u>	16
<u>Секция 1 – Фундаментальные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов</u>	17
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ Mo(VI) В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЦЕТАТ-ИОНОВ	
<u>М.А. Волков</u> , В.В. Кузнецов.....	18
ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКИЕ И ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ НУКЛЕАЦИИ	
<u>Ю.Д. Гамбург</u>	19
АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ: РОЛЬ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ	
<u>Е.О. Гордеева</u> , И.В. Росляков, К.С. Напольский.....	20
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ НОВОГО ТИПА ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ – НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ	
<u>Ф.И. Данилов</u> , В.С. Проценко	21
ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА-КОЛЛОИДА	
<u>Л.А. Дегтярь</u> , И.Ю. Жукова, В.И. Мишурув, И.С. Иванина	22
О НЕКОТОРЫХ АСПЕКТАХ ПЕРЕМЕШИВАЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ-КОЛЛОИДОВ	
<u>Л.А. Дегтярь</u>	23
К ВОПРОСУ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ НИКЕЛЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧЕЙ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ АСИММЕТРИЧНЫМ ТОКОМ	
<u>В.В. Демьян</u> , Ж.И. Беспалова, Л.Н. Фесенко.....	24
РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ МИКРОТВЕРДОСТИ ПОКРЫТИЙ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА С ВОЛЬФРАМОМ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЦИТРАТНЫХ И ГЛЮКОНАТНЫХ РАСТВОРОВ	
А.В. Готеляк, С.А. Силкин, <u>А.И. Дикусар</u>	25
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА С ФОСФОРОМ.	
<u>М.С. Долов</u> , В.Е. Куксин, А.В. Князев, Л.А. Фишгойт.....	26
ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА ИЗ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА ХОЛИНА И МОЧЕВИНЫ	
Д.В. Кокорина, <u>Д.И. Дьяченко</u>	27

ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОГО СПЛАВА Re-Ni ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ <u>В. В. Жуликов, Ю. Д. Гамбург</u>	28
О РОЛИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ И РАСТВОРЕНИИ МЕТАЛЛОВ <u>Ю.П. Перелыгин, С.Ю. Киреев</u>	29
МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В МЕТОДЕ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ <u>В.А. Исаев, О.В. Гришенкова, А.В. Косов</u>	30
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИКЕЛЯ В ПОЛИВОЛЬФРАМАТНОМ РАСПЛАВЕ <u>А.В. Косов, О.Л. Семерикова, С.В. Вакарин, Ю.П. Зайков</u>	31
ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МОЛИБДЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ <u>В.К. Кочергин, Л.М. Глухов, Л.А. Фишгойт</u>	32
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ ЦИНКА ИЗ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА ХОЛИНА <u>А.А. Кравченко, В.Т. Фомичев, Д.И. Дьяченко</u>	33
ВЛИЯНИЕ ВЫРАВНИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ЭВОЛЮЦИЮ МИКРОПРОФИЛЯ КАТОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ <u>С.С. Кругликов</u>	34
ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ Ni-Re (Mo, W)-В <u>В.М. Крутских, А.Б. Дровосек, В.В. Жуликов</u>	35
СИНТЕЗ ФАЗ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ <u>С.А. Кузнецов</u>	36
СИНТЕЗ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ПУТЁМ АНОДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ <u>С.Е. Кушнир, Т.Ю. Пчелякова, К.С. Напольский</u>	37
СОСТАВ, СТРУКТУРА И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЁННЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМ Cr-Co-P И Cr-Co-C <u>П.Ю. Лобзов, Л.А. Фишгойт, В.А. Сафонов</u>	38
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ Pt НАНОЧАСТИЦ С ПРЕИМУЩЕСТВЕННОЙ ОРИЕНТАЦИЕЙ (100). <u>Е.Б. Молодкина, А.И. Данилов, В.В. Высоцкий</u>	39
ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ МАТРИЦ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА РОСТ НАНОНИТЕЙ ПРИ ТЕМПЛАТНОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ <u>А.А. Ноян, А.П. Леонтьев, М.В. Яковлев, И.В. Росляков, Г.А. Цирлина, К.С. Напольский</u>	40
НОВЫЕ ДАННЫЕ О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ АМОРФНЫХ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ И АЛЬТЕРНАТИВНЫМИ ФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ <u>В.А. Сафонов, Л.А. Фишгойт, С. Лафуэрза, П. Глатцель, О.В. Сафонова</u>	41
ЭЛЕКТРОСОСОРБЦИЯ И НУКЛЕАЦИЯ МЕТАЛЛОВ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ <u>Е.Б. Молодкина, М.Р. Эренбург, А.В. Руднев, И.Б. Ботрякова</u>	42
<u>Секция 2 – Прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов</u>	43
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СУЛЬФАТНО- ОКСАЛАТНЫХ РАСТВОРОВ Cr(III) В ПРИСУТСТВИИ МОНОМЕРОВ <u>Н.А. Ветлугин, В.Г. Глухов, Н.А. Поляков</u>	44

БИЛИГАНДНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-ФОСФОР	
<u>Е.Г. Винокуров</u> , В.Д. Скопинцев, Ф.Н. Жигунов, В.В. Бондарь.....	45
ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-ФОСФОР-ФТАЛОЦИАНИНАТ МЕДИ	
<u>Е.Г. Винокуров</u> , В.Д. Скопинцев, К.В. Зуев	46
ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ ТРАВЛЕНИЯ	
<u>М. П. Дикун</u> , Е.А. Савельева	47
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ-ФОСФОР ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА, СОДЕРЖАЩЕГО ФОСФОРИСТУЮ КИСЛОТУ	
<u>А.Б. Дровосеков</u> , В.М. Крутских, А.Д. Алиев	48
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ РАСТВОР ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ	
А.А. Абрашов, Е.А. Архипов, Т.А. Ваграмян, М.В. Виноградова, Н.С. Григорян, <u>Д.А. Жирухин</u> , К.Н. Смирнов	49
РАСТВОР ДЛЯ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИИ Ni-P-C	
А.А. Абрашов, Е.А. Архипов, Т.А. Ваграмян, М.В. Виноградова, Н.С. Григорян, <u>Д.А. Жирухин</u> , К.Н. Смирнов	50
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ И ОТЖИГ МАТЕРИАЛА Ir-Re-Ir	
<u>А.В. Исаков</u> , А.П. Аписаров, А.А. Чернышев, Ю.П. Зайков.....	51
ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ СПЛАВОВ Ni-P и Co-P	
<u>А.В. Князев</u> , Л.А. Фишгойт, П.А. Чернавский, С.Е. Филиппова.....	52
СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПРОВОЛОК, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ СПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА В ПОРЫ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН	
С.А. Бедин, Д.Л. Загорский, <u>В.В. Коротков</u> , В.В. Артемов, К.В. Фролов, С.С. Кругликов, И.В. Перунов, М.А. Чуев, И.Н. Мищенко	53
ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ МЕТОДОВ ПРИ НАНЕСЕНИИ ЦИНКОВЫХ И КАДМИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ	
Н.Е. Некрасова, <u>С.С. Кругликов</u> , А.В. Тележкина, В.В. Кузнецов, Е.А. Филатова	54
ПРИМЕНЕНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ АДГЕЗИОННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ	
Н.Е. Некрасова, <u>С.С. Кругликов</u> , Корнилова С.И., В.Э. Касаткин	55
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ	
<u>В.С. Кублановский</u> , О.Л. Берсирова	56
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ РЕДКИХ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ – МАТЕРИАЛЫ ДВОЙНОГО НАЗНАЧЕНИЯ	
<u>С.А. Кузнецов</u>	57
ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИКОМПОЗИЦИОННЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ РЕЖУЩИХ ДИСКОВ	
<u>И.И. Кузьмар</u> , Л.И. Гайдук, В.Л. Васильев, Л.К. Кушнер, А.А. Хмыль	58
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ЗАПОЛНЕНИЕ МИКРООТВЕРСТИЙ ПРИ СОЗДАНИИ TSV-СТРУКТУР	
<u>Л.К. Кушнер</u> , Л.И. Степанова, И.И. Кузьмар, А.А. Хмыль, С.К. Лазарук, А.В. Долбик ...	59
ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ В ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ НА СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОГО НИКЕЛЯ	
<u>Д.А. Легкая</u> , Н.Д. Соловьева	60

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ-ФОСФОР В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ	
<u>А.А. Бояринцева, О.Ю. Логинова, Т.Е. Цупак</u>	61
СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ И МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИМИ НАНОСЛОЯМИ: СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ	
<u>А.И. Маслий, Т.П. Александрова, А.Ж. Медведев, А.Г. Белобаба</u>	62
КАТОДНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТЕЛЛУРА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ	
<u>А.Г. Белобаба, А.И. Маслий</u>	63
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДЕНДРИТНЫХ ОСАДКОВ МЕДИ	
<u>А.Г. Михайлова, А.Б. Даринцева, А.А. Чернышев</u>	64
КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ В СЕРНОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ НИКЕЛИРОВАНИЯ	
<u>В.И. Мишуров, А.И. Собчинский</u>	65
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА УОТТСА С ПИРИДИНКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ	
<u>Е.Н. Наркевич, Н.А. Поляков</u>	66
ГАЛЬВАНОТЕРМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ С ПОВЫШЕННОЙ ЗАЩИТНОЙ СПОСОБНОСТЬЮ	
<u>А.А. Никифоров, С.С. Виноградов, Л.И. Закирова</u>	67
ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЕ И ОБУЧЕНИЕ ПРИ ПОДГОТОВКЕ БАКАЛАВРОВ И МАГИСТРОВ ПО ПРОФИЛЮ «ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ»	
<u>Перельгин Ю.П., Киреев С.Ю.</u>	68
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ МЕДНЕНИЕ СТАЛЕЙ ИЗ БЕСЦИАНИДНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	
<u>А.С. Писарев, А.Н. Серов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян</u>	69
НАВОДОРОЖИВАНИЕ ПОКРЫТИЙ И СТАЛЬНОЙ ОСНОВЫ В ПРОЦЕССЕ ХРОМИРОВАНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ Cr(III)	
<u>Н.А. Поляков, Д.В. Паутов, Б.Ф. Ляхов</u>	70
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА НА ФОРМИРОВАНИЕ СПЛАВА ЦИНК-НИКЕЛЬ В ГЛИЦИНАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ	
<u>С.Ю. Почкина, Е.В. Ченцова, Е.В. Зайцева, Н.Д. Соловьева</u>	71
ФОРМИРОВАНИЕ СПЛАВА ЦИНК-НИКЕЛЬ В ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА	
<u>С.Ю. Почкина, И.А. Шibaков, Е.В. Ченцова, Н.Д. Соловьева</u>	72
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ЧЁРНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ	
<u>А.А. Саркисян, А.Д. Немцев, А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян</u>	73
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ, ОЛОВА И КАДМИЯ С ϵ -КАПРО-ЛАКТАМОМ В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ	
<u>Л.М.Скибина, Д.К.Мауэр, О.А.Дюран Дедадьго</u>	74
СИНТЕЗ ПОРОШКОВ ТАНТАЛА МЕТОДОМ ВТОРИЧНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ В РАСПЛАВЕ CaCl ₂ -KCl	
<u>А.А. Чернышев, А.В. Исаков, Ю.П. Зайков</u>	75
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА ИЗ ПРОСТЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	
<u>Р.Ф. Шеханов, А.В. Балмасов, С.Н. Гридчин</u>	76

О ВЛИЯНИИ МЕДНОГО ПОДСЛОЯ И САХАРИНА НА КОРРОЗИОННЫЕ И ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ Co-Cr-W В.В. Кузнецов, С.С.Кругликов, <u>А.В. Тележкина</u> , М.М. Аминов, Н.Г. Новикова	77
О ЗАЩИТНОЙ СПОСОБНОСТИ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ Cr-W-P <u>А.В. Тележкина</u> , В.В. Кузнецов, М.М. Аминов, А.Г. Демаков, В.В. Жуликов	78
<u>Секция 3 – Защита металлов и обработка поверхности</u>	79
РАСТВОР ДЛЯ ПАССИВАЦИИ ЧЕРНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ <u>А.А. Абрашов</u> , А.Г. Костюк, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян, М.С. Солопчук	80
РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ЛЕГИРОВАННУЮ СТАЛЬ <u>А.А. Абрашов</u> , Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян, А.А. Назарова, А.А. Маленкова	81
ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФОРНОКИСЛЫХ СРЕД ДЛЯ ТРАВЛЕНИЯ СТАЛЕЙ <u>Я.Г. Авдеев</u>	82
ИНГИБИРОВАНИЕ ЛАТУНИ Л80 5-МЕРКАПТОПЕНТИЛ-3-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ В НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ <u>И.А. Архипушкин</u> , Л.П. Казанский	83
РАЗВИТИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ РАСТВОРЕНИИ ПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ Zn,Ni-СПЛАВОВ <u>Д.В. Бурляев</u> , Б.Л. Агапов, Т.В. Куликова, О.А. Козадеров.....	84
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ И ПРАКТИКА УНИВЕРСАЛИЗМА ИНГИБИТОРОВ В УСЛОВИЯХ КОРРОЗИИ СТАЛИ В СЕРОВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ <u>В.И. Вигдорович</u> , Л.Е.Цыганкова, А.А. Костякова.....	85
РАСТВОР ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ОКСИДНОТИТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОЦИНКОВАННУЮ СТАЛЬ <u>А.Э. Волкова</u> , А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян.....	86
ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ В БЕТОНЕ ИФХАН-80 В УСЛОВИЯХ НАТУРНЫХ ИСПЫТАНИЙ Н.Н. Андреев, <u>И.А. Гедвиллю</u> , А.С. Жмакина, Д.С. Булгаков.....	87
СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА (EIS) МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ В ПРОЦЕССЕ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПОЗИЦИИ В 3% NaCl. В.А. Головин, <u>С.А. Добриян</u> , В.Б. Лукин.....	88
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РЕСУРСА ТЕПЛООБМЕННЫХ ТРУБОК КОНДЕНСАТОРОВ ПАРА НА ОСНОВЕ СТАТИСТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ЛОКАЛЬНОЙ ЯЗВЕННОЙ КОРРОЗИИ ПО ДАННЫМ МАТРИЧНОГО ВИХРЕТОКОВОГО КОНТРОЛЯ <u>В.А. Головин</u> , Н.В. Печников, В.А. Щелков, А.Ю. Цивадзе.....	89
ИССЛЕДОВАНИЯ МАССОПЕРЕНОСА МЕТАЛЛО- И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ И ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ В ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЯХ. В.А. Головин, <u>А.Б. Ильин</u> , А.Д.Алиев.....	90
ЗАЩИТА ЦИНКА ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ МАЛОЛЕТУЧИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ <u>О.А. Гончарова</u> , А.Ю. Лучкин, Н.Н. Андреев	91
АДСОРБЦИЯ ТЕТРА-5-СУЛЬФОФЕНИЛ ФТАЛОЦИАНИНА АЛЛЮМИНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА ИЗ НЕЙТРАЛЬНОГО РАСТВОРА <u>О.Ю. Графов</u> , Е.А. Лукьянец, Л.П. Казанский	92
КОМПОЗИЦИОННОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ СТАЛЬНЫХ ДЕТАЛЕЙ <u>С.А. Демин</u> , С.С. Виноградов.....	93

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СVD ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ СИСТЕМЫ W-C В ОБЛАСТИ АКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ <u>В.В. Душик</u> , <u>Ю.В. Лахоткин</u> , В.П. Кузьмин, Н.В. Рожанский, Т.В. Рыбкина, А.А. Шапоренков	94
МЕТОД ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ЛАМИНИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ Б.А. Рычков, Е.Е. Кошуг, <u>В.В. Душик</u>	95
ПАССИВАЦИЯ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ В БЕСХРОМАТНЫХ РАСТВОРАХ <u>Е.А. Желудкова</u> , А.А. Абрашов, А.А. Маленкова, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян.....	96
САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ ЖАРОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИЗШИХ СИЛИЦИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА <u>А.В. Касаткин</u> , С.Г. Андрюшин	97
ЗАЩИТНЫЕ БЕСХРОМАТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ 1441 <u>А.С. Корякин</u> , Ю.А. Кузенков.....	98
ЗАЩИТНЫЕ ПЭО-ПОКРЫТИЯ РАЗНОЙ ТОЛЩИНЫ НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ МА8 <u>Ю.А. Кузенков</u> , С.В. Олейник, В.С. Руднев	99
ЗАЩИТА ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ ИНГИБИТОРОМ ИФХАН-92 <u>Д.С. Кузнецов</u> , Л.В. Фролова, Н.П. Андреева, Ю.Б. Макарычев, Я.Г. Авдеев	100
КАМЕРНЫЙ СПОСОБ ЗАЩИТЫ МЕДИ М1 И СТАЛИ 3 ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ <u>А.Ю. Лучкин</u> , О.А. Гончарова, Н.Н. Андреев	101
ЗАЩИТА МАГНИЯ ОРГАНИЧЕСКИМИ ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ <u>В.А. Огородникова</u> , Ю.И. Кузнецов, Н.П. Андреева	102
ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ ЦИНКА ДЕЦИЛФОСФОНАТОМ НАТРИЯ <u>Г.В. Редькина</u> , Ю.И. Кузнецов	103
ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТОЙ И ТРИАЛКОКСИСИЛАНАМИ ДЛЯ ЕГО ЗАЩИТЫ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ <u>А.М. Семилетов</u> , Ю.И. Кузнецов, А.А. Чиркунов	104
ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ РЕЗЬБОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ <u>С.А. Силкин</u> , С.Р. Корякина, Е.Н. Плюснина	105
ВЫБОР ПИТТИНГОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ В УСЛОВИЯХ ДВИЖЕНИЯ СРЕДЫ И ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ <u>К.Р. Таранцева</u>	106
ЧЕРНЫЕ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ <u>Д.С. Уточкина</u> , А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян	107
ЗАЩИТА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ ИНГИБИТОРОМ ИФХАН-29 <u>М.А. Чекулаев</u> , Я.Г. Авдеев.....	108
ПАССИВАЦИЯ МЕТАЛЛОВ ОРГАНИЧЕСКИМИ ИНГИБИТОРАМИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ <u>А.А. Чиркунов</u> , Ю.И. Кузнецов, А.М. Семилетов, Д.О. Чугунов.....	109
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ВОДОРОДА НА КИНЕТИКУ ИОНИЗАЦИИ СТАЛИ С СУПЕРГИДРОФОБНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ Е.Ю. Шель, Л.Е. Цыганкова, Н.В. Шель, <u>В.И. Вигдорович</u>	110
ПРИМЕНЕНИЕ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ <u>Е.Н. Юрасова</u> , Я.Г. Авдеев, Т.А. Ваграмян	111

<u>Секция 4 – Приборы и методы исследований</u>	112
ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ В УСЛОВИЯХ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ <u>А.Н. Ахметова, С.С. Виноградова</u>	113
ИССЛЕДОВАНИЕ КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ 08X18N10 ПРИ ПОМОЩИ ДАТЧИКА НА ОСНОВЕ ГИГАНТСКОГО МАГНИТНОГО ИМПЕДАНСА <u>И.В. Бардин, Н.С. Холодков, С.А. Гудошников, Н.А. Усов, А.И. Маршаков</u>	114
ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИИ 3-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛЕННОЙ МЕДИ МЕТОДОМ СЭИ <u>Д.Б. Вершок, Ю.И. Кузнецов</u>	115
ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС IPC-FRA ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И КОРРОЗИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ <u>В.Э. Касаткин</u>	116
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ШУМОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЧЕБЫШЕВА ДЛЯ МОНИТОРИНГА КОРРОЗИОННЫХ СИСТЕМ <u>А.Л. Клюев, А.Д. Давыдов, Б.М. Графов, В.В. Емец, В.Н. Андреев</u>	117
РАЗРАБОТКА МЕТОДА И ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИИ МНОГОСЛОЙНОГО МАТЕРИАЛА С ВНУТРЕННИМ ПРОТЕКТОРОМ <u>И.С. Лось</u>	118
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ РЫХЛЫХ ОСАДКОВ МЕТАЛЛОВ ЖЕЛЕЗНОЙ ГРУППЫ Т.Н. Останина, <u>В.С. Никитин</u> , Н.И. Останин, Е.А. Долматова, Ю.Ф. Агзамова	119
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ <u>А.А. Трофимов, В.М. Рудой, Т.С. Кулошвили</u>	120
АНОДНОЕ И КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ЩЕЛОЧНО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ В.С. Шалдаев, А.Н. Малофеева, <u>А.Д. Давыдов</u>	121
ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ <u>М.Р. Эренбург, И.Г. Ботрякова, А.И. Данилов</u>	122

ПЛЕНАРНАЯ СЕССИЯ

ЛОКАЛЬНОЕ БЕЗМАСКОВОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

В.М. Волгин¹, А.Д. Давыдов²

¹*Тулский государственный университет
e-mail: volginvm@post.ru*

²*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
e-mail: davydov@elchem.ac.ru*

Рассмотрены основные подходы различных лабораторий к локальному субмикронному электроосаждению металлов, разрабатываемые в интересах создания устройств электронной техники, электромеханических устройств, сенсоров, катализаторов и т.д.

Разработанные процессы электрохимического осаждения металлов на металлические и полупроводниковые подложки с целью микро- и наноструктурирования, модификации поверхности позволяют получать осадки в виде бугорков, тонких линий, нитей нанометрических масштабов.

В качестве электродов-инструментов (анодов) используются тонкие стержни с различной формой торцевой части и размерами в десятки нанометров. Такого же порядка в этих процессах используются размеры межэлектродного расстояния. Для увеличения степени локализации (достижения субмикронных размеров) применяются ультракороткие импульсы напряжения длительностью от единиц до сотен наносекунд. Рассмотрен механизм локализации электрохимических процессов ультракороткими импульсами.

Отдельное направление работ связано с применением оборудования для сканирующей зондовой микроскопии, где в качестве электрода-инструмента используется электропроводный зонд. Этот метод применяется не только для электроосаждения, но для других методов локальной электрохимической обработки, для травления, оксидирования металлов и полупроводников.

Локализация процесса электроосаждения металла достигается также под действием пучка электронов или механической активации мест, предназначенных для осаждения.

Еще одним приемом для локализации процессов электрохимических процессов является не прямое электроосаждение, когда обрабатываемая деталь (подложка) не присоединена к внешнему источнику напряжения, а ее потенциал определяется потенциалом находящейся в растворе редокс пары. Ионы, содержащие металл, предназначенный для осаждения на подложке (например, AuCl_4^-), образуются при растворении ультрамикрорэлектрода (анода) из этого металла, подключенного к внешнему источнику напряжения в цепи со вспомогательным электродом. Эти ионы направляются к подложке, на которой восстанавливаются до металла (Au), а освободившиеся анионы (Cl^-) реагируют на ультрамикрорэлектроде с образованием ионов, содержащих металл (AuCl_4^-).

Развиваются методы численного моделирования процессов локального осаждения металлов. Приведен пример результатов моделирования, показывающий возможности управления процессом локального электроосаждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №16-03-00786.

УЛЬТРАТОНКИЕ ПАССИВИРУЮЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Ю.И. Кузнецов

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

e-mail: info@polukarov.phyche.ac.ru

Ультратонкие покрытия (УТП), образованные органическими соединениями на металлах, успешно используются для контроля коррозии. Часто они обеспечивают стабильное пассивное состояние металла, которое предотвращает его коррозию во влажной атмосфере или других агрессивных средах. В некоторых случаях пассивная пленка может быть результатом только адсорбции самого ингибитора (ИК), но наиболее часто используется пассивация металла композиция ИК и/или комбинация оксидного слоя с её адсорбцией. Сочетание эллипсометрии с электрохимическими методами позволяет следить за образованием УТП на поверхности металлов *in situ*. Состав, свойства и структура УТП покрытий изучаются методами *extra situ* (измерение контактного угла смачивания, различные коррозионные испытания РФЭС, АСМ, и др.).

Соли карбоновых кислот - один из основных классов ИК, широко используемых в водных средах и во влажных атмосферах. Именно в присутствии N-фенилантранилата натрия (ФАН) впервые обнаружено, что пассивация железа не только облегчается, но и не требует образования оксидных слоев. Пассивация металлов и ингибирование их коррозии в нейтральной среде еще лучше происходит замещенными ФАН, например, флюфенамином натрия (ФФН), что можно объяснить гидрофобностью его заместителя $R = CF_3$. ФАН и его замещенные могут еще более эффективно защищать разные металлы (Fe, Al, Mg, Cu) от коррозии в смеси с другими ИК, например олеатом (ОлН), олеилсаркозинат натрия (ОСН) или триазолами. Повышения эффективности пассивации можно добиться и послойной адсорбцией ИК, преимущества которой за последние годы выявлены для разных металлов.

Формирование УТП органическими Ин может включать кроме их хемосорбции и образование дополнительных слоев физически адсорбированного ИК и/или его соединения с катионом металла. Послойная адсорбция органического пассиватора способна повысить эффективность защиты металла и превзойти в ней пассивирующее действие смеси Ин. Этот метод позволяет успешно использовать Ин, смеси которых нестабильны, что является его ценным преимуществом.

Важную роль в эффективности УТП играет частичная необратимость их адсорбции, обусловленная химической трансформацией Ин и формированием полимерных цепочечных и сетевых структур на поверхности металла (фосфонаты, силаны, азолы и др.). При полимодальной шероховатости поверхности металлов возможно получить УТП, обладающее супергидрофобными свойствами, что повышает их коррозионную стойкость в агрессивных средах.

Наиболее трудной, но принципиально решаемой задачей является получение защитных УТП в кислых средах, основанное на сильном и продолжительном последствии Ин кислотной коррозии. Эффективная пассивация металла может достигаться и нанесением УТП из газопаровой фазы, что очень перспективно для Ин, которые являются малолетучими в нормальных условиях соединения. Пассивация в этом случае проводится в камере с повышенной температурой (камерные ЛИК).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00199 «Модифицирование поверхности Al, Mg и их сплавов нанослоями органических ингибиторов коррозии»)

ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОКСИДОВ

Г.А. Цирлина

Кафедра электрохимии химического факультета МГУ

e-mail: tsir@elch.chem.msu.ru

Рассмотрены процессы электроосаждения оксидов MO_n , основанные на электрохимических превращениях растворимых соединений M с образованием и последующей кристаллизацией на поверхности электрода твердых малорастворимых продуктов. В отличие от альтернативных процессов электроосаждения, индуцированных подщелачиванием приэлектродного слоя и не сопровождающихся изменениями степени окисления M , такие процессы электрокристаллизации непосредственно управляются потенциалом электрода и обнаруживают ряд аналогий с подробно исследованными процессами электрокристаллизации металлов. В то же время, они существенно сложнее последних, поскольку индукционный период до достижения пересыщения, как правило, более продолжителен и соответствует значительным затратам заряда. Кроме того, при электрокристаллизации оксидов неизбежны различные химические стадии, в том числе с разрывом связи, а продукты осаждения могут иметь зависящую от потенциала электрода кислородную стехиометрию. Эти обстоятельства затрудняют использование существующих количественных моделей для нестационарных откликов тока и, соответственно, мониторинг начальных стадий электрокристаллизации.

Наиболее широко известны процессы *анодной* электрокристаллизации оксидов из растворимых соединений M в более низких степенях окисления (например, для $M = Mn, Pb, Tl$). В докладе будут рассмотрены менее популярные процессы этого типа. Будут также обсуждаться процессы *катодной* электрокристаллизации оксидов из растворимых соединений M в высших степенях окисления (в основном для M шестой и седьмой групп). Будут акцентироваться вопросы электросинтеза функциональных оксидных материалов для электрохимических устройств, а также для «сухих» физических устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (ERA.NET.RUS.PLUS, проект 270 NANO-Morf).

ПРОЦЕСС «ТРЕХВАЛЕНТНОГО» ХРОМИРОВАНИЯ. РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ Cr(III)

В.В. Кузнецов

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

e-mail: vitekuzn1@mail.ru

Разработку технологии, позволяющей получать качественные хромовые покрытия различной толщины из электролитов на основе соединений Cr(III), следует признать актуальной. Эта технология может составить альтернативу процессу хромирования с использованием токсичных растворов на основе хромового ангидрида, все еще широко применяющемуся в промышленности. Однако электроосаждение хромовых покрытий из растворов Cr(III) – сложная научная и технологическая задача.

В настоящее время для электроосаждения хромовых покрытий из электролитов на основе соединений трехвалентного хрома применяются следующие типы систем: 1) водные растворы, содержащие лиганды, чаще всего формиат- или оксалат- ионы, глицин; 2) водно-органические растворы, например, смеси диметилформамид–вода; 3) растворы на основе ионных жидкостей.

Можно выделить следующие особенности процесса электроосаждения хрома:

- 1) электровосстановление хрома происходит из устойчивых и кинетически инертных соединений Cr(III). По-видимому, лиганды играют определяющую роль при электроосаждении хрома, поскольку получающиеся при этом покрытия содержат значительное количество (до 30 ат. %) углерода, главным образом, в виде карбидов;
- 2) осаждение металлического хрома сопровождается интенсивным выделением водорода, вызывающим подщелачивание прикатодного слоя. Из-за низкого pH гидроксидообразования Cr(III) в приэлектродном слое образуются полимерные продукты гидролиза соединений хрома. Наличие такой области существенно влияет на процесс электрокристаллизации хрома;
- 3) электровосстановление хрома происходит ступенчато по схеме $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)} \rightarrow \text{Cr}$. Соединения двухвалентного хрома образуются в прикатодном слое и могут накапливаться в нем. Физико-химические характеристики соединений двухвалентного хрома, например, pH гидроксидообразования, существенно отличаются от Cr(III). Накопление соединений Cr(II) в прикатодной области существенно изменяет ее физико-химические свойства, что часто делает процесс «трехвалентного» хромирования неустойчивым во времени.

Известно, что в большинстве разработанных на настоящий момент времени растворов для электроосаждения хрома из его трехвалентных соединений скорость осаждения металла в гальваностатических условиях снижается с течением времени. Для обеспечения постоянной скорости осаждения хрома необходимо поддерживать постоянным потенциал на границе раздела «металл–пленка».

Активное участие органических лигандов или органического растворителя при электроосаждении хрома приводит к тому, что на катоде фактически осаждается не хром, а сплавы Cr–C. Коррозионно-электрохимические свойства таких покрытий существенно отличаются от осадков, осаждаемых из растворов на основе хромового ангидрида. Это позволяет определить область применения осадков, получаемых из растворов трехвалентного хрома.

СЕКЦИЯ 1

Фундаментальные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ Mo(VI) В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЦЕТАТ-ИОНОВ

М.А. Волков, В.В. Кузнецов

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
г. Москва, Миусская пл., д.9, e-mail: mendeleev93@yandex.ru*

В течение длительного времени считалось, что получение молибденовых покрытий сколь-нибудь ощутимой толщины из водных растворов, не содержащих фторид-ионов, невозможно, а практически осуществимы лишь процессы «совместного осаждения» молибдена с металлами группы железа, приводящие к образованию сплавов. Однако в последнее время в литературе появились сведения, что осаждение металлического молибдена возможно из растворов, содержащих высокие концентрации ацетат-ионов. Природа электродных процессов в таких растворах до сих пор остается невыясненной. Это вновь ставит задачу исследования электрохимического восстановления соединений молибдена в различных степенях окисления.

В данной работе восстановление соединений молибдена в ацетатных растворах изучали на поверхности ртутного капаящего и стационарного ртутного электродов. Выбор ртути в качестве материала электрода был вызван высоким перенапряжением выделения водорода. Вообще говоря, кинетика восстановления соединений молибдена на ртутном и твердых электродах может быть различной, по этой причине исследованные в работе системы следует рассматривать как модельные. Существенное влияние на состояние прикатодной области может оказать реакция выделения водорода, приводящая к увеличению рН около катода. Однако, учитывая очень высокую концентрацию ацетата аммония, обладающего буферирующим действием в исследованном интервале рН, этот эффект можно в первом приближении считать достаточно малым.

Учитывая высокую концентрацию ацетат-ионов в растворе, нельзя исключить возможность комплексообразования соединений Mo(VI) с ацетат-ионами. Электровосстановление соединений Mo(VI) в исследуемых растворах начинается при потенциале -1.1 В (здесь и далее все потенциалы пересчитаны относительно стандартного водородного электрода), что существенно отрицательнее по сравнению с растворами с тем же значением рН, не содержащими ацетат-ионов. Это свидетельствует в пользу правдоподобности предположения о комплексообразовании в системе Mo(VI)–ацетат-ионы. Расчет по уравнению Ильковича привел к выводу, что первая волна соответствует переносу одного электрона и соответствует переходу Mo(VI)→Mo(V). Далее при потенциале -1.35 В начинается вторая волна, высота которой в ~ 3 раза выше по сравнению с первой, следовательно она связана с восстановлением соединений молибдена до степени окисления +3. Однако выхода на предельный ток не происходит, наоборот, наблюдается резкий спад тока, по-видимому, связанный с блокировкой рабочей поверхности электрода продуктами восстановления соединений молибдена. Обсуждаемый эффект исчезает лишь при очень низкой концентрации соединений Mo в растворе ($<10^{-4}$ М). Дальнейший рост происходит лишь при потенциалах отрицательнее -1.7 В, на полярограммах отмечается слабо выраженная волна, высота которой свидетельствует о восстановлении соединений молибдена до металла. По-видимому, образование пленки, состоящей из соединений Mo(III) и продуктов их превращений, важно для возможности глубокого восстановления соединений молибдена. В дальнейшем, высказанное предположение будет подтверждено изучением вольтамперометрического поведения соединений молибдена в различных степенях окисления.

ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКИЕ И ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ НУКЛЕАЦИИ

Ю.Д. Гамбург

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, e-mail: gamb@list.ru*

Для случая потенциостатического зародышеобразования развита принципиально новая модель, описывающая начальные транзиенты тока при разрастании кластеров в диффузионном режиме после мгновенной нуклеации. Отличие модели состоит в том, что за основу берется не период спада тока по Коттреллу, а начальный процесс полусферической диффузии ионов из объема раствора к поверхности растущих кластеров. Последующее перекрытие диффузионных зон учитывается путем умножения величины тока на коэффициент, меньший единицы и равный отношению истинного диффузионного объема к «расширенному», равному суммарному объему всех диффузионных полусфер без учета их перекрывания. Результаты расчетов по данной модели оказались довольно близкими к тем, которые получаются при использовании конвенциональной моделью Шарифкера – Хиллса – Мостани и, таким образом, подтверждают корректность этой модели. В связи с этим вопрос о причинах её несоответствия экспериментальным данным о количестве растущих кластеров остается открытым.

В случае гальваностатического процесса показано, что обычно используемое допущение о линейной временной зависимости перенапряжения в первые моменты после включения тока, как и допущение о справедливости уравнения Нернста, не соответствует действительности, противоречит эксперименту и приводит к существенным ошибкам при определении параметров процесса по экспериментальным данным. Это связано с тем, что процессы в данных условиях являются существенно неравновесными. Получены новые уточненные выражения для зависимости перенапряжения от времени и для расчета величины равновесного заполнения поверхности адатомами, содержащие, в частности, величину плотности тока обмена и коэффициент переноса.

Наряду с этим, получены уточненные выражения для зависимости радиуса зон исключения зарождения от времени при потенциостатическом росте кластеров в диффузионном режиме.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-03-0150).

**АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ:
РОЛЬ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ
Е.О. Гордеева¹, И.В. Росляков^{1,2}, К.С. Напольский^{1,2}**

¹ Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
e-mail: elenagordeeva_fnm@mail.ru

² Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Анодный оксид алюминия (АОА) – пористый материал, структуру которого можно представить в виде системы непересекающихся цилиндрических каналов нанометрового размера, которые располагаются по нормали к подложке, а в плоскости образца формируют двумерный гексагональный массив. Необходимо отметить, что вышеуказанная морфология наблюдается лишь для пористых пленок с определенными параметрами структуры (расстояние между порами – D_{int} , диаметр пор, пористость), формируемых в узком интервале условий анодного окисления. Это значительно ограничивает практическое использование АОА, в частности в качестве мембран для газоразделения и жидкостной фильтрации, а также при создании одномерных фотонных кристаллов.

Целью настоящей работы является поиск закономерностей формирования АОА в различных электролитах для разработки воспроизводимого способа контроля морфологии материала и формирования упорядоченных пористых структур в широком интервале условий анодного окисления.

В первой части работы методом линейной вольтамперометрии изучена природа лимитирующей стадии анодного окисления алюминия на примере 0,3 М раствора щавелевой кислоты. На зависимости плотности тока (j) от напряжения анодирования (U) при малых напряжениях наблюдается плато (скорость анодного окисления ограничивается химическими/электрохимическими процессами на границе раздела металл/оксид – режим I) с последующим резким ростом, проходом через максимум и выходом на стационарное значение (скорость анодного окисления ограничивается массопереносом в каналах АОА – режим II). Согласно данным растровой электронной микроскопии анодирование в указанных режимах характеризуется планарным фронтом роста системы пор, что является необходимым условием для формирования пористой структуры с малым количеством ветвящихся каналов и их гексагональной упаковкой в плоскости образца. Оксидные пленки, выращенные в смешанном режиме, обладают разупорядоченной пористой структурой из-за различной скорости роста прямых и разветвленных в верхней части каналов.

Во второй части работы найденные закономерности были использованы для целенаправленного выбора диапазона напряжений анодирования на основании данных линейной вольтамперометрии для формирования упорядоченных пористых структур в растворах серной и селеновой кислот:

- Для 0,3 М серной кислоты в дополнении к известным условиям упорядочения ($U = 25$ В, $D_{\text{int}} = 65$ нм – режим I) показано формирование гексагональной упаковки каналов в диапазоне напряжений от 40 до 60 В с $D_{\text{int}} = 75 \div 110$ нм (режим II).
- Для 2 М серной кислоты показана возможность формирования упорядоченных пористых структур с $D_{\text{int}} = 50 \div 60$ нм в диапазоне напряжений от 20 до 22 В (режим I), а также с $D_{\text{int}} = 70 \div 110$ нм в диапазоне напряжений от 40 до 60 В (режим II).
- Для 0,3 М селеновой кислоты упорядочение системы пор наблюдается при напряжениях около 50 В, $D_{\text{int}} \sim 105$ нм (режим I), а также в диапазоне напряжений от 60 до 100 В, $D_{\text{int}} = 115 \div 170$ нм (режим II).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-08-09012).

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ НОВОГО ТИПА ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ –
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ**

Ф.И. Данилов, В.С. Проценко

Украинский государственный химико-технологический университет,

E-mail: fdanilov@optima.com.ua

Низкотемпературные эвтектические растворители (deep eutectic solvents, DES) представляют собой новый и чрезвычайно перспективный тип ионных жидкостей [1]. DES являются эвтектическими смесями органических и/или неорганических веществ с температурой плавления, существенно меньшей температуры плавления индивидуальных компонентов. Как и "классические" ионные жидкости, DES обладают широким "электрохимическим окном", сравнительно высокой электропроводностью, практически нулевым давлением насыщенных паров. Однако, в противоположность "традиционным" низкотемпературным ионным жидкостям, DES сравнительно дешевы, легко доступны и экологически безопасны. В настоящее время использование DES для создания новых типов электролитов рассматривается как один из важнейших и перспективнейших трендов в электрохимии и гальванохимии.

Исследована кинетика процесса разряда ионов никеля в DES на основе эвтектической смеси этиленгликоля и хлорида холина [2]. Установлено, что перенос массы и заряда в этих электрохимических системах хорошо описывается в рамках теории дырок (вакансий). Показан необратимый характер электрохимического разряда ионов Ni(II) и Cr(III). Обнаружен существенный вклад миграционной составляющей в токи электроосаждения металла. Установлено, что введение определенных количеств воды не изменяет "прыжкового" механизма переноса, характерного также для классических ионных жидкостей и расплавов.

Показано, что введение определенного количества воды позволяет заметно снизить вязкость систем на основе DES и повысить их электропроводность, что открывает реальные перспективы для практического использования таких электролитов в гальванотехнике.

Рассмотрено влияние добавок воды на электроосаждение никеля и хрома из электролитов на основе DES, содержащих жидкие эвтектические смеси хлорида никеля(II), этиленгликоля и хлорида холина, а также хлорида хрома(III) и хлорида холина, соответственно [2–4].

Обнаружено, что из этих систем осаждаются соответственно никелевые и хромовые нанокристаллические (аморфные) покрытия с высоким выходом по току (95-100% для никеля и до 40-50% для хрома) с высокой коррозионной стойкостью, микротвердостью и удовлетворительным внешним видом.

Предварительные эксперименты показали возможность использования такого рода систем для электроосаждения композиционных гальванопокрытий (Ni–TiO₂) с комплексом ценных функциональных свойств.

Литература

1. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. *Chem. Rev.* 114 (2014) 11060.
2. Kityk A.A., Shaiderov D.A., Vasil'eva E.A., Protsenko V.S., Danilov F.I. *Electrochim. Acta* 245 (2017) 133.
3. Protsenko V.S., Kityk A.A., Shaiderov D.A., Danilov F.I. *J. Mol. Liq.* 212 (2015) 716.
4. Bobrova L.S., Danilov F.I., Protsenko V.S. *J. Mol. Liq.* 223 (2016) 48.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН Украины (грант № 0115U003161).

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА-КОЛЛОИДА

Л.А. Дегтярь^{1,2}, И.Ю. Жукова², В.И. Мишуров², И.С. Иванина²

¹*Донской государственной аграрный университет*

²*Донской государственной технической университет*

e-mail: degtiar@yandex.ru

Важным фактором для улучшения экологии является замена электролитов хромирования на менее токсичные. В ряде случаев для этой цели можно применять покрытия сплавом железо-никель с небольшим содержанием никеля. Однако электролиты, содержащие ионы железа (2+), нестойки на воздухе в связи с выпадением осадков оксигидратов трёхвалентного железа.

С помощью специально подобранного органического стабилизатора коллоидов оказалась возможной стабилизация выпадающих гидроксидов в растворе коллоидных соединений. Это позволяет вести одновременно восстановление железа из его ионов и коллоидных соединений.

Основной задачей при этом является нахождение оптимальных условий электроосаждения. Был предложен высокопроизводительный электролит для электроосаждения железо-никелевого сплава с низким содержанием никеля. Покрытия, осаждаемые из этого электролита, характеризуются блеском, значительно более высокой, по сравнению с железом, коррозионной стойкостью, микротвердостью до 12 ГПа. Предлагаемый электролит характеризуется высокими рабочими плотностями тока (50-75 А/дм² при температуре осаждения 40-50°C) без перемешивания. Это является характерным для электролитов, содержащих наряду с ионами электроосаждаемого металла коллоидные микрогетерогенные соединения этого металла (электролиты-коллоиды) [1, 2]. Метод математического планирования многофакторного эксперимента Бокса-Уилсона позволил получить математическую модель процесса в виде линейного уравнения регрессии: $y_0 = b_0 + \sum b_i x_i$. В качестве параметра оптимизации была выбрана стабильность электролита для электроосаждения сплава железо-никель, а точнее её физическая характеристика – количество выпавшего за 50 суток хранения электролита осадка. В качестве варьируемых факторов учитывали рН электролита и концентрацию компонентов, таких как аммоний (в виде хлорида аммония), никель (хлорид никеля), борная кислота, сульфат-ионы (сульфат натрия), органическая добавка-стабилизатор коллоидных систем. На повышение стабильности электролита статистически значимо влияют: концентрации сульфат-ионов и добавки-стабилизатора коллоидных систем. Было выявлено отрицательное влияние ионов аммония и борной кислоты. Остальные факторы статистически незначимы. Полученная математическая модель выдержала тест на адекватность. Прекращение выпадения осадков гидроксидов железа после введения в раствор стабилизатора коллоидных соединений позволяет сделать вывод о стабилизации в электролите коллоидных систем, а влияние сульфат-ионов можно объяснить тем, что в их присутствии коллоидные частица имеют правильную сферическую форму. Стабильность электролита оптимального состава оказалась весьма высокой.

Литература

1. Kudrjavitzeva I.D. High Speed Electroplating in Low-Concentrate Colloid-Electrolyte Bath.// Trans. IMF. – 1999. – №77(5). – P.178-180.
2. Kudrjavitzeva I.D., A. E. Chemenko, L. A. Degtjar, N. E. Prokofiev, V. A. Bogdancheriko, A. N. Yaharev. Electrodeposition from Colloid-Electrolyte Bath: Some New Features. // 50th ISE Meeting, Italy. – Pavia, 1999. – P. 124-127.

О НЕКОТОРЫХ АСПЕКТАХ ПЕРЕМЕШИВАЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ-КОЛЛОИДОВ

Л.А. Дегтярь^{1,2}

¹*Донской государственной аграрный университет*

²*Донской государственной технической университет*

e-mail: degtiar@yandex.ru

Дисперсные системы широко применяются в современной промышленности в связи с возможностью ускорения электроосаждения металлов и сплавов при нанесении их из электролитов-коллоидов [1, 2]. Исследования кинетических закономерностей восстановления коллоидных частиц в процессе выделения водорода встречает ряд трудностей: 1) при достижении предельного тока не должна существенно изменяться поверхность электрода; 2) необходимо знать механизм электродной реакции; 3) вещества входящие в систему должны быть как в ионном состоянии, так и в коллоидном, в зависимости от желания экспериментатора. В качестве такой системы для исследования нами выбраны электролиты содержащие хлорид железа (III). В зависимости от величины pH раствора электролит может содержать ионы железа или коллоидные частицы. Кроме этого, коллоидные соединения этого состава гидрофильны, а, следовательно, и агрегативно устойчивы. Электролит, содержащий хлорид железа (III), готовили путём растворения в дистиллированной воде. Электролит, содержащий гидрозоль гидрата окиси железа готовили методом адсорбционной пептизации. Для изучения природы замедленной стадии электролита, содержащего хлорид железа (III) использовали метод хроновольтамперометрии. Из полученных данных следует, что диффузионные ограничения присутствуют в данном случае. Для оценки влияния водорода, выделяющегося в процессе электролиза на скорость процесса восстановления ионов, были получены парциальные поляризационные зависимости скорости процесса восстановления частиц Fe^{3+} и водорода от плотности тока. Как следует из полученных данных, выделяющийся в процессе электролиза водород может увеличивать предельную плотность тока диффузии в 2-3 раза в зависимости от скорости своего выделения. Аналогично, методом хроновольтамперометрии изучено восстановление гидрозоля гидрата окиси железа. Анализ данных также указывает на диффузионную природу замедленной стадии восстановления гидрозоля. В этом случае следовало бы ожидать и существенное перемешивающее влияние на скорость процесса восстановления газообразного водорода, однако парциальные поляризационные кривые показывают, что скорость процесса восстановления коллоидов не зависит от скорости выделения водорода. Этот факт указывает на то, что при восстановлении коллоидных частиц в этом электролите диффузионные затруднения в процессе доставки коллоидных частиц отсутствуют, а наблюдаемые зависимости связаны, вероятно, с диффузионными затруднениями в твёрдой фазе гидрозоля, образующейся на поверхности электрода.

Таким образом, водород, выделяющийся в процессе электролиза на электроде, оказывая некоторое перемешивающее влияние на диффузионный слой, может увеличивать предельно-допустимую скорость катодного процесса.

Литература

1. Кудрявцева И.Д., Балакай В.И., Кукоз Ф.И. Электроосаждение металлов из электролитов-коллоидов // Итоги науки и техники, ВИНТИ. Сер. Электрохимия. - 1990.-Вып. 33. - С.50-84.
2. Дегтярь Л.А. О некоторых особенностях электроосаждения из электролитов-коллоидов // Вестник Донского государственного аграрного университета. – 2013. - №1(7). – С.73-81.

К ВОПРОСУ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ НИКЕЛЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧЕЙ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ АСИММЕТРИЧНЫМ ТОКОМ

В.В. Демьян^{1,2}, Ж.И. Беспалова¹, Л.Н. Фесенко¹

¹*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова*

²*Донской Государственный технический университет (ДГТУ)
E-mail: vasilii_demyan@mail.ru*

Большой интерес представляет вопрос изучения механизма анодного разрушения металлов при поляризации переменным асимметричным током в щелочных растворах. Известно, что порошки металлов триады железа являются катализаторами и активными массами в химических источниках тока.

В работах [1, 2] отмечается, что никель при поляризации переменным асимметричным током в растворах щелочей интенсивно разрушается. Нами выдвинуто предположение, что это разрушение связано с образованием на поверхности металла оксидов.

В настоящем сообщении рассматривается вопрос о формах этих оксидов. Оксиды никеля NiO₂, предшествующие выделению кислорода, полностью восстанавливаются до начала выделения водорода, а разрушение резко падает при накоплении их на поверхности в анодный полупериод. Следовательно, восстановление оксида никеля (IV) не вызывает разрушение. Предполагается, что разрушение связано с восстановлением оксидов более низкой степени окисления, т.е. содержащих протон. Нами было показано, что разрушение никеля вызывается восстановлением оксидов, содержащих катион щелочного металла. По-видимому, наибольшей способностью к обмену протона на катион обладает соединение NiOOH. Возможность обмена была показана теоретически. При большой концентрации щелочи равновесие может быть сдвинуто в сторону образования NiOOK. Поскольку подвижность иона калия в поверхностном слое значительно меньше подвижности протона, такая замена приведет к тому, что заряд и разряд в глубину затрудняются. Благодаря тому, что катион блокирует поверхность электрода, достигается потенциал выделения кислорода, и окисление не идет в глубину. Восстановление и окисление поверхности никеля, закрытой NiOOK, протекает, возможно, только потому, что равновесие $\text{NiOOH} + \text{K}^+ \rightleftharpoons \text{NiOOK} + \text{H}^+$ носит динамический характер и вход или выход протона происходит тогда, когда молекула находится в форме NiOOH. Известный эффект повышения глубины заряда при форсированном режиме большими токами как раз объясняется тем, что обмен не успевает пройти в полной мере пока поверхностные слои превратятся в оксиды высшей степени окисления. Таким образом, проскакивается зона возможного внедрения катиона. В условиях быстроизменяющегося внешнего тока при нестационарном электролизе восстановление NiOOH не может поддерживать внешний ток и потенциал быстро смещается в область выделения водорода, где становится возможным разряд катиона щелочного металла из твердой фазы поверхностного оксида.

Литература

1. Ф.И. Кукоз, Ю.Д. Кудрявцев, Ю.О. Макогон, Л.Н. Фесенко. Поведение никеля при электролизе переменным током в растворах щелочей. Влияние природы щелочи и плотности тока // *Электрохимия*. – 1971. – № 7. – С. 990–994.
2. В.В. Коробочкин. Разрушение никеля и кадмия при электролизе переменным током промышленной частоты // *Изв. Томск. политехн. ун-та*. – 2003. – № 1. – С. 23–24.

РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ МИКРОТВЕРДОСТИ ПОКРЫТИЙ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА С ВОЛЬФРАМОМ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЦИТРАТНЫХ И ГЛЮКОНАТНЫХ РАСТВОРОВ

А.В. Готеляк,¹ С.А. Силкин^{1,2}, А.И. Дикусар^{1,3}

¹*Приднестровский госуниверситет им.Т.Г. Шевченко, г.Тирасполь*

²*Костромской государственной университет, г. Кострома, РФ*

³*Институт прикладной физики АН Молдовы, г. Кишинев, РМ*

e-mail: dikusar@phys.asm.md

Доклад посвящен описанию особенностей макроскопического размерного (размерно-технологического) эффекта микротвердости электролитических покрытий из сплавов металлов группы железа с вольфрамом. Микротвердость таких покрытий при фиксированной плотности тока электроосаждения зависит также от площади поверхности, на которую осаждается покрытие [1], а при фиксированных плотности тока и площади поверхности от объема электролита, из которого осуществляется электроосаждение [2]. Показано, что подобная особенность отсутствует в классических процессах осаждения хрома из стандартного электролита или никеля из электролита Уотса, но имеет место при осаждении Co-W, Ni-W и Fe-W покрытий из цитратных и глюконатных растворов [2], как из относительно концентрированных, так и разбавленных [1-3]. Наличие вышеописанного эффекта проявляется в том, что при фиксированной плотности тока электроосаждения микротвердость определяется также величиной объемной плотности тока (ОПТ), при росте которой она уменьшается [1-4]. Показано, что снижение микротвердости при росте ОПТ определяется прежде всего изменением структуры покрытия [2], проявляющемся также в изменении морфологии электроосажденных слоев [4]. Изменение структуры покрытия при росте ОПТ не сопровождается изменением электродного потенциала в процессе электроосаждения. Наблюдаемые эффекты трактуются на основе механизма индуцированного соосаждения исследуемых сплавов, первой стадией которого является электроосаждение комплекса (цитратного, глюконатного) металла-осадителя (металла группы железа) с образованием интермедиата, дальнейшее восстановление которого происходит с участием многовалентного аниона с образованием сплава [5]. При высокой скорости изменения концентрации металла-осадителя (высоких значениях ОПТ) возможен сдвиг равновесия в сторону образования композита, в состав которого будет входить также оксид (гидроксид) металла-осадителя, следствием чего происходит снижение микротвердости [6].

Литература

1. Silkin S.A., Gotelyak A.V., Tsyntсарu N.I., Dikusar A.I. // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2015. V.51(3), 228-231.
2. Silkin S.A., Gotelyak A.V., Tsyntсарu N.I., Dikusar A.I. // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2017. V.53 (3), 7-14.
3. Gotelyak A.V., Silkin S.A., Yahova E.A., Dikusar A.I. // *Russ. J. App. Chem.* 2017. v.90(4), 541-546.
4. Belevskii S.S., Bobanova Z.I., Buravets V.A. et al. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V.89 (9), 1427-1433.
5. Красиков В.Л., Красиков А.В. // *Известия СПбГТИ(ТУ).* 2016. №37, 8-14.
6. Красиков В.Л. // *Известия СПбГТИ (ТУ).* 2015. №31, 40-45.

Работа выполнена при финансовой поддержке АН Молдовы (проект №15.817.02.05А), а также бюджетного финансирования Приднестровского госуниверситета им. Т.Г. Шевченко.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА С ФОСФОРОМ.

М.С. Долов, В.Е. Куксин, А.В. Князев, Л.А. Фишгойт

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
e-mail: dolovmaxim@gmail.com*

Нанокристаллические покрытия на основе металлов триады железа с фосфором, полученные методом электрохимического осаждения из раствора, в настоящее время представляют большой интерес. Данные сплавы обладают рядом особых характеристик. Например, они имеют особые магнитные и электрофизические свойства. Также можно отметить их коррозионную стойкость.

Целью настоящего исследования является разработка условий получения качественных покрытий, установление их фазового и элементного составов, а также изучение процессов, происходящих при термической обработке.

Анализ полученных соединений проводился различными методами. Элементный состав определялся методом локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА). По результатам элементного анализа выбирались образцы для дальнейших исследований. Процессы, происходящие в полученных сплавах при повышении температуры, были изучены методом дифференциального термического анализа (ДТА). Исходя из данных, полученных в ходе обработки данных ДТА, выбирались температуры для отжига сплавов. Фазовый состав полученных образцов исследовался методом рентгенофазового анализа (РФА). Таким образом, были получены данные о качественном и количественном составе получаемых покрытий.

Эксперимент проводился во всех возможных двух-, трех- и четырехкомпонентных системах. Стоит отметить, что сплавы, в которых содержание железа достаточно высоко, неустойчивы к окислению на воздухе. Рассмотрим четырехкомпонентную систему Co-Fe-Ni-P как наиболее интересную.

Полученные ДТА данные показали отсутствие изменений в составах (масс.%) сплавов: (1) Co 31.0, Fe 42.3, Ni 20.2, P 6.5; (2) Co 31.6, Fe 49.7, Ni 6.0, P 12.7; (3) Co 31.7, Fe 48.1, Ni 9.2, P 11.0 и постепенный рост блоков в образце сплава состава: (4) Co 61.3, Fe 29.3, Ni 0.6, P 8.8.

Методом РФА определен фазовый состав сплава 4 после отжига при разных температурах. Показано, что после термической обработки при температурах 287°C и 361°C в сплаве присутствует фаза Co₇Fe₃. После отжига при температурах от 390°C до 500°C наряду с фазой Co₇Fe₃ на рентгенограммах появляются пики, соответствующие фазе (Fe,Co)₂P, и такой фазовый состав сохраняется вплоть до температуры плавления.

Из полученных данных можно сделать вывод об отсутствии фазовых переходов в рассмотренной области температур, а также выдвинуть предположение о том, что с ростом температуры отжига наблюдается лишь рост кристаллитов фаз Co₇Fe₃ и (Fe,Co)₂P.

Работа выполнялась при поддержке гранта РФФИ № 15-03-05927.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА ИЗ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА ХОЛИНА И МОЧЕВИНЫ

Д.В. Кокорина¹, Д.И. Дьяченко²

¹*Волгоградский государственный университет, e-mail: strngideon@gmail.com*

²*АО «ВНИКТИНХО», e-mail: disined@gmail.com*

За последние годы большое количество исследований было посвящено изучению свойств тонких пленок оксидов металлов. Одним из наиболее распространенных является диоксид титана, который привлекает к себе особое внимание благодаря своим физическим и химическим свойствам, таким как высокая фотокалитическая активность, коррозионная стойкость и многим другим [1]. Полученные структуры TiO_2 являются нетоксичными, экологически безопасными и совместимыми с биологическими материалами, что позволяет использовать их во многих областях.

Существует множество методов получения наноструктурированных тонких пленок диоксида титана. Одним из наиболее распространенных и надежных является метод электрохимического анодирования [2]. Он позволяет получать регулярные, плотно упакованные наноструктуры с варьируемыми параметрами.

Целью исследования был поставлен синтез и исследование свойств тонких плёнок наноструктур диоксида титана посредством метода анодного окисления из растворов электролитов на основе аналогов ионных жидкостей – эвтектических смесей хлорида холина с мочевиной. Подготовка образца включала в себя химическую полировку поверхности пластины титана чистотой 99,9%. Анодирование проводилось в электролитической ячейке с титановым анодом и углеродным катодом при разности потенциалов от 15 до 30 В. Время анодирования варьировалось от 1 до 240 минут.

Полученные пленки диоксида титана имеют столбчатую слоистую структуру, размер единичных областей которой влияет на интенсивный окрас пленок в видимом диапазоне спектра. В зависимости от времени осаждения, нами было отмечено изменение цвета пленок от бледно-желтого до интенсивно-синего цвета. При этом изменение потенциала осаждения оказывало заметное влияние лишь на скорость осаждения пленок без изменения их морфологических и, как следствие, оптических характеристик, которые оценивались методом эллипсометрического анализа.

Результатом проведенного исследования является демонстрация возможности получения тонких плёнок диоксида титана из растворов на основе хлорида холина и мочевины, представляющих собой регулярные структуры, в заданных нами условиях.

Литература

1. Quan X., Ruan X., Zhao H., Chen S., Zhao Y., J Environ Pollut, vol 147 (2007) 409.
2. Venkatachalam S., Hayashi H., Ebina T., Nanjo H., Preparation and Characterization of Nanostructured TiO_2 Thin Films by Hydrothermal and Anodization Methods, Optoelectronics - Advanced Materials and Devices, InTech, 2013.

**ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОГО СПЛАВА Re-Ni
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ**

В. В. Жуликов, Ю. Д. Гамбург

*Институт физической химии и электрохимии им А. Н. Фрумкина РАН
e-mail: vladimirzh91@gmail.com*

Настоящая работа посвящена изучению процесса электроосаждения сплава Re – Ni из цитратных электролитов, выхода по току и состава сплавов в зависимости от плотности тока, содержанию водорода в осадках, морфологии их поверхности, внутренней структуры, удельного электросопротивления, а также их электрокаталитических свойств по отношению к реакции катодного выделения водорода в щелочной среде. Рений относится к группе металлов, выделение которых из водных растворов сопряжено с рядом трудностей. Более высокой скорости осаждения и выхода по току можно достичь путем совместного выделения рения с кобальтом или с никелем. Сплавы Re-Ni представляются перспективными в связи с их каталитическими свойствами: как рений, так и никель обладают низким перенапряжением реакции выделения водорода (РВВ) и, следовательно, могут катализировать некоторые процессы катодного восстановления.

Показано, что процесс выделения сплава протекает с меньшим перенапряжением по сравнению с процессом выделения чистого рения. Это может быть связано с большей ролью адсорбированного водорода в катодном процессе, а также с каталитическим действием свежееосажденного никеля на процесс восстановления перренат-ионов. Область получения компактных покрытий соответствует плотностям тока ниже 200 mA/cm^2 , а выход по току при этом составляет 5-20%. При плотностях тока выше 150 mA/cm^2 достигается предельный диффузионный ток по ионам никеля, а высокий катодный потенциал способствует ускорению реакции катодного выделения водорода.

Химический анализ полученных сплавов показал, что содержание рения в них составляет от 55 до 95 атомных процентов, причем, согласно данным рентгенофазового анализа, никель не образует самостоятельной фазы, а находится в твердом пересыщенном растворе на основе рения. Сплавы имели сильно разупорядоченную структуру, соответствующую размерам субзерен порядка нанометров. Все исследованные образцы сплава обладают высоким удельным электросопротивлением. Показана возможность рекристаллизации полученных сплавов в вакууме при значительно меньших температурах по сравнению с указанными в литературе. Обнаружена высокая коррозионная устойчивость полученных сплавов в щелочной среде в условиях катодной поляризации.

Исследованы электрокаталитические свойства полученных сплавов методами вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии. Рассчитаны токи обмена элементарных стадий реакции выделения водорода, предложена ее эквивалентная схема. Показана стабильность электрокаталитических свойств полученных образцов.

Литература

1. Naor A. Eliaz N. Electrodeposition of rhenium-nickel alloys from aqueous solutions. *Electrochim. Acta*, 2009, vol.54, p.6028-6035.
2. Eliaz E. Gileadi A. Induced codeposition of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals. *Modern aspects of electrochemistry*, vol. 42, Springer, New York, 2008, p. 191.
3. Contu F. Taylor S.R. Further insight into the mechanism of Re-Ni electrodeposition from concentrated aqueous citrate baths. *Electrochim. Acta*, 2012, vol.70, p.34-41.

О РОЛИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ И РАСТВОРЕНИИ МЕТАЛЛОВ

Ю.П. Перелыгин, С.Ю. Киреев

ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»,

e-mail: pyr@pnzgu.ru, Sergey58_79@mail.ru

Общеизвестным является факт превышения массы растворенного металла на аноде, по сравнению с теоретически рассчитанной по закону Фарадея, наблюдаемый при использовании растворимых цинковых, кадмиевых и некоторых других анодов. Данное обстоятельство объясняется некоторыми авторами тем, что растворение металла протекает до промежуточных степеней окисления [1]. Однако еще одним объяснением может служить возможность растворения металла по химическому механизму с участием гидратированных ионов водорода, гидроксид-ионов, а также ионов, содержащих рассматриваемый металл в высшей степени окисления. Аналогичный подход можно применить и к катодным процессам, что позволит объяснить максимум на зависимости выхода по току металла от катодной плотности тока.

Так в кислом электролите масса растворенного металла с поверхности электрода по химическому механизму (m_x) равна:

$$m_x = k \cdot A \cdot S \cdot \tau \cdot a_{H^+}^n,$$

где S – площадь поверхности, τ – время, k – константа скорости химической реакции, A – атомная масса металла, a_{H^+} – активность ионов водорода в растворе, n – порядок химической реакции по ионам водорода.

Выразив общую массу растворенного металла через анодный выход по току (BT_a) получается уравнение:

$$BT_a = 1 + \frac{k \cdot z \cdot F \cdot a_{H^+}^n}{i_a},$$

где F – постоянная Фарадея.

Данное уравнение объясняет факт превышения анодного выхода по току 100%. Рассмотренный подход применен авторами для процессов электроосаждения покрытий различными металлами. Полученные выражения согласуются с результатами собственных экспериментальных исследований, так и результатами других авторов [2, 3].

Литература

1. Лосев, В.В. Механизм стадийных электродных процессов на амальгамах / В.В. Лосев // Электрохимия. –1971. – Т6. –С. 65–164.
2. Киреев С.Ю. Влияние режима электролиза и состава электролита на катодный выход по току хрома из стандартного электролита/ Ю.П. Перелыгин, С.Ю. Киреев // Химическая технология. - 2016.- № 12. - С. 550-553.
3. Киреев С.Ю. Кинетика и механизм реакции растворения меди в медноаммиачном сульфатном растворе / Ю.П. Перелыгин, С.Ю. Киреев, Т.В. Зуева// Химическая технология. - 2015.- Т. 16. - № 5. - С. 278-281.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10.6563.2017/8.9).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В МЕТОДЕ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

В.А. Исаев, О.В. Гришенкова, А.В. Косов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

e-mail: v.isaev@ihte.uran.ru

Разработка теоретических основ методов, позволяющих установить закономерности процессов нуклеации и роста, является актуальной задачей электрохимии.

Для исследования механизма и кинетики электрокристаллизации чаще всего используют потенциостатический метод, т.к. при постоянном перенапряжении (пересыщении) интерпретация результатов значительно упрощается. Циклическую вольтамперометрию обычно применяют лишь для качественного подтверждения наличия стадии нуклеации и роста на основе критериев, предложенных в работе [1].

Ранее нами были получены аналитические выражения для зависимостей тока и размера кластера от перенапряжения при росте единичного кристалла [2]. В настоящей работе проведено моделирование ЦВА кривых при множественной нуклеации (рис. 1). Показана адекватность предложенной модели путем сравнения рассчитанных зависимостей ток-перенапряжение с экспериментальными результатами для образования и роста кристаллов Ag на Ir электроде.

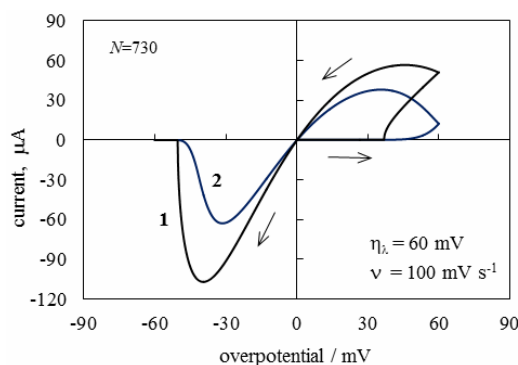


Рис. 1. Расчетные циклические вольтамперограммы (1) для прогрессирующей нуклеации ($\eta_0 = 36.8$ мВ, η_0 – перенапряжение, при котором образовался первый кластер) и (2) для случая одновременного образования того же количества кластеров ($\eta_0 = 36.8$ мВ для всех кластеров). Катодное перенапряжение и ток считали положительными.

Литература

1. Fletcher S., Halliday C.S., Gates D., Westcott M., Lwin T., Nelson G. The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential // *J. Electroanal. Chem.* 1983. V.159. P. 267–285.
2. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Kosov A.V., Semerikova O.L., Zaykov Yu.P. On the theory of cyclic voltammetry for formation and growth of single metal cluster // *J. Solid State Electrochem.* 2017. V. 21. P. 787–791.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 15-9-3-39.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИКЕЛЯ В ПОЛИВОЛЬФРАМАТНОМ РАСПЛАВЕ

А.В. Косов, О.Л. Семерикова, С.В. Вакарин, Ю.П. Зайков

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

E-mail: s.vakarin@ihte.uran.ru

Нанокристаллические оксидные вольфрамовые бронзы (ОВБ) – перспективные катализаторы для глубокого обессеривания нефтепродуктов [1]. Активность этих катализаторов может быть повышена путем создания гибридной наносистемы, одним из компонентов которой является ОВБ [2]. Электроосаждение ОВБ из поливольфраматных расплавов на никелевой подложке – эффективный способ получения гибридной наносистемы ОВБ/Ni.

Целью настоящей работы является определение закономерностей процесса электрохимического осаждения/растворения ОВБ на никелевой подложке в потенциодинамических условиях. Электролиз проводили в расплаве $K_2WO_4 - Na_2WO_4$ (1:1) – 35 мол.% WO_3 при $700^\circ C$ на воздухе. Для интерпретации циклических вольтамперограмм (рис. 1) был проведен следующий эксперимент: при регистрации вольтамперограммы электрод вынимали из расплава в момент, соответствующий одной из точек на ЦВА кривой. РФА и СЭМ полученных таким образом образцов позволил предложить механизм формирования тетрагональной ОВБ состава $K_xNa_yWO_3$, а также объяснить влияние образующегося в анодной области вольфрамата никеля на кинетику этого процесса.

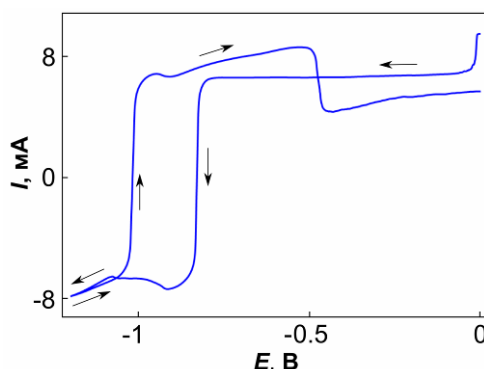


Рис. 1. Типичная ЦВА кривая на никелевой подложке.
 $K_2WO_4 - Na_2WO_4$ (1:1) – 35 мол.% WO_3 , $700^\circ C$, $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

Литература

1. Петров Л.А., Шишмаков А.Б., Вакарин С.В., Семерикова О.Л., Меляева А.А., Микушина Ю.В., Зайков Ю.П., Чупахин О.Н. Поведение наноразмерных оксидных вольфрамовых бронз, полученных высокотемпературным электролизом, в модельных процессах обессеривания нефтепродуктов // *ЖНХ*. 2014. Т. 59, № 1. С. 72–75.
2. Вакарин С.В., Семерикова О.Л., Косов А.В., Петров Л.А., Микушина Ю.В., Шишмаков А.Б., Панкратов А.А., Плаксин С.В., Зайков Ю.П., Чупахин О.Н. Электрохимический способ получения сложных гибридных каталитических систем на основе модифицированного углерода, содержащих на поверхности оксидные вольфрамовые бронзы // Пат. № 2579119. Оpubл. 27.03.2016. Бюл. № 9.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 15-6-3-21.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МОЛИБДЕНОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В.К. Кочергин¹, Л.М. Глухов², Л.А. Фишгойт¹

¹*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

e-mail: valerka-kochergin@yandex.ru

²*Институт Органической Химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*

Формирование гальванических покрытий из молибдена и/или его сплавов является перспективной технологией. Такие покрытия могут применяться как антикоррозионные, жаростойкие и устойчивые к истиранию для защиты изделий в различных областях техники. Среди специфических областей применения молибденовых покрытий следует отметить их использование в качестве токопроводящего слоя в пленочных солнечных батареях (CIGS). Электролиты для осаждения чистого молибдена, которые обладают всем комплексом свойств, необходимых для их промышленного применения, по-видимому, ещё не созданы.

Ацетатный электролит позволяет формировать качественные молибденовые покрытия. Преимуществом этого электролита является безопасность в использовании (по сравнению с расплавами и HF-содержащими электролитами).

В настоящей работе были проведены исследования состава ацетатного электролита с целью оптимизации его свойств, а также выяснения роли каждого из входящих в его состав компонентов, что позволяет получить информацию о механизме электроосаждения молибдена. Методами электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСА) изучали полученные покрытия.

Также были исследованы аналогичные электролиты на основе солей других органических кислот - малоновой, янтарной и лимонной – при том же значении рН, что и для ацетатного электролита. В цитратном электролите наблюдалось осаждение покрытия, представляющего собой смесь металлического молибдена и оксидных фаз. При использовании электролитов на основе дикарбоновых кислот, образуются заметные количества окрашенных продуктов в растворе. Осадки, формируемые в широком диапазоне плотностей тока, являются темными, и, по всей видимости, не содержат металлической фазы. Это подтверждает предположение о том, что роль соли органической кислоты не сводится только к поддержанию необходимого рН, т.е. стабильность образующихся комплексных соединений, играет ключевую роль в процессе электроосаждения молибдена.

Также были изучены электролиты на основе ацетата тетрабутиламмония в качестве фонового электролита. Обнаружено, что условия, при которых наблюдается осаждение качественных покрытий, смещаются в сторону более кислых растворов (до рН 4) и существенно больших плотностей тока (до 1.5 А/см²).

С учетом значительного сходства химических свойств вольфрама и молибдена, была исследована возможность их совместного осаждения. Для этого использовался ацетатный электролит с рН 6,75, к которому был добавлен также паравольфрамат аммония. По данным ЛРСА в сформированном покрытии вольфрам практически не содержится. Таким образом, обнаружено, что присутствующий паравольфрамат аммония фактически катализирует процесс осаждения молибдена; вольфрам при этом не входит в состав формируемого покрытия.

Работа выполнена в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-03-05927).

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ ЦИНКА ИЗ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА ХОЛИНА

А.А. Кравченко¹, В.Т. Фомичев², Д.И. Дьяченко³

¹*Волгоградский государственный университет,
E-mail: kravchenkovsu@gmail.com*

²*Институт архитектуры и строительства Волгоградского государственного технического университета,*

³*АО «Всероссийский научно-исследовательский и конструкторско-технологический институт оборудования нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности»*

Гальванические цинковые покрытия имеют важное практическое значение в технике, обладая хорошими антикоррозионными свойствами в ряде сред. Однако в агрессивных средах, таких как морская вода, и при повышенных температурах коррозионная стойкость цинковых покрытий недостаточна. Особый интерес представляют цинковые сплавы, обладающие повышенной коррозионной стойкостью во многих, в том числе и агрессивных, средах, демонстрирующие повышенные показатели пластичности, твердости, пайкости [1]. Для электрохимического формирования цинковых сплавов широко применяются водные электролиты, содержащие комплексные ионы металлов. Основным недостатком таких электролитов является проблема наводораживания получаемых осадков, что приводит к снижению механических характеристик покрытий. Так же важной задачей в получении электрохимических сплавов цинка состоит разработка малотоксичных электролитов.

В связи с вышесказанным особый интерес в качестве безводных растворителей представляют ионные жидкости, к которым относится глубоко эвтектическая смесь хлорид холина-мочевина. Физико-химические параметры и электрохимическое поведение данной системы подробно изучено в работе [2]. Результаты приведенных исследований, достаточно низкая стоимость исходных реактивов и простота приготовления ионной жидкости на основе хлорида холина в сравнении со многими известными ионными жидкостями позволяет говорить о ее высоком практическом потенциале в вопросах электроосаждения металлов и сплавов [3]. Ионная жидкость хлорид холина-мочевина является биоразлагаемой, что отвечает требованию низкой токсичности разрабатываемых электролитов.

В рамках проведенной нами работы были проведены исследования получения бинарных сплавов Zn-Cd, Zn-Co, Zn-Al с точки зрения возможности соосаждения указанных металлов, морфологии получаемых покрытий, влияния режима осаждения на получаемые осадки. Процесс осаждения исследовался методами циклической вольтамперометрии, хронопотенциометрии. Морфология полученных покрытий и фазовый состав были определены методами электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

Литература

1. Киреев, С.Ю. Свойства электролитических покрытий сплавом олово–цинк для гетероструктур изделий приборостроения / С. Ю. Киреев, Ю. П. Перельгин, А. Ю. Киреев // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. – 2009. – № 2 (10). – С. 201–208.
2. Du, C. et al. Effect of water presence on choline chloride-2urea ionic liquid and coating platings from the hydrated ionic liquid. Sci. Rep. 6, 29225; doi: 10.1038/srep29225 (2016).
3. F. Liu, Y. Deng, X. Han, W. Hu, C. Zhong, Electrodeposition of metals and alloys from ionic liquids, Journal of Alloys and Compounds (2015), doi: 10.1016/j.jallcom.2015.09.137.

ВЛИЯНИЕ ВЫРАВНИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ЭВОЛЮЦИЮ МИКРОПРОФИЛЯ КАТОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

С.С. Кругликов

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 г. Москва, Миусская пл., д.9
e-mail: skruglikov@mail.ru*

Выравнивающая способность электролита, P , характеризует степень отклонения микрораспределения скорости осаждения металла или сплава от равномерного:

$P = - (d \ln i / d \ln i^*)$. Здесь i и i^* - локальные значения, соответственно, парциальной плотности тока для разряда ионов металла и плотности тока при первичном распределении [1]. При $P = 0$ имеет место равномерное микрораспределение и наблюдаемое изменение микропрофиля катодной поверхности - результат роста кристаллической шероховатости и геометрического выравнивания. При $P < 0$ скорость осаждения на микровыступах выше, чем на ровных участках поверхности и в микроуглублениях. Локальная скорость осаждения становится выше по мере уменьшения радиуса микровыступов [2]. В предельном случае - при $P = -1$ на катоде образуется дендритообразный осадок. Обратная картина наблюдается при $P > 0$ - повышенная скорость осаждения металла в микроуглублениях и пониженная на микровыступах. При $P > 0,5$ большая часть осаждаемого металла локализуется в микроканавках и глухих отверстиях, что позволяет использовать такие электролиты и режимы в производстве микроэлектроники, а также при гальванической обработке деталей, изготовленных из металлического порошка [2].

Литература

1. Кругликов С.С. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2017. Т. 25. № 1. с. 41-54.
2. Кругликов С.С. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2016. Т. 24. № 1. с. 40-47.

ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ Ni-Re (Mo,W)-B

В.М. Крутских, А.Б. Дровосеков, В.В. Жуликов

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

e-mail: krut_ipc@bk.ru

Настоящий доклад посвящен особенностям образования сплавов Ni-Re (Mo,W)-B и в частности зависимости степени окисления гидридного водорода восстановителя диметиламин-борана (ДМАБ) от каталитической активности осаждаемых сплавов.

Сплавы Ni-Re представляются перспективными в связи с их каталитическими свойствами: как никель, так и рений обладают низким перенапряжением реакции выделения водорода (РВВ), следовательно, могут катализировать некоторые процессы катодного восстановления, в частности могут служить заменой катализаторов на основе платины. Re, Mo, W относятся к группе металлов, выделение которых из водных растворов сопряжено с рядом трудностей. Они связаны с восстановлением металлов из анионов, а также с низким перенапряжением водорода на поверхности этих металлов. Для химико-каталитического метода это осложняется еще тем, что Re, Mo, W не является катализаторами гидролиза для многих восстановителей: гипофосфита натрия, борогидрида натрия и аминоборанов. Процесс восстановления этих металлов возможен только при совместном осаждении их с никелем или кобальтом (аналогично электрохимическим процессам индуцированного соосаждения тугоплавких металлов с металлами группы железа).

В основе механизма реакций химико-каталитического восстановления ионов металлов лежит катализ стадии окисления (гидролиз) молекул восстановителя с передачей электронов поверхности электрода, сдвигающих его потенциал до значений, достаточных для протекания реакций восстановления ионов металлов. При использовании в качестве восстановителя ДМАБ потенциал электрода в щелочных растворах является компромиссным при протекании следующих реакций:

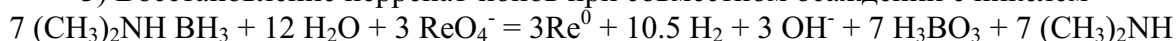
1) Гидролиз ДМАБ



2) Восстановление ионов никеля



3) Восстановление перренат-ионов при совместном осаждении с никелем



Как видно из уравнений реакций химико-каталитического процесса при восстановлении ионов никеля происходит подкисление, а при восстановлении перренат-ионов -подщелачивание приповерхностного слоя электролита, что приводит к затормаживанию гидролиза. Поэтому получение сплавов с большим содержанием рения сопряжено с поиском оптимальных режимов осаждения и подбора электролитов с высокой буферной емкостью. Исследованы составы растворов с пирофосфатно-цитратными лигандами, позволяющими получать сплавы с содержанием рения от 40 до 70 ат. %.

Полученные сплавы, согласно данным рентгенофазового анализа, являются аморфно-кристаллическими. Никель не образует самостоятельной фазы, а находится в твердом, пересыщенном растворе на основе рения.

Установлено, что электрокаталитическая активность полученных сплавов Ni-Re в реакции катодного выделения водорода из 1 М раствора NaOH близка к электрокаталитической активности платины. Обнаружена высокая коррозионная устойчивость полученных сплавов в щелочной среде в условиях катодной поляризации и стабильность работы полученных электродов в щелочной среде.

СИНТЕЗ ФАЗ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

С.А. Кузнецов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева

КНЦ РАН, Анатимы, Россия

e-mail: kuznet@chemy.kolasc.net.ru

Приведены данные по получению электролитического β -Ta в хлоридно-фторидных и фторидных расплавах. Только фазы α -Ta и β -Ta были получены электролизом в тройной эвтектической смеси LiF-NaF-KF (FLiNaK) с добавками K_2TaF_7 , в солевых расплавах NaCl- K_2TaF_7 , KCl- K_2TaF_7 и в эквимольной смеси NaCl-KCl, содержащей K_2TaF_7 . Необходимо отметить, что содержание β -Ta при электролизе из вышеуказанных расплавов при использовании молибденового катода не превышало 4 мас.%. Ситуация кардинально менялась при замене молибденового катода на медный катод с определенной текстурой, концентрация β -Ta в катодных осадках возрастала больше чем на порядок.

Установлено, что при получении тантала тетрагональной модификации в хлоридно-оксофторидных расплавах содержание β -Ta монотонно увеличивалось при переходе от расплава NaCl к KCl и RbCl. Исследованы зависимости содержания β -Ta в катодных продуктах от отношения O/Ta в солевых оксогалогенидных расплавах. Установлены максимумы на этих зависимостях, которые объясняются тем, что с одной стороны появление анионов кислорода в расплаве приводило к стабилизации фазы β -Ta, а с другой стороны при определенном отношении O/Ta на катоде наряду с β -Ta и α -Ta формировались бронзы. Электрокристаллизация бронз на катоде приводила к снижению содержания β -Ta.

Несмотря на многочисленные исследования по химии тантала, до сих пор четко не доказано существование независимых форм монооксида тантала (TaO). На возможность получения монооксида тантала при высоких давлениях и температурах указано в ряде исследований.

В настоящей работе представлены результаты по получению монооксида тантала электрохимическим синтезом в оксогалогенидных расплавах. Показано, что при электролизе расплава CsCl- K_3TaOF_6 монооксид тантала с ромбоэдрической кристаллической решеткой формируется на катоде в виде наноигл совместно с другими соединениями тантала. Установлено, что TaO может быть получен электролизом солевых расплавов лишь при температуре ниже 810°C.

Определено, что максимальная концентрация кислорода в кубических твердых растворах NbO_x , полученных электролизом солевых расплавов (до 17 ат.%, т.е. до составов $NbO_{x=0.17}$) многократно превышает все известные значения, для случаев получения твердых растворов методами нагревания Nb на воздухе (0.5-1.5 ат.% при 700-800°C и не более 7 ат.% при 1700°C). В электролитических кристаллах кислород внедряется в тетраэдрические поры ОЦК структуры Nb, объем которых в 4 раза меньше, чем объем октаэдрических пор, занимаемых кислородом при окислении с поверхности.

Структурные дефекты замещения атомов К на гантели Ta-Ta в структуре кубической бронзы $K_6Ta_{6+x}O_{15}F_6(F, O)_y$, где $x \leq 1$ и $y \leq 3$ свидетельствуют о локальных центрах уплотнения этой перовскитоподобной структуры.

Вышеприведенные результаты подтверждают предположение, что при электрокристаллизации на катоде проявляется эффект аналогичный действию высокого давления.

СИНТЕЗ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ПУТЁМ АНОДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

С.Е. Кушнир, Т.Ю. Пчелякова, К.С. Напольский

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

e-mail: kushnirsergey@gmail.com

Анодный оксид алюминия (АОА) – материал, получаемый в ходе электрохимического окисления алюминия. В случае использования в качестве электролита растворов кислот, АОА обладает пористой структурой с вертикальными цилиндрическими каналами. Структура и пористость АОА зависит от условий анодирования, поэтому существует возможность формировать АОА с периодически изменяющейся пористостью вдоль нормали к поверхности плёнки. Диаметр пор, формирующихся при анодировании алюминия в растворах серной кислоты, в десятки раз меньше длины волны видимого света. Поэтому АОА выступает для видимого света как однородная среда, эффективный показатель преломления которой определяется пористостью. Синтез материалов с периодическим изменением показателя преломления – фотонных кристаллов на основе АОА – становится возможным путём периодического изменения тока или напряжения анодирования алюминия. Фотонные кристаллы на основе АОА могут использоваться как светофильтры, цветные покрытия без красителей и сенсоры. На данный момент в литературе недостаточно данных о зависимости оптических свойств фотонных кристаллов на основе АОА от количества периодов в структуре плёнки, а также о зависимости эффективного показателя преломления таких структур от условий анодирования.

Целью настоящей работы является изучение влияния количества периодов в структуре фотонных кристаллов на основе АОА на ширину, интенсивность и положение фотонных запрещённых зон, и, кроме того, разработка методики электрохимического получения фотонных кристаллов на основе АОА с заранее заданным положением фотонной запрещённой зоны и высоким коэффициентом добротности.

Фотонные кристаллы на основе АОА, содержащие до 300 периодов структуры, были получены анодированием при напряжениях 5 – 22 В и температуре $2 \pm 1^\circ\text{C}$ в растворах серной кислоты.

Запрещённая зона фотонного кристалла на основе АОА, содержащая 75 периодов структуры, характеризуется высокой интенсивностью отражения (81%) и низкой интенсивностью пропускания (0,7%). Интенсивность отражения и пропускания слабо меняются при увеличении количества периодов структуры фотонного кристалла свыше 75.

На основании зависимости толщины плёнки АОА от плотности заряда и зависимости показателя преломления АОА от напряжения и продолжительности анодирования была разработана методика анодирования, с помощью которой удаётся точно (с погрешностью 1%) задавать положение фотонных запрещённых зон на оптических спектрах. Синтезированные фотонные кристаллы обладают коэффициентом добротности свыше 50, что превышает значения, достигнутые в литературе для фотонных кристаллов на основе АОА [1, 2].

Литература

1. P. Yan, G. T. Fei, G. L. Shang, B. Wu, L. D. Zhang, J. Mater. Chem. C 2013, 1, 1659.
2. G. Shang, G. Fei, Y. Li, L. Zhang, Nano Res. 2016, 9, 703.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-03-01369).

СОСТАВ, СТРУКТУРА И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЁННЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМ Cr-Co-P И Cr-Co-C

П.Ю. Лобзов, Л.А. Фишгойт, В.А. Сафонов

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, 119991*

Сплавы на основе элементов триады железа (Fe, Co, Ni) играют важную роль в различных областях прикладной электрохимии, в теоретических исследованиях электродных процессов, а также широко используются в промышленности. Материалы на основе фосфидов этих металлов применяются в химической, нефтехимической и электронной промышленности.

Целью настоящей работы является синтез тройных сплавов систем Cr-Co-P и Cr-Co-C, их исследование на наличие перераспределенного неметалла, а также сравнительный анализ указанных сплавов систем между собой и с аналогичными, полученными стандартными физическими методами.

Данные о содержании хрома и карбида хрома Cr₃C₂ в исходных образцах сплавов системы и тех же образцах после их отжига при 500°C, получены на основании анализа valence-to-core спектров. Показано, что после отжига содержание карбидов в образцах (и, соответственно, количество связанного углерода) несколько увеличивается.

Для сравнительного анализа были получены сплавы системы Cr-C методом магнетронного распыления. Проведены элементный и фазовый анализы полученных образцов. Сплавы являются двухфазными – включают в себя фазу металлического хрома и его карбид – Cr₃C₂, содержание углерода варьируется в синтезированных сплавах от 3,4 до 36 ат.%.

Представляет интерес также обсудить вопрос о некотором различии в содержании углерода в образцах, которые фиксировались методом рентгеноспектрального анализа и получились из анализа valence-to-core спектров. На наш взгляд, это различие (несколько большее содержание углерода в образцах по данным первого метода) следует приписать к особенностям информации, получаемой этими методами. Действительно, если первый метод фиксирует суммарное количество определённого элемента (здесь – углерода, хрома и кремния) в слое образца, то спектры, полученные вторым методом, несут в себе информацию лишь о количестве неметалла (углерода), ковалентно связанного с исследуемым 3d-металлом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-03-05927).

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ Pt НАНОЧАСТИЦ С
ПРЕИМУЩЕСТВЕННОЙ ОРИЕНТАЦИЕЙ (100).**

Е.Б. Молодкина, А.И. Данилов, В.В. Высоцкий

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

e-mail: molodkina_elena@mail.ru

Ранее было показано, что реакция восстановления нитрата на монокристаллических платиновых монокристаллических электродах зависит от структуры подложки. Высокая скорость восстановления нитрата наблюдается в перхлоратных растворах на Pt(100). Однако монокристаллические электроды и особенно грань (100) требуют особых условий подготовки и работы, что делает необходимым изучение возможности электрохимического осаждения платиновых наночастиц с определенной текстурой поверхности. Предложенные в литературе способы достаточно сложны и плохо поддаются воспроизведению. Хорошо изучено получение компактных осадков платины, но эти осадки, как правило, нетекстурированные или дендритообразные.

Платину осаждали на торец стеклоуглеродного стержня из раствора на основе серной или хлорной кислоты с концентрацией хлорплатината от 0.1 до 2 мМ. При работе не использовали органические добавки, чтобы при их удалении с поверхности не нарушить текстуру получаемых кристаллитов. В раствор вводили хлорид- или нитрат-ионы, хорошо адсорбирующиеся на поверхности платины и способные блокировать отдельные грани растущего кристаллита. Использовали различные режимы осаждения; наилучшие результаты получаются при использовании импульсов от 600 мВ до 300 мВ с частотой 50 Гц. Важную роль играет температура раствора: ограниченность наночастиц с ростом температуры повышается при прочих равных условиях ведения электролиза.

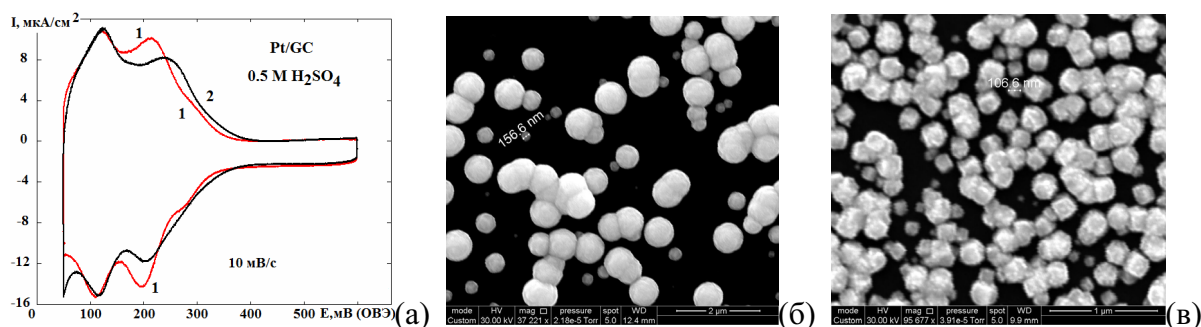


Рис.1. (а) – ЦВА в 0.5 М H₂SO₄ на (1) преимущественно неограниченных платиновых наночастицах из раствора 0.1 М HClO₄ + 1 мМ H₂PtCl₆, T=40°C и (2) преимущественно ограниченных платиновых наночастицах из раствора 0.1 М HClO₄ + 0.2 мМ H₂PtCl₆, T=40°C; (б) – Платиновые наночастицы, соответствующие кривой 1 на рис.1а. (в) – Платиновые наночастицы, соответствующие кривой 2 на рис. 1а.

Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) в серной кислоте не позволяет в полной мере оценить структуру наночастиц, хотя этот метод хорошо работает для монокристаллов. Для такой оценки использовали сканирующую электронную микроскопию. ЦВА полученных наночастицах в растворе 0.1 М HClO₄ + 20 мМ NaNO₃ дает больше информации о структуре осадка. Такая ЦВА на кристаллитах, представленных на рис.1в, характерна для ступенчатых граней монокристалла платины с узкими террасами. Получить наночастицы с большими доменами (100) в этих условиях не удастся.

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ МАТРИЦ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА РОСТ НАНОНИТЕЙ ПРИ ТЕМПЛАТНОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ

А.А. Ноян¹, А.П. Леонтьев², М.В. Яковлев², И.В. Росляков², Г.А. Цирлина²,
К.С. Напольский²

¹Московский физико-технический институт (государственный университет),
e-mail: noyan@phystech.edu

²Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Металлические нанонити привлекают к себе большое внимание исследователей благодаря перспективам их практического применения в области электроники, фотоники и катализа.

Наиболее распространённым способом формирования металлических нанонитей является метод темплатного электроосаждения в пористые матрицы с цилиндрическими каналами. В качестве матриц могут использоваться полимерные трековые мембраны или плёнки анодного оксида алюминия (АОА).

Целью данной работы было теоретическое и экспериментальное исследование влияния дефектов структуры АОА на заполнение матриц металлом при темплатном электроосаждении. В каналы АОА в потенциостатическом режиме осаждали медь из модельного электролита, содержащего 0,1 М CuSO₄ и 0,1 М H₂SO₄, и с помощью растровой электронной микроскопии анализировали распределения нанонитей по высоте. Выявленные закономерности и построенная теоретическая модель роста нанонитей применимы для описания процесса электроосаждения любого металла в плёнке АОА из произвольного раствора электролита.

Было установлено, что наличие в плёнках АОА ветвящихся каналов (рис. 1) может приводить к тому, что лишь единичные нанонити прорастают сквозь всю матрицу, в то время как другие сильно от них отстают. Все ветвления в АОА плёнках направлены в одну сторону, так как каналы делятся, но никогда не соединяются. Из-за этого заполнение плёнки АОА металлом зависит от того, на какую её сторону напыляется токосъёмник. При напылении на нижнюю сторону заполнение выше.

Было теоретически объяснено и экспериментально исследовано образование нескольких фронтов роста нанонитей в мембране (рис. 2). Высота фронта нанонитей уменьшается при переходе от кинетического к смешанному режиму электроосаждения, и составляет 1/3 толщины матрицы при осаждении на предельном диффузионном токе. Если электроосаждение происходит при постоянном перенапряжении, уменьшение толщины мембраны приводит к увеличению её заполнения металлом.

Сформулированные принципы могут быть использованы для оптимизации режимов получения металлических нанонитей, воспроизводимого проведения экспериментов и точного моделирования распределения нанонитей по высоте.

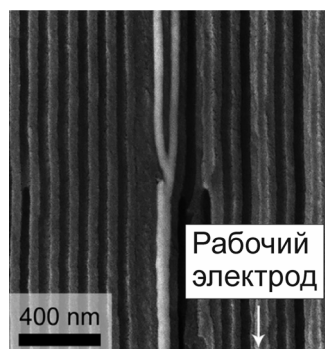


Рис. 1. Боковой скан нанокompозита Cu/АОА. Нанонить в ветвящемся канале.

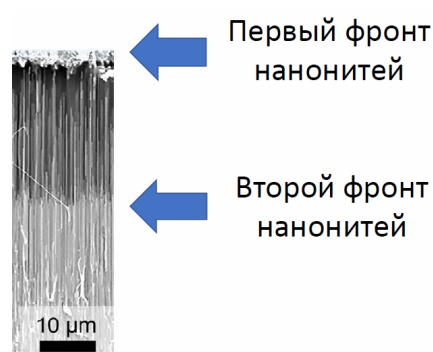


Рис. 2. Боковой скан матрицы АОА с проросшими до поверхности нанонитями Cu. Два фронта роста нанонитей.

Литература

1. А.А. Ноян, et al., *Electrochim. Acta* 226, 60 (2017).

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ АМОРФНЫХ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ И АЛЬТЕРНАТИВНЫМИ ФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

В.А. Сафонов¹, Л.А. Фишгойт¹, С. Лафуэрза², П. Глатцель², О.В. Сафонова³

¹*Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

E-mail: safon@elch.chem.msu.ru

²*Европейский центр синхротронных исследований (ESRF), Гренобль, Франция,*

³*Институт имени Пауля Шерера (PSI), Виллиген, Швейцария*

Вопросы формирования качественных хромовых покрытий привлекали и продолжают привлекать внимание большого числа исследователей. Интерес к ним в значительной степени обусловлен особыми свойствами этих покрытий, которые включают высокую твердость, износостойкость, коррозионную стойкость, привлекательные декоративные характеристики и т.д. В начале 2000-х Ю.М. Полукаров привлек к этим исследованиям нашу научную группу, работающую на кафедре электрохимии МГУ имени М.В. Ломоносова [1 – 3].

На начальном этапе наших исследований было установлено, что измеряемые в сернокислых растворах в потенциостатических условиях ток – потенциал ($i - E$) зависимости на металлургическом хроме и аморфных хромовых осадках, получаемых из Cr(III) электролитов с добавками ряда органических веществ (щавелевая кислота и некоторые другие), резко различаются. Было показано, что на i, E -кривых на хромовых осадках отсутствовала область активного растворения, т.е., металл в стационарных условиях был в пассивном состоянии.

Выяснение причин указанных особенностей электрохимического поведения хромовых покрытий потребовало привлечения к исследованиям новых методов, в частности, одного из вариантов метода рентгеновской эмиссионной спектроскопии (valence-to-core XES), который реализован в Европейском центре синхротронных исследований (г. Гренобль, Франция). С его помощью было показано [3–6], что в состав аморфных хромовых покрытий, получаемых из Cr(III) электролитов с добавками ряда органических веществ, входят атомы хрома и карбидные соединения хрома, и в них отсутствует элементный углерод. Было показано, что, в отличие от электрохимических покрытий, в состав Cr-C покрытий, получаемых магнетронным напылением, входят атомы элементного углерода. В докладе обсуждаются механизмы формирования Cr-C покрытий.

Литература

1. Y.M. Polukarov, V.A. Safonov, A.A. Edigaryan, L.N. Vykhodtseva. Prot. Met. 37 (2001) 447-451.
2. A.A. Edigaryan, V.A. Safonov, E.N. Lubnin, L.N. Vykhodtseva, G.E. Chusova, Y.M. Polukarov. Electrochim. Acta 47 (2006) 2775-2786.
3. V.A. Safonov, L.N. Vykhodtseva, Yu.M. Polukarov, O.V. Safonova, M. Sikora, S.G. Eeckhout, P. Glatzel. J. Phys. Chem. B 110 (2006) 23192-23196.
4. S.G. Eeckhout, O.V. Safonova, G. Smolentsev, M. Biasioli, V.A. Safonov, L.N. Vykhodtseva, M. Sikora, P. Glatzel. J. Anal. At. Spectrom. 24 (2009) 215 – 223.
5. O.V. Safonova, L.N. Vykhodtseva, N.A. Polyakov, J.C. Swarbrick, M. Sikora, P. Glatzel, V.A. Safonov. Electrochim. Acta 56 (2010) 145-153.
6. V.A. Safonov, H. Habazaki, P. Glatzel, L.A. Fishgoit, O.A. Drozhzhin, S. Lafuerza, O.V. Safonova. App. Surf. Sci. 427 (2018) 566–572.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-03-05927).

ЭЛЕКТРОСОРБЦИЯ И НУКЛЕАЦИЯ МЕТАЛЛОВ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

Е.Б. Молодкина¹, М.Р. Эренбург¹, А.В. Руднев^{1,2}, И.Б. Ботрякова¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

e-mail: mehrenburg@gmail.com

²Университет Берна, Берн, Швейцария

Благодаря своим уникальным свойствам ионные жидкости, плавящиеся при комнатной температуре (room-temperature ionic liquids, RTIL), являются превосходной средой для электроосаждения металлов, сплавов и полупроводниковых материалов и обладают большим потенциалом для усовершенствования процессов электроосаждения, не эффективных или трудно реализуемых в водных растворах или растворах на основе органических растворителей. В данной работе изучена устойчивость поверхностей золотых и платиновых монокристаллических в некоторых ионных жидкостях, содержащих в качестве аниона дицианамид. Также исследована возможность эпитаксиального и двумерного осаждения серебра на монокристаллические поверхности из RTIL.

Методом *in situ* СТМ показано, что в выбранных ионных жидкостях с катионом на основе имидазолия платиновые монокристаллы отличаются довольно высокой устойчивостью, тогда как в случае золотых монокристаллов происходит травление поверхности Au(111) и Au(100) уже при достаточно невысоких катодных потенциалах.

Были изучены начальные стадии электроосаждения серебра из ионных жидкостей на монокристаллических электродах при помощи электрохимических методов и *in situ* и *ex situ* сканирующей зондовой микроскопии. По форме транзиентов осаждения и вольтамперограмм растворения осадков, *ex situ* АСМ, а также *in situ* СТМ было показано, что при электросорбции серебра на Pt(111) растут трехмерные кристаллиты, и возможен подбор условий, при котором на электроде формируется эпитаксиальный осадок. В то же время на Au(111) и Au(100) при небольших потенциалах осадок растёт в виде двумерных слоев, а при увеличении потенциала – в виде двумерных пакетов. Кроме того, на вольтамперограммах золотых монокристаллов Au(111) и Au(100) в области потенциалов аноднее потенциала осаждения серебра наблюдаются хорошо выраженные пики UPD серебра на золоте. Наконец, вольтамперограммы растворения осадка серебра на золотых электродах свидетельствуют о том, что в выбранных условиях, в зависимости от используемой ИЖ (катион) на золоте, вероятно, протекает сплавообразование, что подтверждается отсутствием падения тока до двойнослойных значений на вольтамперограмме растворения осадка в широкой области потенциалов.

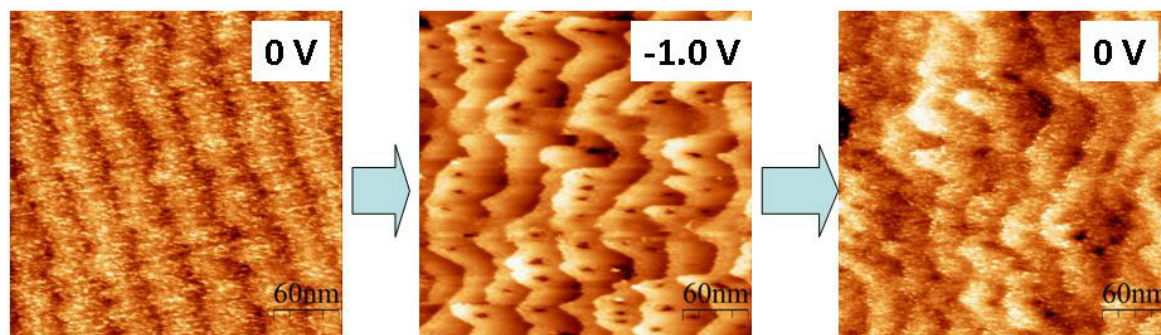


Рис. 1. Изменение поверхностной структуры Au(111) в BMIm DCN при смещении потенциала электрода от 0.0 В к –1.0 В и обратно к 0.0 В.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-03-00602).

СЕКЦИЯ 2

Прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СУЛЬФАТНО-ОКСАЛАТНЫХ РАСТВОРОВ Cr(III) В ПРИСУТСТВИИ МОНОМЕРОВ

Н.А. Ветлугин¹, В.Г. Глухов¹, Н.А. Поляков^{1,2}

¹*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 г. Москва, Миусская пл., д.9*

²*Институт физической химии и электрохимии
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: grottopna@mail.ru*

Получение металл-полимерных и полимер-металлических покрытий электрохимическим способом является одним из перспективных направлений современной гальванотехники. Данные покрытия могут быть получены за счет непосредственного или косвенного электрохимического превращения мономеров в процессе совместного электроосаждения с ионами металлов [1]. В работе изучали влияние добавок капролактама и акриламида на кинетику процесса осаждения хрома и физико-механические характеристики получаемых покрытий из концентрированного сульфатно-оксалатного электролита Cr(III). Ранее было показано, что добавка капролактама в сульфатно-оксалатный электролит Cr(III) способствует снижению пористости и увеличению защитной способности хромовых покрытий [2].

Капролактама и акриламид вводили в электролит в концентрации до 1 г/л. При такой концентрации добавок возможно получать компактные хромовые покрытия, хорошо сцепленные с основой.

Добавки капролактама и акриламида способствуют сдвигу суммарных катодных поляризационных кривых процесса электроосаждения хрома в сторону более отрицательных потенциалов. Анализ парциальных поляризационных кривых показывает, что с ростом концентрации добавок в электролите скорость реакции восстановления ионов хрома(III) снижается, а скорость реакции выделения водорода, соответственно, возрастает. Одновременно в присутствии добавок несколько увеличивается доля тока, идущая на образование свободных ионов Cr²⁺.

Добавки капролактама и акриламида по-разному влияют на внутренние напряжения в осадках хрома. В присутствии капролактама внутренние напряжения в покрытиях несколько возрастают, причем одновременно в осадках возрастает содержание водорода. Введение в электролит акриламида, напротив, приводит к снижению внутренних напряжений в покрытиях.

Испытания на износостойкость хромовых покрытий с добавками по методу Табера показали, что добавка капролактама вызывает некоторое снижение износостойкости осадков, однако, стойкость к истиранию таких покрытий сопоставима с износостойкостью осадков хрома из стандартного электролита Cr(VI). В то же время, износостойкость хромовых покрытий из электролитов с добавкой акриламида существенно ухудшалась.

Литература

1. Буркина Е.И. Кинетика электроосаждения, структура и свойства металлоорганических покрытий на основе меди, кадмия и никеля: дис. канд. хим. наук, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 2014. – 149 с.
2. Ветлугин Н.А., Графов О.Ю., Поляков Н.А. Влияние капролактама на процесс электроосаждения и свойства покрытий из сульфатно-оксалатных электролитов Cr(III) // Практика противокоррозионной защиты. 2016. №3(81) – С. 63-71.

БИЛИГАНДНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-ФОСФОР

Е.Г. Винокуров^{1,3}, В.Д. Скопинцев², Ф.Н. Жигунов¹, В.В. Бондарь³

¹*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, e-mail: vin-62@mail.ru*

²*Московский государственный медико-стоматологический университет им. А.И. Евдокимова*

³*Всероссийский институт научной и технической информации РАН*

Выбор состава электролита для химико-каталитического осаждения сплава никель-фосфор должен предусматривать решение двух задач: обеспечение стабильности раствора при длительном использовании, т.е. предотвращение побочной объемной реакции, и повышение скорости основной автокаталитической реакции, приводящей к формированию покрытий. Решение обеих задач связано с введением в состав электролита лигандов для ионов никеля, причем для затруднения объемной реакции требуется образование прочных никелевых комплексов, тогда как для основной реакции разряд образующегося на каталитической поверхности интермедиата более вероятен при условии его формирования на основе менее прочных никелевых комплексов.

Это противоречие можно разрешить проведением химико-каталитического осаждения в электролите, содержащем одновременно два лиганда для ионов никеля. В этом случае ионы никеля распределяются между двумя комплексами, более прочный из которых образуется в объеме раствора, затрудняя возникновение в нем микрочастиц металла, а менее прочный комплекс образуется вблизи каталитически активной поверхности вследствие подкисления прилегающего к ней слоя раствора, происходящего при окислении гипофосфита, и способствовать формированию более склонного к восстановлению интермедиата.

Роль первого из упомянутых лигандов могут выполнять наиболее часто применяемые в последнее время глицин или цитрат; дополнительный лиганд может быть выбран из ди- или гидроксикарбоновых кислот – малоновой, янтарной, молочной и др. Как показывают расчеты распределения никеля между различными комплексами, доля комплексов никеля с органическими лигандами существенно возрастает при подкислении раствора [1].

Экспериментальная проверка выдвинутой концепции билигандного электролита для химико-каталитического осаждения никель-фосфорных покрытий показала, что комбинация двух лигандов обеспечивает высокую скорость осаждения покрытий при длительном использовании раствора в условиях многократного корректирования его состава по расходным компонентам, благодаря чему увеличивается жизненный цикл раствора и снижается расход реактивов на осаждение [2]. При этом максимальная скорость осаждения достигалась при рН 6,5-7,5 и составляла 40-50 мкм/ч при 90-95° С.

Проведение химико-каталитического осаждения при пониженных температурах требует использования менее прочных комплексов, при этом оптимальное значение рН, соответствующее максимальной скорости осаждения, сдвигается в щелочную область. Так, при комнатной температуре можно использовать аммиакатно-ацетатный раствор при рН 8,5-9,5.

Литература

1. В.Д. Скопинцев. Ресурсо- и энергосберегающие технологии автокаталитического осаждения покрытий на основе сплава никель-фосфор. Автореферат дисс. д.т.н. / М., РХТУ, 2017.
2. Винокуров Е.Г., Скопинцев В.Д., Невмятулина Х.А., Моргунов А.В. Ресурсосберегающая технология химического никелирования // Химическая промышленность сегодня. – 2016. - №10. – С. 18-23.

Исследование выполнено при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 15-13-00126) и Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения базовой части государственного задания.

ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-ФОСФОР-ФТАЛОЦИАНИНАТ МЕДИ

Е.Г. Винокуров^{1,2}, В.Д. Скопинцев³, К.В. Зуев¹

¹*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, e-mail: vin-62@mail.ru*

²*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*

³*Московский государственный медико-стоматологический университет им. А.И. Евдокимова*

Дисперсные частицы мягких материалов при введении в никель-фосфорное покрытие, полученное химико-каталитическим осаждением, в условиях трения играют роль твердой смазки и способствуют понижению коэффициента трения композиционного покрытия [1].

Введение фталоцианинов в состав раствора для получения композиционного покрытия на основе сплава никель-фосфорного затруднено вследствие недостаточной гидрофильности их поверхности и низкой седиментационной стабильности их водных суспензий. Эту проблему можно решить модифицированием поверхности агрегатов фталоцианинатов кислотными функциональными группами за счет гетерофазной реакции с 4-бензолдиазония карбоксилатом - до 30 мас.% (эквимольно с CuPc) [2]. Если немодифицированный CuPc представлен агрегатами размером 1 – 30 мкм, то при введении карбоксильных групп крупные ассоциаты исчезают, а средний размер оставшихся стабилизируется на уровне 270 нм, что связано с увеличением абсолютной величины заряда поверхности частиц вследствие ионизации карбоксифенильных групп [3], двукратным ростом абсолютного значения ζ -потенциала и ростом сил электростатического отталкивания между ними.

Введение модифицированного CuPc* в состав химически осажденного никель-фосфорного покрытия значительно улучшает сопротивляемость износу трибоконтакта композиционное покрытие - сталь 45 в условиях сухого трения. При массовой доле модифицирующего агента свыше 30% сопротивление износу образца с покрытием возрастает в 1,5-1,9 раза, стального контртела – в 2,3-2,6 раза и трибоконтакта в целом – в 2,2 – 2,7 раза. Этот эффект проявляется при небольших концентрациях фталоцианината меди в глицинатно-малонатном растворе для осаждения никель-фосфорного сплава – 0,2 – 1 г/л, при этом объемная доля фталоцианината меди в покрытии составляет 2 – 3% (0,5 – 0,6 мас.%).

Наибольший эффект по подавлению износа как в отношении композиционного покрытия, так и в отношении контртела при трибоконтакте достигается, если молярное соотношение модифицирующего агента и фталоцианината меди при гетерогенном синтезе модифицированного карбоксифенильными группами фталоцианината меди составляет 1 : 1 – 3 : 1. При этом агрегаты CuPc* имеют наименьший размер, а раствор для осаждения композиционного покрытия устойчив и позволяет сформировать композиционное покрытие с частицами, эффективно воспринимающими механическое воздействие.

Литература

1. Perevalov V. P., Vinokurov E. G., Zuev K. V., Vasilenko E. A., Tsivadze A. Yu. Modification and Application of Metal Phthalocyanines in Heterogeneous Systems // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. – 2017. – V. 53, No. 2. – P. 199–214.
2. Зуев К.В., Перевалов В.П., Винокуров Е.Г., Жигунов Ф.Н., Колдаева Т.Ю. Физико-химические свойства модифицированного фталоцианината меди и его водных дисперсий // Макрогетероциклы. – 2016. – Т. 9, № 3. – С. 250-256.
3. Винокуров Е.Г., Мурадова А.Г., Зуев К.В., Жигунов Ф.Н., Перевалов В.П. Электрокинетические свойства наночастиц фталоцианинатов металлов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2017. – Т.53, № 5. – С. 521–524.

Исследование выполнено при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 15-13-00126) и Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения базовой части государственного задания.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ ТРАВЛЕНИЯ

М. П. Дикун, Е.А. Савельева

Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А.

Операции травления меди и ее сплавов являются важнейшими в различных электрохимических производствах. В ходе процесса травильный раствор обогащается ионами меди и в определенный момент становится непригодным для дальнейшей эксплуатации [1,2]. Отработанные травильные растворы относятся к высокотоксичным отходам и опасны для окружающей среды. На многих предприятиях для травильных растворов до сих пор применяется метод частичного сброса отработанного раствора на очистные сооружения с разбавлением водой и с последующей реагентной обработкой. В то же время эти растворы являются источником получения товарной меди и других цветных металлов [3]. И в этом плане наиболее перспективным является электрохимический метод. Сочетания электрохимического осаждения меди на катоде, как конечной стадии утилизации, с предшествующими стадиями (в том числе реагентными) позволит повысить эффективность очистки сточных вод и, соответственно, увеличить количество извлекаемой меди.

Весьма актуальным является вопрос об изыскании путей интенсификации процесса электроосаждения меди из разбавленных растворов. Применение для этих целей ультразвука в сочетании с импульсным электролизом является перспективным.

В работе изучено влияние ультразвуковых волн на процесс электроосаждения катионов меди из отработанного нитратного раствора травления медных сплавов на различные катоды.

Потенциостатическими исследованиями установлено увеличение в начальный момент времени количества зародышей меди под действием ультразвука на всех исследованных катодах.

При электроосаждении меди в импульсном режиме установлено снижение электродной поляризации на 200-250 мВ при действии ультразвука, по сравнению с электроосаждением в неподвижном растворе. Выход меди по току увеличивается при использовании ультразвука. Кроме того, применение ультразвука способствует увеличению содержания меди в катодном осадке с одновременным снижением содержания других компонентов, присутствующих в отработанном растворе травления (цинк, железо).

Таким образом, под действием ультразвукового поля скорость электроосаждения и выход по току меди увеличиваются.

Литература

1. Кругликов С. С. Регенерация травильных растворов и рекуперация меди в производстве печатных плат //Гальванотехника и обработка поверхности, 1993. – Т. 2, № 4. – С. 69-73.
2. Виноградова А. В., Кладити С. Ю., Кудрявцев В. Н., Виноградов С. С. Регенерация меди из ванны улавливания после меднения из сернокислого электролита / Гальванотехника и обработка поверхности. – 2010. – Т. 18, № 2. – С. 43-48.
3. Chellammal S., Raghu S., Kalaiselvi P., Subramanian G. Electrolytic recovery of dilute copper from a mix industrial effluent of high strength COD /J. Hazard. Mater, 2010. – № 180. – P. 91-97.

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ-ФОСФОР ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА,
СОДЕРЖАЩЕГО ФОСФОРИСТУЮ КИСЛОТУ**

А.Б. Дровосеков, В.М. Крутских, А.Д. Алиев

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

E-mail: drovosekov_andr@mail.ru

Покрытия сплавом Ni-P нашли применение в различных областях техники из-за своих ценных свойств: высокой микротвердости, износостойкости, защитной способности. Такие покрытия могут составлять альтернативу электрохимическим хромовым покрытиям, получаемым из токсичных электролитов на основе хромового ангидрида. Одним из способов промышленного получения покрытий Ni-P является электрохимическое осаждение из электролитов с фосфористой кислотой (H_3PO_3) в качестве донора фосфора в покрытие. Однако, такие электролиты работают при низких значениях pH (pH 2,5 и менее), что приводит к низкому выходу по току сплава Ni-P (около 50 %). При более высоких значениях pH электролитов происходит образование в них нерастворимого фосфита никеля, ухудшающего качество покрытий.

В данной работе исследовано электроосаждение сплава Ni-P из сульфатно-хлоридного электролита, содержащего, кроме фосфористой кислоты, молочную кислоту в качестве лиганда. Введение молочной кислоты позволило за счет связывания никеля в комплексы увеличить значение pH электролита до 3,5 без образования в нем нерастворимых фосфитов никеля. Такое высокое значение pH электролита дает возможность получать из него качественные по внешнему виду осадки сплава Ni-P с выходом по току до 87 % при содержании фосфора в покрытиях 9 ат.%. При варьировании катодной плотности тока электроосаждения, pH электролита и концентрации в нем фосфористой кислоты возможно изменять содержание фосфора в сплаве в широких пределах (от 6,1 до 22,2 ат.%). Увеличение содержания фосфора в сплаве способствует изменению его структуры от нанокристаллической до аморфно-кристаллической с межкристаллитным расстоянием всего 1,5 нм.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ РАСТВОР ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

А.А. Абрашов, Е.А. Архипов, Т.А. Ваграмян, М.В. Виноградова, Н.С. Григорян,
Д.А. Жирухин, К.Н. Смирнов

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

e-mail: Zhir_Den_Alex@mail.ru

Покрyтия сплавом никель-фосфор находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Эти покрyтия часто используются для придания изделиям функциональных и защитно-декоративных свойств, увеличения коррозионной стойкости и твердости. Данный процесс по сравнению с гальваническим имеет такие преимущества как:

- возможность нанесения равномерных по толщине покрyтий на изделия сложного профиля;
- низкая энергоемкость процесса;
- содержание компонентов на порядок ниже и, как следствие, ниже их содержание в промывных и сточных водах.

Однако достаточно весомой остается проблема применения высоких температур (порядка 90 – 95 °С) для эффективности процесса с точки зрения скоростей осаждения. Существующие т.н. «холодные» процессы химического никелирования, работающие при комнатной температуре, обладают очень низкой скоростью осаждения и не подлежат корректированию [1].

Вызывают интерес растворы, работающие при температуре 50 – 70°С, скорости осаждения в таких растворах значительно выше, чем в «холодных», но устойчивых составов таких растворов практически нет.

Нами был разработан раствор химического никелирования на основе оксикарбоновой кислоты, работающий при рН=4,5 – 6,0. Путем подбора компонентов раствора, а именно буферирующих и стабилизирующих добавок, был получен следующий раствор:

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 50 г/л; $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 20 г/л; $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (80%) – 40 мл/л;
 $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$ – 25 г/л.

Стабилизатор, содержащий в составе -C=N- и -C=S группы – 0.001г/л

В таблице представлены результаты испытания разработанного электролита химического никелирования.

Температура, °С	55	65	75
$V_{\text{ос. ПК}}$, мкм/час	1,5	5,2	9,2
Блеск, GU($\alpha = 60^\circ$)	110	120	115
Доля фосфора, %	7,5	8	8,1

Литература

1. Вансовская К.М. Металлические покрyтия, нанесенные химическим способом, Л.: Машиностроение, 1985. — 103 с. — (Библиотечка гальваника. Вып. 7).

**РАСТВОР ДЛЯ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ
КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИИ Ni-P-C**

**А.А. Абрашов, Е.А. Архипов, Т.А. Ваграмян, М.В. Виноградова, Н.С. Григорян,
Д.А. Жирухин, К.Н. Смирнов**

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

e-mail: Zhir_Den_Alex@mail.ru

Современный уровень развития техники предъявляет все новые требования как свойствам гальванических покрытий, так и к технологиям их нанесения. Одним из перспективных направлений гальванотехники, позволяющих получать покрытия с заданными функциональными свойствами, нанесение композиционных покрытий (КП), для получения которых в раствор вводятся дисперсные частицы. Так, например, для повышения износостойкости, никелевые покрытия соосаждают с частицами графита. Композиционные углерод-содержащие покрытия могут быть получены, как электрохимическим, так и химическим (автокаталитическим) способом. [1, 2]

Нами исследован раствор химического никелирования на основе оксикарбоновой кислоты, работающий при pH=4,5 – 6,0. В качестве дисперсной фазы был применен графит ГК -3 дисперсностью ниже 6 мкм. В результате исследований был разработан следующий раствор:

NiSO₄ * 7H₂O – 20 г/л; NaH₂PO₂ * H₂O – 20 г/л; C₃H₆O₃ – 40 мл/л; NaCH₃COO – 25 г/л; стабилизатор, содержащий в составе –C=N– и –C=S– группы – 0.001 г/л; смачиватель ЦКН-100 – 1 мл/л; сажа ГК-3 – 0,1 г/л.

T = 85 – 90 °C

Концентрация дисперсной фазы, г/л	0,1	0,2	0,5	1	2
Скорость осаждения Пк, (мкм/ч)	19	17	15	7,5	3,5

Осадки полученные из раствора после оптимизации имеют значения, без графита 777 HV, при 0,1 г/л графита HV 1484. При больших концентрациях графита раствор становится склонен к саморазряду и металлизации самих частиц графита. Частицы графита могут быть введены как непосредственно в раствор в присутствии смачивателя, так и без смачивателя при обработке ультразвуком в течении 30 минут. Полученные данные позволяют утверждать, что данный электролит химического никелирования подходит для нанесения покрытия состава (Ni - 95%, P – 7%, C – 2%, прим – 1%), при этом скорость коррозии данного покрытия ниже на 15%, чем скорость коррозии аналогичного покрытия без графита.

Литература

1. Вансовская К.М. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом, Л.: Машиностроение, 1985. — 103 с. — (Библиотечка гальваника. Вып. 7)
2. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Невмятулина Х.А., Пряничникова П.М., Аснис Н.А. Химическое осаждение композиционных покрытий никель-фосфор-графит // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2017. – Том 25 № 3. – С.41-47.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ И ОТЖИГ МАТЕРИАЛА Ir-Re-Ir

А.В. Исаков¹, А.П. Аписаров¹, А.А. Чернышев^{1,2}, Ю.П. Зайков^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

e-mail: ihte_uran@mail.ru

²УрФУ им. первого Президента Российской Федерации Б.Н. Ельцина

Исследовано электролитическое осаждение многослойного материала на основе иридия и рения из расплавов CsCl-NaCl-KCl-IrCl₃ и CsCl-Cs₂ReCl₆. Выполнены термодинамические расчеты для обменной реакции взаимодействия металлического рения с хлоридом иридия в расплаве CsCl-NaCl-KCl-IrCl₃. Расчеты изменения изобарно-изотермического потенциала обменной реакции показывают, что для пары рений-иридий существует температурный диапазон ниже 873 К, в котором протекание реакции мало вероятно, а при температуре ниже 830 К термодинамически вероятно протекание обратной реакции. На основании расчетов выбраны условия электроосаждения и получены многослойные композиции из материала иридий-рений-иридий (Ir-Re-Ir). Показано, что при учете обменных процессов в расплавах солей, возможно получение сплошных покрытий электроосаждением на подложках с более отрицательным условным стандартным потенциалом.

Последовательным гальваностатическим электролизом расплавов получен материал Ir-Re-Ir, состоящий из гомогенных слоев иридия и рения без образования диффузионных слоев. Это подтверждено рентгенофазовым анализом шлифа поперечного сечения. Иридиевые слои получены из расплава CsCl-NaCl-KCl-IrCl₃ при температуре 853 К. Слои рения получены из расплава CsCl-Cs₂ReCl₆ при температуре 1073 К. Изучено поведение композиции Ir-Re-Ir при вакуумном отжиге при 2073 К. Исследована микротвердость материала Ir-Re-Ir до и после проведения отжига. Показано, что после отжига микротвердость иридиевого и рениевого слоя возрастает. Микротвердость иридия повышается с 320 НВ до 520 НВ. При этом микротвердость рениевого слоя возрастает менее значительно, с 380 до 435 НВ. Выявлено, что микротвердость промежуточного слоя в образце после отжига составляет 720 НВ (Рисунок 1).

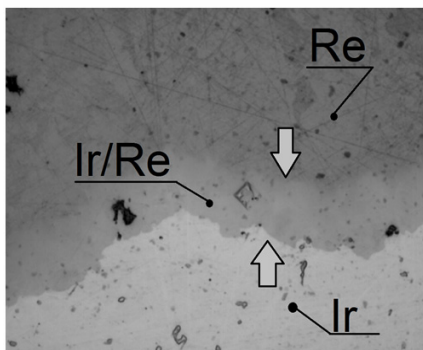


Рисунок 1 – Результаты исследования образца Ir-Re-Ir после отжига

Методами оптической и электронной микроскопии, сопряженной с микрорентгеноспектральным анализом выявлено образование диффузионных слоев после отжига, состоящих из рения и иридия. Установлено, что в образцах после отжига микротвердость диффузионных слоев превышает показатели гомогенных слоев Ir и Re.

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

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ СПЛАВОВ Ni-P и Co-P

А.В. Князев, Л.А. Фишгойт, П.А. Чернавский, С.Е. Филиппова

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

e-mail: a-knyazev2007@yandex.ru

Установлено влияние содержания фосфора в аморфных сплавах Ni-P и Co-P, полученных путем электролитического осаждения, на их магнитные свойства в исходном состоянии и после термообработки по режиму: закладка в разогретую печь в вакуумной трубке, выдержка 500 °C/2 ч, охлаждение с трубкой на воздухе. Исследован процесс расстекловывания аморфных сплавов Ni-P, а также получены зависимости содержания фосфора в сплаве от концентрации гипофосфита натрия в растворе для осаждения сплавов Ni-P и Co-P из сульфатно-цитратного электролита.

Показано, что, при увеличении концентрации гипофосфита натрия в растворе $\text{NiSO}_4 + \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{NaH}_2\text{PO}_2$ до 0,05 М, происходит резкое увеличение содержания фосфора в сплавах Ni-P до 20 - 21 ат.%, а дальнейшее увеличение концентрации гипофосфита натрия увеличивает содержание фосфора лишь на 2 - 3 ат. % (до 22 - 23 ат. %). В то же время, при увеличении концентрации гипофосфита натрия в растворе $\text{CoSO}_4 + \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{NaH}_2\text{PO}_2$, наблюдается плавное изменение концентрации фосфора в сплаве с 4,5 до 8,5 ат.% при изменении концентрации гипофосфита натрия в растворе с 0,05 до 0,5 М (Рисунок 1).

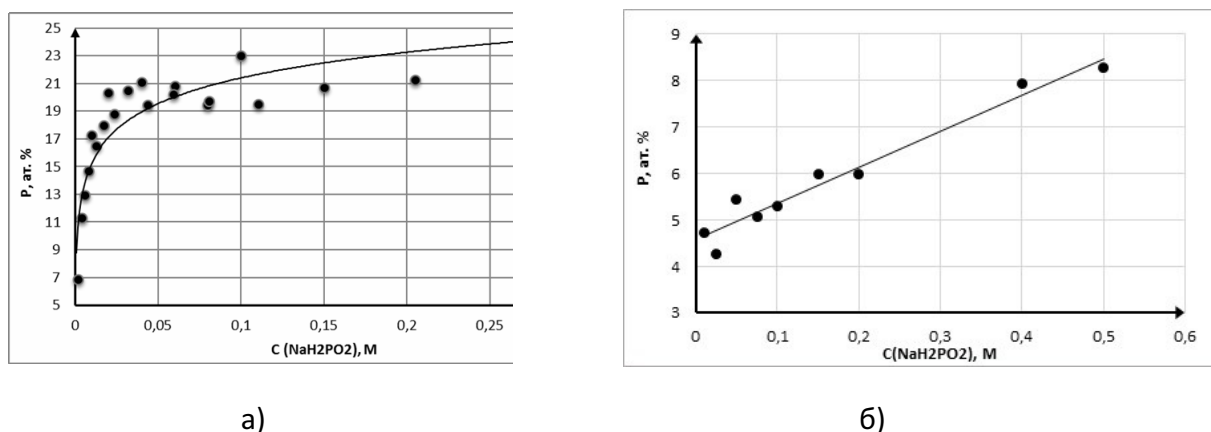


Рисунок 1. Зависимость содержания фосфора в сплавах а) Ni-P и б) Co-P от концентрации гипофосфита натрия в электролите

Исследование магнитных свойств сплавов Co-P и Ni-P показало, что при концентрации ~ 12 ат. % P, сплавы Ni-P становятся парамагнитны в исходном состоянии, но проявляют ферромагнитные свойства в термообработанном состоянии. Сплавы Co-P ферромагнитны во всем исследованном диапазоне концентраций фосфора, при этом, термообработка приводит к улучшению магнитомягких свойств сплавов Co-P.

При помощи дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенофазового анализа исследован процесс расстекловывания рентгеноаморфных сплавов Ni-P. Процесс расстекловывания сплавов Ni-P начинается с выделения фазы Ni в аморфной матрице, затем происходит выделение фазы Ni₃P и довыделение фазы Ni, заканчивается процесс рекристаллизацией и образованием двухфазного сплава Ni+Ni₃P.

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПРОВОЛОК, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ СПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА В ПОРЫ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

**С.А. Бедин^{1,2}, Д.Л. Загорский¹, В.В. Коротков^{1,3}, В.В. Артемов¹, К.В. Фролов¹,
С.С. Кругликов³, И.В. Перунов¹, М.А. Чуев⁴, И.Н. Мищенко⁴**

¹ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, г. Москва

²МПУ, Москва, ул. М.Пироговская д.1 /1

³РХТУ им Д.И. Менделеева, Москва, Миусская пл., д.9

⁴Физико-технологический институт РАН, г. Москва

Одним из перспективных методов получения наноматериалов является метод матричного синтеза [1]. В настоящей работе в качестве матриц применялись полимерные трековые мембраны (ТМ). Основные параметры ТМ – количество пор на единицу площади и их диаметр – могут регулироваться на стадии производства. ТМ отличаются одинаковостью пор по диаметру в пределах одной мембраны. При осаждении металла в поры матрицы характеристиками получаемых нанопроволок (НП) или нанотрубок можно управлять, регулируя состав электролита и условия электроосаждения. Для многокомпонентных материалов появляется возможность изменения свойств получаемых НП за счет изменения соотношения компонентов. Применительно к нанопроволокам металлов группы железа и их сплавов, представляет интерес их получение с определёнными магнитными свойствами.

Ранее нами исследовано электроосаждение отдельных металлов [2–4]. Настоящая работа посвящена получению и исследованию магнитных НП из сплавов металлов группы железа. Электроосаждение железо-кобальтовых НП вели в порах диаметром 100 и 300 нм. Скорости заполнения пор при потенциалах от -800 до -900 мВ (с.в.э.) составляют от 2 мкм/мин до 25 мкм/мин, в последнем случае идёт рост не сплошной структуры. Гальваническое осаждение НП из железо-никелевого сплава проводили в ТМ с диаметром пор 60 нм. Использовались электролиты следующих составов:

1) железо-никелевые НП: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 16 г/л, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 40 г/л, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 16 г/л, Аскорбиновая кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) – 1-2 г/л, Лаурилсульфат натрия ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$) – менее 1 г/л.

2) железо-кобальтовые НП: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 150 г/л, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 42.7 г/л, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 40 г/л, Аскорбиновая кислота – 2 г/л, pH = 1.2.

Электронной микроскопией полученных Fe-Ni НП установлено, что они имеют мелкозернистую кристаллическую структуру. Анализатор EDAX (FEI QUANTA 200) позволил оценить элементный состав и распределение элементов (Fe, Ni). На поверхности НП наблюдается небольшое количество кислорода (вероятнее всего окислы). По длине НП элементный состав меняется незначительно.

Мёссбауэровская спектроскопия образцов из железа-кобальта проводилась на стандартном спектрометре MS-1104Em. Использовался источник гамма-квантов $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$, абсорбционные спектры на ядрах ^{57}Fe были получены при комнатной температуре. Изомерные сдвиги измерялись относительно стандартного поглотителя $\alpha\text{-Fe}$. Была изучена зависимость спектров от условий получения НП. Установлено, что фазовый состав НП в основном отвечает чистому металлическому $\alpha\text{-Fe}$, а их магнитные свойства характерны для объёмного материала.

Магнитные измерения проводились для железо-никелевых и железо-кобальтовых сплавов на вибрационном магнитометре LakeShore 7407 (ФТИ РАН) при комнатной температуре. Сплав с кобальтом является магнито-жестким, в то время как никелевый сплав – магнито-мягким. В обоих случаях повышение перенапряжения расширяет петлю гистерезиса.

Таким образом, магнитные свойства нанопроволок можно направленно изменять путём изменения условий синтеза.

Литература

1. С.Р. Martin // Science, 1994, vol.266, p.1961-1966.
2. Коротков В.В. и др. // Гальванотехника и обработка поверхности, 2011, т. XIX, №4, с.23-28.
3. Коротков В.В. и др. // Гальванотехника и обработка поверхности, 2015, т. XXIII, №1, с.24-33.
4. Фролов К.В., Загорский Д.Л. и др. // Письма в ЖЭТФ, 2014 г., том 99, вып. 10, с. 656-663.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ МЕТОДОВ ПРИ НАНЕСЕНИИ ЦИНКОВЫХ И КАДМИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Н.Е. Некрасова, С.С. Кругликов, А.В. Тележкина, В.В. Кузнецов, Е.А. Филатова

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

125047 г. Москва, Миусская пл., д.9

e-mail: vtkuzn1@mail.ru

При электроосаждении цинковых и кадмиевых покрытий образуются значительные количества жидких концентрированных отходов – отработанных растворов пассивирования и растворов, используемых для снятия покрытий с бракованных деталей и с подвесок. Эти отходы содержат значительные количества соединений тяжелых металлов, в том числе хроматы. Для решения задачи создания замкнутых технологических циклов и предотвращения образования жидких концентрированных отходов необходима регенерация растворов пассивирования и снятия покрытий. Регенерация таких растворов с помощью электромембранного метода используется в промышленности свыше двадцати лет. Однако при их осуществлении возникает проблема материала анодов. Свинец, как известно, пригоден только для сульфатно-хроматных растворов, не содержащих примесей нитратов, хлоридов и карбоновых кислот. Срок промышленной эксплуатации платинированных анодов во многих случаях не превышал 1 года, что вело к значительному росту затрат на процесс. При использовании анодов, изготовленных путем электроосаждения диоксида свинца на металлическую основу, происходило их разрушение в процессе эксплуатации, по-видимому, в результате образования коррозионных пар: пористый диоксид свинца/металл токоподвода [1]. Результаты лабораторных экспериментов с анодами из титана с покрытием на основе диоксида иридия, а также с таким же анодом с дополнительно нанесенным на него слоем диоксида свинца (10 мкм), показали их высокую устойчивость в хроматно-нитратных растворах [2].

Литература

1. Кругликов С.С., Тележкина А.В., Капустин Е.С., Кравченко Д.В.// Гальванотехника и обработка поверхности. 2017. Т. 25. № 3. С. 37-40.
2. Джафаров, Э. А. Электроосаждение, свойства и применение двуокиси свинца / - Баку: Изд-во АН Аз ССР, 1967. - 101 с.: ил. - Библиогр.: с. 94-100.

**ПРИМЕНЕНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА ДЛЯ
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ АДГЕЗИОННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**

Н.Е. Некрасова¹, С.С. Кругликов¹, Корнилова С.И.¹, В.Э. Касаткин²

¹*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047 г. Москва,
Миусская пл., д.9*

E-mail: madjerre@mail.ru

²*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4*

При электроосаждении металлов из электролитов, не содержащих добавок, оказывающих влияние на микрораспределение скорости осаждения, выравнивающая способность и, соответственно, характер микрораспределения зависят от величины отношения катодной плотности тока к ее предельному значению: $i/i_{пр}$. При $i/i_{пр} \ll 1$ выравнивающая способность равна нулю, и имеет место равномерное микрораспределение, при котором наблюдаемое изменение микропрофиля катодной поверхности является результатом роста кристаллической шероховатости и геометрического выравнивания [1]. При $i/i_{пр} \rightarrow 1$ локальная скорость осаждения растет обратно пропорционально радиусу микровыступов [2] и на катоде образуется дендритообразный осадок. Частицы металла, из которых состоит такой осадок, не имеют прочного соединения между собой и с металлом основы. Электроосаждение металлов в таком режиме используется при производстве металлических порошков. Многократно чередуя катодные импульсы с плотностью тока, превышающей предельную диффузионную, и импульсы с плотностью тока, при которой микрораспределение приближается к равномерному, можно сформировать катодный осадок, в котором дендритообразная структура будет сочетаться с высокой механической прочностью [3]. Упрочнение дендритного слоя происходит во время импульсов тока, во время которых микрораспределение скорости осаждения является равномерным.

Литература

1. Кругликов С.С. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2017. Т. 25. № 1. С. 41-54.
2. Кругликов С.С. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2016. Т. 24. № 1. С. 40-47.
3. Кругликов С.С., Некрасова Н.Е., Касаткин В.Э., Корнилова С.И. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2016. Т. 24. № 4. С. 30-38.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

В.С. Кублановский, О.Л. Берсирова

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

e-mail: kublan@ukr.net

Работа посвящена решению фундаментальной проблемы современной гальванотехники функциональных материалов путем управляемого синтеза металлических покрытий с заранее заданными свойствами на примере серебра и золота для микроэлектроники. Решены основные вопросы целенаправленного управления сложным процессом электроосаждения металлов и сплавов на основе разряда комплексных ионов различной природы. Проведена систематизация структурных зависимостей функциональных свойств осадков от природы координационных ионов и от условий электроосаждения (потенциала, перенапряжения, поляризующего тока осаждения, электрохимического сопротивления), установлены общие закономерности взаимосвязи электрохимической кинетики с функциональным электроосаждением. Выявлен обобщенный механизм электродных процессов разряда различных комплексов серебра(I) и золота(I). Показано, что во всех изученных электролитах на основе различных координационных соединений серебра и золота электрохимически активными являются дилигандные комплексы. В случае избытка свободного лиганда, когда в растворе преобладают более высоко-координированные комплексы, разряд осложнен предшествующей химической стадией. В рамках предложенных механизмов найдено объяснение ряду экспериментальных результатов.

На основании результатов анализа данных сканирующей электронной микроскопии, растровой электронной микроскопии высокого разрешения, сканирующей туннельной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, измерений работы образования поверхности, выявлены закономерности электрохимического формирования морфологии, внутреннего строения и кристаллографической ориентации катодных осадков, при восстановлении различных по природе комплексов Ag(I) и Au(I, II, III). Комплексное исследование структуры осадков при помощи электронно-микроскопического и рентгеноструктурного анализа в связи с кинетикой электрохимических процессов, протекающих на электроде, энергетикой его поверхности и природой разряжающегося комплексного иона, позволило установить условия наиболее благоприятной энергетикой роста граней кристаллов для формирования строго определенной наноструктуры металла, степень совершенства которой максимальна, с целью электроформирования функциональных материалов и покрытий со стабильным набором необходимых физико-химических, механических, электрических и других характеристик – устойчивый режим электрохимического сопротивления dE/dj составляет $4RT/\alpha nFj_{пр}$ при поляризации в точке $j=1/2j_{пр}$.

Теоретически и экспериментально обоснованы особенности образования осадков со стабильной кристаллической структурой, максимально совершенной в широком диапазоне параметров электролиза; выявлен диапазон устойчивого процесса электроосаждения (минимальной динамической нестабильности системы), что позволяет получать осадки, физико-химические свойства которых стабильны.

Сформулированы принципы подбора компонентов электролита и режима электролиза для получения заданной функциональности покрытий серебра и золота, обеспечивающих монтаж, микросварку и напайку кристаллов систем микроэлектроники. Разработаны новые экологически чистые высокотехнологичные процессы формирования наноструктурных функциональных гальванических покрытий для микроэлектроники.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ РЕДКИХ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ – МАТЕРИАЛЫ ДВОЙНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

С.А. Кузнецов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева

КНЦ РАН, Апатиты, Россия

E-mail: kuznet@chemy.kolasc.net.ru

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

В настоящее время основными методами получения покрытий являются методы газофазного синтеза, плазменного и детонационного напыления. В то же время для получения покрытий различного функционального назначения широкие перспективы открываются при использовании солевых расплавов.

Использование расплавленных солей позволяет получать покрытия электроосаждением, электрохимическим синтезом, прецизионным поверхностным легированием и методом бестокового переноса.

Разработан технологический процесс и создана аппаратура для нанесения покрытий тугоплавких металлов электролитическим методом с использованием солевых расплавов. Процесс позволяет получать беспористые покрытия различной толщины на изделиях сложной конфигурации из различных материалов, включая стали различных марок, медь, графит. Коррозионную защиту изделий обеспечивают покрытия толщиной, начиная с 10-12 мкм.

Разработанная технология нанесения покрытий была использована при изготовлении чехлов термодар, мешалок, теплообменников, запорной арматуры, клапанов, деталей насосов и других узлов аппаратуры. Болты и гайки с покрытиями позволяют не только осуществлять крепеж сборных конструкций, но и проводить ремонт поврежденных эмалированных емкостей большого объема с использованием пломб.

Покрытия из редких тугоплавких металлов, полученные в солевых расплавах нашли широкое применение и для создания образцов специальной техники. Так для аэрокосмической техники созданы: токоведущие устройства для длительной эксплуатации при рабочих температурах до 1000°С с сохранением физических свойств в глубоком вакууме; высокотемпературные припои Cu-Hf для диффузионной пайки различных тугоплавких металлов; жаростойкий материал из сплава ниобия с гафнием на боросилицированном графите для работы в окислительной среде с температурой эксплуатации 1700-2000°С; покрытия карбидов ниобия и тантала на углеродных волокнах; сверхпроводящие покрытия ниобия на роторах криогенных гироскопов.

Методом гальванопластики получены катоды мощных электронных ламп из гафния и силициды тугоплавких металлов для электронной техники.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИКОМПОЗИЦИОННЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ РЕЖУЩИХ ДИСКОВ

И.И. Кузьмар¹, Л.И. Гайдук², В.Л. Васильев², Л.К. Кушнер¹, А.А. Хмыль¹

¹Учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», г. Минск, Республика Беларусь,

e-mail: kushner@bsuir.by

²Открытое акционерное общество «Планар-СО», г. Минск, Республика Беларусь,

e-mail: kbtem@kbtem.by

ОАО «Планар-СО» (г. Минск, Республика Беларусь) выпускает диски режущие DAR-6 и DAR-9 с лезвием на никелевой связке из алмазного синтетического микропорошка, предназначенные для разделения пластин на кристаллы, и DAR-10 - для формирования фасок по периметру кристалла при разделении пластин из материалов, используемых в микроэлектронике [1].

Проведен комплекс научных исследований применительно к разрабатываемому и выпускаемому предприятием ОАО «Планар-СО» алмазному режущему инструменту, позволивший установить влияние импульсного и реверсированного токов на процесс формирования, физико-механические и эксплуатационные свойства поликомпозиционных электрохимических покрытий (ПКЭП) никель-алмаз (4-6 мкм) - УДА, разработать новые и усовершенствовать действующие технологические процессы.

Преимуществом осаждения с использованием нестационарных режимов электролиза является возможность применения большого количества форм тока, задаваемых рядом независимых параметров (катодной и анодной плотностью тока, длительностью прямых и обратных импульсов) и больших амплитудных значений тока, чем при стационарном электролизе, что расширяет возможности управления процессом получения покрытий с требуемыми свойствами. Важным достоинством является значительное уменьшение концентрации органических добавок в электролите никелирования, что упрощает состав раствора, управление процессом и переработку отходов, дает преимущества с точки зрения повторного использования солей металлов в гальваническом процессе.

В результате проведенных исследований разработаны режимы осаждения, позволяющие повысить равномерность полученных покрытий и управлять концентрацией дисперсной фазы в ПКЭП (рис.). Существует возможность варьирования в зависимости от параметров электролиза поверхностной концентрации частиц твердой фазы в покрытии от 15% до 70% и микротвердости связки от 3800 до 6900 МПа [2].

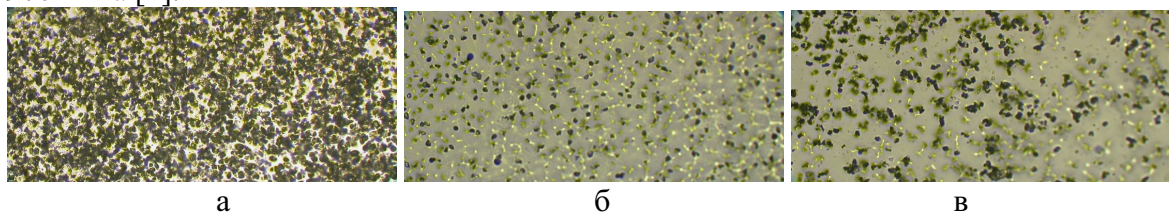


Рисунок – Структура ПКЭП никель-алмаз-УДА, полученных при различных условиях осаждения: а – постоянный ток; б – реверсированный ток; в – импульсный ток

Литература

1. <http://www.planar.by/ru/production/so/page03/>
2. Гальваническое осаждение покрытий в нестационарных режимах электролиза / И. Кузьмар, Л. Кушнер, В. Ланин, А. Хмыль // Технологии в электронной промышленности. –2013. –№ 4.– С. 70–74.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ЗАПОЛНЕНИЕ МИКРООТВЕРСТИЙ ПРИ СОЗДАНИИ TSV-СТРУКТУР

Л.К. Кушнер¹, Л.И. Степанова², И.И. Кузьмар¹, А.А. Хмыль¹, С.К. Лазарук¹, А.В. Долбик¹

¹Учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», г. Минск, Республика Беларусь,

E-mail: kushner@bsuir.by

²Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск, Республика Беларусь

Формирование межсоединений с помощью сквозных отверстий через кремний (TSV-технология) является одним из основных направлений 3D-интеграции в развитии конструкции ИС, не только обеспечивающим повышение степени интеграции, но и снижающим трудоемкость сборки, улучшающим быстродействие и энергопотребление систем. Для обеспечения большей плотности соединений в производстве микросборок СБИС авторами использовались электрохимические процессы формирования многоуровневых межсоединений с заполнением глухих микроотверстий. Формирование упорядоченных глухих отверстий диаметром 4-5 мкм и глубиной 20-80 мкм в кремниевых кристаллах проводили методом анодного травления кремния (рис.) с последующим электрохимическим окислением поверхности. Для получения барьерно-затравочного слоя, препятствующего диффузии меди в объем кремния, и для улучшения адгезии было использовано химическое осаждение на диоксид кремния сплавов Ni-P и Ni-W-P толщиной соответственно 20-30 и 100-120 нм.

Для электрохимического заполнения переходных отверстий разработан сульфатный электролит меднения, включающий сульфат меди, серную кислоту, хлорид-ион, ускоряющие и замедляющие добавки [1], обеспечивающие превышение скорости осаждения меди внутри отверстия над скоростью меднения на его вершине и внешней поверхности вследствие создания барьерного слоя в местах наибольших градиентов, что приводит к росту покрытия снизу вверх и беспустотному заполнению отверстий. Выравниватель, накапливаясь преимущественно возле отрицательно заряженных участков с наибольшей напряженностью электрического поля (в верхних углах и на выступах поверхности), подавляет процесс осаждения меди и деактивирует молекулы ускорителя на поверхности.

Оптимизированы составы электролитов для металлизации отверстий различных размеров. Для улучшения массообмена при заполнении отверстий с высоким аспектным отношением использовали ультразвук и импульсную металлизацию с программным изменением режима осаждения (рис.).

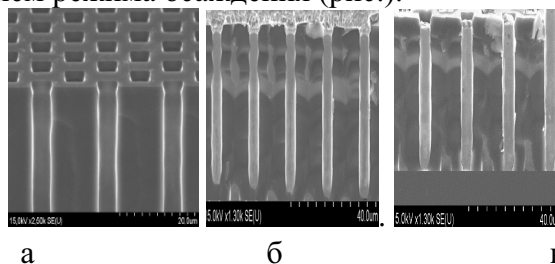


Рисунок - Микрофотографии поперечного сечения кремниевой структуры после травления (а) и электрохимического заполнения (б, в) отверстий

Литература

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

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ В ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ НА СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОГО НИКЕЛЯ

Д.А. Легкая, Н.Д. Соловьева

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

E-mail: tepeti@mail.ru

В ряде работ Милчева А., Малеевой Е.А., Хереро Е., Кима Ю.Г., Эль-Шафeya А.А. и др. показано, что при потенциалах близких к равновесному значению происходит осаждение металла, приводящее к образованию в поверхностных слоях электрода сплава электроосаждаемого металла и металла основы. В результате изменяются структура поверхностных слоев, каталитические свойства материала подложки. Несмотря на то, что электрохимическое никелирование является одним из наиболее распространенных процессов гальванотехники, данные об изучении влияния предварительной обработки стали в потенциостатическом (ПС) режиме на физико-химические и механические свойства покрытия малочисленны.

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния предварительной выдержки стального электрода в потенциостатическом режиме (дофазовое осаждение) на свойства никелевого покрытия, осажденного из малокомпонентного электролита никелирования.

Электроосаждение никеля проводилось на стальную основу (сталь 3) из кислых электролитов состава: NiSO₄ 0,5 М, NiCl₂ 0,3 М, H₃BO₃ 0,404 М (электролит 1) и NiSO₄ 0,5 М, NiCl₂ 0,3 М, H₃BO₃ 0,404 М, добавка RADO 2 мл/л (электролит 2), при 25°С. Рабочая поверхность стальных электродов подвергалась механическому шлифованию, химическому обезжириванию, травлению, предварительной обработке в ПС режиме при потенциале близком к его равновесному значению -0,45 В относительно хлоридсеребряного электрода сравнения (х.с.э.с.), в течение 1 минуты.

Применение предварительного дофазового осаждения никеля позволило увеличить выход по току электроосаждения никеля до 96-98 % при плотностях тока катодной поляризации 4,5÷5,0 А/дм², уменьшить пористость, увеличить защитную способность покрытия (таблица).

Таблица – Влияние плотности катодного тока (i_k) и предварительной подготовки поверхности на выход по току (Вт, %) и среднее число пор (N_{cp}) (ГОСТ 9.302-88) никелевого покрытия, электроосажденного из электролитов 1 и 2

Состав электролита	Режим	$i_k, \text{A/дм}^2$					
		3,0		4,0		5,0	
		Вт, %	N_{cp}	Вт, %	N_{cp}	Вт, %	N_{cp}
NiSO ₄ 0,5 М, NiCl ₂ 0,3 М, H ₃ BO ₃ 0,404 М (электролит 1)	Без предварительного ДФО	94	113	95	16	95	5
	С предварительным ДФО	96	21	96	2	98	0
NiSO ₄ 0,5 М, NiCl ₂ 0,3 М, H ₃ BO ₃ 0,404 М, RADO 2 мл/л (электролит 2)	Без предварительного ДФО	93	39	95	7	95	4
	С предварительным ДФО	95	14	97	2	98	0

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ-ФОСФОР В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ

А.А. Бояринцева, О.Ю. Логинова, Т.Е. Цупак

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

E-mail: tsupak@mail.ru

Покрытие никелем и сплавами на его основе являются одними из наиболее востребованных процессов современного гальванического производства. Достаточно распространенным способом получения покрытий на никелевой основе является химический (автокаталитический) метод. Однако, данный способ обладает существенными недостатками: низкая скорость осаждения, нерациональный расход химических реактивов, большая нагрузка на очистные сооружения из-за частой смены раствора никелирования. Достойной альтернативой химически осаждённому никелю выступает электроосаждённый сплав никель-фосфор.

В качестве донора фосфора при получении никель-фосфорных сплавов используются соединения фосфора (I) и (III), а именно фосфорноватистая или фосфористая кислоты, либо их растворимые соли (гипофосфиты, фосфиты). Всё чаще в зарубежной литературе встречается использование фосфористой кислоты как фосфоросодержащего компонента, однако, российскими исследователями данный вопрос ещё не раскрыт в полном объёме. Поэтому проведение сравнительной характеристики всех возможных фосфоросодержащих компонентов является сложным и требующим дополнительных исследований вопросом.

Электроосаждение сплава никель-фосфор производили из сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов с различными фосфоросодержащими компонентами. Основными параметрами исследования стали катодный выход по току и содержание фосфора в сплаве. Электролит, в состав которого входит гипофосфит натрия (0,05М), обладает повышенным значением выхода по току сплава Ni-P, по сравнению с электролитами, содержащими фосфорноватистую и фосфористую кислоты, при катодной плотности тока выше 2 А/дм² и достигает 78%. Максимальное содержание фосфора соответствует сплаву, осаждённому из электролита с гипофосфитом натрия, и составляет 4,65 мас.%. Осадки сплава с фосфорноватистой кислотой 0,04М имеют практически тоже процентное содержание фосфора и отличаются на значения не более, чем на 0,5 мас.%. Из электролита, содержащего фосфористую кислоту, получен сплав, содержащий не более 1 мас.% фосфора.

Микротвёрдость является наиболее важной характеристикой, предсказывающей дальнейшее применение покрытия в промышленности. Самое высокое значение микротвёрдости как до, так и после термообработки в воздушной атмосфере соответствует электролиту с Н₃РО₃ (0,1М), величины достигают 6,82 и 9,31 ГПа соответственно.

Добавление в электролит никелирования фосфоросодержащего компонента приводит к деполяризации катодного процесса. Осадки, полученные из исследуемых электролитов, обладают высокой защитной способностью независимо от выбранной фосфоросодержащей добавки при толщине покрытия более 30 мкм.

Литература

1. Бояринцева А.А., Логинова О.Ю., Макеев В.С., Цупак Т.Е.// Гальванотехника и обработка поверхности. 2016. Т.ХХIV. №3. С.21-25.
2. Бояринцева А.А., Цупак Т.Е.// Гальванотехника и обработка поверхности. 2017. Т.ХХV. №2. С.36-40.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ И МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИМИ НАНОСЛОЯМИ: СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

А.И. Маслий, Т.П. Александрова, А.Ж. Медведев, А.Г. Белобаба

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

E-mail: masliy@solid.nsc.ru

В лаборатории электрохимии нашего института разработан процесс химического серебрения полиэфирных синтетических волокон (торговая марка – синтепон) с последующим возможным нанесением других металлов по тонкому подслою Ag [1]. Разработаны также химические и электрохимические методы перевода металлов в их плохо растворимые соединения. В результате получен легкий (60 - 120 г/м²) и очень пористый (> 99 %) функциональный материал с нанослоями металлов или их соединений, перспективный для использования в различных областях.

1. *Пористые электроды.* В случае серебрения синтепона с удельной поверхностью около 30 см⁻¹ и при удельном расходе Ag 10-15 г/м² средняя толщина покрытия составляет 30-50 нм, а проводимость материала – 2-5 См на квадрат. Сочетание высокой проводимости и высокой пористости материала обеспечивает более равномерное распределение электродного процесса по глубине пористого катода и более полное заполнение его объема осаждаемым металлом. Так при использовании металлизированного синтепона в процессе потенциостатического извлечения серебра из фиксажных растворов (автономный электрохимический комплекс АК-1 [2]) на катод с исходным весом около 50 г осаждается (в зависимости от исходной концентрации Ag⁺ в растворе) 4-10 кг серебра.

2. *Экраны.* Высокая электронная проводимость металлизированного синтепона обеспечивает ему хорошую отражательную способность для микроволнового излучения: уже для одного слоя материала степень ослабления составляет 60-80 Дб в диапазоне 0,15-18 ГГц [3]. Поэтому он может быть использован в качестве легкого, гибкого и воздухопроницаемого экрана для электромагнитного излучения. На использовании его экранирующих свойств основано действие устройства «Блок-30» для временной блокировки сотовых телефонов [4].

3. *Медицина.* Благодаря развитой поверхности материала и его хорошему контакту с участками кожи человека, а также с учетом антимикробной активности многих металлов, синтепон с Ag-содержащими покрытиями имеет хорошие перспективы использования в медицине, а также в системах бактерицидной очистки воздуха и воды [5]. Для синтеза бактерицидных слоев более электроотрицательных металлов (медь, цинк) на поверхности синтетических волокон предложен вариант с использованием ионообменных волокон [6].

Литература

1. А.А. Вайс, Р.Ю. Бек, А.И. Маслий и др. Патент РФ 2178017, 2002 г.
2. А.А. Вайс, А.И. Маслий, М.А. Захаров. Патент РФ 2172796, 2001 г.
3. Н.Э. Унру, А.И. Маслий, А.А. Вайс и А.Ж. Медведев / Вопросы радиоэлектроники. Серия «Радиопромышленность». 2012. Вып.1. С.83-90.
4. А.А. Вайс, А.И. Маслий, А.Ж. Медведев и др. Патент РФ 2530768, 2014 г.
5. Т.П. Aleksandrova, А.А. Vais, А.И. Masliy et al. / Materials and Manufacturing Processes. 2015. V.30. P.798-803.
6. А.Г. Белобаба, А.И. Маслий, А.А. Гусев и др. / Химия в интересах устойчивого развития. 2016. Т. 24. № 6. С. 743-750.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2016-0019).

КАТОДНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТЕЛЛУРА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

А.Г. Белобаба, А.И. Маслий

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

E-mail: masliy@solid.nsc.ru

Теллур высокой чистоты и его сплавы широко используются в электронике для производства фотопроводников, а также пьезо- и термоэлектрических приборов. При этом основным способом получения теллура является электролиз щелочных теллуридных растворов, образующихся при гидрометаллургической переработке анодных шламов производства меди. Морфология катодных осадков теллура зависит от условий электролиза и заметно ухудшается с ростом катодного потенциала, приводя к развитию поверхности, захвату примесей из раствора и снижению чистоты продукта [1]. Другой существенной проблемой является близость и частичное перекрывание областей потенциалов основного (осаждение металлического теллура) и побочного (образование растворимого дителлурид-аниона) процессов. Это также ведет к снижению выхода по току с ростом катодного потенциала и ухудшению качества осадка. Поэтому поиск условий получения плотных катодных осадков теллура является актуальной задачей. Учитывая сложный механизм и кинетику катодных процессов в щелочных теллуридных растворах в широкой области потенциалов [2], исследования будут ограничены областью потенциалов до наступления предельного тока диффузии теллурид-ионов, которая и представляет наибольший интерес при практическом получении теллура высокой чистоты.

Методом вольтамперометрии на предварительно покрытом осадком теллура графитовом электроде исследовано влияние ряда поверхностно-активных веществ на скорость целевой реакции осаждения теллура из щелочных теллуридных растворов и побочной реакции дальнейшего восстановления до дителлурид-анионов, а также на выход по току и морфологию катодных осадков теллура. Показано, что лигносульфонат натрия и поливинилловый спирт оказывают слабое влияние на скорости обеих катодных реакций, а соответственно, и на морфологию осадков теллура [3]. Добавка гидроксида тетрабутиламмония ингибирует обе реакции, но одновременно резко ухудшает качество катодного осадка: формируется слабо сцепленный с поверхностью порошкообразный осадок, который частично осыпается с подложки и практически полностью смывается при промывке водой.

Наиболее эффективной добавкой для получения плотных осадков теллура является смачиватель ОП-10. Он существенно ингибирует осаждение теллура и подавляет побочную реакцию его растворения в практически важной области потенциалов до наступления предельного тока. Одновременно ОП-10 значительно улучшает морфологию осадка и обеспечивает получение мелкокристаллических плотных катодных осадков теллура.

Литература

1. T. Wu, M. Zhang, K.-H. Lee, C.-M. Lee, H.-K. Lee, Y. Choa, N.V. Myung / J. Electrochem. Soc. 2017. Vol. 164(2). P.D82-D87.
2. R.A. Jamieson, S.P. Perone / Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 1969. Vol.23(3). P.441-455.
3. А.Г. Белобаба, А.И. Маслий / Современные электрохимические технологии и оборудование: материалы докладов Международной научно-практической конференции. Минск: БГТУ. 2016. С.70-73.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2016-0019).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДЕНДРИТНЫХ ОСАДКОВ МЕДИ

А.Г. Михайлова¹, А.Б. Даринцева¹, А.А. Чернышев^{1,2}

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
E-mail: anzhelichkag@mail.ru

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Электролитические порошки металлов, обладая высокой удельной поверхностью и чистотой, находят широкое применение для изготовления изделий методами порошковой металлургии. По окончании процесса электролиза дендритные осадки металлов подвергают ряду операций – размолу, рассеву, классификации, которые определяют технологические свойства готового порошка, но основные характеристики будущего порошка формируются именно при электролизе. При потенциостатическом электролизе кристаллизуются дендритный осадок постоянного гранулометрического состава [1], но данный режим электролиза не нашел применения в промышленности. При гальваностатическом электролизе структура дендритного осадка претерпевает изменения, в момент включения тока формируется большое количество мелких частиц, которые затем развиваются в более крупные частицы, к окончанию периода активного роста в осадке образуются крупные сростки [2].

В работе проводится исследование динамики роста дендритного осадка меди из сульфатных растворов электролитов при 50 °С, следующего состава: 1) 0,216 моль/л Cu^{2+} и 1 мг/л Cl^- ; 2) 0,146 моль/л Cu^{2+} и 5,5 мг/л Cl^- ; 3) 0,244 моль/л Cu^{2+} и 1 мг/л Cl^- на фоне 1,63 моль/л серной кислоты во всех растворах. Для проведения гальваностатического электролиза сначала определяли хроновольтамперометрией во всех растворах предельную стационарную плотность тока. Электролиз проводили при рабочей плотности тока 3200 А/м². В ходе процесса регистрировали изменение катодного перенапряжения, объем выделяющегося водорода и проводили видеосъемку роста дендритного осадка, результаты представлены на рис. 1.

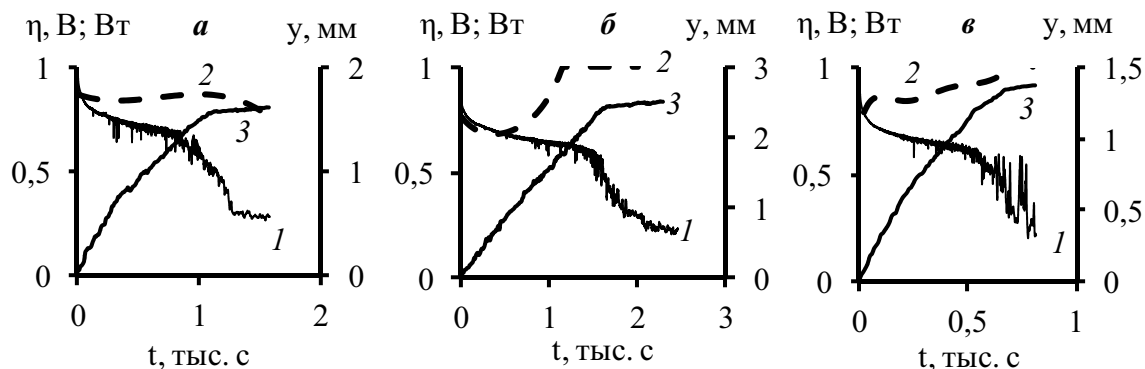


Рисунок 1 – Экспериментальные данные для растворов: а - 1; б – 2 и в – 3; катодное перенапряжение (1); выход по току меди (2); высота слоя дендритного осадка меди (3)

По экспериментальным данным, используя модельное построение, выполнен расчет распределения по радиусам вершин дендритов: в дендритном осадке раствора 1 преобладают частицы со средним радиусом вершин 1,04 мкм, в растворе 2 – 0,12 мкм и в растворе 3 – 0,125 мкм.

Литература

1. Мурашова И.Б., Потапов О.А., Помосов А.В. Электроосаждение дисперсной меди однородной структуры // Порошковая металлургия. 1988. № 8. С. 5.
2. Соколовская Е.Е., Мурашова И.Б., Лебедь А.Б., Осипова М.Л. Определение максимально возможного периода наращивания электролитического медного порошка // Цветные металлы. 2010. № 1. С. 36-39.

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ В СЕРНОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ НИКЕЛИРОВАНИЯ

В.И. Мишуров, А.И. Собчинский

Донской государственный технический университет,

E-mail: vimishurov@gmail.com

Высокая агрессивность электролитов гальванотехники по отношению к металлическим материалам, является причиной коррозии оборудования гальванических производств, что, в свою очередь, определяет его экономическую и экологическую эффективность. Особенно остро эта проблема стоит для теплообменных узлов гальванических ванн. Одним из перспективных направлений снижения коррозионных потерь является выбор материалов теплообменной аппаратуры, в качестве которых часто используются коррозионностойкие (нержавеющие) стали.

В работе изучено поведение образцов сталей 10X13H3, 04X18H10, 12X17, широко применяемых для изготовления теплообменного оборудования [1], в сернокислном электролите никелирования [2]. Коррозионное взаимодействие начинается при повышенных температурах и выражается в увеличении массы образцов. Увеличение наблюдается для сталей 04X18H10 и 10X13H3, при этом для стали 12X17 полностью отсутствует. Наблюдаемый эффект может быть следствием либо роста оксидной пленки на поверхности стали, либо контактного обмена ее компонентов с ионами никеля.

Методом локального электрохимического анализа установлено, что в случае 10X13H3 и 04X18H10 наблюдаются изменения состава поверхностного слоя, увеличивается количество никеля, что свидетельствует в пользу контактного обмена.

Для уточнения предполагаемого механизма коррозии были проведены поляризационные испытания материалов. Все исследованные материалы склонны к пассивации, диапазон потенциалов участка пассивности убывает в ряду 12X17-04X18H10-10X13H3. Перенапряжение восстановления ионов никеля убывает в аналогичной последовательности. Полученные результаты согласуются с гравиметрическими испытаниями и отвечают предполагаемому механизму коррозии.

Сопоставление коррозионных диаграмм показывает, что плотность тока коррозии меняется иначе, чем массовый показатель коррозии, рассчитанный по данным гравиметрических исследований. Однако, учитывая, что катодный процесс коррозии приводит к увеличению массы, полученные плотности тока пересечения кривых являются более корректным способом оценки коррозионных процессов.

Таким образом, коррозия исследуемых сталей в электролитах никелирования сводится в случае 10X13H3 к контактному обмену никеля с железом с переходом последнего в раствор, что будет способствовать загрязнению электролита, тогда как в случае 04X18H10 и 12X17 происходит преобразование пассивирующих оксидных пленок в направлении их уплотнения на анодных участках, не покрытых в начале процесса пассивирующими пленками. Полученные результаты означают, что применение тех или иных марок коррозионностойких сталей для изготовления оборудования гальванического производства требует контроля их коррозионного поведения в каждом конкретном случае. Наиболее перспективным методом коррозионных испытаний является построение диаграмм Эванса.

Литература

1. Солнцев, Ю.П. Материаловедение/Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2007. – 784 с.
2. Шлугер, М.А. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. В 2-х томах/Под ред. М.А. Шлугера. – М.: Машиностроение, 1985. – Т. 1. – 240 с.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА УОТТСА С ПИРИДИНКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Е.Н. Наркевич, Н.А. Поляков

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
E-mail: angel-kateg@yandex.ru, grottopna@mail.ru*

Физико-химические и физико-механические свойства электрохимически осажденных никелевых покрытий определяются их микроструктурой, которая изменяется в зависимости от условий осаждения: состава электролита, температуры, рН, плотности тока, – что в конечном итоге влияет на размер, форму и ориентацию зерен в металле [1-3], а также функциональные свойства покрытий. В отсутствие добавок из электролита Уоттса осаждаются матовые покрытия. Для получения блестящих покрытий и покрытий с улучшенными свойствами в электролит вводят блескообразующие и/или выравнивающие добавки.

Целью данной работы было изучение влияния различных концентраций добавок пиридинкарбонновых кислот: изоникотиновой кислоты, никотиновой кислоты и пиколиновой кислоты в электролит Уоттса на выход по току, морфологию никелевых покрытий, внутренние напряжения и химический состав.

Морфологию никелевых покрытий изучали с помощью атомно-силовой микроскопии, химический состав поверхностных слоев – РФЭС. Внутренние напряжения в осадках исследовали методом гибкого катода.

Установлено, что для получения никелевых покрытий хорошего качества, в том числе блестящих, со сглаженной морфологией поверхности, достаточно сравнительно небольшого количества добавок пиридинкарбонновых кислот 0,5-3 г/л. Покрытия из электролитов с добавками образуются мелкозернистые, блестящие или полублестящие, существенно снижается их шероховатость поверхности.

РФЭС исследования показали, что в поверхностных слоях никелевых покрытий из электролитов с добавками присутствует соединения, содержащие пиридиновое кольцо.

При измерении внутренних напряжений никелевых покрытий была определена их зависимость как от толщины осадков, так и от концентрации добавок в электролите. Обнаружено, что при введении пиридинкарбонновых кислот внутренние напряжения в покрытиях существенно снижаются по сравнению с покрытием, полученным из электролита без добавок.

Литература

1. Ямпольский А. М., Меднение и никелирование. Изд. 4-е, доп. и перераб. Л., «Машиностроение» (Ленингр. отд-ние), 1977 г. 112 с. Выпуск 3.
2. Полукаров Ю. М., Семенова З.В. // Электрохимия. – 1976. – Т12, №7. – С.1153 – 1156.
3. Гамбург Ю. Д. Гальванические покрытия: Справочник по применению. – М.: Техносфера, 2006. – 216 с.

ГАЛЬВАНОТЕРМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ С ПОВЫШЕННОЙ ЗАЩИТНОЙ СПОСОБНОСТЬЮ

А.А. Никифоров, С.С. Виноградов, Л.И. Закирова

ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов»,

E-mail: info@viam.ru

В настоящее время все изделия авиационного назначения изготавливаются с учётом всеклиматического исполнения по ГОСТ 15150-69. Всеклиматическое исполнение подразумевает эксплуатацию изделий во всех макроклиматических районах на суше и на море. Для обеспечения надёжности эксплуатации изделий авиационной техники в течение гарантийного срока (порядка 20 лет) необходима надёжная защита материалов от коррозии. Основным способом защиты от коррозии деталей из низколегированных сталей являются кадмиевые и цинковые защитные покрытия. Не смотря на то, что скорость коррозии цинка во многих средах меньше скорости коррозии кадмия [1], кадмиевые покрытия являются основным средством защиты от атмосферной коррозии деталей из низколегированных сталей. Кадмиевое покрытие наиболее устойчиво в условиях незагрязнённой влажной и морской атмосферах. Вследствие высокой токсичности соединений кадмия необходима его замена [2].

Во ФГУП «ВИАМ» постоянно велись работы по замене кадмиевого покрытия на более экологически чистые [3-8]. В последние годы нами было разработано гальванотермическое покрытие для защиты деталей из низколегированных сталей от коррозии [9]. Гальванотермическое покрытие представляет собой слои цинка и олова, последовательно нанесённые гальваническим способом, термообработанные по определённому режиму. В процессе термообработки за счёт взаимной диффузии атомов цинка и олова происходит резкое снижение скачка потенциалов между слоями. При этом само покрытие остаётся анодным по отношению к стали и с малой скоростью коррозии в среде хлоридов. Коррозионные испытания стальных образцов с гальванотермическим покрытием показали высокую защитную способность гальванотермического покрытия: более 5000 ч в камере соляного тумана и более 3-х лет экспозиции в условиях приморской зоны умеренного тёплого климата в центре коррозионных испытаний в г. Геленджике (ГЦКИ) и в условиях с умеренным климатом промышленной зоны в центре коррозионных испытаний в г. Москве (МЦКИ).

Литература

1. Коррозия. Справ. изд. Под. ред. Л.Л. Шрайера. Пер. с англ.– М.: Металлургия, 1981, 632 с.
2. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. /Под ред. проф. В.Н. Кудрявцева. – Изд. 2-е, перераб. и доп.; –М.: Глобус. 2002. – 352 с.
3. Пат. РФ №2427671 МПК С 25 D 5/10, 5/50. Способ нанесения комбинированного защитного покрытия на стальные детали / Жирнов А.Д., Каримова С.А., Овсянникова А.В., Губенкова О.А., Мамонтова Н.Н., Никифоров А.А. (Россия) // Заявл. 27.08.2011; Опубл. 27.08.2011. Бюлл. 24.
4. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Балахонов С.В. Защитная способность модифицированного цинкового покрытия.// Мир гальваники. 2014. № 3(28), С. 37-42.
5. Виноградов С.С., Губенкова О.А., Мамонтова Н.Н., Никифоров А.А., Балахонов С.В. Свойства модифицированного цинкового покрытия // Коррозия: материалы, защита. 2015. №3. С.24-30.
6. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Балахонов С.В. Замена кадмия. Этап 1. Повышение защитной способности цинковых покрытий: термоиммерсионное и модифицированное покрытия // Авиационные материалы и технологии. 2015. №4(37). С. 53-60. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-53-60.
7. Каблов Е.Н., Никифоров А.А., Дёмин С.А., Чесноков Д.В., Виноградов С.С. Перспективные покрытия для защиты от коррозии углеродистых сталей // Сталь. 2016. № 6, С. 70-81.
8. Никифоров А.А., Закирова Л.И., Виноградов С.С. Термоиммерсионное покрытие цинк + олово контактное // Коррозия: материалы, защита. 2016. №8. С. 34-41.
9. Пат. РФ 2606364 МПК С25D 5/10. Способ получения защитного покрытия / Каблов Е.Н., Виноградов С.С., Никифоров А.А., Закирова Л.И. (Россия) // Заявл. 15.10.2015; Опубл. 10.01.2017 Бюл. №1

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17.2.: Шликерные, газодинамические и комбинированные покрытия для деталей из углеродистых сталей, в том числе высокопрочных «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года».

ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЕ И ОБУЧЕНИЕ ПРИ ПОДГОТОВКЕ БАКАЛАВРОВ И МАГИСТРОВ ПО ПРОФИЛЮ «ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ»

Ю.П. Перелыгин, С.Ю. Киреев

Пензенский государственный университет

E-mail: pyr@pnzgu.ru

Импортозамещение — замещение импорта товарами, произведёнными внутри страны. Для замещения импорта национальными товарами должно быть соответствующее наличие инженерных кадров с определенным уровнем образования, способных изготавливать изделия на высоком качественном и количественном уровне превосходящим зарубежные аналоги.

Такое образование, по мнению авторов, давала СССР, в котором будущие специалисты получали качественное классическое общее образование, которое позволяло легко усваивать все новые тенденции в тех или иных отраслях промышленности.

В настоящее время процесс образования отошел на второй, если не на третий план, решаются совершенно другие вопросы, а именно, усвоение компетенций, совершенствование методов проверки знаний и т.п.

Учебные и семестровые планы, рабочие программы и фонды оценочных средств по дисциплинам разрабатываются в каждом высшем учебном заведении свои, что приводит к различному уровню подготовки будущих специалистов, и не всегда качественному.

Мнение владельцев фирм не всегда соответствует направлению научно-технической революции, т.к. их интересует, как правило, только прибыль.

При подготовке бакалавров и магистров по профилю «Технология электрохимических производств» используется современная литература по теоретической электрохимии [1, 2], тогда как по прикладной электрохимии литература, изданная в 1984 году и ранее [3-5]. Исключением является учебное пособие [6]. Такое положение абсолютно недопустимо.

По нашему мнению, необходимо срочно исправлять указанные выше недостатки, для чего следует в первую очередь:

- разработать единые учебные и семестровые планы, рабочие программы и фонды оценочных средств по дисциплинам на уровне министерства с учетом современных требований и тенденций;
- разработать перечень необходимого оборудования для проведения лабораторных работ;
- подготовить новые учебники и задачки по прикладной электрохимии путем переработки и дополнением ранее изданных учебников.

Выполнение данных работ приведет к устранению указанных недостатков и обеспечит подготовку качественных и образованных технологов, способных заниматься импортозамещением.

Литература

1. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А., Тимонов А.М. «Теоретическая электрохимия». – М.: Студент, 2013. – 494 с.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г. А. Электрохимия. СПб., Изд-во «Лань», 2015 – 672 с.
3. Прикладная электрохимия (учебник). Под ред. А.А. Ротиняна. – Л.: Химия, 1974. – 536 с.
4. Прикладная электрохимия (учебник). Под ред. Н.Т. Кудрявцева. Изд. 2-е. М.: Химия, 1975. – 551 с.
5. Флеров В.Н. Сборник задач по прикладной электрохимии (учебное пособие). – М.: Высшая школа, 1976. – 312 с.
6. Оборудование электрохимических производств. Учебное пособие. Истомина Н.В., Сосновская Н.Г., Ковалюк Е.Н. Ангарская государственная техническая академия. – 2-е изд., перераб. – Ангарск: АГТА, 2010 – 100 с.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ МЕДНЕНИЕ СТАЛЕЙ ИЗ БЕСЦИАНИДНЫХ
ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

А.С. Писарев, А.Н. Серов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян

*ФГБОУ ВО «Российский Химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,
г. Москва, Россия*

e-mail: pisarev.alex1@gmail.com

Возможной альтернативой цианидным электролитам меднения могут быть электролиты, содержащие в своем составе в качестве лиганда фосфоорганические кислоты [1]. Фосфоорганические кислоты образуют прочные комплексы с медью, константы нестойкости которых составляют порядка 10^{-9} – 10^{-15} [2]. Наиболее прочные комплексы существуют в диапазоне рН от 8,0 до 10,5, в этом же диапазоне возможно получение покрытия удовлетворительного качества в отсутствии специальных добавок.

Благодаря использованию фосфоорганического лиганда, удалось предотвратить контактное выделение меди на поверхности стального электрода, что способствовало улучшению адгезии покрытия.

Проведенные исследования показали, что данные типы электролитов имеют относительно высокую рассеивающую способность, в сравнении с пирофосфатными электролитами она составляет 28% против 26%. Однако в отличие от пирофосфатных, исследованные электролиты термически стабильны и не разлагаются с течением времени.

Установлено, что из растворов, содержащих фосфоорганический лиганд и сульфат меди качественные медные покрытия на стали получают в интервале температур 50-60°C и плотностях тока от 0,2 до 1,5 А/дм². Катодный выход по току при этом составляет 92-95%.

Литература.

1. Z. Ratajewicz, C. Saneluta “Ethane-1-hydroxy-1, 1-diphosphonic acid bath for electrolytic copper plating // Plating and surface finishing, 1999, vol. 86, n 7, pp. 50-52
2. Martell A.E., Smith R.M. Critical stability constants // Springer Science+Business Media New York Originally published by Plenum Press, New York. – 1977. Vol. – 3. P. 175-180.

НАВОДОРОЖИВАНИЕ ПОКРЫТИЙ И СТАЛЬНОЙ ОСНОВЫ В ПРОЦЕССЕ ХРОМИРОВАНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ Cr(III)

Н.А. Поляков¹, Д.В. Паутов², Б.Ф. Ляхов¹

¹*Институт физической химии и электрохимии,*

119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: grottopna@mail.ru

²*Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова, 127055, Москва, Суцневская ул., д.22*

Электролиты хромирования на основе соединений Cr(III) разрабатываются в первую очередь для замены высокотоксичных электролитов на основе Cr(VI), в отношении которых на сегодняшний день в ряде стран введены существенные ограничения. Предложено сравнительно большое количество электролитов Cr(III), однако нерешенность ряда проблем в течение длительного времени во многом дискредитировала саму идею нанесения хромовых покрытий из электролитов на основе Cr(III). К таким проблемам традиционно относят нестабильность работы самих электролитов вследствие изменения комплексного состава растворов во времени, низкий выход по току хрома, затруднения в получении толстослойных осадков и необходимость разделения катодного и анодного пространств для предотвращения попадания в катодит ионов шестивалентного хрома, образующихся на аноде.

Ранее был предложен концентрированный сульфатно-оксалатный электролит Cr(III), который во многом избавлен от вышеперечисленных недостатков: выход по току хрома из него достигает 30-40%, электролит стабилен в работе, не требует разделения катодного и анодного пространств [1,2]. Спектрофотометрические исследования данного электролита показали неизменность его оптических спектров в течение нескольких лет, что говорит о стабильности его комплексного состава.

В литературе для процессов хромирования из электролитов Cr(III) практически отсутствуют сведения о таком важном параметре в технологии хромирования, как наводороживание осадков хрома и стальной основы, а также влиянии на него различных примесей, например, ионов железа, никеля и меди, которые будут неизбежно попадать в реальную ванну хромирования с предыдущих технологических операций.

Методом вакуумной экстракции при 400°C установлено, что содержание водорода в осадках хрома из концентрированного сульфатно-оксалатного электролита Cr(III) достигает 30 см³/г, однако наводороживания стальной основы при этом практически не происходит, что, по-видимому, связано с рентгеноаморфной структурой образующихся покрытий. Появление в электролите примесей железа и никеля приводит, с одной стороны, к некоторому снижению количества водорода в хромовых покрытиях, но, с другой, – вызывает увеличение наводороживания стальной основы, в том числе вторичного.

В хромовых покрытиях с кристаллической структурой из разбавленных сульфатно-оксалатных электролитов Cr(III) содержание водорода сравнимо с его содержанием в осадках из стандартных электролитов Cr(VI). Наводороживание стальной основы при нанесении хрома из разбавленных сульфатно-оксалатных электролитов Cr(III) также сопоставимо с наводороживанием стальной подложки в процессах хромирования из электролитов Cr(VI).

Литература

1. Едигарян А.А., Полукаров Ю.М. // Защита металлов. – 1998. Т. 34. № 2. – С. 117.
2. Едигарян А.А., Полукаров Ю.М. // Журнал прикладной химии. – 2003. Т. 76. Вып. 2. – С. 333.
3. Поляков Н.А., Полукаров Ю.М. // Практика противокоррозионной защиты. 2013. №2(68). С. 69-71.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА НА ФОРМИРОВАНИЕ СПЛАВА ЦИНК-НИКЕЛЬ В ГЛИЦИНАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

С.Ю. Почкина¹, Е.В. Ченцова², Е.В. Зайцева², Н.Д. Соловьева²

¹ ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

E-mail: pochkina_s@mail.ru

² *Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»*

Электролитическое нанесение металлов и сплавов является эффективным способом получения защитных покрытий конструкционных изделий. Одними из наиболее распространенных коррозионно-защитных покрытий являются сплавы на основе цинка, используемые взамен токсичных кадмиевых [1], в частности сплав Zn-Ni. В данной работе исследованы физико-химические свойства глицинатных растворов сплавообразования (плотность, вязкость, электропроводность) с целью выбора оптимального состава электролита и изучено электроосаждение сплава цинк-никель на сталь марки Ст 45 в стационарном и реверсивном режимах электролиза при катодной плотности тока 5 и 20 мА/см² (в реверсивном режиме анодный ток 40 мА/см², 1 с).

Анализ экспериментальных данных показал, что с наибольшей поляризацией протекает процесс осаждения сплава цинк-никель из раствора, характеризующегося минимальной электропроводностью ($2,224 \cdot 10^{-3}$ См/м) и максимальной динамической вязкостью ($1,317 \cdot 10^{-3}$ Па·с), состава, г/л: ZnSO₄·7H₂O 60, NiSO₄·7H₂O 34, NH₂CH₂COOH 50 (электролит 1). При повышении концентрации в электролите 1 глицина до 70 г/л (электролит 2) и введении электропроводной добавки сульфата магния 60 г/л (электролит 3) увеличилась электропроводность, снизилась динамическая вязкость раствора, а также поляризация осаждения сплава цинк-никель как в стационарном, так и в реверсивном режимах электролиза на 40...120 мВ. В составе сплава на 0,8...2,7 % повысилось содержание никеля. Однако изменение состава раствора отрицательно повлияло на морфологию образцов.

Введение в раствор хлорид-ионов в виде соли никеля (электролит 4) способствовало повышению его электропроводности по сравнению с электролитом 1 и 2. Сульфатно-хлоридный раствор характеризовался минимальной динамической вязкостью ($1,286 \cdot 10^{-3}$ Па·с). В электролите 4 покрытие цинк-никель формировалось с минимальной поляризацией. По сравнению с электролитом 1 потенциал формирования осадка цинк-никель увеличился на 50...220 мВ. В полученных образцах содержалось максимальное количество никеля ~13...20 %. Поскольку однородность микрораспределения покрытия снизилась по сравнению с образцами, полученными из электролита 1, повышение содержания никеля в сплаве обусловило максимальное значение коррозионной стойкости осадков цинк-никель в 3%-ном растворе NaCl.

Таким образом, наиболее равномерной микроструктурой среди изученных образцов обладали осадки цинк-никель, полученные в электролите 1, а максимальной защитной способностью образцы, полученные в электролите 4.

Литература

1. И.Г. Жихарева. Особенности фазового состава электроосажденных сплавов Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Ni-Co/Жихарева И.Г., Шмидт В.В., Першин А.А., Щипанов В.П., Шорохов Р.А. // В сборнике: НЕФТЬ И ГАЗ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ Материалы Всероссийской научно-технической конференции, посвященной 45-летию Тюменского топливно-энергетического комплекса и 80-летию Грайфера Валерия Исааковича.-2009.-С. 288-291.

ФОРМИРОВАНИЕ СПЛАВА ЦИНК-НИКЕЛЬ В ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

С.Ю. Почкина¹, И.А. Шибиков², Е.В. Ченцова², Н.Д. Соловьева²

¹ ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

E-mail: pochkina_s@mail.ru

² *Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»*

Состав и свойства сплавов цинк-никель зависят от состава электролита и режима осаждения [1]. Согласно предыдущим исследованиям [2] хроновольтамперограммы в изучаемом растворе характеризуются площадками, соответствующими выделению никеля, цинка и водорода на стали. Максимальный излом на i, E -кривых, соответствующий росту тока, отвечает области потенциалов $-1,0 \dots -1,15$ В относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. В данной работе исследовали влияние потенциала осаждения в вышеприведенной области потенциалов на формирование сплава цинк-никель на стали (Ст 45) в сульфатно-глицинатном растворе. В качестве вспомогательного электрода использовали графит, осаждение покрытий проводили с помощью потенциостата Р-8.

Согласно ходу потенциостатических кривых при потенциалах $-1,0$; $-1,05$ В реакции на электроде протекают с диффузионными ограничениями. Основным процессом является выделение водорода, на который затрачивается 91,9% катодного тока. На электроде формируется осадок цинк-никель островковой структуры с содержанием никеля 40,4 %.

При снижении потенциала электрода возрастает скорость реакций на катоде и изменяется ход потенциостатических кривых. При повышении потенциала осаждения от $-1,0$ до $-1,15$ В выход по току образцов возрастает от 8,1 до 90,5 %. Максимальный рост парциального тока отмечен для процесса осаждения цинка на электроде. При снижении потенциала электрода содержание цинка в сплаве цинк-никель возрастает от 59,6 до 89,5 %. Потенциостатические зависимости, полученные при потенциалах $-1,1$ и $-1,15$ В, характеризуются подъемом тока, отвечающим образованию новой фазы на электроде. Микроструктура осадка цинк-никель, полученного при $-1,1$ В характеризуется микроуглублениями вследствие выделения водорода. Снижение скорости выделения водорода наблюдается при значительной поляризации электрода – при снижении потенциала от $-1,1$ до $-1,15$ В.

Изменение количественного состава осадка влияет на его физико-химические свойства. При повышении содержания цинка в сплаве стационарный потенциал образцов снижается от $-0,63$ до $-1,02$ В. При повышении выхода по току образцов увеличивается толщина, равномерность распределения осадка. Защитная способность сплава определяется содержанием легирующего компонента в покрытии. При повышении содержания никеля в покрытии от 10,5 до 40,4 % диапазон коррозионной устойчивости образцов в 3%-ном растворе NaCl, определенный потенциодинамическим методом, возрастает от 0,48 до 0,98 В.

Литература

1. Шеханов Р.Ф. Электроосаждение цинк-никелевых сплавов из щелочных комплексных электролитов / Р.Ф. Шеханов, С.Н. Гридчин, А.В. Балмасов // Химия и химическая технология. – 2016. – Т. 59, вып. 1. – С. 51-53.
2. Ченцова Е.В. Исследование формирования сплава цинк-никель в сульфатно-ацетатном растворе потенциодинамическим методом / Е.В. Ченцова // Вопросы электротехнологии. – 2016. – Т. 14, № 1. – С. 65-68.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ЧЁРНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

А.А. Саркисян, А.Д. Немцев, А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян

E-mail: abr-aleksey@yandex.ru

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

Обычно поглощающие поверхности гелиоприемных устройств покрываются черным хромом, что придает поверхности стальных или алюминиевых трубок хорошие поглощающие свойства. Однако, хромирование – весьма энергоемкий процесс. Для получения хромового покрытия нужно затратить теоретически в 3 раза большее количество электричества, чем для нанесения других гальванических покрытий. Следует отметить также, что хромовое покрытие плохо защищает сталь от коррозии из-за высокой пористости, больших внутренних напряжений, вызывающих склонность к растрескиванию покрытия.

Черные никелевые покрытия применяются в качестве защитно-декоративной отделки в различных областях промышленности. Широкое использование чёрного никеля для декоративной отделки различных изделий обусловлено более высокой твёрдостью и прочностью получаемых покрытий.

Несмотря на то, что в литературе имеются некоторые данные по влиянию концентрации исходных компонентов на состав и свойства получаемого покрытия, механизм осаждения “чёрного никеля” до конца не исследован.

Таким образом, исследование возможности получения коррозионностойких и износостойких черных никелевых покрытий, нахождение степени влияния различных факторов на характеристики получаемых покрытий является важной научно-технической задачей, чему и посвящена настоящая работа.

Для осаждения черных никелевых покрытий предложены два способа нанесения. В первом случае никелевые покрытия осаждались при постоянной плотности тока.

Во втором случае токовый режим изменялся следующим образом: от значения i_1 до i_2 в течение времени t_1 , затем скачком повышалось до значения i_3 и продолжалось в течение времени t_2 . При этом предполагается, что на первой стадии (при относительно низких плотностях тока) происходит осаждение светлого никеля, обеспечивающего сцепление с подложкой, а уже на этот слой осаждается покрытие “чёрным никелем” [1].

Обнаружено, что по защитной способности, коррозионной стойкости и стойкости к истиранию черные никелевые покрытия, полученные вторым способом, гораздо выше, чем первым.

Экспериментально установлено, что черные никелевые покрытия, осаждаемые двумя способами можно наносить, как на изделия из углеродистой, так и нержавеющей стали на подвесках и насыпью в барабане.

Показано, что черные никелевые покрытия, осажденные первым способом, содержат в своем составе в основном никель (58 %), цинк (30 %) и серу (12 %). При осаждении никеля вторым способом покрытие в основном состоит из цинка (59 %), никеля (28 %) и серы (13 %).

Выявлено, что в состав чёрного никелевого покрытия, осажденного в этих условиях, входят металлический никель, а также сульфиды никеля и цинка.

Литература

1. Сидельникова С.П., Ющенко С.П., Дикусар А.И., Морфология, структура и состав покрытий при электроосаждении «Чёрного Никеля» // Электронная обработка материалов. 2009. №4. С. 93-101.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ, ОЛОВА И КАДМИЯ С ϵ -КАПРОЛАКТАМОМ В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Л.М.Скибина, Д.К.Мауэр, О.А.Дюран Дедадьго

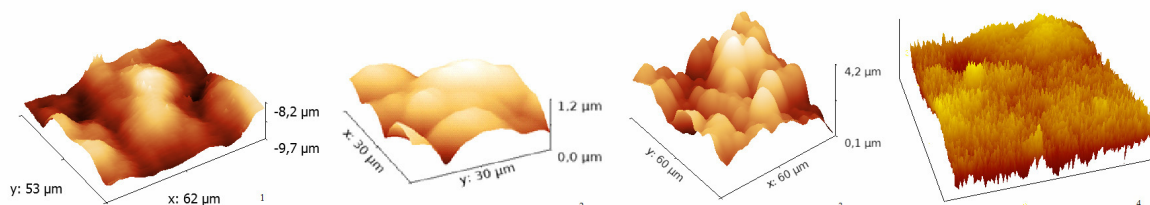
Южный федеральный университет

E-mail: anibiks@yandex.ru

Электролиты, содержащие нетоксичные комплексообразователи, в том числе аминокислоты, применяются в различных электрохимических технологиях, в частности, в гальванотехнике при химическом и электрохимическом осаждении металлов [1]. Настоящее исследование позволяет проанализировать взаимосвязь природы и строения добавки с ее влиянием на параметры электродного процесса и морфологию формирующегося осадка.

Установлено, что в сульфатных электролитах никелирования, кадмирования и оловянирования кинетика катодного процесса и микроструктура покрытий являются функцией природы и концентрации органических добавок, в качестве которых изучены ϵ -капролактam (КЛ) и ряд органических кислот. Их присутствие в растворе, меняя условия сольватации, заметно сказывается на адсорбционных и координирующих свойствах компонентов электролита и, как следствие, на кинетике катодных процессов. Так, в присутствии КЛ и большинства изученных кислот происходит снижение поляризации электроосаждения никеля, только в присутствии двухосновной гликолевой кислоты наблюдается рост необратимости и перенапряжения процесса. Показано, что в присутствии ПАВ в разряде, в основном, участвуют предварительно адсорбированные на катоде комплексные формы.

Согласно данным АСМ при введении в фоновый электролит валина происходит уменьшение размеров зерна \sim в 7 раз, изменяется их форма. В присутствии лейцина кристаллиты никеля вытягиваются и представляют собой линейчатые трубки, а диаметр большинства кристаллитов лежит в интервале от 15 до 35 нм, что значительно меньше частиц, сформированных из электролита без добавки. Отмечено также появление преимущественной ориентации частиц и уплотнение упаковки покрытия, полученного из электролита с добавкой L-лейцина.



3D модели никелевого покрытия, полученного из фонового электролита (1), а также в присутствии добавок валина (2), лейцина (3) и глицина + КЛ (4)

Сравнением 3d-сканов поверхностей подтверждено образование металл-полимерного покрытия на основе кадмия и никеля в присутствии КЛ. Расчет параметров решетки кадмия и кадмийорганического покрытия, содержащего КЛ, показал уменьшение среднего размера и объема зерен осадка [2]. Покрытия никеля самого высокого качества были получены при совместном присутствии в электролите глицина и КЛ: мелкокристаллические, равномерные с зеркальным блеском.

Литература

- 1 Долгих О.В., Соцкая Н.В., Шаманаева Е.С. Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т.8. №2. С. 275-282.
- 2 Скибина Л.М., Дюран Дельгадо О.А., Соколенко А.И. Конденсированные среды и межфазные границы. 2017. Т. 19. №3. С 430-440.

Работа выполнена в рамках Госзадания РФ (№13.3005.2017/4.6).

СИНТЕЗ ПОРОШКОВ ТАНТАЛА МЕТОДОМ ВТОРИЧНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ В РАСПЛАВЕ $\text{CaCl}_2\text{-KCl}$

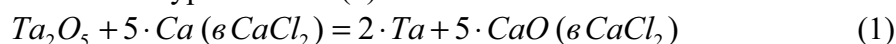
А.А. Чернышев^{1,2}, А.В. Исаков¹, Ю.П. Зайков^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

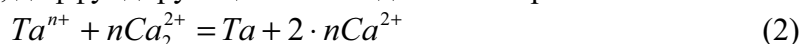
E-mail: aac-vp@yandex.ru

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

В настоящее время в основном порошок тантала применяют в производстве конденсаторов для радиоэлектронных устройств. Тантал в тонкодисперсном виде, как правило, получают металлотермическим восстановлением своих солей или оксидов. Наиболее популярным методом является кальциетермическое восстановление пентаоксида тантала. Данный процесс энергоемок и требует предварительного получения металла восстановителя (Ca) и сопровождается выделением побочного продукта взаимодействия (CaO) с ограниченной растворимостью в расплаве (CaCl_2). Данный процесс можно описывать уравнением (1).



Перспективным методом формирования порошков тантала с заданными характеристиками является метод вторичного восстановления. Данный метод имеет простое аппаратное оформление и не требует предварительного получения металла восстановителя. Весь процесс можно описать химической реакцией (2) вторичного восстановления ионов Ta, полученных в результате анодного растворения, щелочноземельным металлом, диффундирующем от катода в объём расплава.



Для получения тонкодисперсных порошков тантала был выбран эквимольный расплав $\text{CaCl}_2\text{-KCl}$. Электролиз проводили в гальваностатическом режиме при различном соотношении катодной и анодной плотности тока. В электрохимической ячейке создавали инертную атмосферу и поддерживали температуру 800°C.

Полученные порошки тантала были проанализированы методами XRD (Rigaku D/MAX-2200VL/PC) и SEM (TESCAN MIRA 3 LMU). Рентгенофазовый анализ показал, что полученные частицы металлического тантала покрыты пленкой оксида тантала. По результатам сканирующей электронной микроскопии (Рис. 1) можно сказать, что увеличение катодной плотности тока приводит как к изменению размера частиц, так и к изменению их морфологии.

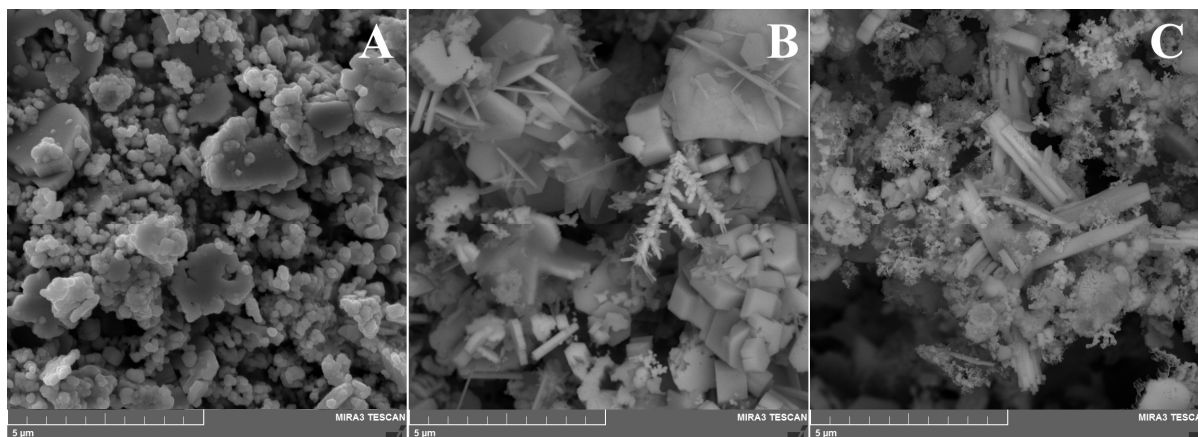


Рисунок 1 – Микрофотографии порошка тантала при i_k/i_a : А – 1; В – 2; С – 3

Показана возможность получения порошков тантала методом вторичного восстановления в расплаве щелочноземельного металла. Выявлено влияние соотношения катодной и анодной плотности тока на размер и морфологию частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (Проект № 15-20-3-20).

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА ИЗ ПРОСТЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Р.Ф. Шеханов, А.В. Балмасов, С.Н. Гридчин

Ивановский государственный химико-технологический университет,

E-mail: ruslanfelix@yandex.ru

Вследствие высокой катодной поляризации и незначительного перенапряжения водорода процессы электролитического осаждения никеля и других металлов подгруппы железа весьма чувствительны даже к небольшим изменениям кислотности. Чтобы предупредить резкие колебания концентрации ионов водорода, в соответствующие электролиты обычно вводят соединения, образующие буферные системы (ацетат натрия, борную кислоту и т.п.). Низкая растворимость гидроксидов металлов подгруппы железа существенно ограничивает область допустимых значений рН электроосаждения и вынуждает использовать кислые электролиты, обладающие низкой рассеивающей способностью и выходом по току. Перспективным способом увеличения рабочего интервала рН может служить введение в электролит соединений, способных образовывать с ионами d-металлов устойчивые комплексы, препятствующие выпадению соответствующих гидроксидов. Одним из наиболее эффективных источников лигандов, в частности, может служить оксалат аммония. Немаловажными достоинствами этого соединения являются также дешевизна и возможность разложения оксалатных комплексов в сточных водах.

В настоящей работе исследованы процессы электролитического осаждения никеля, кобальта, железа и цинка из сульфатных, сульфаматных, хлоридных и оксалатно-аммонийных электролитов, и разработан ряд электролитов для получения двойных сплавов Ni-Co, Ni-Fe, Zn-Ni, Zn-Co.

С целью определения оптимальных концентрационных условий электроосаждения выполнено моделирование ионных равновесий в системах $M_1^{2+}-M_2^{2+}-C_2O_4^{2-}-CH_3COO^-B(OH)_3-NH_3-NH_2SO_3^-Cl^-SO_4^{2-}$ (где $M_1, M_2 = Fe, Co, Ni, Zn$). Результаты расчётов позволили выбрать такие соотношения исходных компонентов, при которых поведение исследуемых систем определяется, главным образом, процессами комплексообразования ионов Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} с ионами $C_2O_4^{2-}$, и при этом доминирующими металлосодержащими частицами являются растворимые оксалатные бис- и трис-комплексы $M(C_2O_4)_2^{2-}$ и $M(C_2O_4)_3^{4-}$. Соответствующие концентрационные условия обеспечивают стабильность рабочих электролитов в широких областях значений рН.

При экспериментальном исследовании процессов электроосаждения сплавов никель-кобальт, никель-железо, цинк-никель и цинк-кобальт начальная концентрация $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ варьировалась от 0 до 300 г/л, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ – от 0 до 200 г/л, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – от 0 до 50 г/л, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – от 0 до 30 г/л, $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ – от 0 до 150 г/л, $CH_3COONa \cdot H_2O$ – от 0 до 10 г/л, $B(OH)_3$ – от 0 до 30 г/л, $Ni(NH_2SO_3)_2 \cdot 4H_2O$ – от 0 до 380 г/л, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – от 0 до 50 г/л, $ZnCl_2$ – от 0 до 60 г/л, NH_4Cl – от 0 до 200 г/л, KCl – от 0 до 10 г/л. Диапазон температуры составлял от 18 до 60°C. Результаты выполненных исследований показывают, что введение в электролиты оксалата аммония обеспечивает получение равномерных мелкокристаллических покрытий сплавами Ni-Co, Ni-Fe, Zn-Ni, Zn-Co, имеющих хорошее сцепление с основой и характеризующихся высокой микротвёрдостью и коррозионной стойкостью.

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

О ВЛИЯНИИ МЕДНОГО ПОДСЛОЯ И САХАРИНА НА КОРРОЗИОННЫЕ И ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ Co-Cr-W

В.В. Кузнецов¹, С.С.Кругликов¹, А.В. Тележкина¹, М.М. Аминов¹, Н.Г. Новикова²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 г. Москва, Миусская пл., д.9; e-mail Cianic-acid@yandex.ru

²Институт проблем комплексного освоения недр РАН (ИПКОН РАН), 111020, г. Москва,
Крюковский туп., д.4.

Из ранее проведенных исследований [1,2] известно, что покрытие сплавом Co–Cr–W, полученное электроосаждением из водно-диметилформамидного электролита обладает высокой коррозионной стойкостью как в хлорид-содержащих средах (0,5 М NaCl, 1 М HCl), так и в средах, не содержащих хлорид-ионов (0,5 М H₂SO₄). Однако, [1] покрытие является катодным, по отношению к стальной основе, а это означает, что в нем не должно быть сквозных пор, трещин и оголенных участков. С этой целью покрытие сплавом Co-Cr-W наносится на предварительно осажденный на сталь медный подслоя, толщиной примерно 10 мкм. Такая технология нанесения обеспечивает улучшение защитных и коррозионных характеристик покрытия. Также для перекрытия пор и повышения защитной способности целесообразно введение сахараина в состав электролита. Кроме того, сахараин понижает внутренние напряжения в покрытии и снижает растрескивание. Покрытие, которые осаждались из электролита с добавкой сахараина, обладали более совершенными коррозионными и защитными характеристиками, чем покрытия, осажденные из электролита без добавления сахараина. Данные по коррозионным и защитным свойствам покрытия сплавом Co–Cr–W приведены в таблице 1. Где K – массовый показатель коррозии, p – глубинный показатель коррозии. Показатели коррозии рассчитаны по формулам – $K = \Delta m / S \times t$ (массовый) и $p = 8,76 \times K / \rho$ (глубинный), баллы коррозионной стойкости рассчитаны из десятибалльной шкалы коррозионной стойкости металлов по глубине коррозии.

Таблица 1. Коррозионные и электрохимические свойства покрытия сплавом Co–Cr–W.

Исследуемое покрытие	K , г/(м ² *ч)	p , мм/год	Балл коррозии	Характеристика покрытия
1. Кобальт-хром-вольфрам без подслоя	0,1	0,1	6	пониженно-стойкое
2. Кобальт-хром-вольфрам с медным подслоем	0,004	0,004	3	весьма стойкое
3. Кобальт-хром-вольфрам с медным подслоем и сахараином	0,001	0,001	2	весьма стойкое

Из данных таблицы хорошо видно, что самый лучший результат в коррозионном и защитном отношении демонстрирует покрытие, осажденное на медный подслоя толщиной 10 мкм и с добавкой сахараина в электролит.

Литература

1. Электроосаждение коррозионностойкого покрытия Co-Cr-W / Тележкина А.В., Кузнецов В.В.// Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии: Сб. тез. докл. 3 Междунар. конф. - М.: ИФХЭ РАН. - М., 2016, с.69.
2. Кузнецов В.В., Тележкина А.В., Демаков А.Г, Баталов Р. С., Коррозионностойкое покрытие сплавом Co-Cr-W, полученное из водно-диметилформамидного электролита, Гальванотехника и обработка поверхности №1, стр. 16-22, 2017

О ЗАЩИТНОЙ СПОСОБНОСТИ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ Cr-W-P

А.В. Тележкина¹, В.В. Кузнецов¹, М.М. Аминов¹, А.Г. Демаков², В.В. Жуликов³

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

125047 г. Москва, Миусская пл., д.9; e-mail: Cianic-acid@yandex.ru

Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова, 127055, Москва, Суцевская ул., д.22

³Институт физической химии и электрохимии РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

Исследованы защитные свойства покрытия сплавом Cr-W-P, полученного из водноорганического электролита, содержащего диметилформамид. Данное покрытие имеет высокую коррозионную стойкость в хлорид-содержащих средах, за счет введения в его состав вольфрама и фосфора. Важным свойством данного покрытия является защитная способность. При длительных коррозионных испытаниях очаги коррозии стальной основы не были обнаружены даже на 30 день коррозионных испытаний в камере кислотного соляного тумана. Ранее осаждаемые из воднодиметилформамидного электролита покрытия сплавами Cr-W и Co-Cr-W были пористыми и трещиноватыми и требовали осаждения на предварительно осажденный на стальную основу медный подслои. Однако, покрытие сплавом Cr-W-P способно защищать стальную основу без нанесения на медный подслои, хоть и является катодным по отношению к стальной основе. На рисунке 1 представлен поперечный шлиф покрытия сплавом Cr-W-P. Сквозных пор и трещин в покрытии не обнаружено.

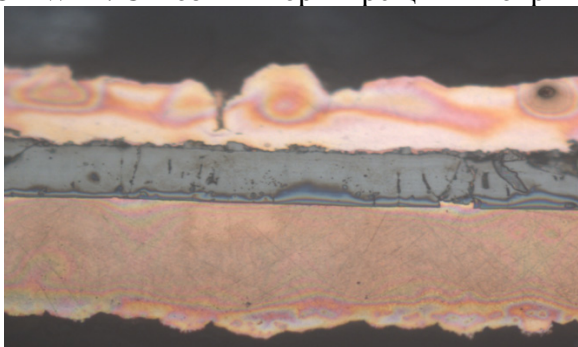


Рисунок 1. Поперечный шлиф покрытия сплавом Cr-W-P.

Пористость покрытий играет значительную роль, так как в гальванической паре сплав Cr-W-P | сталь сплав является катодным покрытием и, следовательно, защищает сталь при условии отсутствия оголенных участков и пор. Поэтому для защиты стальных деталей необходимо получать покрытия с минимальной пористостью. При определении пористости покрытия сплавом Cr-W-P его осаждали на стальную основу с различной толщиной. В таблице 1 представлены данные о пористости исследуемого покрытия. Лучший результат достигается при толщине 17-20 мкм.

Таблица 1. Определение пористости покрытия сплавом Cr-W-P методом Уокера.

$\delta=2$ мкм	$\delta=6$ мкм	$\delta=10$ мкм	$\delta=17$ мкм	$\delta=25$ мкм

СЕКЦИЯ 3
Защита металлов и
обработка поверхности

РАСТВОР ДЛЯ ПАССИВАЦИИ ЧЕРНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.А. Абрашов, А.Г. Костюк, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян, М.С. Солопчук

e-mail: abr-aleksey@yandex.ru

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

В последние годы все чаще в качестве альтернативы адгезионным фосфатным и хроматным слоям под окрашивание в мировой практике предлагаются наноразмерные керамические оксидноциркониевые и оксидтитановые адгезионные покрытия. Преимуществами новых технологий является их меньшая энергоёмкость и технологичность по сравнению с процессами фосфатирования и хроматирования. Растворы для нанесения данных покрытий не требуют строгого контроля рабочих параметров процесса, просты в применении, образуют гораздо меньше шлама и более экологичны в отличие от аналогов.

Настоящая работа посвящена разработке процессов нанесения адгезионных оксидтитановых наноразмерных покрытий на сталь, оцинкованную поверхность и алюминиевые сплавы.

В качестве объекта исследования выбран раствор: H_2TiF_6 – 2 г/л; Ni^{2+} – 0,08 г/л; $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ – 0,1-0,3 г/л; pH – 4,0-5,0; t – 18-25°C (состав и рабочие параметры процесса были установлены в предыдущих работах) [1,2].

В зарубежной литературе предлагается следующий механизм формирования керамического нанопокрывтия: в области pH 4,0-5,0 гексафтортитановая (или гексафторциркониевая) кислота гидролизуется с образованием оксида титана TiO_2 , осадки которого адсорбируются на поверхности контактно выделившегося металла (Cu, Ni, Co, Cr), после чего покрытие разрастается, образуя сплошную пленку. Нам удалось установить экспериментально факт контактного осаждения никеля на металлической основе и дальнейшее разрастание титансодержащей пленки. Для этого образец с титансодержащим покрытием подвергался Ag^+ ионному травлению в камере рентгенофотоэлектронного спектрометра.

Исходя из формы спектров железа, никеля, расчёта их количества в близких к поверхности слоях, можно сделать вывод о том, что никель первым оседает на сталь, причём находится в металлическом Ni^0 состоянии.

Коррозионные испытания показали, что разрабатываемые нанопокрывтия по защитной способности удовлетворяют требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям под ЛКП, поскольку ширина проникновения коррозии от места надреза в этих случаях не превышает 2,0 мм после 240 часов испытаний. Эти покрытия по защитным характеристикам не уступают фосфатным и хроматным покрытиям.

Выявлено, что титансодержащие покрытия, обладают более высокой прочностью сцепления по сравнению с кристаллическими и аморфными фосфатными, а также хроматными покрытиями.

Рассчитаны составы концентратов, на основе которых могут быть приготовлены разработанные растворы, и которыми можно было бы осуществлять корректировку раствора в ходе эксплуатации.

Литература

1. Композиция для формирования адгезионного титансодержащего покрытия на стальной или алюминиевой поверхности и способ ее нанесения: пат. № 2620235 Рос. Федерация / Абрашов А.А., Григорян Н.С., Жиленко Д.Ю., Ваграмян Т.А. – № 2015156329; заявл. 28.12.2015; опублик. 23.05.2017.
2. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Zhilenko D.Yu., Men'shikov V.V., Kolesnikov A.V. Protective ceramic nanocoatings // Conference Proceedings 25 th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials, Hotel Voronez I, Brno, Czech Republic, EU, 25-27 May 2016, P. 1013 – 1018.

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ЛЕГИРОВАННУЮ СТАЛЬ

А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян, А.А. Назарова, А.А. Маленкова
e-mail: abr-aleksey@yandex.ru

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

Нержавеющие стали нашли широкое применение во всех отраслях промышленности. В судостроении из нержавеющей сталей изготавливают трубопроводы и арматуру, гребные винты, крыльевые устройства, столы, шнеки, бадьи и противни морозильных установок, детали насосов для морской воды, крышки, патрубки, фланцы и другие детали котельных установок. Из двухслойной стали (углеродистая сталь, облицовочная нержавеющая сталь) производят цистерны для питьевой, дистиллированной и пресной воды. В химической промышленности из нержавеющей сталей делают аппаратуру для производства кислот, резервуары для их перевозки и хранения, детали теплообменных аппаратов, фильтров и адсорберов.

Наряду с высокой стойкостью против химической коррозии нержавеющие стали имеют существенный недостаток – они склонны к локальным видам коррозии (питтинговая, межкристаллитная и др.).

С целью повышения коррозионной стойкости нержавеющей сталей к локальным видам коррозии их пассивируют в агрессивных растворах, содержащих хромат-ионы. Известно, что растворы хроматирования весьма токсичны из-за входящих в их состав ионов шестивалентного хрома. Очевидными недостатками процесса пассивации нержавеющей сталей в кислых растворах являются высокая агрессивность применяемых растворов и тяжелые условия труда.

В последние годы в качестве альтернативы слоям полученным из данных растворов все большее применение находят наноструктурированные керамические оксидноцириевые покрытия.

В связи с изложенным, настоящая работа посвящена разработке процесса пассивации нержавеющей стали 08X18H10T.

Проведенные эксперименты позволили определить концентрацию компонентов раствора, в которой удается получить покрытия хорошего качества с высокой защитной способностью. Выявлено, что нагревание раствора до 70°C приводит к увеличению защитных характеристик. Таким образом, за рабочий диапазон может быть выбран интервал 70-90°C.

Показано, что защитное покрытие на нержавеющей стали, состоит из оксида железа Fe₂O₃, оксидов церия Ce₂O₃ и CeO₂, а также из оксида хрома Cr₂O₃.

С помощью конфокального микроскопа исследована морфология и профиль поверхности получаемых покрытий после коррозионных испытаний в растворе хлорида железа. Выявлено, что непассивированная нержавеющая сталь, имеет на поверхности большое количество глубоких питтингов. Глубина питтинга достигает 6 мкм. Хроматная пассивация нержавеющей стали позволяет уменьшить глубину питтинговой коррозии до 2 мкм.

Выявлено, что на поверхности нержавеющей стали пассивированной в растворе содержащем 0,5 г/л нитрата церия питтингообразование полностью отсутствует. Следует обратить внимание, что пассивация нержавеющей стали в растворах с высокой концентрацией нитрата церия приводит к большим коррозионным поражениям шириной до 50 мкм и глубиной до трех.

Таким образом, можно сделать вывод, что пассивация нержавеющей стали в церийсодержащем растворе позволяет заметно повысить ее коррозионную стойкость к питтинговой коррозии.

ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФОРНОКИСЛЫХ СРЕД ДЛЯ ТРАВЛЕНИЯ СТАЛЕЙ

Я.Г. Авдеев

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

e-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Перспективными средами для проведения операции травления сталей с целью удаления термической окалины и промывки стального оборудования для растворения накипи и других минеральных отложений являются растворы H_3PO_4 . Существенным преимуществом этих сред, в сравнении с соляной и серной кислотами, является высокая скорость растворения в них окалины, накипи и различных минеральных отложений, что является результатом склонности фосфат анионов к образованию комплексных соединений с катионами металлов. Факторами, сдерживающими широкое применение для проведения таких технологических операций H_3PO_4 , является ее крайне высокая коррозионная агрессивность в отношении низкоуглеродистых сталей, особенно при повышенных температурах (t), а также отсутствие эффективных способов ингибиторной защиты этих материалов в таких средах [1].

Для снижения коррозионной агрессивности фосфорнокислых сред в отношении стальных конструкций нами были разработаны композиционные ингибиторы на основе производного триазола – ИФХАН-92, позволяющие эффективно замедлять коррозию этих материалов при $t \leq 100^\circ\text{C}$. Выявлено, что наибольшей эффективностью в торможении коррозии низкоуглеродистых сталей в этих средах обладают смеси ИФХАН-92 с роданидом калия. Предложено объяснение механизма ингибирующего действия смеси ИФХАН-92 с роданидом калия на коррозию низкоуглеродистой стали в растворах H_3PO_4 , состоящее в том, что при адсорбции такой композиции на поверхности низкоуглеродистой стали формируется полимолекулярный защитный слой толщиной более 4 нм. Он химически связан с поверхностью стали и имеет структуру полимерного комплекса, состоящего из молекул триазола, катионов Fe(II) и роданид анионов [2].

Выявлена уникальная способность ИФХАН-92 эффективно замедлять катодную реакцию на низкоуглеродистой стали в растворах H_3PO_4 даже в присутствии катионов Fe(III) . Установленный эффект позволяет нивелировать негативное влияние катионов Fe(III) на защиту стали в растворах минеральных кислот, ингибированных композицией ИФХАН-92 и KCNS . Показано, что добавки смеси ИФХАН-92 с KCNS замедляют коррозию низкоуглеродистой стали в 2 М HCl , 2 М H_2SO_4 , 2 М H_3PO_4 и их смесях ($t = 20\div 80^\circ\text{C}$). Присутствие в растворах Fe(III) ослабляет защиту стали исследуемой ингибиторной композицией, но наличие в кислотном растворе фосфатов снижает негативное действие Fe(III) благодаря связыванию ими катионов Fe(III) в прочные фосфатные комплексы. Наиболее ярко этот эффект выражен в растворах H_3PO_4 и $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ с высоким содержанием H_3PO_4 . Смесь ИФХАН-92 и KCNS формирует на поверхности стали полимолекулярный слой ингибитора, способный эффективно тормозить восстановление фосфатных комплексов Fe(III) .

Таким образом, при травлении стали или промывке стального оборудования в кислотных растворах в случае накопления в них солей Fe(III) , ускоряющих коррозию сталей, рекомендуется применять растворы H_3PO_4 или ее смеси с H_2SO_4 (как минимум 50%), ингибированные композицией ИФХАН-92 с KCNS .

Литература

1. Авдеев Я.Г., Тюрина М.В. // Коррозия: материалы, защита, 2016, №2, С. 7-19.
2. Авдеев Я.Г., Тюрина М.В., Кузнецов Ю.И., Пронин Ю.Е., Казанский Л.П. // Коррозия: материалы, защита, 2013, №6, С. 17-23.

ИНГИБИРОВАНИЕ ЛАТУНИ Л80 5-МЕРКАПТОПЕНТИЛ-3-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ В НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

И.А. Архипушкин, Л.П. Казанский

¹Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов,
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп.4
e-mail: arhi90@mail.ru

Одним из возможных способов увеличения эффективности ингибиторов является введение в их структуру различных заместителей, так как их удачным подбором можно расширить или, наоборот, специализировать область применения полученного ингибитора. Введение в структуру 3-амино-1,2,4-триазола меркаптоалкильной группы $C_5H_{11}S-$ в 5-положение показало увеличение защитной способности для меди и цинка. В данной работе были исследованы защитная способность и адсорбционные слои, сформированные 5-меркаптопентил-3-амино-1,2,4-триазолом (МПАТА) на медно-цинковом сплаве Л80.

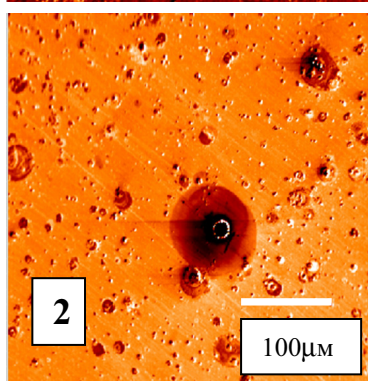
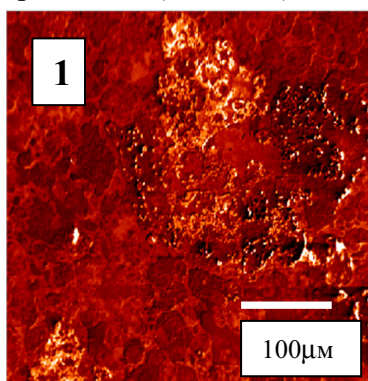


Рис.1. Поверхность латуни после выдержки в камере соляного тумана.
1-без ингибитора,
2-с ингибитором МПАТА.

Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) определены состав и толщина плёнок, которые образуются на поверхности латуни при выдержке в растворе с МПАТА. Положение пиков $S2p$ и $N1s$ электронов в РФЭС-спектрах указывает на химическую адсорбцию данного ингибитора. Со временем выдержки количество адсорбированного вещества увеличивается, и на поверхности образуется комплекс, который не удаляется ультразвуковой отмывкой. За 17 часов выдержки толщина комплекса достигает $\sim 3-3,5$ нм.

Электрохимические поляризационные испытания показали существенное снижение как катодного, так и анодного токов, что говорит о смешанном катодно-анодном действии ингибитора. Добавки МПАТА подавляют анодное растворение латуни и увеличивают перенапряжение выделения водорода на электроде.

Защитная способность МПАТА была исследована в камере соляного тумана (КСТ). Образцы без обработки полностью покрываются продуктами коррозии через 4 часа испытаний, образцы с ингибитором даже после 4 суток сохраняют блеск и имеют менее 1% повреждённой поверхности. Установлено, что после выдерживания латуни в КСТ, поверхность образцов без ингибитора в основном покрыта соединениями цинка, в то время как поверхность образцов, обработанных ингибитором, состоит из соединений и меди, и цинка. Внешний вид поверхности образцов после коррозионных испытаний показан на Рис. 1.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ №16-03-00646.

РАЗВИТИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ РАСТВОРЕНИИ ПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ Zn,Ni-СПЛАВОВ

Д.В. Бурляев, Б.Л. Агапов, Т.В. Куликова, О.А. Козадеров

Воронежский государственный университет

e-mail: ok@chem.vsu.ru

Цинк-никелевые сплавные покрытия, в том числе на основе обогащенной цинком гамма-фазы, используются главным образом как защитные, так как по противокоррозионным свойствам существенно превосходят чистый цинк. Кроме того, такие покрытия могут быть использованы и как основа для нанопористого, электрокаталитически активного никеля, синтезируемого коррозионным или электрохимическим селективным вытравливанием цинка в подходящей среде. Эффективность противокоррозионной защиты Zn,Ni-покрытиями, а также возможность их применения в синтезе пористых электродных материалов определяются, прежде всего, склонностью поверхности цинк-никелевых сплавов к нарушению морфологической стабильности и последующему развитию поверхностного слоя интерметаллической системы при селективном растворении.

Задачи работы: 1) синтезировать Zn,Ni-покрытия потенциостатическим электроосаждением из аммиачно-хлоридного электролита; 2) определить основные кинетические закономерности процесса электроосаждения, а также условия развития поверхности при селективном растворении Zn,Ni-сплавов в хлоридной среде; 3) выявить концентрационные и морфологические изменения в Zn,Ni-покрытиях после потенциостатического селективного растворения.

Электрохимическое осаждение пленочных Zn,Ni-сплавов осуществлено из аммиачно-хлоридного электролита на медную фольгу. Установлено, что процесс лимитируется диффузионным транспортом ионов в жидкой фазе, при этом стадия переноса заряда протекает необратимо. Это подтверждается частичной линеаризацией катодных хроноамперограмм в коттрелевых координатах. Как и зависимости Рендлса-Шевчика, они не экстраполируются в начало координат, что свидетельствует о наличии побочных параллельных процессов, прежде всего, выделения водорода.

Рентгеноспектральный микроанализ показывает, что содержание никеля в Zn,Ni-покрытии толщиной ~4 мкм не зависит от потенциала осаждения в диапазоне от -1000 до -860 мВ (с.в.э.) и составляет ~10 ат. %. В то же время морфология электрохимически формируемого цинк-никелевого покрытия сильно зависит от потенциала осаждения. При потенциалах -900 мВ (с.в.э.) и отрицательнее поверхность сплава достаточно сильно развита и состоит из сфероидов размером 1-2 мкм. При этом наблюдалось заметное выделение водорода, которое практически отсутствовало при -860 мВ (с.в.э.), когда формировалось наиболее гладкое покрытие благодаря намного меньшему размеру компактно расположенных сфероидов.

Потенциостатическое анодное окисление Zn,Ni-покрытий в 10 мМ водном растворе NaCl является селективным, поскольку приводит к обогащению поверхностного слоя никелем. Процесс сопровождается сильным развитием электродной поверхности и формированием трехмерной пространственной сетки нано- и микротрещин, размер которых увеличивается в ходе анодного окисления.

Результаты исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета (ЦКПНО ВГУ).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ И ПРАКТИКА УНИВЕРСАЛИЗМА ИНГИБИТОРОВ В УСЛОВИЯХ КОРРОЗИИ СТАЛИ В СЕРОВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ

В.И. Вигдорович¹, Л.Е. Цыганкова², А.А. Костякова²

*¹-ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт
использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве».*

*²-ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет
имени Г.Р. Державина»*

Предложены качественные критерии универсализма ингибиторов сероводородной и углекислотной коррозии углеродистой стали и их количественные показатели для максимальной величины общей скорости коррозии, в присутствии H₂S и CO₂ при одновременном ограничении концентрации самих замедлителей.

Они определяют минимальное снижение наводороживания стали, подавление диффузии водорода в металл, требования по бактерицидной способности ингибиторов посредством ограничения численности клеток сульфатредуцирующих бактерий и продуцирования ими сероводорода, требования по биоразлагаемости ингибиторов, их влияния на уровень пенообразования.

Эффективность практики использования предлагаемых критериев и их выполнимость оценена с использованием ряда ингибиторов серии «ИНКОРГАЗ» при сероводородной, углекислотной и комплексной коррозии стали Ст3 в средах NACE (pH ≈ 3,5) и высокоминерализованном растворе NaCl (pH ≈ 6).

Показано, что ингибиторы «ИНКОРГАЗ-11ТНТ» и «ИНКОРГАЗ- 11ТД» полностью удовлетворяют предложенным требованиям.

Так, оба ингибитора в концентрации 100 мг/л и более многократно снижают численность СРБ, препятствуя переходу лаг-фазы микоты в экспоненциальную фазу и подавляя на 90% наработку ею сероводорода, как продукта ее жизнедеятельности, одновременно существенно тормозят диффузию водорода в сталь.

Работа выполнена при финансировании по гранту президента для ведущих научных школ (НШ 9730.2016.11)

РАСТВОР ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ОКСИДНОТИТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОЦИНКОВАННУЮ СТАЛЬ

А.Э. Волкова, А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян

e-mail: abr-aleksey@yandex.ru

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

Известно, что соединения Cr(VI) весьма токсичны и являются канцерогенами. В 2000 г. была принята европейская Директива 2000/53/ЕС, ограничивающая присутствие соединений Cr(VI) в конверсионных покрытиях, а в 2002 г. вышедшие дополнения к указанной директиве, полностью запретили с июля 2007 г. присутствие Cr(VI) в конверсионных покрытиях, наносимых при изготовлении автомобилей [1]. Подобные директивы вступили в силу в Китае и Южной Корее. В РФ также остро стоит проблема замены растворов, содержащих шестивалентный хром. Существенным недостатком процессов хромирования также является низкая термостойкость покрытий: при нагревании до температур 160°C и более их защитная способность резко снижается, а также утрачивается способность к самозалечиванию [2].

По мнению некоторых авторов одной из перспективных замен хроматных пленок являются конверсионные оксидноциркониевые и оксидтитановые покрытия.

Настоящая работа посвящена разработке процесса нанесения защитных оксидтитановых покрытий на оцинкованную сталь.

Был разработан раствор, содержащий гексафтортитановую кислоту H_2TiF_6 , парамолибдат аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ и никель азотнокислый $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Исследования показали, что допустимые значения pH растворов находятся в интервале 4,0-5,5 единиц, а рабочий диапазон температур 18-25°C.

В настоящей работе была разработана нетоксичная (4 класс опасности) композиция на основе сложных эфиров галловой кислоты для финишного пропитывания оксидтитановых покрытий, зашифрованная нами как ТЦ-1, благодаря которой защитная способность возрастает более чем в 8 раз по сравнению с непропитанными оксидтитановыми покрытиями и достигает значения 300 с.

Проведены испытания на стойкость к термошоку (нагрев в течение 1 часа при температуре 160°C). Было установлено, что защитная способность оксидтитановых покрытий после нагревания не снижается, в то время как защитная способность хроматных покрытий, как и следовало ожидать, снизилась с 60 до 12 с.

Были проведены сравнительные коррозионные испытания в камере соляного тумана, которые показали, что время до появления первых очагов белой коррозии на оксидтитановых покрытиях составляет 36 ч, что превышает время, регламентируемое для бесцветных хроматных покрытий на цинке (24 ч). Время до появления белой коррозии для оксидтитановых покрытий с top-coat составляет 92 часа без термошока, что превышает время (72 часа), регламентируемое стандартом ИСО 9227:2012 для радужных хроматных покрытий, и 70 часов после термошока.

Литература

1. Replacement hexavalent chromium in automotive industry for ELV Directive. // Harris A. Bhatt, technical paper, Sur/Fin. 6/2002.
2. Гарднер А., Шарф Д. Эффективная замена хроматных растворов пассивирования гальванических покрытий цинком и его сплавами // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2002. – Т. X. – №4. – С. 39.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-00523\17.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ В БЕТОНЕ ИФХАН-80 В УСЛОВИЯХ НАТУРНЫХ ИСПЫТАНИЙ

Н.Н. Андреев, И.А. Гедвилло, А.С. Жмакина, Д.С. Булгаков

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

e-mail: info@polukarov.phyche.ac.ru

Ингибиторы коррозии (контактные и мигрирующие) получили широкое распространение для защиты железобетонных сооружений и конструкций. Недавно в ИФХЭ РАН разработан ингибитор коррозии стальной арматуры в бетоне ИФХАН-80, который позиционируется как универсальный препарат. Он представляет собой 30%-ый водный раствор нелетучего вещества, модифицированный добавкой ПАВ. По данным лабораторных испытаний ИФХАН-80 эффективен как при введении в бетон с водой затворения, так и при нанесении на поверхность бетона.

Проведены годовые испытания Эффективности ИФХАН-80 в качестве контактного и мигрирующего ингибитора коррозии стальной арматуры в бетоне в натуральных условиях на железобетонных образцах.

Образцы изготовлены в виде балочек из хлоридсодержащей цементно-песчаной смеси (1 : 2 : 0,37) со стальными стержнями из арматурной стали в которые с водой затворения вводили NaCl (3% по массе цемента). Ингибитор вводили в бетон с водой затворения, либо обрабатывали поверхность образцов его 30% раствором.

Все образцы после затворения бетона выдерживали в комнатных условиях 7 суток. Часть образцов не экспонировали, а часть экспонировали под навесом в условиях городской промышленной атмосферы в зоне с умеренно континентальным климатом в течение 6 месяцев (с июня по декабрь) или 12 месяцев (с июня по июнь).

После окончания испытаний бетон скалывали и осматривали поверхность стали, оценивая площадь коррозионных поражений (S).

Сталь в процессе твердения хлоридсодержащего бетона интенсивно корродирует. Об этом свидетельствуют наличие пятен ржавчины на арматурных стержнях образцов не экспонировавшихся в натуральных условиях. Среднее значение площади коррозионных пятен составляло 5,9% площади поверхности арматурных стержней.

Площадь коррозионных поражений металла, не взаимодействовавшего с ингибитором, фактически не меняется первые 6 месяцев экспозиции образцов в натуральных условиях, что может быть следствием пассивации стали, поскольку в процессе твердения бетона pH поровой жидкости увеличивается и, вероятно, достигает критических для пассивации металла (при данной концентрации хлоридов) величин.

Более длительная (еще 6 месяцев) экспозиция образцов в натуральных условиях сопровождается ростом коррозионных пятен. Для образцов, не обработанных ингибитором, площадь поражений арматурных стержней за вторые 6 месяцев экспозиции в натуральных условиях увеличивается почти в 2 раза, что может быть связан с карбонизацией бетона или изменением сезонных условий испытаний.

Введение 1,5% ИФХАН-80 в бетон с водой затворения резко тормозит коррозию или, по крайней мере, ее распространение по поверхности стали при твердении бетона. Первые 6 месяцев экспозиции площадь коррозионных пятен, фактически, не менялась. Однако за вторые 6 месяцев экспозиции образцов их площадь увеличивается и становится близкой значению, полученному для образцов, не содержащих ингибитора.

3% ингибитора, введенные с водой затворения, фактически предотвращают коррозию стали как при твердении бетона так и в первые 6 месяцев. И лишь за вторые полгода экспозиции площадь коррозии выросла до 2,0%. При этом скорость распространения коррозии по поверхности образцов почти в 2 раза ниже, чем в отсутствии ингибитора.

Арматурные стержни образцов, поверхность которых была обработана ИФХАН-80, видимо, не корродировали все время экспозиции их в натуральных условиях, поскольку площадь коррозионных пятен на стальных стержнях экспонировавшихся в натуральных условиях 6 и 12 месяцев соответственно, совпадала с площадью поверхности стали, прокорродировавшей во время твердения образцов.

Сравнение образцов отличающихся способом введения ингибитора при равной дозировке последнего, позволяет сделать заключение, что распространение коррозии по поверхности металла эффективнее тормозится при нанесении ИФХАН-80 на поверхность бетона. Это может быть связано с тем, что введенный с водой затворения ингибитор частично связывается при твердении бетона.

СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА (EIS) МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ В ПРОЦЕССЕ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПОЗИЦИИ В 3% NaCl.

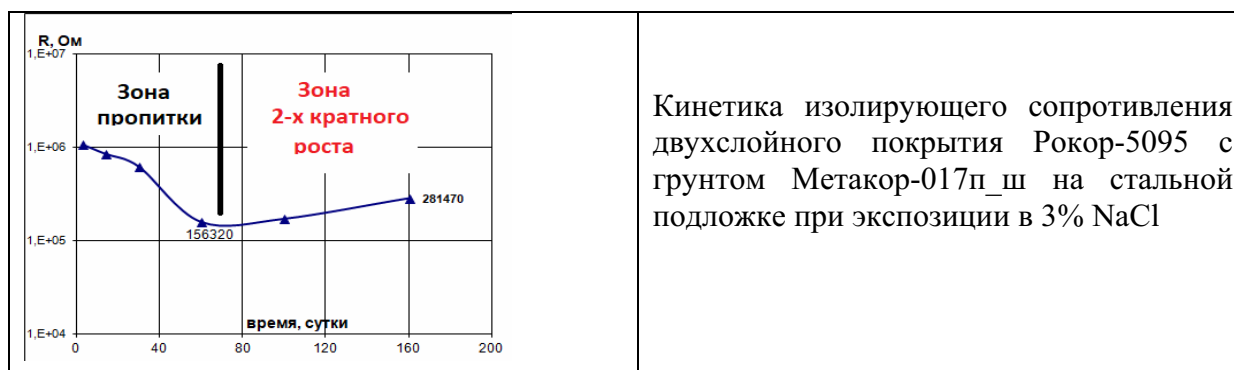
В.А. Головин, С.А. Добряц, В.Б. Лукин

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
e-mail: golovin@rocor.ru

Рассмотрены результаты исследования импеданса и электрохимических свойств полимерных защитных покрытий в процессе длительной экспозиции в 3% растворе NaCl. Объектами исследования являлись двухслойные покрытия, состоящие из Zn-наполненного грунтовочного слоя и верхнего инертного слоя, нанесенные на стальную и платиновую подложки.

Для рассматриваемых многослойных покрытий характерен значительно более медленный процесс пропитки в растворах NaCl (до 30-60 суток) в отличие от однослойных Zn-наполненных покрытий (1-3 суток), причем на начальной стадии неполной пропитки (до 30 суток) во всех случаях регистрируется только единственный высокочастотный (ВЧ) процесс – перенос электролита в полимерной матрице. Для покрытий из электрохимически инертного (не содержащего Zn-наполнителя) материала на инертной Pt подложке этот ВЧ процесс остается единственным во всем исследованном диапазоне времен (до 200 суток).

На корродирующей подложке (Ст.3) или при наличии внутреннего слоя с коррозионно-активным металлическим порошком (Zn) помимо ВЧ релаксационного процесса (~7 кГц) при больших временах (> 60 суток) регистрируется также низкочастотный (НЧ) при частотах (0,1-10 Гц) характерных для подпленочной коррозии. Обнаружено, что некоторые многослойные системы, состоящие из Zn-наполненного грунтовочного слоя и верхнего инертного слоя, в процессе экспозиции показывают эффект стабилизации и даже восстановительный рост изолирующей способности.



Кинетика изолирующего сопротивления двухслойного покрытия Рокор-5095 с грунтом Метакор-017п_ш на стальной подложке при экспозиции в 3% NaCl

Наблюдаемый эффект двухкратного роста (на $1,2 \cdot 10^5$ Ом) изолирующей способности не является аддитивным, т.к. для инертного слоя во всем диапазоне времен наблюдается только падение сопротивления, а рост сопротивления индивидуального грунта не превышает $6 \cdot 10^3$ Ом, т.е. в 200 раз меньше. Представляется, что полученный результат перспективен с точки зрения создания самовосстанавливающихся покрытий.

Показано, что для многослойных покрытий на корродирующей подложке или при наличии внутреннего слоя Zn-наполненной грунтовки корректное описание результатов EIS в широком временном (до 200 суток) и частотном диапазонах (от 10^{-1} до 10^5 Гц) возможно при использовании послыной схемы.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РЕСУРСА ТЕПЛОБМЕННЫХ ТРУБОК КОНДЕНСАТОРОВ ПАРА НА ОСНОВЕ СТАТИСТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ЛОКАЛЬНОЙ ЯЗВЕННОЙ КОРРОЗИИ ПО ДАННЫМ МАТРИЧНОГО ВИХРЕТОКОВОГО КОНТРОЛЯ.

В.А. Головин, Н.В. Печников, В.А. Щелков, А.Ю. Цивадзе

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
e-mail: golovin@rocor.ru*

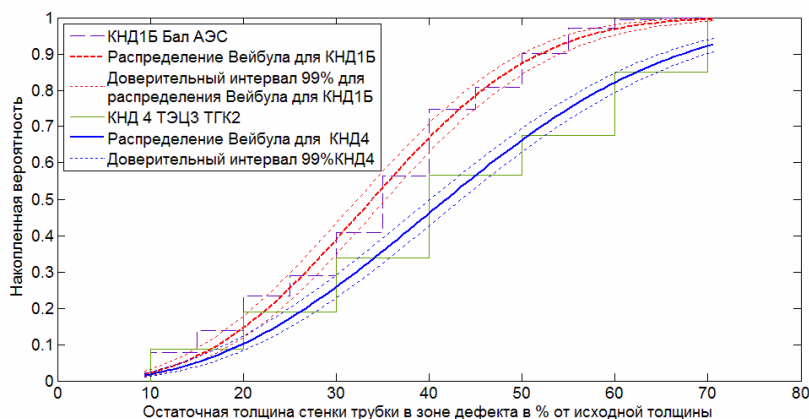
На основе ранее разработанной методологии измерения скорости наиболее опасного вида коррозии теплообменных трубок, а именно, локальной коррозии, с помощью матричных вихретоковых зондов на примерах конденсаторов пара Балаковской, Ленинградской и Кольской АЭС и ряда ТЭЦ выполнен статистический анализ распределения локальных коррозионных поражений по их размерам и глубине и расположению по длине трубки.

Показана возможность использования матричного вихретокового метода для контроля локальной коррозии под полимерным покрытием или накипными отложениями.

По результатам обследования конденсаторов, показано, что существует универсальный характер функции распределения дефектности, что позволяет использовать единый подход для расчета количества сквозных дефектов в конденсаторе по ограниченной выборке составляющей от 3 до 10% от общего количества трубок теплообменника.

Для исследованных выборок по всем зарегистрированным язвенным дефектам были рассчитаны параметры функции распределения Вейбулла, где А - параметр масштаба и В - параметр формы

$$F(x) = 1 - e^{-\left(\frac{x}{A}\right)^B}$$



Функции распределения язвенной дефектности для КНД-1Б Бал АЭС и КНД-4 ТЭЦ-3 и расчетная функция распределения Вейбулла с доверительным интервалом 99%.

Предложенный подход к прогнозированию работоспособности теплообменных трубок по параметрам распределения Вейбулла позволяет прогнозировать количество сквозных дефектов появляющихся в конденсаторе в процессе эксплуатации и оценивать остаточное время эксплуатации до достижения предельных значений количества критических дефектов, а также оценить эффективность проводимых противокоррозионных мероприятий в т.ч. защитных полимерных покрытий.

ИССЛЕДОВАНИЯ МАССОПЕРЕНОСА МЕТАЛЛО- И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ И ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ В ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЯХ.

В.А. Головин, А.Б. Ильин, А.Д.Алиев

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

e-mail: golovin@rocor.ru

Элементоорганические соединения в виде солей или аддуктов фосфорсодержащих кислот активно изучаются как перспективные модификаторы эпоксидных смол, в частности, как эффективные ингибиторы коррозии для полимерных покрытий.

Микрокапсулирование ингибиторов ($D \sim 60$ мкм) позволяет изолировать активные кислотные компоненты от реакционно-способных групп эпоксидной смолы в процессе её отверждения и дозировать ингибитор только в процессе диффузионного переноса воды и кислорода через покрытие в процессе выполнения покрытием барьерной функции защиты металлической подложки.

Целью работы являлась оценка диффузионных параметров переноса ингибиторов коррозии из микрокапсул к защищаемой подложке для построения модели защитного действия ингибированных полимерных покрытий.

Задачами исследования являлось изучение особенностей диффузионного переноса прототипов ингибиторов коррозии, а именно, фосфоновых кислот (НТФ — Нитрилотриметилфосфоновая кислота и ОЭДФК — Оксиэтилидендифосфоновая кислота) и солей фосфорной кислоты через стенку микрокапсулы в полимерную матрицу, а также их диффузия в виде водного раствора через полимерную матрицу к защищаемой подложке.

Методом локального рентгеноспектрального анализа зарегистрированы диффузионные профили распределения элементов С, Р, S, Cl, Мо, W, Zn, Al, К, Na входящих в состав ингибиторов.

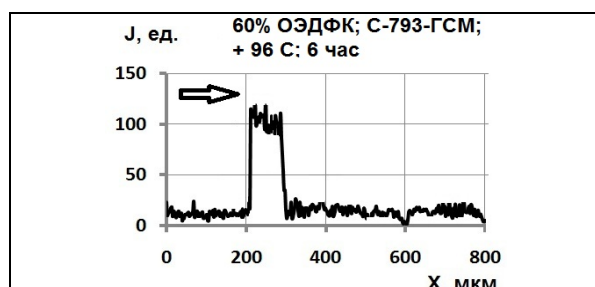


Рис 1. Характерный профиль проникновения раствора фосфоновой кислоты в промышленное эпоксидное покрытие СЕЛЕКТОН-793-ГСМ позволяет оценить глубину проникновения (X , мкм) и скорость проникновения (λ , мкм/час^{0,5}) среды в полимер.

Проведена оценка интервала величин коэффициентов диффузии фосфоновых кислот из микрокапсул, $D = 0,73 \dots 2,57 * 10^{-8}$ см²/сек. При исследовании диффузии фосфорсодержащих ингибиторов обнаружены ступенчатые/обрывные профили распределения маркерных элементов, ранее наблюдавшиеся для неорганических кислот (соляной, серной, фосфорной, фосфорномолибденовой). Скорости проникновения фосфоновых кислот $\lambda = 27$ мкм/час^{0,5} сопоставимы с λ неорганических кислот $\lambda = 10 \dots 32$ мкм/час^{0,5} при 70 ... 96 С. Наблюдается укрепление внутренних растворов: соотношение кислота/вода во внутреннем растворе (в полимере) 0,29 ... 0,51 моль/л выше, чем во внешнем растворе диффузанта 0,002 ... 0,040 моль/л. Обнаружена селективная диффузия кислых солей - преимущественная диффузия фосфат-анионов $H_2PO_4^-$, приводящая к содержанию анионов в покрытии на 1 ... 2 порядка больше, чем содержание катионов Al, Zn, Na, К.

**ЗАЩИТА ЦИНКА ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ МАЛОЛЕТУЧИМИ
ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

О.А. Гончарова, А.Ю. Лучкин, Н.Н. Андреев

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
e-mail: goncharova_oa@inbox.ru*

В промышленности широко применяют цинк и цинксодержащие сплавы. Однако существует немало проблем с защитой их от атмосферной коррозии не только на производстве, но и при эксплуатации готовых металлоизделий. В решении некоторых из них, в первую очередь во время изготовления изделий из цинка, их хранения и транспортировки могут быть весьма эффективны летучие ингибиторы коррозии (ЛИК).

В роли ЛИК зачастую используют препараты с высоким давлением паров (10^{-5} мм.рт.ст. при 20°C), что обеспечивает образование самоорганизующейся защитной пленки на поверхности металла за наиболее короткий срок. Этот факт не маловажен в случае изделий из цинка, т.к. в зависимости от агрессивности атмосферы данные изделия могут подвергаться коррозионным поражениям в течении нескольких часов, а иногда и минут.

ЛИК рекомендуют применять фактически всегда, если есть возможность герметизации защищаемого пространства. Однако необходимость совместной герметичной упаковки ингибитора и металлоизделий является основным недостатком ЛИК. Целостность упаковки приходится поддерживать на протяжении всего срока защиты. После ее нарушения, случайного или намеренного (при расконсервации металлоизделий) ЛИК десорбируются с поверхности металла и испаряются из защищаемого объема.

Скорость десорбции ЛИК определяется их химической природой, и, в числе прочего, зависит от давления пара. Одним из способов повышения устойчивости и защитного последствия (ЗП) адсорбционных слоев ингибиторов может быть использование относительно малолетучих соединений. Однако при этом значительно удлиняется время формирования защитной пленки. Выходом из ситуации, с точки зрения авторов, является обработка металлоизделий парами малолетучих соединений в течение относительно короткого времени, в замкнутом объеме (камере) при повышенной температуре.

Настоящая работа посвящена проверке такого подхода к временной защите цинка. В ней оценивали ЗП адсорбционных пленок, сформированных из паров органических соединений, при повышенной температуре и их влияние на электрохимическое поведение цинка. Кроме того, был исследован широкий температурный диапазон для определения режима, при котором формируются защитные пленки на цинке, обладающие высокими противокоррозионными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 17-13-01413).

АДСОРБЦИЯ ТЕТРА-5-СУЛЬФОФЕНИЛ ФТАЛОЦИАНИНА АЛЮМИНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА ИЗ НЕЙТРАЛЬНОГО РАСТВОРА

О.Ю. Графов¹, Е.А. Лукьянец², Л.П. Казанский¹

¹Институт Физической химии и электрохимии,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

²ФГУП «ГНЦ «НИОПИК»»

123001, г. Москва, ул. Б. Садовая, дом 1 корп. 4

e-mail: grafov.oleg88@gmail.com

В последнее время привлекательность фталоцианинов и их металлических комплексов продолжает расти. Это объясняется расширением областей их применения[1]. Фталоцианины используются в качестве красителей, катализаторов, полупроводниковых материалов, термически стабильных полимеров, лазерных красителей, оптических фильтров[2], а также ингибиторов коррозии[3-5].

Фталоцианины являются хорошими ингибиторами коррозии в кислых средах, однако в нейтральных растворах противокоррозионные свойства данных макроциклов плохо изучены.

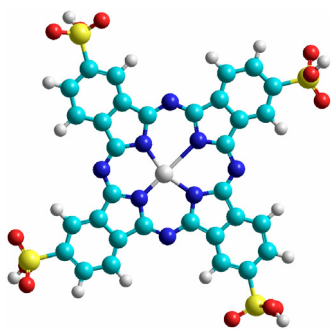


Рисунок 2. Тетра-5-сульфофенил фталоцианина алюминия (AlPhth)

В связи с этим в данной работе были получены катодные и анодные поляризационные кривые из боратного буферного раствора с рН=7.4 и добавкой 0.01 М NaCl, исследовано электрохимическое поведение тетра-5-сульфофенила фталоцианина алюминия (AlPhth) (Рис. 1) на поверхности металла в зависимости от концентрации вещества в растворе.

Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) была исследована адсорбция AlPhth на поверхности железа, определен состав и толщина плёнки исследуемого вещества. На адсорбцию указывало наличие пиков на спектрах серы S2р и алюминия Al2s, которые оставались даже после ультразвуковой отмывки. Согласно РФЭ-данным адсорбция AlPhth происходила на поверхности окисленного железа.

Литература.

1. Lukyanets E.A., Nemykin V.N. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2010. V. 14. P.1.
2. Kamau G.N., Rusling J.F. // Langmuir. 1996. V. 12.№11. P. 2645.
3. Aoki I.V., Guedes I.C., Maranhao S.L.A. // J. Appl. Electrochem. 32: 915–919, 2002.
4. Zhao P., Niu L., Huang L., Zhang F.// J. Electrochem. Soc., 155 (10) , C515-C520, 2008
5. Beltran H.I., Esquivel R., Lozada-Cassou M., A. Dominguez-Aguilar M., Sosa-Sanchez A., Sosa-Sanchez J. L., Hopfl H., Barba V., Luna-Garcia R., Farfan N., Zamudio-Rivera L. S.// Chem. Eur. J. 2005, 11, 2705 – 2715

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант No 16-03-00646)

КОМПОЗИЦИОННОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ СТАЛЬНЫХ ДЕТАЛЕЙ

С.А. Демин, С.С. Виноградов

ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов»,

e-mail: info@viam.ru

В настоящее время возрос интерес разработчиков к металлонаполненным покрытиям [1, 2], имеющим значительные перспективы для применения в авиакосмической технике. Наиболее перспективными на сегодняшний день являются неорганические композиционные покрытия, состоящие из неорганического связующего, представляющего собой смесь неорганических полимеров на основе фосфатов [3], и твёрдофазного наполнителя.

Цели данной работы заключались в разработке состава для нанесения композиционного покрытия, технологии получения защитного покрытия, проведении анализа процесса его коррозии, а также разработке технологии его ремонта.

В ходе выполнения работы было исследовано коррозионное поведение неорганического композиционного покрытия в камере соляного тумана (КСТ), а также в условиях приморской зоны умеренного тёплого климата в центре коррозионных испытаний в г. Геленджике (ГЦКИ) и в условиях промышленной зоны умеренного климата в центре коррозионных испытаний в г. Москве (МЦКИ). Результаты испытаний говорят о высоких защитных свойствах неорганического композиционного покрытия: более 8000 ч в КСТ, на протяжении 5 лет натуральных испытаний в МЦКИ и ГЦКИ [4].

Высокие защитные свойства неорганического композиционного покрытия объясняются его анодным характером по отношению к стальной основе, что подтверждено электрохимическими исследованиями. Покрытие водостойко и способно работать в среде различных масел. Допустимая рабочая температура композиционного покрытия до 500 °С [5].

Неорганическое композиционное покрытие является ремонтпригодным. Удаление продуктов коррозии покрытия и стальной основы с последующим нанесением нового неорганического композиционного покрытия восстанавливает его защитную способность.

Разработана методика восстановления неорганического композиционного покрытия.

Литература

1. Солнцев С. С., Розенкова В. А., Миронова Н. А., Гаврилов С. В. Керамические покрытия для защиты высокопрочной стали при термической обработке // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. №4. С. 3–8.
2. Солнцев С.С. Высокотемпературные композиционные материалы и покрытия на основе стекла и керамики для авиакосмической техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №1. С. 12–16.
3. Сычев М.М. Неорганические клеи. –Изд. 2-е, перераб. и доп. Л.: Химия. 1986. 152 с.
4. Виноградов С.С., Демин С.А. Термостойкое защитное неорганическое композиционное покрытие // *Перспективные материалы*. 2013. №12. С. 19–24.
5. Каблов Е.Н., Никифоров А.А., Дёмин С.А., Чесноков Д.В., Виноградов С.С. Перспективные покрытия для защиты от коррозии углеродистых сталей // *Сталь*. 2016. № 6, С. 70-81.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17.2.: Шликерные, газодинамические и комбинированные покрытия для деталей из углеродистых сталей, в том числе высокопрочных «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года».

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ CVD ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ СИСТЕМЫ W-C В ОБЛАСТИ АКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ

В.В. Душик, Ю.В. Лахоткин, В.П. Кузьмин, Н.В. Рожанский, Т.В. Рыбкина, А.А. Шапоренков

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

E-mail: v.dushik@gmail.com

Вольфрам – самый тугоплавкий металл – традиционно применяется в качестве термостойкого материала для работы при высоких температурах в неокислительных средах. Его соединения, в большей степени карбид вольфрама, используются с целью создания твердых сплавов ввиду высокой их твердости. Стоит, однако, отметить, что коррозионная стойкость вольфрама и его соединений в растворах электролитов при комнатной температуре не были оценены в должной степени, не в последнюю очередь из-за сложности производства изделий из вольфрама и карбидов без использования связующих компонентов.

Эту проблему позволяет решить метод низкотемпературного химического газофазного осаждения покрытий на основе вольфрама из его фторидов. Метод позволяет осаждать все известные фазы системы W-C при температурах ниже 600 °С, в том числе и твердые растворы углерода в вольфраме, которые не могут быть образованы в равновесных условиях. Применение CVD покрытий позволяет эффективно защищать поверхность как в условиях воздействия коррозионно-активных сред, вследствие их высокой коррозионной стойкости и практической беспористости, так и в условиях возникновения разрушающих воздействий механической природы, например, абразивного износа, вследствие высокой твердости, износостойкости и трещиностойкости получаемых покрытий. Особенно оправданно применение покрытий для защиты ответственных узлов оборудования, работающего в условиях совместного действия этих факторов.

В данном докладе обсуждаются результаты сравнительных исследований коррозионно-электрохимического поведения слоев метастабильных твердых растворов углерода в вольфраме различной твердости в режиме активного растворения в щелочных электролитах естественной аэрации. Показано, что несмотря на существенную разницу в химическом составе и напряженном состоянии, их электрохимическое поведение аналогично чистому вольфраму, полученному классическим методом. Это подтверждается близкими значениями потенциала коррозии и характером поляризационных кривых. Установлен активный режим коррозии покрытий при $\text{pH} > 12$. Отмечается также торможение анодного процесса в области высокой анодной поляризации, которое связано с образованием труднорастворимого оксида WO_3 , и замедленной кинетикой его ионизации до вольфрамат-иона WO_4^{2-} . Коррозионные испытания показывают, что скорость коррозии покрытий может достигать 25 мкм/год в средах с pH близким к 14 и снижается с уменьшением величины pH.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-08-01386).

**МЕТОД ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ЛАМИНИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ
ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**

Б.А. Рычков, Е.Е. Кошуг, В.В. Душик

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

E-mail: v.dushik@gmail.com

В докладе представлен метод плазмохимического ламинирования в вакуумно-дуговом разряде для получения тонких слоев и слоистых композиционных покрытий на основе тугоплавких веществ с комплексом функциональных свойств, необходимых для повышения работоспособности конструкционных материалов. Основная цель состояла в технической реализации инновационной идеи программного управления процессом формирования структуры, толщины, состава слоев и архитектуры слоистых покрытий на атомарном уровне.

Предлагаемый технологичный метод позволяет наносить покрытия в непрерывном процессе из газовой фазы, находящейся в ионизированном состоянии, на не подогреваемых подложках с высокой адгезией, что достигается не только высокой степенью ионизации газовой фазы, но и эффективной стадией ионной очистки поверхности.

Представлены результаты структурных исследований и механических испытаний покрытий различного строения на опытных образцах, отличающихся типом барьерных подслоев. Показано, что полученные покрытия обладают высокодисперсной структурой в наноразмерном диапазоне, хорошими адгезионными и когезионными характеристиками, а также высокой прочностью на изгиб.

Обсуждаются результаты изучения коррозионно-электрохимического поведения слоев, полученных методом плазмохимического ламинирования аустенитных сталей, в нейтральных средах, содержащих хлорид-ионы, а также растворах кислот. Были определены эффективные композиции, которые позволяют существенно расширить область пассивного состояния стали, подавляя процессы питтингообразования, что подтверждается длительными коррозионными испытаниями в хлоридсодержащих средах. Также показано, что покрытия на основе оксида титана сохраняют работоспособность стали в течение более чем 50 часов в 1М растворе серной кислоты.

Полученные покрытия перспективны для улучшения функциональных свойств поверхности традиционных конструкционных материалов, а также для легких композиционных армированных материалов нового поколения, используемых в авиакосмической отрасли, строительстве, микроэлектронике, медицине и прочих отраслях промышленности.

ПАССИВАЦИЯ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ В БЕСХРОМАТНЫХ РАСТВОРАХ

Е.А. Желудкова, А.А. Абрашов, А.А. Маленкова, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян

E-mail: ilyakhinaa@mail.ru

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

В последние годы в качестве альтернативы хромированию в мировой практике все чаще используются наноразмерные конверсионные церий-, кремний-, цирконий-, титан- и молибденсодержащие покрытия. Отечественных разработок в области осаждения данных защитных покрытий не существует. Настоящая работа посвящена разработке технологий нанесения церий- и кремнийсодержащих покрытий на оцинкованные поверхности [1,].

Разработаны церийсодержащий раствор, содержащий в своем составе 12-25 г/л $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10-20 мл/л H_2O_2 , 0,5-1,5 г/л ПЭГ 1500, 100-500 мг/л сахараина [1] и кремнийсодержащий раствор, содержащий 20-35 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 20-30 мл/л H_2O_2 , 0,2-0,5 г/л фосфорорганической добавки, 200-500 мг/л сахараина [2]. Установлены рабочие параметры нанесения церий- и кремнийсодержащего покрытий. Характеристики и свойства покрытий, полученных из разработанных растворов в сравнении с хроматным покрытием представлены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика	Покрытие		
	Cr(VI)	Ce	Si
Время до появления «белой коррозии», ч	96	72	132
Время до появления «красной коррозии», ч	145	120	175
Класс опасности (ГОСТ 12.1.005-88)	1	3	4
Время до появления «белой коррозии» на на деталях с Пк, сформированным в барабане	50	72	118
Самозалечивание	+	+	-
Стойкость к воздействию высоких температур	-	+	+

Разработанные растворы позволяют формировать покрытия на кадмии и цинке, полученного из разных типов электролита на подвесках и насыпью в барабане. Установлено, что разработанные покрытия по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с радужными хроматными покрытиями. Разработанные церий- и кремнийсодержащие покрытия выдерживают воздействие высоких температур без ухудшения характеристик. Выявлено, что церийсодержащие покрытия, как и хроматные, обладают способностью к самозалечиванию.

Разработаны составы концентратов на основе которых могут быть приготовлены растворы для формирования покрытий и которыми можно было бы осуществлять корректировку растворов в ходе эксплуатации.

Литература

1. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Желудкова Е.А. и др. Пассивация цинковых покрытий в церийсодержащих растворах // ЖПХ. – 2015. – Т. 88. – № 10. – С. 1409-1413.
2. Мешалкин В.П., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А., Григорян Н.С. и др. Разработка состава и изучение антикоррозионных свойств кремний-содержащих покрытий на оцинкованных поверхностях // ДАН. – 2017. – Т. 475. – № 5. – С. 1-4.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Договор №11533ГУ/2017)

САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ ЖАРОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИЗШИХ СИЛИЦИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

А.В. Касаткин, С.Г. Андриюшин

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН

На основе системы Nb-Mo+W-Si разработаны методы синтеза самоорганизующихся покрытий на основе низших силицидов вольфрама и молибдена. Процесс нанесения жаростойких покрытий следует вести таким образом, чтобы общую структуру твердого раствора кремния в системе молибден-вольфрам формировать на определенную глубину, а затем превратить данный слой в фазу $(\text{Mo-W})_5\text{Si}_3\text{-Me}_3\text{Si}$. Пропорцию толщин всех образующихся фаз можно изменить таким образом, что в значительной мере покрытие будет приближаться к структуре слоя с непрерывным рядом твердых растворов. Такое покрытие принципиально отличается от получаемых на практике и представляющих фактически однофазные слои. В случае толстых пленок и высоких температур включается механизм самозалечивания образующихся в процессе эксплуатации микродефектов покрытия. К физико-химическим свойствам пленок, определяющих их «самозалечивание», относятся вязкость, поверхностное натяжение, диффузия, температура плавления, скорость граничных химических реакций, испарение или летучесть. Чем шире температурный интервал оптимальных значений вязкости материала, тем лучше самозалечивающие свойства покрытия. Например, пленка SiO_2 , на молибдене с покрытием MoSi_2 имеет интервал самозалечивания от 800°C до т.пл. эвтектики $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_5\text{Si}_3$, равной 1900°C . В случае изучаемой системы этот интервал должен быть выше вследствие более высокой т.пл. эвтектики $\text{Mo(W)Si}_2\text{-Mo(W)}_5\text{Si}_3$, превышающей 2200°C . Образование подобных структур в совокупности с эффектом самозалечивания придает покрытию в процессе эксплуатации самоорганизующие свойства. На базе покрытий системы Mo-W-Si получены самоорганизующие структуры и исследована их жаростойкость.

Рассмотрен синтез жаростойких функционально-градиентных силицидных покрытий систем Nb-Si, Nb-Si-B, Nb-W-Si, Nb-Mo-Si, Nb-(Mo;W)-Si; экспериментальное сравнение температурно-временных защитных характеристик полученных покрытий, изучение закономерностей окисления и характера их разрушения при высокотемпературном окислении на воздухе в интервале температур $1400 - 1900^\circ\text{C}$.

Функционально-градиентные жаростойкие покрытия системы Nb-(Mo;W)-Si получали в три стадии. На первой стадии на поверхность образцов из ниобия методом плазменного напыления наносили слои молибдена. Затем, на второй стадии на поверхность полученной композиции Nb-Mo методом CVD наносили слой вольфрама толщиной порядка $100 - 120$ мкм. На третьей стадии проводили силицирующую термообработку диффузионным методом. Общая толщина полученных покрытий системы Nb-(Mo;W)-Si составила порядка $230 - 250$ мкм.

Для исследования и сравнения жаростойких характеристик полученных защитных покрытий образцы подвергали высокотемпературному окислению в атмосфере воздуха в интервале температур горячей (изотермической) зоны $1400 - 1900^\circ\text{C}$. Определялась длительность защитной функции покрытий различных систем при сопоставимых температурах, характер оксидообразования и разрушения при различных температурах, влияние скорости нагрева и охлаждения на термоустойчивость.

**ЗАЩИТНЫЕ БЕСХРОМАТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ
НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ 1441**

А.С. Корякин, Ю.А. Кузенков

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина

Российской Академии Наук, г. Москва, Россия

e-mail: olevnik@ipc.rssi.ru

Высокопрочный алюминиевый сплав 1441 относится к системе сплавов Al-Cu-Mg-Li и является альтернативой применения широко известного алюминиевого сплава Д16. По сравнению с последним, сплав 1441 обладает такой же прочностью, но имеет на 7% ниже плотность и на 12% выше модуль упругости. Низкая плотность и хорошие механические свойства Al-Cu-Mg-Li сплава делают его привлекательным для применения в различных отраслях, особенно в аэрокосмической промышленности. Однако, этот сплав также как и многие медьсодержащие сплавы обладает невысокой коррозионной стойкостью как в атмосферных, так и в водных средах.

Одним из простых и экономически выгодных способов защиты алюминиевых сплавов от коррозии является химическое оксидирование. Ранее показана возможность получения защитных конверсионных покрытий на алюминиевых сплавах систем Al-Mg, Al-Mg-Cu и Al-Mg-Cu-Zn в щелочных растворах типа ИФХАНАЛ, модифицированных различными комплексообразующими агентами. Известно, что комплексоны могут связывать растворяющиеся в процессе химического оксидирования составные части сплавов в устойчивые соединения, что может приводить к изменению структуры и состава оксидных плёнок. В связи с этим, в настоящей работе были исследованы модификации конвертирующего состава ИФХАНАЛ-3 с добавками комплексообразующих агентов с целью усиления защитных свойств получаемых конверсионных покрытий на сплаве 1441.

Коррозионными и электрохимическими методами изучены кинетика формирования конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве 1441 в бесхроматном конвертирующем составе ИФХАНАЛ-3 в присутствии комплексообразующих агентов и их защитные свойства в хлоридных растворах. Показано, что структура модифицированных комплексонами конверсионных покрытий способствует адсорбции ими ингибиторов коррозии при последующем наполнении в растворе ИФХАН-25 и обуславливает значительное усиление их защитных свойств. Согласно данным коррозионных испытаний в камере влажности (ГОСТ 9.913-90) наиболее эффективно защищали сплав 1441 от питтинговой коррозии покрытия, сформированные в модифицированном БТА и 5-метил-БТА составе ИФХАНАЛ-3.

**ЗАЩИТНЫЕ ПЭО-ПОКРЫТИЯ РАЗНОЙ ТОЛЩИНЫ
НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ МА8**

Ю.А. Кузенков¹, С.В. Олейник¹, В.С. Руднев^{2,3}

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
e-mail: oleynik@ipc.rssi.ru*

²*Институт химии Дальневосточного отделения РАН,*

³*Дальневосточный Федеральный Университет*

Современные магниевые сплавы находят достаточно широкое применение в различных отраслях промышленности. Свойственную им низкую коррозионную стойкость [1] обычно пытаются компенсировать путем обработки поверхности таких сплавов различными методами и формированием покрытий различной природы [2, 3]. Активно развивающиеся в последнее время технологии плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [4] позволяют формировать покрытия на магниевых сплавах, обладающие хорошей адгезией к подложке. Однако сквозная пористость и трещины, которыми характеризуются такого рода покрытия, значительно снижают их стойкость в агрессивных средах. Вместе с тем, ПЭО-покрытия можно рассматривать как эффективный подслоя под полимерное покрытие, состав и толщину которого можно варьировать в широких пределах.

Ранее было показано, что в результате обработки ингибиторами, в том числе силанами, ПЭО-покрытия на магниевом сплаве МА8 приобретают противокоррозионные свойства [5]. В другой работе, где исследовались ПЭО-покрытия на алюминиевых сплавах, было показано, что толщина покрытий может оказывать существенное влияние на наполнение покрытий ингибиторами коррозии [6]. В связи с этим, в данной работе были исследованы ПЭО-покрытия разной толщины на магниевом сплаве МА8 с целью дальнейшего увеличения их защитных свойств.

Коррозионными и электрохимическими методами показано, что ПЭО-покрытия толщиной 50 мкм и выше не обладают существенным преимуществом по защитным свойствам перед покрытиями толщиной 30 мкм. Тем не менее, при введении в раствор ингибиторов коррозии, который используется для наполнения покрытий, спиртов или нанесение на покрытие барьерных слоёв водорастворимых полимеров позволяет существенно усилить защитные свойства покрытий толщиной более 50 мкм. С лучшей стороны здесь показал себя просто полиуретановый водорастворимый полимер. Его защитные свойства тем выше, чем толще покрытие, вплоть до 12 суток до появления первых коррозионных поражений в камере влажности Г-4 для покрытия толщиной 70 мкм и до 14 суток – для покрытия толщиной 80 мкм.

Литература

1. R.C. Zeng, J. Zhang, W. Huang, W. Dietzel, K.U. Kainer, C. Blawert, W. Ke, // Trans. Nonferr. Met. Soc. China. 2006, V. 16, P. 763–771.
2. S. Abela, Protective coatings for magnesium alloys, in: F. Czerwinski (Ed.), Magnesium Alloys – Corrosion and Surface Treatments, Published by in Tech. Rijeka, 2011, P. 195–220.
3. J. Zhang, C. Wu // Rec. Pat. Corros. Sci. 2010 V. 2 P. 55–68.
4. Снежко Л.А., Руднев В.С. Анодно-искровое оксидирование магния. М.:Издательство «Техника», ГУМА ГРУПП, 2014, 160с.
5. С.В.Олейник, В.С. Руднев, Ю.А. Кузенков, Т.П. Яровая, Л.Ф. Трубецкая, П.М. Недозоров // «Коррозия: материалы и защита», 2015, № 10, с. 39-44.
6. С.В.Олейник, В.С. Руднев, Ю.А. Кузенков, Т.П. Яровая, Л.Ф. Трубецкая, П.М. Недозоров // «Коррозия: материалы и защита», 2015, № 1, с. 32-35.

**ЗАЩИТА ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ
ИНГИБИТОРОМ ИФХАН-92**

Д.С. Кузнецов, Л.В. Фролова, Н.П. Андреева, Ю.Б. Макарычев, Я.Г. Авдеев

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

E-mail: dimsomn82@yandex.ru

На основе производного триазола – ИФХАН-92 разработаны высокоэффективные смесевые ингибиторы коррозии и наводороживания хромоникелевых сталей типа X18H10 в растворах HCl и H₂SO₄ с широким температурным диапазоном ($t = 0 \div 180^\circ\text{C}$). Достоинством таких ингибиторов является способность полностью подавлять наводороживание хромоникелевых сталей в растворах этих кислот при $t \leq 60^\circ\text{C}$ даже в случае присутствия в них промотора наводороживания – сероводорода. Основываясь на данных эллипсометрии и спектроскопии электрохимического импеданса показано, что процесс адсорбции ИФХАН-92 на поверхности хромоникелевой стали может быть хорошо описан уравнением изотермы Темкина. Рассчитанные значения свободной энергии адсорбции ингибитора имеют высокие значения (выше 53 кДж/моль), указывая на химическое взаимодействие молекул ингибитора и поверхности металла. С привлечением рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭ-спектроскопии) и методов стандартных гравиметрических коррозионных испытаний показано, что при адсорбции из растворов соляной и серной кислот ИФХАН-92 и смесевых ингибиторов на ее основе на поверхности хромоникелевых сталей формируется полимолекулярный защитный слой. В фоновых кислотных растворах такие слои ингибитора обеспечивают высокую защиту поверхности металла.

Основываясь на данных коррозионных исследований, вольтамперометрии, РФЭ-спектроскопии, эллипсометрии и спектроскопии электрохимического импеданса, сделано заключение о возможности применения композиций на основе ИФХАН-92 для защиты хромоникелевых сталей в растворах HCl и H₂SO₄ в условиях высокотемпературной коррозии (до 160 и 180^oC, соответственно). Наибольшей эффективностью в торможении высокотемпературной коррозии стали в таких средах обладает трехкомпонентная композиция ИФХАН-92, KI и уротропина при мольном соотношении компонентов 1 : 1 : 4.

КАМЕРНЫЙ СПОСОБ ЗАЩИТЫ МЕДИ М1 И СТАЛИ 3 ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

А.Ю. Лучкин, О.А. Гончарова, Н.Н. Андреев

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Защита металлических изделий от атмосферной коррозии при их транспортировке и хранении - важная техническая задача [1-2]. Использование летучих ингибиторов коррозии (ЛИК) – эффективный метод защиты металлов, но главным неудобством его являются трудности с обеспечением герметизации защищаемой конструкции на все время хранения. При нарушении герметичной упаковки из-за высокого давления пара ЛИК десорбируется с поверхности и прекращает защищать металл. Перспективным, с практической точки зрения, является создание парофазных ингибиторов, адсорбирующихся необратимо и, поэтому, обладающих эффектом длительного защитного последствия. Для такой защиты предложено обрабатывать металлические изделия парами относительно малолетучих соединений при повышенной температуре в течение непродолжительного времени в специальной камере – камерный способ [3-4]. В настоящей работе исследовано коррозионно-электрохимическое поведение меди и стали, обработанных камерным способом парами октадециламина (ОДА), 1,2,3 бензотриазола (БТА), а также их смеси.

Комплексом коррозионных, электрохимических и физических методов показано, что обработка медных и стальных образцов при повышенной температуре исследованными ингибиторами приводит к формированию на поверхности металлов тончайших (до 10 нм) пленок, которые гидрофобизируют поверхность и эффективно защищают металлы от атмосферной коррозии. Оптимальная температура обработки меди равна 100⁰С, а стали – 120⁰С. Наилучший защитный эффект на меди обеспечивает композиция ОДА+БТА. На стали наилучшую защиту обеспечивает ОДА и смесь ОДА+БТА.

Литература

1. Andreev N.N., Kuznetsov Yu. I. Volatile Inhibitors of Metal Corrosion. 1. Vaporization.// Int. J. Corros. Scale Inhib. – 2012. – № 1. – P. 16-25.
2. E. Cano, D. Lafuente. 26 – Corrosion inhibitors for the preservation of metallic heritage artefacts. // Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts, 2013, Pages 570-594.
3. Заявка на патент РФ №2017107812/02(013583) от 10.03.2017 Способ защиты металлов от атмосферной коррозии.
4. Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. Новый метод защиты металлов от атмосферной коррозии/ Практика противокоррозионной защиты ППЗ №4(86)2017. с.7-12

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям (программа УМНИК договор №11050ГУ/2016 от 13.02.2017).

ЗАЩИТА МАГНИЯ ОРГАНИЧЕСКИМИ ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ

В.А. Огородникова, Ю.И. Кузнецов, Н.П. Андреева

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

Магний и его сплавы являются перспективными конструкционными материалами [1, 2], но обладают низкой противокоррозионной стойкостью, что затрудняет широкое использование их в промышленности. Основным способом противокоррозионной защиты магния является формирование на его поверхности конверсионного покрытия (КП) на основе хроматов и фосфатов, что экологически небезопасно и недостаточно эффективно [2]. Альтернативным способом защиты магния может являться оксидирование в безхроматных растворах с последующей обработкой нетоксичными органическими ингибиторами коррозии, например солями высших карбоновых кислот: олеат натрия (ОлН), олеилсаркозинат натрия (ОСН).

Целью настоящей работы является исследование адсорбции наиболее эффективных ИК (ОлН и ОСН [3]) на предварительно окисленной поверхности технического магния из водного слабощелочного раствора.

Электрохимические поляризационные исследования показали, что эффективным защитным последствием на магнии обладает ОлН, несколько менее эффективным – ОСН.

Исследования адсорбции методом *in situ* на предварительно сформированной оксидно-гидроксидной пленке поверхности Mg показали, что адсорбция ОлН адекватно описывается изотермой Темкина, с высокой величиной её энергии ($-\Delta G_a^0$) = 55,1 КДж/моль. Это позволяет предположить хемосорбционное взаимодействие ОлН с поверхностью окисленного магния. Толщина адсорбированного моно слоя ОлНа из щелочного раствора составляет 2,0-2,5 нм, а длина молекулы ОлН - 1,9-2,0 нм, что свидетельствует об ориентации анионов ОлН на исследованной поверхности близкой к вертикальной.

Литература

1. Кузнецов Ю.И., Семилетов А.М., Чиркунов А.А.. Коррозия: материалы, защита. 2014. № 11. С. 23-34.
2. Qiufeng Zong, Lida Wang, Wen Sun, Guichang Liu, Corrosion Science №89 (2014) С. 127–136
3. Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И., Чиркунов А.А., Коррозия: материалы, защита. 2016. №7. С. 35-41

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00199 «Модифицирование поверхности Al, Mg и их сплавов нанослоями органических ингибиторов коррозии»)

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ ЦИНКА ДЕЦИЛФОСФОНАТОМ НАТРИЯ

Г.В. Редькина, Ю.И. Кузнецов

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
e-mail: GVRedkina@mail.ru*

В настоящее время применение традиционных методов противокоррозионной защиты цинка и его сплавов, основанных на использовании канцерогенных соединений Cr (VI), ограничивается действующими в Российской Федерации нормативными и правовыми документами (ГН 2.1.5.1315-03, СанПиН 2.1.5.980-00). В связи с этим актуальным является поиск альтернативных ингибиторов коррозии цинка для его защиты в атмосфере. В этом отношении внимание исследователей привлекают фосфонаты, чья способность образовывать устойчивые комплексные соединения с ионами металлов наряду с низкой токсичностью, позволяет использовать их для создания на поверхности металла тонких пассивирующих пленок. При этом алкилфосфонаты с длинной углеводородной цепью обладают большей поверхностной активностью и относительной гидрофильностью, а также способны образовывать самоорганизующихся молекулярные слои и могут быть предпочтительней, чем, например, алкилкарбоксилаты.

В работе представлены результаты исследования влияния децилфосфоната натрия $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{PO}(\text{ONa})_2$ (ДФН) на анодное растворение и пассивацию цинка Ц0 в боратном буфере (рН 7,4), содержащем 1 ммоль/л NaCl. В исследованных условиях ДФН обладает по отношению к цинку пассивирующими свойствами. Защитное действие ДФН усиливается с ростом его концентрации в растворе вплоть до полной пассивации цинка при $C_{\text{ин}} = 5$ ммоль/л. Переход цинка в пассивное состояние наблюдается и в присутствии меньшего количества ДФН (2 ммоль/л) при увеличении времени выдержки металла в растворе с ингибитором. Существенную роль при этом играет исходное состояние поверхности цинка, по-видимому, наличие воздушно-образованных оксидных слоев на металле способствует адсорбции ДФН и последующей пассивации.

Предварительная обработка цинка в водном растворе ДФН приводит к формированию защитных слоев на его поверхности, препятствующих локальной депассивации анионами Cl^- . Свойства таких пассивирующих слоев сильно зависят от условий их формирования (температуры раствора, продолжительности пассивационной обработки, наличия или отсутствия воздушно-образованной оксидной пленки). Так, наиболее устойчивыми к воздействию хлоридов оказались пленки, полученные при повышении температуры раствора до 40 °С и увеличении продолжительности пассивации. Усиления пассивирующих свойств ДФН на цинке возможно добиться небольшими добавками в его раствор N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисилана $[\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(-\text{O}-\text{CH}_3)_3]$. Высказаны возможные причины взаимного усиления защиты цинка этими реагентами.

Работа выполнена в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук при поддержке Российского научного фонда (Грант № 17-13-01413 «Фундаментальные аспекты формирования сверхтонких пассивирующих плёнок органических соединений при защите от атмосферной коррозии»).

ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТОЙ И ТРИАЛКОКСИСИЛАНАМИ ДЛЯ ЕГО ЗАЩИТЫ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

А.М. Семилетов, Ю.И. Кузнецов, А.А. Чиркунов

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

e-mail: semal1990@mail.ru

Эффективным и технологически простым способом защиты металлических изделий является создание на поверхности металла сверхтонких защитных пленок, способных перевести его в пассивное состояние. Пассивное состояние может достигаться не только за счет образования стабильной оксидной пленки или образования труднорастворимых соединений, но и благодаря адсорбции органических ингибиторов коррозии (ИК), при этом возможны гидрофобизация (ГФ) и даже супергидрофобизация (СГФ) поверхности.

Явление СГФ, которое известно как «эффект лотоса» широко распространено в природе на растительных поверхностях. Получение СГФ покрытий важно для практики, поскольку позволяет создать эффективные защитные покрытия. Как правило, их получение включает 2 стадии: формирование поверхности с полимодальной шероховатостью, а затем обработку этой поверхности с использованием гидрофобизирующих агентов, содержащих длинные алкильные и часто перфторированные цепи.

Одним из способов достижения ГФ и СГФ состояния на поверхности металла является применение этанольных растворов стеариновой кислоты (СК). Наличие длинного алкила C_{17} в молекуле СК обеспечивает ей высокую гидрофобность.

В настоящей работе предложен простой и доступный способ получения СГФ покрытий на сплаве алюминия АД31 с использованием СК и триалкоксисиланов. Показана возможность защиты Al от атмосферной коррозии модифицированием его поверхности СГФ покрытиями. Изучена стабильность получаемых СГФ покрытий в 3% NaCl и в камере солевого тумана (КСТ). Коррозионные испытания в КСТ показали, что пленки, сформированные послойно из растворов винилтриметоксисилана и СК, обладают лучшей защитной способностью, а время до появления первого коррозионного поражения $\tau_{кор}$ на Al возрастает с 2 до 80 ч. Методами РФЭС и эллипсометрии проведена оценка толщин слоев получаемых СГФ покрытий. Разработка способов дальнейшего повышения стабильности СГФ-покрытий может стать альтернативой пассивации Al растворами высокотоксичных соединений Cr(VI).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00199 «Модифицирование поверхности Al, Mg и их сплавов нанослоями органических ингибиторов коррозии»).

**ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ РЕЗЬБОВЫХ
СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ**

С.А. Силкин, С.Р. Корякина, Е.Н. Плюснина

Костромской государственный университет, Кострома, Россия

E-mail: longamin@mail.ru

Электролитно-плазменная обработка (ЭПО) поверхности изделий легкими элементами (азотом, углеродом, бором и др.) обладает рядом достоинств по сравнению с традиционными технологиями. К ним относятся высокая скорость обработки, низкая себестоимость, возможность получения перспективных наноразмерных структур, удобство выполнения локальной обработки, непрерывное обновление насыщающей среды и др.

Электролитно-плазменной упрочение деталей используется для быстрого насыщения обрабатываемой поверхности легкими элементами (углеродом-цементация, азотом-азотирование, бором-борирование, а также их комбинаций) для увеличения твердости, износостойкости и коррозионной стойкости.

ЭПО металлов и сплавов легкими элементами исследуют многочисленные научные коллективы. Можно разделить исследователей электролитно-плазменной обработки на две группы, изучающие анодную и катодную реализацию этой обработки. Наибольшая часть публикаций относится к вопросам материаловедения и химико-термической обработки. Опубликованы условия скоростной цементации, нитроцементации, азотирования, борирования и бороцементации конструкционных сталей из электролитов различного состава.

Одним из самых главных достоинств ЭПО является то, что за счет очень короткого времени удается повысить поверхностную твердость и износостойкость в разы превышающие начальные значения. Возможно повышение износостойкости покрытий полученных ЭПО более чем в 100 раз, на основании метода трения палец по диску или шарик по диску.

Проверка износостойкости непосредственно деталей в реальных условиях менее широко описана в литературе, так как в основном все публикации ограничиваются модельными исследованиями износостойкости по схеме шарик (пин)-плоскость.

Настоящая работа посвящена исследованию возможностей повышения износостойкости пары трения болт-гайка после различных видов ЭПО.

Исследованы износостойкость пары после цементации борирования, азотирования, нитроцементации, бороазотирования как болта, так и гайки.

Исследование износостойкости проводилось как для одного элемента пары после обработки, так и после обработки двух элементов пары.

Получены данные об увеличении массового износа, и увеличении времени работы пары болт-гайка, более чем в 60 раз после ЭПО.

ВЫБОР ПИТТИНГОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ В УСЛОВИЯХ ДВИЖЕНИЯ СРЕДЫ И ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ

К.Р. Таранцева

ФГБОУ ВО Пензенский государственный технологический университет,

E-mail: krtar@bk.ru

Коррозионные процессы зарождаются и протекают главным образом в поверхностном слое металла. Скорость их зависит от структуры металла, состава реакционной среды, условий массо-тепло- и гидропереноса в пограничном слое. В результате именно процессы на *границе раздела фаз металл-реакционная среда* определяют возможность возникновения коррозии, его механизм и скорость коррозии.

Не смотря на сложность этих процессов, их динамический характер до настоящего времени учет коррозионных процессов при проектировании оборудования производится формально. Для обеспечения заданной долговечности оборудования, эксплуатируемого в коррозионно-активных средах, к расчетной конструктивной толщине стенки, делают прибавку на коррозию, равную произведению средней скорости коррозии в год на срок эксплуатации оборудования. Аналогично делается и прибавка на эрозионное разрушение реакционными средами. Между тем, доказано, что долговечность реакционного и вспомогательного оборудования эксплуатирующегося в сложных условиях механического нагружения и коррозионно-эрозионного воздействия уменьшается вдвое [1,2].

Особо актуальна эта проблема для химической и химико-фармацевтической промышленности [3-5]. Доля затрат на проведение текущего и капитального ремонтов оборудования по причине коррозии в этой отрасли составляет до 13 % от общих затрат, при этом косвенные потери значительно превышают прямые потери, поскольку продукты коррозии ухудшают качество лекарственных веществ, катализируют их разложение и снижают выход при производстве. Наиболее распространенным видом коррозии химико-фармацевтического оборудования является питтинговая, так как основным конструкционным материалом оборудования являются нержавеющие стали, а в состав преобладающего большинства реакционных сред входят хлориды, бромиды и другие галогениды. Кроме того, технологические процессы синтеза лекарственных средств проходят в условиях движения реакционных сред, тепло- и массопереноса. В связи с этим необходим новый подход к выбору коррозионно-стойких материалов для оборудования химико-фармацевтических производств, основанный на учете коррозионных процессов протекающих на границе раздела фаз металл-реакционная среда в условиях массо- тепло- и гидропереноса, позволяющий снизить коррозионные потери отрасли и повысить качество лекарственных средств.

Литература

1. Маннапов Р. Г. Оценка надежности аппарата в условиях поверхностного разрушения технологическими средами // Хим.и нефт. машиностроение. 1987. № 5. С. 11-29.
2. Нескоромный Л. Д., Донин А. Р., Романенко О. А. Оценка долговечности трубопроводов, работающих в агрессивных средах/ / Нефт. и газ. пром-сть. 1988. № 3. С. 40-42.
3. Таранцева К.Р., Пахомов В.С. Анализ коррозионных потерь в химико-фармацевтической промышленности//Коррозия: материалы, защита. 2008, №5, С. 19-23.
4. Таранцева К.Р., Пахомов В.С. Оценка питтингостойкости нержавеющей сталей в хлоридсодержащих средах химико-фармацевтических производств//Физикохимия поверхности и защита металлов. 2004Т.40,№5, С.529-536.
5. Tarantseva K.R., Pakhomov V.S. Effect of moving medium on the passivation and limiting dimensions of pits//Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2002.Т.38. № 1. С.51-58.

ЧЕРНЫЕ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ

Д.С. Уточкина, А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян

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

E-mail: abr-aleksey@yandex.ru

Черные конверсионные хроматные пленки на цинке, обладающие антикоррозионными и декоративными свойствами, применяются в автомобиле- и машиностроении как защитно-декоративные покрытия, а также в гелиотехнике для повышения поглощения солнечного излучения поверхностью солнечных коллекторов. Растворы для нанесения конверсионных хроматных пленок весьма токсичны из-за входящих в их состав ионов Cr(VI). Формирующиеся в этих растворах конверсионные покрытия также содержат до 200 мг/м² токсичных соединений Cr(VI). Актуальность проблемы замены экологически опасных процессов хроматирования обоснована в ряде научно-технических директив и других регламентирующих документах ЕС.

Возможной альтернативой хроматированию являются процессы пассивирования в молибдатных растворах. В литературе имеются сведения об импортных технологиях нанесения данных конверсионных покрытий. Отечественные публикации или патенты по указанным процессам в научно-технической литературе, а также в интернет ресурсах отсутствуют.

Таким образом, настоящая работа посвящена исследованию процесса получения черных молибдатных покрытий из менее дорогостоящих и экологически безопасных растворов.

Разработан процесс нанесения защитных черных молибдатных покрытий на оцинкованную сталь и сплав ЦАМ в растворе содержащем в своем составе 14-20 г/л (NH₄)₆Mo₇O₂₄; 10-18 г/л CH₃COONa; 1-5 г/л NiSO₄·6H₂O.

Установлено, что за 10-30 секунд процесса формируются покрытия радужного цвета. Покрытия черного цвета начинают формироваться через 7-10 минут процесса.

Для исследования химического состава покрытий был использован метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Обзорные РФЭ спектры выявили наличие в покрытии соединений молибдена, цинка и кислорода. Отдельный спектр молибдена позволил установить в виде каких оксидов указанный элемент включается в покрытие. Показано, что молибдатные покрытия состоят из оксида молибдена (VI), оксида молибдена (V) и оксида молибдена (IV).

Установлено, что покрытия, сформированные за 15-30 с процесса содержат в своем составе преимущественно оксид молибдена (VI), чем оксид молибдена (V). С увеличением продолжительности процесса содержание оксида молибдена (V) увеличивается, а оксида молибдена (VI) уменьшается, при этом содержание оксида молибдена (IV) остается примерно одинаковым.

Известно, что краевой угол смачивания поверхности свидетельствует о степени гидрофильности поверхности и может служить критерием его коррозионных характеристик. Наши исследования показали, что наибольшим краевым углом смачивания обладают молибдатные покрытия, сформированные в течение 7-10 минут процесса. Следует отметить, что краевой угол смачивания черного хроматного покрытия составляет всего 47 градусов.

Показано, что черные молибдатные пассивирующие покрытия на оцинкованных стальных деталях по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с черными хроматными покрытиями.

**ЗАЩИТА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ
В РАСТВОРАХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ ИНГИБИТОРОМ ИФХАН-29**

М.А. Чекулаев¹, Я.Г. Авдеев²

¹*Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского*

e-mail: fdn151@yandex.ru

²*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*

На базе ингибитора атмосферной коррозии ИФХАН-29ТМ разработаны бинарная и трехкомпонентная смеси для защиты низкоуглеродистой стали в растворах минеральных кислот с широким температурным диапазоном. Рекомендуется вносить разработанные композиции в агрессивную среду в форме раствора на уайт-спирите. Бинарная смесь, дополнительно содержащая катамин АБ, защищает сталь Ст3 в 2 М HCl при температурах (t) до 80°C. Трехкомпонентная смесь, модифицированная каптаксом, эффективно замедляет коррозию стали в 2 М H₂SO₄ при $t \leq 80^\circ\text{C}$, а в 2 М H₃PO₄ при $t \leq 95^\circ\text{C}$. Высокое защитное действие разработанных ингибиторных составов на коррозию стали в растворах минеральных кислот является результатом эффективного торможения ими электродных реакций металла. Показано, что добавка уайт-спирита усиливает тормозящее действие исследуемых смесевых ингибиторов на катодную и анодную реакции стали, а также на весь коррозионный процесс.

ПАССИВАЦИЯ МЕТАЛЛОВ ОРГАНИЧЕСКИМИ ИНГИБИТОРАМИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

А.А. Чиркунов, Ю.И. Кузнецов, А.М. Семилетов, Д.О. Чугунов
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
E-mail: chirkunov@inbox.ru

Пассивность металлов играет важную роль в обеспечении их стойкости против атмосферной коррозии. В естественных условиях переход металла в пассивное состояние связан с формированием на поверхности тонкого слоя поверхностного оксида или иных продуктов взаимодействия металла с компонентами среды. Для некоторых металлов (Al, Ti) такие пленки стабильны и предотвращают дальнейшее окисление, но, например, на Fe их защитная способность невелика. Перевести металл в пассивное состояние можно с помощью ингибиторов коррозии (Ин), действие которых обусловлено разными факторами. Ин окислительного типа (нитриты и хроматы) способствуют росту и стабилизации поверхностной оксидной пленки, а также залечивают ее дефекты; в некоторых случаях пассивация может протекать исключительно за счет адсорбции Ин; многие соединения, способные вступать в реакции комплексообразования, формируют на поверхности защищаемого металла пленку, состоящую из труднорастворимых комплексов этого металла [1].

Пассивацию металлов (сплавов) можно обеспечить их обработкой в водных растворах органических Ин и их композиций: соли высших карбоновых кислот, гетероциклические соединения, фосфонаты и органофосфаты, триалкоксисиланы (ТАС) [1-4]. Эффективность пассивации можно повысить за счет предварительной модификации поверхности металла в растворах органических Ин, в результате которой на поверхности образуется тонкий (< 10 нм) слой, облегчающий последующую адсорбцию ингибиторов [3].

Результаты электрохимических и коррозионных исследований подтверждают высокую противокоррозионную эффективность пассивирующих слоев, сформированных из водных растворов Ин. Показана перспективность использования стабильных в водных растворах триалкоксисиланов и их композиций с ингибиторами карбоксилатного ряда для получения защитных пленок на металлах. На примере низкоуглеродистой стали продемонстрирован вклад предварительной модификации ее поверхности в растворе цинковых комплексов фосфоновых кислот в антикоррозионные свойства получаемых в итоге пассивирующих слоев.

Литература

1. Кузнецов Ю.И. Физико-химические аспекты ингибирования коррозии металлов в водных растворах. // Успехи химии. 2004, Т. 73, С. 79-93.
2. Kuznetsov Yu. I., Agafonkina M. O., Shikhaliev Kh. S., Andreeva N.P., Potapov A.Yu. Adsorption and passivation of copper by triazoles in neutral aqueous solution. // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition, 2014, V.3, № 2, pp. 137-148.
3. Chirkunov A.A., Semiletov A.M., Kuznetsov Y.I., Andreeva N.P. Passivation of steel with aqueous solutions of trialkoxysilanes. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015, V. 51, № 7, С. 1154-1159.
4. Кузнецов Ю. И., Чиркунов А. А., Филиппов И. А. О влиянии модификации поверхности стали оксиэтилендифосфонатом цинка на пассивацию ее растворами некоторых ингибиторов. // Электрохимия, 2013, Том 49, № 12, с. 1235-1242.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ВОДОРОДА НА КИНЕТИКУ ИОНИЗАЦИИ СТАЛИ С СУПЕРГИДРОФОБНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Е.Ю. Шель¹, Л.Е. Цыганкова², Н.В. Шель¹, В.И. Вигдорович^{1,3}

¹-ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»

²ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина»

³-ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве»

Исследования проведены на углеродистой стали Ст3 с химическим составом (%(масс.)): С - 0,2; Mn - 0,5; S - 0,15; Ni - 0,20; Cu - 0,20; Cr - 0,30; Fe - остальное, на поверхность которой после текстурирования ее лазерной обработкой осаждали супергидрофобизирующий агент (метокси- $\{3-[2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8\text{-пентадекафторооктил}]\text{окси}\}$ пропил)силан) из раствора *n*-декана (MAF). Использованы растворы HCl с концентрациями $5 \cdot 10^{-4} \dots 10^{-2}$ моль/л и среды с комплексным составом электролита *x*M HCl + 1,0M NaCl, в которых ионная сила растворов оставалась практически постоянной в том же интервале концентраций HCl и соответственно, ионов гидроксония [1]. Исходная величина контактного угла - 168°. Для нивелирования влияния различной ионной силы растворов первого типа использованы реальные коэффициенты активности отдельных ионов, заимствованные в [2]. Возможные реакции катодной деполяризации и механизма анодной ионизации стали рассмотрены в [1].

Обобщенные кинетические параметры электродных процессов приведены ниже в таблице.

Таблица. Влияние продолжительности воздействия слабокислых хлоридных растворов переменной и постоянной ионной силы на кинетические параметры парциальных электродных реакций на стали с супергидрофобизированной поверхностью.

Параметр	Время от начала погружения стали в раствор, ч:				
	0,25	24	48	120	144
	<i>Состав электролита xM HCl</i>				
$dE_K/dlgt_K, B$	0,120	0,100	0,120	0,090	0,10
$dE_A/dlgt_A, B$	0,070	0,110	0,090	0,070	0,08
$dlgt_K/dlga_{H^+}$	0	0	0	0	0
$dlgt_A/dlga_{H^+}$	2,7	2,7	3,0	3,0	3,0
$dlgt_{кор}/dlga_{H^+}$	-	0,85	1,5	1,6	0,9
$dlgt_{пред.кат}/dlga_{H^+}$	-	-	-	-	-
	<i>Состав электролита xM HCl + 1,0M NaCl</i>				
$dE_K/dlgt_K, B$	0,130	-	-	-	-
$dE_A/dlgt_A, B$	0,080	0,100	0,065	0,070	<0
$dlgt_K/dlga_{H^+}$	0	>0	>0	>0	-
$dlgt_A/dlga_{H^+}$	~2,0	~0,5	1,0	1,0	<0
$dlgt_{кор}/dlga_{H^+}$	0,8	>0	1,3	1,2	-
$dlgt_{пред.кат}/dlga_{H^+}$	-	-	0,85	0,90	-

Буквы «к» и «а» в индексе кинетических параметров указывают на их принадлежность к катодной или соответственно анодной реакции.

Литература

1. Вигдорович В.И., Шель Е.Ю., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Урядников А.А. // Коррозия: материалы, защита. 2017. № 4. С. 1 – 11.
2. Рабинович В.А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Л.: Химия. 1986. 176 с.

**ПРИМЕНЕНИЕ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ В КАЧЕСТВЕ
ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ**

Е.Н. Юрасова^{1,2}, Я.Г. Авдеев², Т.А. Ваграмян¹

¹*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,*

e-mail: yurasova.95@bk.ru

²*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*

Соединения трифенилметанового ряда широко используются человеком в качестве фармацевтических препаратов. Фенолфталеин более полувека использовался в медицине, как слабительное средство. Для диагностических целей в офтальмологии применяется натриевая соль флуоресцеина. Фуксин – противогрибковый препарат, проявляет активность в отношении стафилококков. Бриллиантовый зеленый – высокоактивный и быстродействующий антисептик. Малахитовый зеленый – лекарственное средство в ветеринарии для лечения аквариумных рыб от различных инфекционных заболеваний. Родамины находят применение при лечении онкологических заболеваний. Промышленный выпуск этих соединений налажен в достаточном количестве.

Представлялось целесообразным на основе доступных медицинских препаратов трифенилметанового ряда разработать эффективные ингибиторы коррозии низкоуглеродистой стали в растворах минеральных кислот с широким температурным диапазоном. Рассмотрена возможность повышения защитных свойств этих соединений путем создания на их базе композиционных ингибиторов.

Изучена коррозия низкоуглеродистой стали Ст3 в 2 М HCl, H₂SO₄ и H₃PO₄ в присутствии медицинских препаратов трифенилметанового ряда (фенолфталеина, флуоресцина, фуксина, малахитового зеленого и бриллиантового зеленого) и близких к ним по структуре соединений – крезолового красного, бромтимолового синего, бромфенолового синего, кристаллического фиолетового лактона, родамина С (В) и метилового фиолетового. Среди исследуемых соединений высокую защиту стали обеспечивает бриллиантовый зеленый, который в смеси с уротропином или KNCS позволяет замедлять коррозию стали в растворах HCl, H₂SO₄ и H₃PO₄ при температурах до 95°C. При защите стали в растворах H₂SO₄ и H₃PO₄ композициями бриллиантового зеленого с производными тиомочевина (тиомочевина, фенилтиомочевина, толилтиомочевина, дифенилтиомочевина) отмечена линейная корреляция между величинами коэффициентов торможения коррозии этими смесями и гидрофобностью молекул серосодержащих соединений, входящих в них.

Высокое защитное действие разработанных ингибиторных композиций на основе бриллиантового зеленого при коррозии стали в растворах минеральных кислот является результатом эффективного торможения ими электродных реакций металла.

СЕКЦИЯ 4

Приборы и методы исследований

ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ В УСЛОВИЯХ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ

А.Н. Ахметова, С.С. Виноградова

Казанский национальный исследовательский технологический университет

e-mail: man-anna87@mail.ru

Одним из опасных видов локального поражения хромоникелевых сталей, применяемых для изготовления деталей конструкций в химической, нефтехимической, пищевой и других отраслях промышленности, является процесс возникновения питтинговой коррозии. Для предотвращения развития данного типа локального разрушения необходимо проведение своевременных мероприятий, включающих предварительное определение стойкости сталей к питтинговой коррозии в эксплуатируемых средах. Несмотря на достаточно обширный теоретический и экспериментальный материал по возникновению питтинговой коррозии, актуальными остаются работы, направленные на совершенствование методов исследования, прогнозирования и коррозионного мониторинга. Разнообразие изменяющихся в процессе эксплуатации факторов, влияющих на стойкость металлов к питтинговой коррозии, в ряде случаев делают методы мониторинга необходимым элементом системы, обеспечивающей безопасную эксплуатацию оборудования [1]. Электрохимические методы являются перспективными для мониторинга питтинговой коррозии, поскольку позволяют определять стойкость металлов в реальных условиях эксплуатации и обеспечивают возможность получения сигнала об изменениях в коррозионной системе до начала питтинговой коррозии оборудования. Однако остается нерешенным ряд вопросов, связанных с выбором параметров режима мониторинга и необходимостью поддержания постоянного смещения потенциала при изменении условий эксплуатации, что обуславливает актуальность настоящего исследования.

Цель работы заключалась в разработке нового подхода, обеспечивающего выбор параметров режима коррозионного мониторинга состояния поверхности хромоникелевых сталей в хлоридсодержащих средах, и методики оценки состояния поверхности, учитывающей изменение условий эксплуатации.

В работе предложен способ коррозионного мониторинга состояния поверхности хромоникелевых сталей в модельных хлоридсодержащих средах в условиях возникновения питтинговой коррозии, позволяющий оперативно регистрировать колебания значений электрических сигналов при изменении условий эксплуатации; способ статистической обработки флуктуаций тока с использованием характеристик случайных процессов, позволяющий определять значение смещения потенциала и продолжительности периодической потенциостатической поляризации; разработана методика определения состояния поверхности хромоникелевых сталей, включающая набор циклов потенциостатирования до возникновения сигнала, свидетельствующего о переходе поверхности в локально-активное состояние и позволяющая оперативно проводить коррозионный мониторинг в модельных хлоридсодержащих средах. Кроме того предложен дополнительный критерий оценки состояния поверхности хромоникелевых сталей - угловой коэффициент спектральной плотности мощности колебаний электрических сигналов, позволяющий выявить границы областей питтингообразования [2, 3].

Литература

1. Ткачева В.Э. Дис ...канд. техн. наук. Казань. 2009. С. 132.
2. Ахметова А.Н., Виноградова С.С. Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т.18. №11. С. 101-105.
3. Ахметова А.Н. Дисс. канд. техн. наук. Казань. 2017. С. 143.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ ПИТТИНГОВОЙ
КОРРОЗИИ СТАЛИ 08X18H10 ПРИ ПОМОЩИ ДАТЧИКА НА ОСНОВЕ
ГИГАНТСКОГО МАГНИТНОГО ИМПЕДАНСА**

И.В. Бардин¹, Н.С. Холодков², С.А. Гудосников³, Н.А. Усов³, А.И. Маршаков¹

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
e-mail: bardin_ilya@list.ru*

²*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,*

³*Институт земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн им. Н.В. Пушкова
РАН*

Локальные типы коррозии являются частой причиной выхода из строя оборудования [1], поэтому актуальной задачей является проведение экспресс оценки коррозионной стойкости материалов и коррозионный мониторинг оборудования, при этом предпочтение отдается неинвазивным методам позволяющим проводить диагностику *in-situ* [2].

Для этих целей могут быть использованы чувствительные магнитометры на основе магнитных датчиков, так как процесс протекания коррозионных токов в локализованных областях является источником слабых магнитных полей. В работах [3,4] была показана возможность применения чувствительного магнитометра на основе датчика гигантского магнитного импеданса (ГМИ-магнитометра) [5] для измерения магнитных полей коррозионных элементов.

В данной работе проведено *in-situ* измерение магнитных полей слабых коррозионных токов над питтингами на пластинах из стали марки 08X18H10 в растворе % 6 FeCl₃ при помощи ГМИ-магнитометра. Для оценки скорости коррозии в отдельном питтинге была использована математическая модель, предложенная в работе [4], результат был сопоставлен с расчетом скорости коррозии по потере массы металла в питтинге. Также при помощи ГМИ-магнитометра была зарегистрирована пассивация питтингов *in-situ*.

Литература

1. Peter Elliott – Gallery of Corrosion Damage. ASM Handbook V13B: Corrosion: Materials // ASM International. 2005. P. 631 – 646.
2. Chen Pan, Wangyan Lv, Zhenyao Wang, et al., - Atmospheric Corrosion of Copper Exposed in a Simulated Coastal-Industrial Atmosphere // Journal of Materials Science & Technology. 2016
3. Bardin I. V., Bautin V. A., Gudoshnikov S. A., et al. Measurement of weak magnetic field of corrosion current of isolated corrosion center // AIP Advances.– 2015.– №. 5.
4. Bardin, I. V., Bautin, V. A., Gudoshnikov, S. A., Seferyan, A. G., Ljubimov, B. Y., & Usov, N. A. (2016). Investigation of quasi-stationary magnetic fields of corrosion currents of zinc-copper cells using giant magneto-impedance magnetometer. Corrosion Science, 109, 257–262.
5. Gudoshnikov, S. A., Bardin, I. V., Bautin, V. A., Nozdrin, A. G., Popova, A. V., Prokhorova, Y. V., Usov, N. A. (2016). A high-sensitivity scanning magnetometer based on the giant magneto-impedance effect for measuring local magnetic fields of corrosion currents. Technical Physics Letters, 42(5).

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (грант УМНИК).

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ 3-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛЕННОЙ МЕДИ МЕТОДОМ СЭИ

Д.Б. Вершок, Ю.И. Кузнецов

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
e-mail: dvershok@mail.ru

Для изучения адсорбции ингибиторов коррозии на поверхности металлов и оценки энергии взаимодействия их с адсорбентом важно использовать методы *in situ*. Выбор таких методов не очень велик и электрохимические методы, в частности метод спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) имеют ряд преимуществ. Сочетание их (при контролируемом потенциале электрода) с оптическим методом эллипсометрии позволяет повысить надежность определяемых параметров адсорбции и сравнить их величины, измеренные двумя независимыми методами.

В настоящей работе проведено исследование адсорбции 3-Амино[1, 2, 4]-Триазола (3-АТ) на поверхности окисленной меди из боратного раствора (рН 7.4). Электрод предварительно катодно активировали, а затем окисляли при $E = 0,2$ В в течение 2 ч. Импедансные спектры снимали при этом же E с помощью электрохимического комплекса «Solartron» в диапазоне частот 10 мГц – 60 кГц. Расчет эквивалентной электрической схемы (ЭЭС) проводили с помощью программы ZView. Ингибитор вводили с последовательным увеличением концентрации с выдержкой в 1 ч перед снятием спектра.

Для расчета емкости двойного электрического слоя (ДЭС) использовали ЭЭС окисленного электрода. Величину степени заполнения поверхности электрода ингибитором Θ рассчитывали по уравнению:

$$\Theta = \frac{C_0 - C_x}{C_0 - C_{\max}}, \quad (1)$$

где C_0, C_x, C_{\max} – ёмкость ДЭС, соответственно, в фоновом растворе, в присутствии ингибитора в растворе и при степени заполнения поверхности последним, близкой к 1. Для расчёта адсорбционных характеристик ингибиторов в области среднего заполнения поверхности использовали изотерму Темкина, описываемую уравнением:

$$\Theta = (1/f)\ln[BC] \quad (2)$$

где B – константа адсорбционного равновесия, связанная со свободной энергией адсорбции ($-\Delta G^0$) соотношением:

$$B = [\exp(-\Delta G^0 / RT)] / 55.5 \quad (3);$$

f – фактор энергетической неоднородности поверхности, характеризующий изменение энтальпии адсорбции с её заполнением.

Результат расчета данных по адсорбции 3-АТ показал, что ее изотерма адекватно описывается уравнением Темкина, а значение ($-\Delta G^0$), определенное с помощью СЭИ, сопоставимо с аналогичными результатами, полученными ранее эллипсометрическим методом $1/1$: 60.8 ± 1.8 кДж/моль против 57.7 ± 2.8 кДж/моль. Это свидетельствует о правомерности допущений, сделанных нами при изучении адсорбции ингибиторов на меди из нейтрального водного раствора, двумя независимыми методами *in situ*.

Литература

1. Кузнецов Ю.И., Агафонкина М.О., Шихалиев Х.С., Андреева Н.П., Потапов А.Ю. Адсорбция и пассивация меди триазолами в нейтральных водных растворах. Коррозия: материалы, защита. 2014, 7, С. 33-40.

**ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС IPC-FRA
ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И КОРРОЗИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

В.Э. Касаткин

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

E-mail: vadim_kasatkin@mail.ru

С середины прошлого века потенциостаты прочно вошли в практику электрохимических и коррозионных исследований и к началу XXI века встал вопрос о создании «рабочего места электрохимика», объединяющего комплекс оборудования, ядром которого должен быть потенциостат под управлением персонального компьютера. Ю.М.Полукаров, сам активно занимаясь процессами электроосаждения металлов и исследования поверхностных слоёв, прекрасно осознавал эти потребности времени и, будучи директором ИФХ РАН в те годы, стал инициатором создания отдела для решения подобной задачи. В Институте был разработан программно-аппаратный комплекс IPC, представляющий собой многофункциональный потенциостат, обеспечивающий гибкое управление режимами поляризации и регистрации параметров измерений при помощи унифицированной программы для персонального компьютера. Различные модификации потенциостатов IPC-Pro, IPC-Compact, IPC-Micro обеспечивают работу с объектами исследований в диапазоне рабочих токов от 3А до долей наноампера. Хотя унифицированная программа обеспечивает достаточную гибкость в задании режимов электрохимического и коррозионного эксперимента, в дополнение к ней разрабатывались специализированные программы, позволяющие на стандартном приборе осуществить прикладные методики, требующие специфических действий от пользователя и/или обработки результатов электрохимических измерений.

Для расширения функциональных возможностей комплекса IPC разработана приставка FRA, обеспечивающая режим частотной спектроскопии электрохимического импеданса – современного метода изучения процессов, протекающих на электроде и в растворе. Этот метод особенно востребован для коррозионных исследований. Создана специальная программа для подбора и анализа эквивалентных схем по полученным годографам.

Потенциостатический комплекс IPC-FRA отмечен дипломами и медалями специализированных выставок научного оборудования и нашёл применение при проведении электрохимических и коррозионных исследований и постановки методик на их базе в нашей стране и за рубежом.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ШУМОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЧЕБЫШЕВА ДЛЯ МОНИТОРИНГА КОРРОЗИОННЫХ СИСТЕМ

А.Л. Ключев, А.Д. Давыдов, Б.М. Графов, В.В. Емец, В.Н. Андреев

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Нами предложен новый *in-situ* способ онлайн мониторинга коррозионных систем – электрохимическая шумовая спектроскопия Чебышева [1]. Её основными достоинствами являются отсутствие какого-либо воздействия измерительной аппаратуры на исследуемый образец, недорогая измерительная аппаратура и отсутствие необходимости детрендить шумовой транзистент.

Флуктуации напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) между двумя идентичными электродами регистрируются с помощью 24-битного АЦП. Полученные транзистенты НРЦ разбиваются на равные окна, в которых осуществляется преобразование Чебышева. Зависимость интенсивности определенных спектральных линий Чебышева от номера окна позволяет отслеживать изменения, происходящие на межфазной границе электрод/раствор во времени.

Показано, что для системы металлический **электрод/раствор** интенсивность электрохимических шумов в несколько раз выше, чем собственные шумы прибора. В начале эксперимента (первые 0,5-2 часа) для системы металлический электрод/раствор уровень шума выше на 2-3 порядка.

При введении в рабочий раствор ингибитора уровень электрохимических шумов для системы металлический **электрод/раствор+ингибитор** возрастает на несколько порядков, что может быть связано с блокировкой межфазной границы электрод/раствор, либо с торможением одной их стадий коррозионного процесса.

Для изолирующих лакокрасочных покрытий интенсивность электрохимического шума в системе **электрод/покрытие/раствор** в начале эксперимента (от нескольких часов – до нескольких дней) на несколько порядков выше интенсивности шума системы **электрод/раствор**. В дальнейшем, во время экспозиции в растворе, электролит начинает проникать через покрытие к электроду, вследствие чего происходит изменение интенсивности шума. Полностью деградировавшее покрытие, когда электролит контактирует со всей поверхностью электрода, ведет себя, как система **электрод/раствор** без покрытия.

Литература

1. Графов Б.М., Добровольский Ю.А., Давыдов А.Д., Укше А.Е., Ключев А.Л., Астафьев Е.А.// Электрохимия. 2015. Т. 51. № 6. С. 579-583.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА И ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИИ МНОГОСЛОЙНОГО МАТЕРИАЛА С ВНУТРЕННИМ ПРОТЕКТОРОМ

И.С. Лось

Пензенский государственный университет

e-mail: silverelk@yandex.ru

Разработан и запатентован новый класс слоистых композиционных металлических материалов, в которых коррозионная стойкость достигается за счёт внутреннего расположения протектора [1]. Протектор, характеризующийся более низким значением стационарного электрохимического потенциала, располагается между защищаемыми слоями, имеющими более высокий потенциал. В условиях сквозной питтинговой коррозии наружного слоя происходит электрохимическое взаимодействие защищаемого слоя и протектора, что замедляет дальнейшее распространение питтинга. Исследование коррозионного разрушения многослойных композитов вызвало необходимость создания новых методов, позволяющих получить количественные показатели для сравнения с монометаллическими промышленно применяемыми сталями и сплавами.

Разработаны оригинальные химические и электрохимические методы для изучения многослойных композитов, наиболее эффективным из которых является метод с использованием образцов разборного типа. В нём моделируется наличие питтинга в наружном слое и образование полости в протекторе. Отсутствие неразъёмного соединения даёт возможность определить массовые показатели коррозии каждого слоя при различных начальных условиях [2]. Трёхслойные образцы собирали из пластин в последовательности 08X18H10T-10-08X18H10T и соединяли болтами. Верхняя пластина 08X18H10T имела модель питтинга – отверстие диаметром 1,5 мм, средняя – модель полости - отверстия диаметром 3 - 20 мм. На верхней пластине герметично закрепляли стеклянную воронку, которую заполняли раствором, и экспонировали. Определяли потерю массы и рассчитывают массовые показатели коррозии каждого слоя. Испытанию подвергают также образцы сравнения. Коррозионную стойкость многослойного материала оценивали отношением $K_{\text{МКМ}} = (t_1 + t_2)/t_{\text{МОНО}}$, где t_1 - время сквозного проникновения единичным питтингом верхней пластины; t_2 - время растворения полости в среднем слое до диаметра, при котором зафиксировано максимальное значение массового показателя коррозии для нижней пластины; $t_{\text{МОНО}}$ - время сквозного проникновения единичным питтингом в монометалле суммарной толщины верхней и средней пластин. Испытаниями в растворе хлорида железа (III) в течение 720 и 2208 ч установлено, что $K_{\text{МКМ}}$ составил 12,2. Таким образом, получен показатель коррозионной стойкости многослойного материала с внутренним протектором. Метод может быть использован для испытаний многослойных материалов в средах различного состава.

Литература

1. Многослойные коррозионно-стойкие материалы: моногр. / И.С. Лось, Ю.П. Перелыгин, А.Е. Розен, С.Ю. Киреев. – 2-е изд., доп. – Пенза: Изд-во ПГУ, 2015. – 128 с.
2. Киреев С.Ю., Лось И.С., Розен А.Е., Перелыгин Ю.П. Методика коррозионных испытаний многослойного металлического материала / Коррозия: материалы, защита. 2017, №8, - С.42-47.

Работа выполнена по проекту № 10.6563.2017/8 госзадания Минобрнауки РФ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ РЫХЛЫХ ОСАДКОВ МЕТАЛЛОВ ЖЕЛЕЗНОЙ ГРУППЫ

Т.Н. Останина, В.С. Никитин, Н.И. Останин, Е.А. Долматова, Ю.Ф. Агзамова
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н.Ельцина»
e-mail: nikitin-viachieslav@mail.ru

Исследования структуры рыхлых осадков металлов, получаемых электролизом, имеют большое значение для прогнозирования технологических свойств порошков металлов. Метод хронопотенциометрии может быть использован для определения величины электрохимически активной поверхности электролитических осадков *in situ*.

Целью настоящей работы было определение величины поверхности рыхлых осадков никеля и оценка фрактальных свойств дендритных структур методом хронопотенциометрии.

Осадки получали из сульфатных растворов с концентрацией ионов никеля 0,05 и 0,12 М в течение 15 мин при задании постоянного тока, величина которого превышала значение предельного диффузионного тока на гладком электроде в 6 раз. Электрод после электролиза выдерживали в той же ячейке без тока в течение 10 мин до восстановления концентрации ионов никеля в растворе по всей толщине рыхлого слоя. Затем снимали хронопотенциограммы при токах I_p , превышавших ток получения осадка, и определяли переходное время τ_p . Площадь рыхлого осадка S_{oc} рассчитывали по формуле:

$$S_{oc} = \frac{I_p \sqrt{\tau_p}}{A},$$

где A – эмпирический коэффициент, характеризующий переходный процесс на гладкой поверхности.

Установлено, что с повышением I_p увеличивается электрохимически активная поверхность (S_{oc}), что связано с фрактальными свойствами рыхлого осадка. Величина поверхности как мера фрактального множества зависит от масштаба измерения. В качестве масштабного отрезка удобно использовать эффективную толщину диффузионного слоя δ , которая в нестационарных гальваностатических условиях зависит от времени. Тогда для момента переходного времени можно записать:

$$\delta = 2 \sqrt{\frac{\tau D_i}{\pi}},$$

где D_i – коэффициент диффузии ионов никеля в растворе.

Для фрактальной поверхности справедливо скейлинговое соотношение:

$$\ln S_{oc} = \ln \text{Const} + (d - D_f) \ln \delta,$$

где d – топологическая размерность масштабного объекта (для поверхности это квадрат, $d = 2$); D_f – фрактальная размерность.

Для осадков никеля получены линейные зависимости S_{oc} от δ в билогарифмических координатах. По тангенсу угла наклона определили D_f : в растворе 0,05 М NiSO₄ $D_f = 2,02$, а в 0,12 М – 2,37. При повышении концентрации ионов никеля $D_f > 2$ растет, что свидетельствует об увеличении разветвленности дендритных частиц осадка и более полному заполнению трехмерного пространства.

Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006, а также при финансовой поддержке Минобразования РФ в рамках базовой части государственного задания, проект №4.9514.2017/БЧ.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

А.А. Трофимов, В.М. Рудой, Т.С. Кулошвили

Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина

e-mail: a.a.trofimov@urfu.ru

Явление электрокатализа широко используется в технической электрохимии и химических источниках тока для ускорения реакций. Эффективность катализаторов зависит как от каталитических свойств, так и от степени развитости поверхности и ее доступность для диффузии. Оба фактора могут изменяться в зависимости от способа синтеза катализаторов. В работе выбраны два вида катализаторов NiCo_2O_4 и Co_3O_4 , для которых применяются методы гидротермального синтеза, электрохимического, термического разложения. К преимуществам электрохимического метода можно отнести прямой синтез катализатора на подложке, а также возможность широкого варьирования свойств получающегося катализатора при изменении состава электролита и условий электролиза.

NiCo_2O_4 получали методом электроосаждения в трехэлектродной ячейке. Рабочий электрод – медь покрытая 30мкм матового никеля, электрод сравнения – насыщенный хлорид серебряный (НХСЭ), противоэлектрод – нержавеющая сталь. Прекурсор гидроксида, используемый для получения конечно продукта, осаждали из водного электролита содержащего 0,02 М $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и 0.01 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ при постоянном потенциале -0,71В (НХСЭ) в течение 30 и 60 минут. Получающийся зеленый осадок прокачивали в печи при температуре 300°C. Пленку $\text{Co}(\text{OH})_2$ осаждали на аноде из раствора 0.1М Na_2CO_3 , 0.04М KNaTart и 0.004М $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ при потенциале 0,6 В (НХСЭ). Аттестацию образцов осуществляли методом РФА.

Для полученных электродов определяли число каталитически активных центров, представленных биядерным комплексом, образующихся в результате протекания электродных реакций в 1М растворе NaOH . Оценка числа каталитических центров производится путем интегрирования количества электричества, прошедшего в ходе катодного процесса восстановления CoOOH и $\text{Ni}(\text{OH})_2$, от потенциала. Для аппроксимации заполнения поверхности биядерными комплексами используется изотерма Фрумкина.

Для оценки электрохимически активной поверхности осадка NiCo_2O_4 использовали метод циклической вольтамперометрии. По линейной зависимости тока пика (i_p) от скорости развертки потенциала (v) в растворе, содержащем 10 мМ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 1 М KNO_3 , установили, что площадь поверхности осадка обладает фрактальными свойствами. Особенностью фрактальных электродов является вариативность свойств в зависимости от масштаба. Масштабным фактором в случае циклической вольтамперометрии является толщина диффузионного слоя.

Указанные методы позволяют определить фрактальную размерность и площадь электродной поверхности *in situ* в электрохимическом процессе с помощью метода циклической вольтамперометрии. Сравнение данных показателей с числом каталитических центров позволяет отделить влияние экстенсивного и интенсивного факторов на электрохимический процесс.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (постановление № 211, контракт № 02.А03.21.0006), а также Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания № 4.9514.2017/8.9.

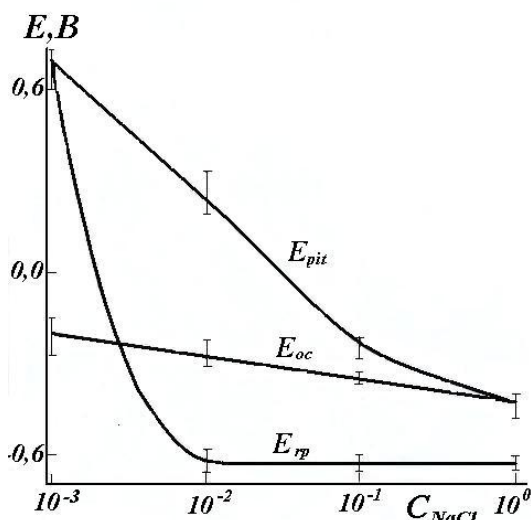
АНОДНОЕ И КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ЩЕЛОЧНО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

В.С. Шалдаев, А.Н. Малофеева, **А.Д. Давыдов**

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

e-mail: davydov@elchem.ac.ru

Проведено экспериментальное исследование процесса питтингообразования на углеродистой стали в насыщенных растворах $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содержащих различные количества NaCl . Для этого были использованы методы циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и наблюдение за состоянием образцов при их экспозиции в растворах в течение 50 дней. Определены зависимости потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации от концентрации NaCl , рис.1.



Результаты проведенного исследования с учетом литературных данных позволили сделать следующие заключения.

С уверенностью можно заключить, что питтинговая коррозия углеродистой стали в насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ происходит при содержании в растворе 1 моль/л NaCl . Потенциалы $E_{\text{сог}}$ и E_{pit} очень близки. После экспозиции образцов в течение 25 дней на их поверхности образовались значительные по размерам питтинги.

При содержании добавки NaCl 0.1 моль/л в опытах длительностью 50 суток коррозионное поведение стали проявляет характерные признаки образования и репассивации метастабильных питтингов. Для ответа на вопрос, произойдет ли переход к образованию активных питтингов требуется проведение более длительных экспериментов в условиях свободной коррозии. Потенциал $E_{\text{тр}}$ имеет более отрицательное значение, чем начальное значение $E_{\text{сог}}$. Полученные результаты свидетельствуют о возможности возникновения питтинговой коррозии стали в таком растворе.

В насыщенных растворах $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с содержанием NaCl 0.01 моль/л потенциал $E_{\text{тр}}$ также имеет более отрицательное значение, чем начальное значение $E_{\text{сог}}$. Как и для раствора с содержанием 0.1 моль/л NaCl , это свидетельствует о возможности питтинговой коррозии стали после временного повышения потенциала до значения E_{pit} по какой-либо внешней причине.

В растворах с концентрацией NaCl 0.01 моль/л использованными методами не обнаружено признаков возникновения питтинговой коррозии стали.

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

М.Р. Эренбург, И.Г. Ботрякова, А.И. Данилов

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

e-mail: mehrenburg@gmail.com

Одна из базовых задач при работе с ограниченными Pt наночастицами (НЧ) заключается в характеристике их поверхности с кристаллографической точки зрения. Хотя применяемый обычно для этой цели метод просвечивающей электронной микроскопии позволяет судить о поверхностной структуре НЧ по их форме, он не учитывает различий в структуре поверхности НЧ на воздухе и в растворе, а также сложность микрорельефа НЧ. В работах [1, 2] предложен метод анализа структуры поверхности, основанный на необратимой адсорбции адатомов металлов (Bi, Ge, Te) и анализе редокс-переходов адатомов на участках поверхности известной ориентации, где вклад адатомов с участков с другой поверхностной ориентацией в выбранной области потенциалов пренебрежимо мал. В частности, при адсорбции Bi на поверхности Pt на вольтамперограммах (ЦВА) Pt/Bi появляются острые пики, отвечающие редокс-реакции $\text{Bi}(0) \leftrightarrow \text{Bi}(\text{II})$ на гранях Pt (111). Для ЦВА Pt/Ge характерны пики в области 0.4–0.6 В, отвечающие граням (100) ($\text{Ge}(0) \leftrightarrow \text{Ge}(\text{II})$). Однако такой метод характеристики поверхности позволяет определить только количество так называемых "доменов" с заданной структурой, но не конкретную ширину террас и распределение ширин террас на поверхности. Для более точного анализа структуры поверхности требуются дополнительные знания о характере адсорбции адатомов Ge на поверхности Pt.

Мы исследовали ЦВА осаждения Ge на поверхность монокристаллов Pt с террасами (100) различной ширины и ступенями (110) и изучили эволюцию их ЦВА в процессе осаждения Ge из раствора. Было показано, что ЦВА монокристаллов включают три области, отвечающие (1) окислению изолированных адатомов Ge (восстановлению GeO на широких террасах Pt(100)), (2) на краях этих террас, а также (3) в случае, когда адатомы оказываются достаточно близко друг к другу (ближе, чем в решетке $c(2 \times 2)$, $< 5.6 \text{ \AA}$), когда можно говорить о формировании сверхкомпактных слоев Ge. Эволюция ЦВА Pt монокристаллов в процессе осаждения Ge из раствора была также изучена в присутствии и в отсутствие специфически адсорбирующихся ионов (перхлоратные и сульфатные растворы).

Для выделения доменов (100) большой ширины на фоне токов, отвечающих сверхмонослойному (более, чем $\text{Ge}:\text{Pt}=1:4$) заполнению, было использовано частичное растворение осадка, когда первыми с поверхности уходят наименее стабильные адатомы. В этом случае в области, отвечающей широким террасам (100), на ЦВА наблюдаются более высокие пики, которые обычно маскируются сверхмонослойным осаждением. Полученный подход был использован для характеристики Pt НЧ с большой долей ограниченных поверхностей с ориентацией (100). Было показано, что хотя предложенный метод пока не позволяет определить точное распределение ширин террас на поверхности, он, тем не менее, позволяет получить более точное представление о количестве на поверхности широких террас.

Литература

1. P. Rodriguez, E. Herrero, J. Solla-Gullon, F.J. Vidal-Iglesias, A. Aldaz, J.M. Feliu, Specific surface reactions for identification of platinum surface domains - Surface characterization and electrocatalytic tests, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 4308-4317.
2. J. Solla-Gullon, P. Rodriguez, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu, Surface characterization of platinum electrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 1359-1373.

**Тезисы докладов
Конференции «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и
химико-каталитического осаждения металлов и сплавов»,
памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова.
28-29 ноября, 2017.**

ISBN 978-5-6040217-0-5



9 785604 021705 >