

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

В.В. Штефан, В.М. Артеменко, О.Ю. Смирнова, О.В. Богоявленська

**АНОДНА ПОВЕДІНКА МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ РІДКІСНИХ  
І РОЗСІЯНИХ ЕЛЕМЕНТІВ**

Навчально-методичний посібник

для студентів спеціальності

«Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів та матеріалів на їх основі»

денної та заочної форм навчання

Харків 2015

УДК 541.135

544.65

ББК 35.35

A69

*Рецензенти:*

*Б. І. Байрачний*, д-р техн. наук, проф., Національний технічний  
університет «ХПІ»;

*О. О. Смирнов*, канд. техн. наук, ПАТ «Укрнафтохімпроект»

A69 Анодна поведінка матеріалів на основі рідкісних і розсіяних елементів : навч.-метод. посіб. / Штефан В. В., Артеменко В. М., Смирнова О. Ю., Богоявленська О. В. – Х. : НТУ «ХПІ», 2015. – 120 с.

ISBN

Навчально-методичний посібник висвітлює сучасні уявлення про анодну поведінку рідкісних, розсіяних металів та матеріалів на їх основі; фізико-хімічні підґрунтя електрохімічного формування оксидних покриттів; уявлення про механізм синтезу покриттів при мікродуговому оксидуванні. Посібник містить методичне забезпечення до лабораторних робіт та практичні завдання.

У посібнику використано результати роботи авторів у галузі анодної поведінки металів.

Розраховано на викладачів, аспірантів, і студентів вищих навчальних закладів денної та заочної форм навчання напрямів «Хімічна технологія та інженерія».

Іл. 41. Табл. 17. Бібліогр.: 55 назв.

УДК 541.135

544.65

ББК 35.35

ISBN

© В.В. Штефан, В.М. Артеменко,

О.Ю. Смирнова, О.В. Богоявленська, 2015 г.

## СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

$A$  – аніон

$c$  – концентрація речовини, моль/дм<sup>3</sup>

$E$  – електродний потенціал або потенціал електрода, В

$e$  – електрон

$E_j$  – електродний потенціал під струмом, В

$E_{a.a}$  – потенціал анодно-аніонної активації, В

$E_{ак}$  – потенціал активації, В

$E_{тп}$  – потенціал транспасивації, В

$E_p$  – рівноважний потенціал В

$E_{п}$  – потенціал початку пасивації, В

$E_{ст}$  – стаціонарний потенціал, В

$E_{O_2}$  – потенціал початку виділення кисню, В

$E^\circ$  – стандартний електродний потенціал, В

$F$  – число Фарадея, А · с/моль

$j$  – густина струму, А/м<sup>2</sup>

$j_a$  – густина анодного струму, А/м<sup>2</sup>

$j_d$  – гранична густина струму, А/м<sup>2</sup>

$k_e$  – електрохімічний еквівалент, г/(А · с)

$M$  – метал

$m$  – маса, г

$Q$  – кількість електрики, А · год

$R$  – універсальна газова стала, Дж/(моль · К)

$T$  – термодинамічна температура, К

$U$  – напруга, В

$U_{иск}$  – напруги іскріння, В

$z$  – кількість електронів

$\eta$  – перенапруга, В

$\tau$  – час, с

АОП – анодно-оксидне покриття

ВС – вихід за струмом, %

МДО – мікродугове оксидування

НТП – нанотрубчасте покриття

РРЕ – рідкісні і розсіяні елементи

## Вступ

Запропонований навчально-методичний посібник містить теоретичний матеріал та методичні вказівки до виконання лабораторних робіт за навчальними курсами дисциплін «Теоретичні основи хімії рідкісних розсіяних елементів та матеріалів на їх основі» та «Електрохімічний синтез матеріалів і покриттів з рідкісних розсіяних елементів» для студентів спеціальності «Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів та матеріалів на їх основі» денної та заочної форм навчання, що викладаються на кафедрі технічної електрохімії.

Колектив авторів зробив спробу в простій і доступній формі викласти теоретичний матеріал щодо анодної поведінки матеріалів на основі рідкісних та розсіяних елементів, розкрити механізм анодного процесу розчинення металів і визначити фактори, що впливають на його кінетику. Особливу увагу приділено питанню встановлення термодинамічно найбільш ймовірних областей потенціалів, рН та концентрації металевих катіонів, що відповідають різній електрохімічній поведінки металів, які належать до групи рідкісних і розсіяних елементів. Показано, як кислотність водного розчину і електродний потенціал металу визначають природу супровідних електрохімічних реакцій, які сприяють утворенню на поверхні металу важкорозчинних сполук і переходу металу в пасивний стан. Наявність цього явища у таких металів, як Ti, Zr, Ta, Nb та інше дозволяє електрохімічними методами отримувати на їх поверхні оксидні покриття з унікальними властивостями, такими як високі адгезія і електроопір, зносостійкість, поруватість, корозійна стійкість. Варіювання режиму електролізу дозволяє керувати властивостями оксидних покриттів, що є цінним інструментом в руках інженера-технолога.

Студенти мають змогу засвоїти основи електрохімічної технології як традиційного оксидування матеріалів на основі рідкісних і розсіяних елементів, так і сучасного – мікродугового оксидування, що в останні роки викликає глибокий науковий інтерес і широке застосування у промисловості в Україні та за кордоном.

В останньому розділі для закріплення теоретичного матеріалу для студентів передбачені практичні завдання, що дозволяє встановити зв'язок між теоретичними положеннями та їх практичним застосуванням при вивченні спеціальних дисциплін.

# РОЗДІЛ 1

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ РОЗЧИНЕННЯ ТА ПАСИВНІСТЬ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ РІДКІСНИХ І РОЗСІЯНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

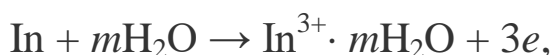
### 1.1. Загальна характеристика процесу

#### *1.1.1. Анодне розчинення металів. Загальна характеристика процесів*

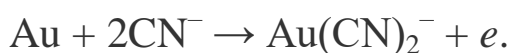
Металеві аноди широко застосовуються в електрохімічній промисловості, причому залежно від характеру процесу до них висувають такі вимоги:

1. Анод повинен розчинятися з утворенням простих гідратованих або комплексних іонів із заданим ступенем окиснення. Таким вимогам повинні відповідати більшість металевих анодів у гальванотехніці.

Наприклад, при розчиненні індієвих анодів у сульфатному електроліті утворюються прості гідратовані іони індію



а при розчиненні золотих анодів у лужному ціанідному електроліті утворюються комплексні іони



2. Розчинення анодів повинно бути вибіркоким (селективним), тобто один із компонентів матеріалу анода повинен розчинятися у вигляді певних іонів, а інші його складові не повинні розчинятися зовсім. Наприклад, у процесах рафінування срібла відбувається

окиснення срібла і перехід у розчин його іонів, тоді як метали платинової групи залишаються у незмінному стані і накопичуються в електроліті у вигляді шламу, який у подальшому відправляється на переробку з метою вилучення цих металів.

3. Анод повинен розчинятися з утворення на поверхні міцно зчеплених твердих продуктів взаємодії його іонів з іншими іонами, які є у розчині або з киснем, що виділяється на аноді. Прикладами таких процесів є анодне оксидування титану, цирконію, танталу, фосфатування, хроматування та ін.

4. Анод повинен розчинятися з одночасним вирівнюванням поверхні та надання їй блиску (електрохімічне полірування). Для цього створюють умови, за яких розчинення металу з мікроставів поверхні відбувається із значно більшою швидкістю, ніж із мікроставів. Завдяки цьому забезпечується згладжування мікрорельєфу поверхні та її блиск.

5. Анод зовсім не повинен розчинятися, і єдиним електродним процесом є виділення газу, частіше всього кисню та хлору. Ця вимога висувається до анодів при електролізі води, електроекстракції металів у гідроелектрометалургії, а також електролізі розчинів хлоридів лужних металів. В останньому випадку, окрім стійкості, анод повинен забезпечувати переважне виділення хлору та перешкоджати виділенню кисню.

Нерозчинні аноди використовуються також у гальваностегії – при платинуванні, родіюванні, золотінні з кислих та нейтральних розчинів, хромуванні та ін.

Якщо під дією зовнішнього струму кількість металу, що розчинився з аноду буде більше, ніж як це впливає з закону Фарадея, то на анодне розчинення металу накладається його самовільне розчинення, тобто одночасно йде корозія металу. Якщо анод, який у даних умовах повинен бути стійким, у дійсності розчиняється за рахунок зовнішнього струму (або за рахунок взаємодії з зовнішнім середовищем), то це вказує на сумісне анодне розчинення з корозією металу.

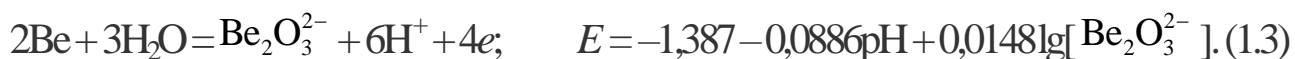
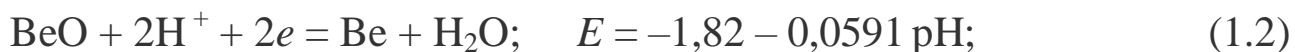
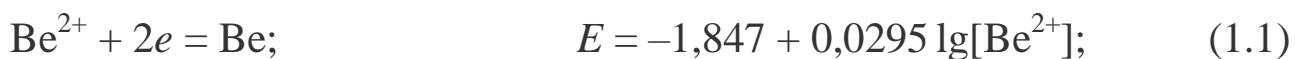
Який саме із розглянутих випадків анодної поведінки металів буде реалізованим, залежить від природи самого металу та від складу розчину, зокрема від його рН. Значну роль тут відіграє також густина струму і температура. Один і той же метал залежно від конкретних умов може активно розчинятися або бути нерозчинним.

Оцінку ймовірної поведінки кожного металу в умовах, близьких до рівноважних, можна зробити, застосовуючи діаграми **потенціал металу – рН середовища**, запропоновані М. Пурбе для більшості металів. Діаграми Пурбе дають більш повну інформацію відносно термодинамічної рівноваги між металом, його іонами у розчині або нерозчинними продуктами реакції.

Розглянемо це на прикладі діаграми Пурбе для системи берилій – вода (рис. 1.1) при  $t = 25$  °С. Насамперед нанесемо на неї прямі **a** і **b** (рис. 1.1), що відповідають реакціям розкладання води:



При будівництві діаграми металу необхідно обрати певні значення активностей іонів берилію. Зазвичай діаграми  $E - \text{рН}$  будуються для чотирьох значень активності –  $10^{-6}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-2}$  і  $10^0$  моль/дм<sup>3</sup>. При рівноважній активності (концентрації) іонів металу у розчині, що дорівнює  $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup> та нижче, його можна вважати термодинамічно стійким. Крім того, це значення відповідає практичній межі застосовності формули Нернста для електродних потенціалів. Найбільш важливі в цій системі реакції та відповідні їм рівняння електродних потенціалів (1–3) наведені нижче:



Потенціал, що відповідає рівновазі між  $\text{Be}^{2+}$  и  $\text{Be}$  – реакція (1.1), не залежить від рН середовища. Ця рівновага на діаграмі Пурбе відображається у вигляді ліній, паралельних осі рН (їх нахил дорівнює нулю). При досягненні досить високого значення рН може початися утворення  $\text{Be}(\text{OH})_2$  (або  $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) та розчинення берилію буде призводити до появи не іонів  $\text{Be}^{2+}$ , а молекул  $\text{Be}(\text{OH})_2$ . Рівновага між  $\text{Be}(\text{OH})_2$  и  $\text{Be}$  залежить від рН згідно з рівнянням (1.2), тому пряма (1) перейде у пряму (2) з нахилом, що дорівнює 0,0592. Внаслідок амфотерності сполук берилію подальше зростання рН веде до появи аніонів  $\text{Be}_2\text{O}_3^{2-}$ , що тепер будуть знаходитися у рівновазі з металічним берилієм. На діаграмі Пурбе це відображається появою ділянки 3 з нахилом прямих відносно осі рН, що дорівнює 0,0886, рівняння (1.3).

Вертикальні лінії 4, 5 відповідають реакціям гідратування



та при заданих активностях іонів берилію відповідають рН початку утворення відповідних сполук. Значення рН початку гідратування можуть бути обчислені з добутку розчинності.

Таким чином з діаграми  $E - \text{pH}$  для берилію видно, що в області кислих розчинів при потенціалах вище прямих (1) берилій розчиняється, утворюючи прості гідратовані іони  $\text{Be}^{2+}$ . По досягненні рН від 1 до 4 можливо утворення малорозчинного гідроксиду берилію  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , та ускладнення розчинення берилію. Область існування гідроксиду обмежена прямими 2, 4 та 5. При високих значеннях рН, наприклад, при  $\text{pH} = 10,5$  (для значення активності  $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>) берилій знову легко переходить у розчин, але вже у вигляді аніонів  $\text{Be}_2\text{O}_3^{2-}$ , що добре розчиняються у лужних середовищах та не ускладнюють анодне розчинення берилію. Ця область обмежена прямими (3, 5) та віссю ординат. Нижче ломаної

прямої (1, 2, 3) знаходиться область стійкості берилію, де не можна згідно з термодинамікою очікувати його переходу у розчин.

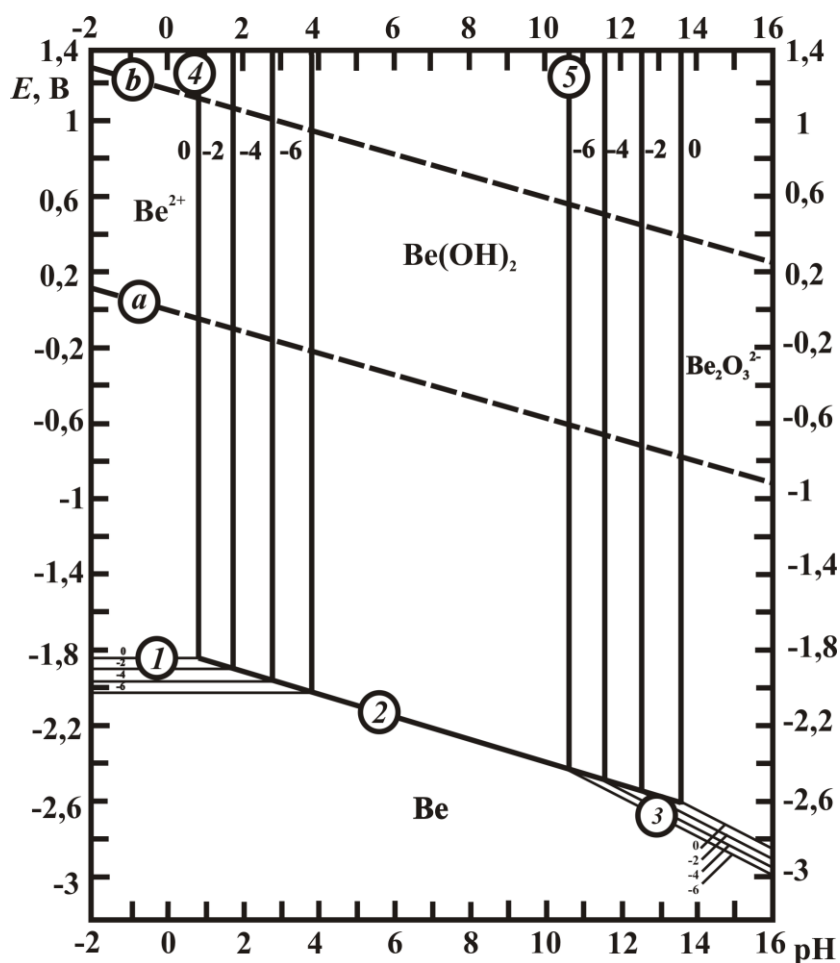
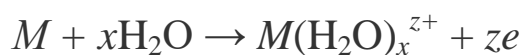


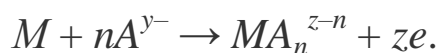
Рис. 1.1 Діаграма Пурбе для берилію

### *1.1.2. Анодне розчинення металів з утворенням добре розчинних сполук*

Анодне розчинення металу з переходом його в розчин у вигляді простих гідратованих (або у вигляді комплексних) іонів у багатьох випадках являє собою обернення процесу катодного виділення металів. Анодний процес починається з руйнування кристалічної ґратки і закінчується утворенням іонів металу у розчині та відведенням їх у глибину розчину; замість стадій формування кристалічної ґратки з'являються стадії її руйнування, замість розряду іонів – іонізація атомів металу та інше. Загальну реакцію анодного розчинення металу з утворенням простих гідратованих іонів можна записати у вигляді рівняння



або якщо утворюються комплексні іони металу,



Анодне розчинення металів відбувається при потенціалах більш позитивних, ніж відповідні рівноважні потенціали, тобто їх розчинення супроводжується анодною перенапругою.

**Перенапруга** анодної реакції має позитивне значення і визначається рівнянням

$$\eta = E_j - E_p, \quad (1.4)$$

де  $\eta$  – перенапруга, В;  $E_p$  – рівноважний потенціал, В;  $E_j$  – потенціал металу в умовах анодного розчинення при густині струму  $j$ , В.

Анодний процес розчинення металу включає такі ж стадії, що і катодні, але послідовність стадій перебігає у зворотному напрямку, а саме, процес починається з: 1) руйнування кристалевої ґратки; 2) іонізації; 3) відведення продуктів реакції від анода у глибину розчину.

Анодна перенапруга може бути пов'язана з гальмуванням будь-якої з перелічених стадій. При катодному виділенні металів сповільненість транспортування, тобто недостатня швидкість доставки іонів, що розряджаються, до електрода, зсуває його потенціал у негативний бік. При анодному розчиненні металу сповільненість аналогічної стадії відведення продуктів реакції призводить до накопичення іонів, що перейшли у розчин поблизу електрода і відповідно зсуває його потенціал у позитивний бік.

Аналогічна картина спостерігається і при сповільненому перебіганні інших стадій. Виявляється деяка симетрія катодних і анодних залежностей (рис. 1.2). Так, наприклад, анодна поляризація срібла, талію та інших металів, виявляється близькою за величиною до катодної поляризації цих же металів.

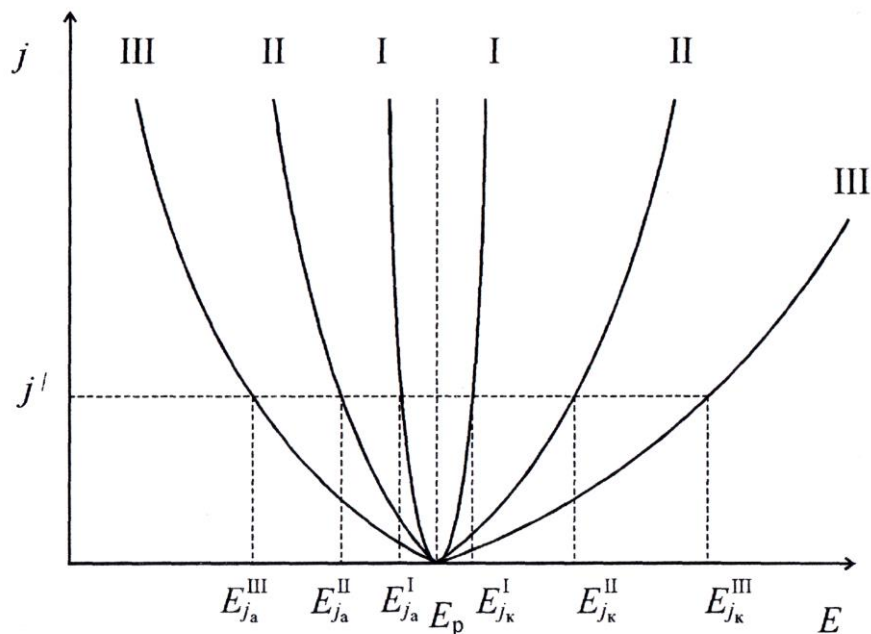


Рис. 1.2. Анодні та катодні поляризаційні залежності

Катодні та анодні поляризаційні залежності для цих металів повністю симетричні, що дає підставу вважати, що відновлення і окиснення даних металів супроводжується гальмуванням однієї і тієї ж стадії. Найбільш ймовірно, що сповільненою стадією є стадія транспортування учасників реакції, а перенапруга є дифузійною

$$\eta_{d(a)} = \frac{RT}{zF} \ln\left(1 - \frac{j_a}{j_d}\right).$$

Перенапруга може виникнути на будь-якій стадії, але, зазвичай, перенапруга анодної реакції завжди менш катодної реакції. За величиною анодної перенапруги всі метали діляться на такі ж три групи, які спостерігаються при катодному виділенні. Для металів I групи відзначається симетрія катодного і анодного процесів. Метали I групи (срібло, талій та ін.) виділяються і розчиняються з малою перенапругою. Для металів, що належать до II групи за величиною катодної перенапруги (індій та ін.), симетрія дещо порушується. Ще більш значне зниження анодної перенапруги у порівнянні з катодною спостерігається для металів III групи (родій та ін.).

Енергія видалення окремого структурного елемента кристалічної ґратки залежить від місця, яке він займає на поверхні кристала (рис. 1.3). Найменш міцно зв'язані структурні елементи, які розташовані у кутах кристала, де кожен з них оточений тільки трьома близькими сусідніми елементами. Переведення такого структурного елемента ґратки металу у розчин полегшується ще й тому, що до нього може підійти найбільша кількість молекул води чи груп ліганду, оскільки три його боки звернені до рідкої фази. Видалення структурного елемента з ребра кристала потребує подолання зв'язку вже з чотирма сусідніми елементами, а видалення елемента з якоїсь точки на самій поверхні грані – з п'ятьма близькими сусідніми елементами.

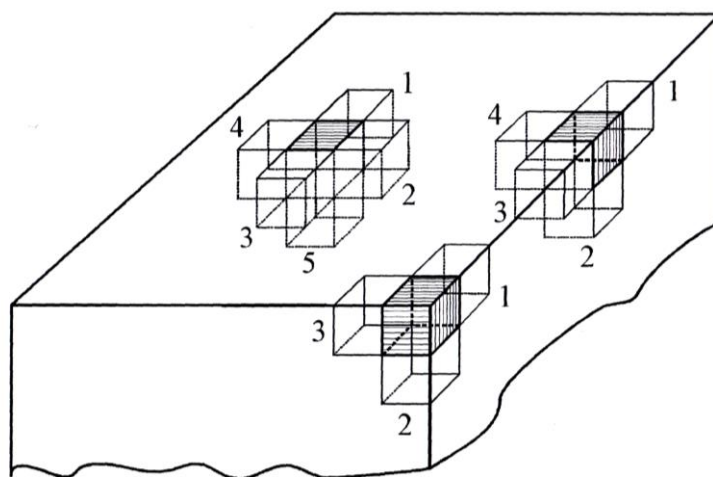


Рис. 1.3. Схематичне зображення грані кристала металу при його розчиненні

При анодному розчиненні також спостерігається активуюча дія поверхнево-активних аніонів і гальмуюча дія сторонніх катіонів. Однак аніонні ефекти тут значно більші, а катіонні – більш послаблені порівняно з катодним процесом.

На розчинення металу впливають катіонно-аніонний склад середовища. Серед сполук відомі так звані **активатори**, що збільшують швидкість розчинення. До них відносять численні відновники, наприклад, водень,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  та інші; деякі аніони  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  та ін. Але під впливом зовнішніх чинників або внаслідок перебігу деяких процесів може виникнути пасивація

металу, тобто зменшення швидкості розчинення або його переходу у нерозчинний стан. Серед речовин – **пасиваторів** найбільш поширеними є окисники, наприклад,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  і  $\text{O}_3$ .

### **1.1.3. Пасивність металів. Загальна характеристика пасивного стану металів**

Характер анодної поведінки металів залежить від багатьох факторів. Метал, що розчиняється під дією анодної поляризації, може при зміні умов втратити цю здатність і перетворитися у нерозчинний анод. Таке перетворення розчинного анода у нерозчинний являє собою частий випадок пасивності металів. Під **пасивністю металів** розуміють здатність металів переходити у такий стан, в якому вони перестають брати участь у процесах термодинамічно для них ймовірних і звичайно їм властивих.

Перехід металу у пасивний стан досягається не тільки при дії відповідних окисників (прикладом чого служить пасивація заліза у концентрованих розчинах нітратної кислоти), але іншими способами, зокрема анодною поляризацією.

Найбільш виразно це явище виявляється за допомогою потенціодинамічних кривих потенціал анода – густина струму. Типова потенціодинамічна крива наведена на рис. 1.4.

В області потенціалів, незначно віддалених від рівноважного або стаціонарного потенціалу металу, при зсуві його у позитивний бік спостерігається збільшення швидкості розчинення металу у вигляді звичайних для нього іонів. Область потенціалів від  $E_p$  до  $E_{\pi}$  відповідає активному стану металу, коли він веде себе як розчинний анод. При досягненні деякого значення потенціалу (більш позитивного, ніж  $E_{\pi}$ ) густина струму різко падає (ділянка від  $E_{\pi}$  до  $E_{ак}$ ), що вказує на раптове сповільнення процесу розчинення. У достатньо широких межах потенціалів ( $E_{ак}$  до  $E_{\pi\pi}$ ) густини струму, отже, і швидкість розчинення, майже не змінюється, та залишається дуже малою. Ця область потенціалів відповідає **пасивному стану**. Ділянка потенціодинамічної поляризаційної кривої, що з'єднує

область активного стану з областю пасивності, називається **перехідною областю**. Подальший зсув потенціалу від  $E_{\text{тп}}$  у позитивний бік може привести до нового підйому густини струму, тобто до збільшення швидкості розчинення. Ця зона потенціалів називається областю **перепасивації** або **транспасивації**. Для неї характерно розчинення металу у вигляді іонів більш високого ступеню окиснення, ніж при його розчиненні в активному стані. Таким чином, при відхиленні потенціалу від рівноважного у бік більш позитивних значень метал послідовно проходить через активний, перехідний (або передпасивний), пасивний й транспасивний стани.

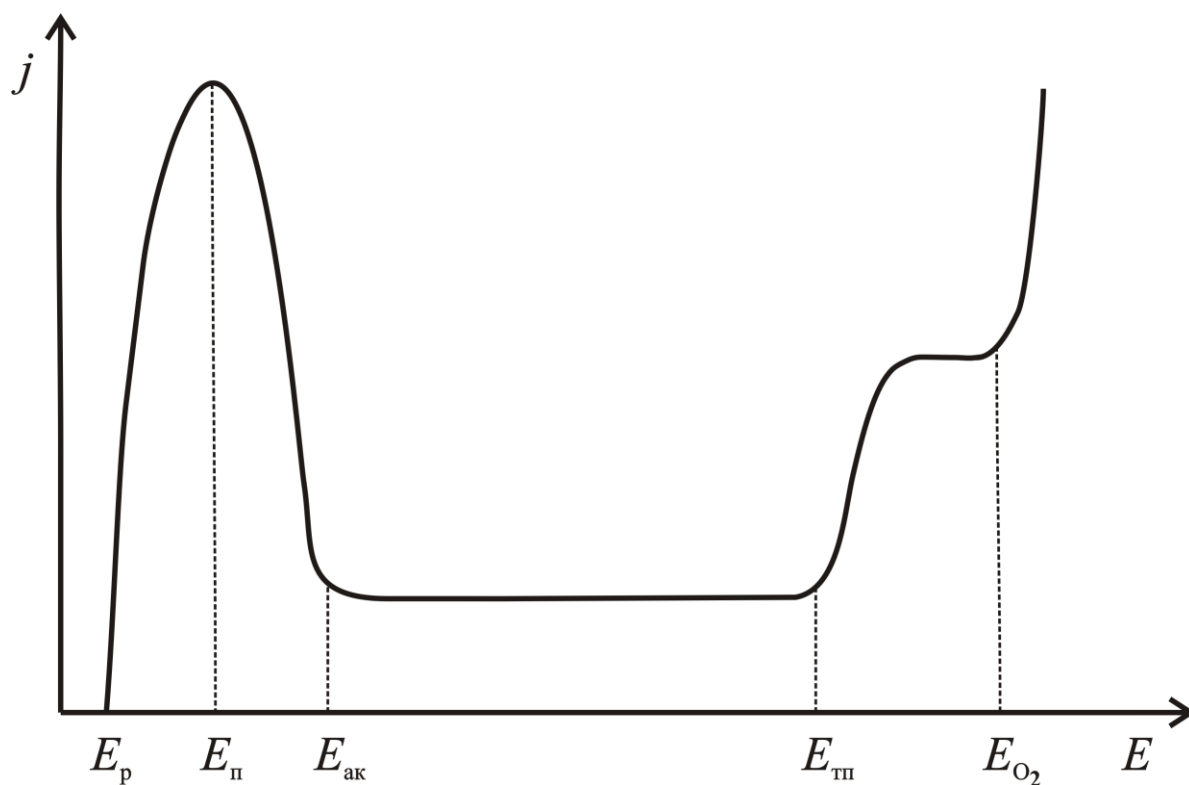


Рис. 1.4. Анодна поляризаційна залежність металу

Для характеристики потенціодинамічної кривої найбільш важливими є точки переходу з одного стану в інший. Потенціал  $E_{\text{п}}$ , при якому починається перехід металу з активного стану до пасивного, називається **потенціалом початку пасивації** або **потенціалом пасивації**. При потенціалі  $E_{\text{ак}}$  метал вже пасивний. Однак навіть його незначне відхилення в негативний бік порушує

пасивний стан, і метал починає активуватися. Потенціал  $E_{ак}$  називають *потенціалом активації* або *Фладе-потенціалом*. Наступним характеристичним потенціалом буде величина  $E_{тп}$  – *потенціал транспасивації*, при якому метал з області пасивного стану вступає в область транспасивності. Для кожної з областей потенціодинамічної кривої, розмежених критичними точками, характерний свій закон зміни швидкості розчинення (зміни анодної густини струму) з потенціалом. Область активного стану відокремлюється тим, що зсув потенціалу в позитивний бік викликає збільшення швидкості розчинення, тобто нахил прямої  $dj/dE > 0$ . У перехідному стані швидкість розчинення зменшується з ростом позитивного значення потенціалу і нахилу кривої  $dj/dE < 0$ . У пасивному стані швидкість розчинення практично не залежить від потенціалу, і величини нахилу  $dj/dE$  можна прийняти рівними нулю. У транспасивному стані, як і в активному, швидкість розчинення збільшується з потенціалом, але нахил  $dj/dE$  за своєю абсолютною величиною виявляється звично іншим. Слід відзначити, що область перепасивації, тобто перехід анода у новий активний стан і підвищення швидкості його розчинення при досягненні достатньо позитивних потенціалів, спостерігається не завжди. Транспасивний стан характерний тільки для металів, що мають кілька ступенів окиснення. Для більшості металів після досягнення певного значення потенціалу ( $E_{O_2}$ ) відбувається підйом густини струму. Однак тут він відповідає не поновленню розчинення металу, а початку виділення кисню.

Відомі також випадки, коли після перепасивації починається область пасивності, яка може потім змінитися підйомом струму, який пов'язаний з розчиненням металу (але у вигляді інших іонів) або з виділенням кисню.

На рис. 1.5 наведено другий випадок анодного розчинення металу у потенціостатичному режимі. При зсуві потенціалу від стаціонарного в анодний бік спостерігається зона активного

розчинення металу (зростання  $j$  із збільшенням  $E$ ). У міру зростання анодного потенціалу виникає граничний анодний струм розчинення металу.

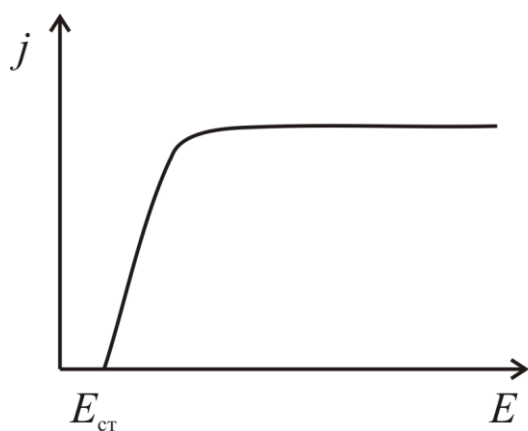


Рис. 1.5. Анодна поляризаційна залежність металу із зоною граничного струму

Граничний струм може виникнути внаслідок відкладення рихлих твердих продуктів розчинення металу: малорозчинних солей або гідроксидів металу, що гальмують анодний процес. Поява граничного струму можлива через гальмування доставки аніонів до поверхні металу, що розчиняється, якщо

вони, взаємодіючи із поверхневими малорозчинними новоутвореннями, сприяють утворенню добре розчинних продуктів – комплексів.

Перший та другий механізми розчинення металів характерні для таких металів, як залізо та його сплави, вольфрам, хром, магній, кадмій, цинк, мідь, срібло. Потенціали утворення відповідних оксидів (гідроксидів) мають позитивні або мало негативні значення. За своєю структурою ці плівки поруваті, майже завжди кристалічні, мають електронну провідність та низький електричний опір. Ці шари є електронними напівпровідниками.

Третій випадок анодного розчинення металу наведено на рис. 1.6. При значному зсуві в анодний бік від стаціонарного потенціалу не відбувається розчинення металу, що перебуває у пасивному стані, і починається зростання плівок на аноді. При потенціалі анодно-аніонної активації  $E_{a,a}$  починається активоване розчинення металу, причому звичайно відбувається адсорбція агресивних аніонів, наприклад  $Cl^-$ , що руйнують оксид (гідроксид), взаємодіють з аніонами металу та призводять до утворення нестійких розчинних поверхневих комплексів метал-аніон.

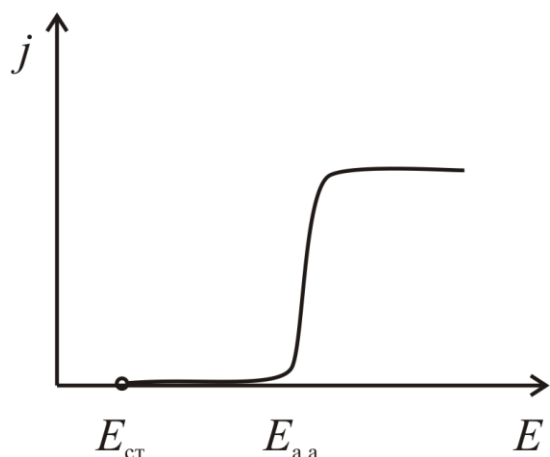


Рис. 1.6. Анодна поляризаційна залежність металу із зоною активованого розчинення металу

Третій механізм розчинення характерний для вентильних металів – танталу, ніобію, титану, алюмінію, цирконію, гафнію, ванадію, вісмуту, сурми. З іншого боку, анодне розчинення цих металів, що вкриті на повітрі напівпровідним оксидом товщиною 6–50 нм, можливо в електролітах, що реагують з такою оксидною плівкою. Названі вище метали є *d*-

елементами, тому, віддаючи *d*-електрони, вони перетворюються на іони із недобудованими зовнішніми *d*-рівнями. Такі іони вступають у реакцію із розчиненим у воді киснем або з водою, утворюючи поверхневі оксидні плівки. Потенціали утворення відповідних оксидів мають велике ( $\approx -1$  В) негативне значення.

Анодні оксиди цих металів є суцільними (не мають пор), щільними, володіють іонною провідністю, аморфні, вирізняються високим електричним опором. Зростання щільних оксидних шарів відбувається, якщо крізь них можлива дифузія іонів металу, що розчиняється, та аніонів, атомів кисню або гідроксильних груп.

#### ***1.1.4. Плівкова та адсорбційна теорії пасивності металів***

Анодні поляризаційні залежності частково характеризують активний, пасивний, транспасивний стани металів і визначають умови, за яких можна очікувати реалізацію кожного з них, але не вказують причини переходу металу з активного до пасивного або з пасивного до транспасивного стану. Для пояснення явища пасивності були запропоновані дві теорії – плівкова і адсорбційна. У плівковій теорії пасивності передбачається, що перехід металу з активного стану у пасивний викликаний утворенням на його поверхні тонкого, найчастіше оксидного, важкорозчинних сполук, що відділяє метал від

зовнішнього середовища таким чином, що перешкоджає його розчиненню.



Оксидний шар, що утворюється, має товщину у декілька молекулярних шарів, і його можна розглядати як фазовий оксид (рис. 1.7). Чим досконаліше структура оксидного шару, чим менше у ньому розривів та дефектів, тим повніше пасивація і тим менше швидкість розчинення металу у пасивному стані.

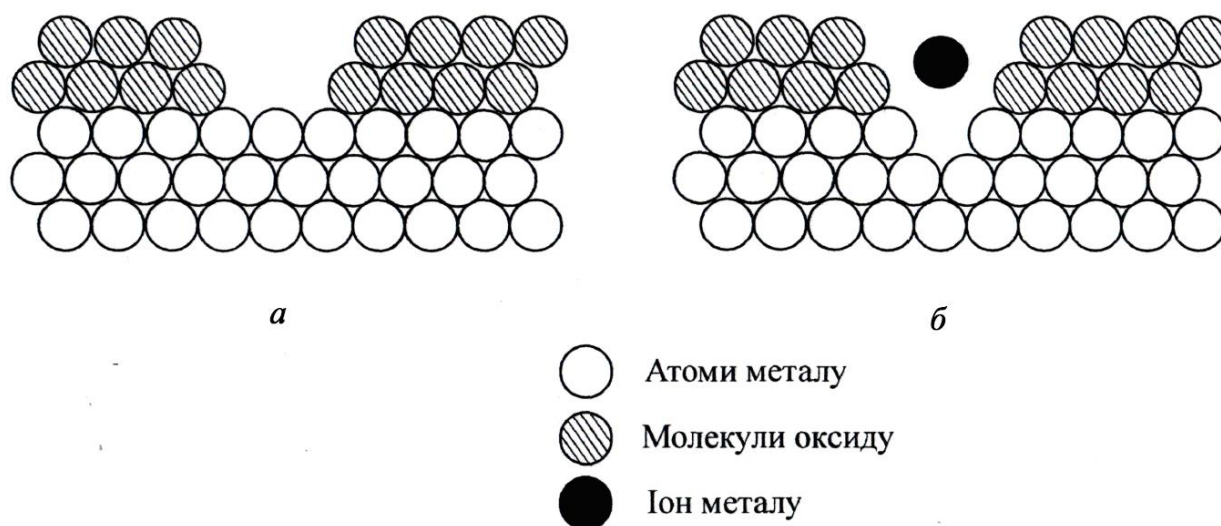


Рис. 1.7. Схематичне зображення плівкової пасивності металів

Перепасивація за плівковою теорією пояснює зміну складу і структури поверхні оксиду внаслідок утворення іонів більш високої валентності (рис. 1.4, 1.6), що може призвести до порушення суцільності плівки. Захисна дія плівки при цьому зменшується і знову стає можливим розчинення металу, але вже при більш позитивних потенціалах і звичайно у вигляді іонів з більшим ступенем окиснення. Основними факторами, які визначають процес виникнення та формування плівки, є потенціал металу, а також концентрації металевих і гідроксильних іонів. Потенціал металу повинен бути достатньо позитивним для того, щоб забезпечити стійкий стан даного процесу. Концентрації металевих і гідроксильних іонів повинні бути

достатньо великі, щоб стало можливим утворення відповідних солей або гідроксидів, послідовне перетворення яких приводить до оксидів, що пасивують поверхню анода. Пасивність настає тим легше, чим вище електродна поляризація при анодному розчиненні металу та чим нижче швидкість видалення іонів з поверхні електрода.

Згідно з адсорбційною теорією початок пасивного стану необов'язково пов'язаний з утворенням полімолекулярної оксидної плівки. Він може досягатися також за рахунок гальмування процесу розчинення, утворенням плівки адсорбційних атомів кисню. Поява кисневих атомів на поверхні металу внаслідок розряду іонів гідроксиду (або молекул води) може відбуватися при потенціалах більш низьких, ніж ті, при яких виділяється кисень або утворюються оксиди. Адсорбовані атоми кисню пасивують метал, утворюючи на його поверхні суцільний мономолекулярний шар, або блокують найбільш активні ділянки поверхні, або, зрештою, змінюють ефективну величину стрибка потенціалу на межі метал-розчин.

Значний інтерес становить можливість переходу до пасивного стану за рахунок блокування активних центрів або гальмування електрохімічної стадії анодної реакції. Внаслідок енергетичної неоднорідності поверхні металу, що розчиняється, перехід його іонів у розчин з різних ділянок здійснюється з неоднаковою швидкістю. Якщо кількості атомів або молекул кисню недостатньо для того, щоб повністю закрити поверхню електрода, то виявляться адсорбованими ділянки, де розчинення здійснювалося найбільш легко (активні центри), що призведе до різкого падіння загальної швидкості розчинення, нееквівалентної частки зайнятої поверхні. Гальмування процесу розчинення підвищує поляризацію, тобто зсуває потенціал анода у позитивний бік. Такий зсув потенціалу буде сприяти подальшій адсорбції кисню і початку пасивного стану. Наступна така ж порція кисню викликає подальше, але вже не таке різке сповільнення розчинення металу, оскільки блокуються менш активні

центри. При значній енергетичній нерівноцінності різних ділянок поверхні подібний механізм вибіркової адсорбції забезпечує зниження швидкості розчинення, що спостерігається звичайно в області пасивності.

### ***1.1.5. Поліповерхневий механізм анодного розчинення металів групи PPE***

Лише обмежена кількість металів, анодно розчиняючись в електролітах, посилає в розчин свої катіони. Такий випадок, наприклад, реалізується при утворенні добре розчинних солей металу. Ці метали відносяться до *s*-елементів, що мають зовнішні *s*-електрони при повністю заповнених або повністю незаповнених, більш глибоких інертних електронних оболонках. Однак навіть у цьому випадку сумарний процес



є складним і багатостадійним. Зазвичай процес розчинення металів у водних розчинах електролітів йде через погано розчинні поверхневі новоутворення – плівки складного складу. Ці плівки рідко мають електронну провідність і є діелектриками; зазвичай – це напівпровідники *p*-типу або ж *n*-типу. Для багатовалентних металів, насамперед PPE, характерний твердофазний поліповерхневий механізм окиснення у водних розчинах, запропонований Васько А.Т.

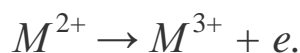
Сутність цього механізму полягає у наступному. Метали мають на своїх зовнішніх орбіталях недобудовані *d*-підоболонки й, віддаючи електрони, іон прагне набути стабільну електронну конфігурацію, тому є вельми реакційно спроможною частинкою. При цьому частинки можуть взаємодіяти як з розчинником, так і з окисниками різної сили. Нестабільність *d*-підоболонки є причиною негативних значень стандартних потенціалів для систем  $M^{2+}/M$ ,  $M^{3+}/M^{2+}$ . Продукти взаємодії цих частинок з компонентами розчину,

як правило, є погано розчинними та осаджуються на поверхні металу. Для таких металів, як титан, ніобій, тантал, цирконій й гафній віддача більше ніж два електрони практично неможлива, тому окиснення металів перебігає стадійно через утворення сполук проміжних валентностей. Анодна поляризаційна залежність для *d*-металів має класичний характер (рис. 1.4). Розглянемо анодні процеси, що перебігають у кожній області з урахуванням особливостей указаних металів.

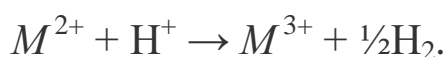
*Активна область.* При зсуві потенціалів у більш позитивний бік від стаціонарного потенціалу починається процес анодного розчинення металу, якому відповідає різкий підйом густини струму. На початку розчинення металу описується таким рівнянням



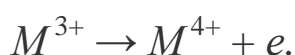
внаслідок якої приелектродний шар збагачується катіонами металу  $M^{2+}$ . У таких умовах можливо досягнення потенціалу для системи  $M^{2+}/M$ . Оскільки катіони металу  $M^{2+}$  є нестабільними, вони швидко окислюються до металу  $M^{3+}$



Стандартні потенціали для системи  $M^{2+}/M$ ,  $M^{3+}/M^{2+}$  мають більш негативні значення, ніж водневий електрод, що дає можливість для перебігання наступних реакцій



Підйом густини струму зупиняється тільки при окисненні металу до вищого ступеня окиснення:

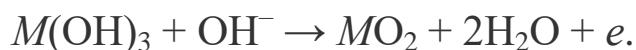
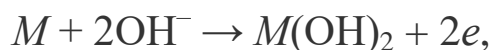


Унаслідок хімічних реакцій, що перебігають в приелектродному шарі, на поверхні електрода залежно від рН середовища утворюються частинки різної природи

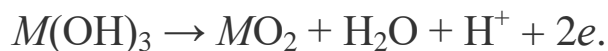
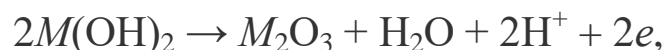


Крім утворення гідроксидів, відбувається й їх старіння, що призводить до появи оксидів металів. Старіння гідроксидів характерно для металів вищого ступеня окиснення, а також для умов кислих середовищ.

*Перехід від активної до пасивної області.* У цій області відбувається перебудова структури поверхневих шарів, а також зміни механізму росту пасивної плівки. Зовнішній шар плівки складається з оксидів вищого ступеня окиснення, а внутрішній шар утворюється з оксидів проміжних ступенів окиснення. Як наслідок, відбувається падіння анодного струму. Вищі оксиди *d*-металів групи РРЕ володіють низькою провідністю, на відміну від них оксиди проміжних ступенів окиснення проявляють незначну електропровідність. Тонкі плівки володіють значною електропровідністю. Бар'єрні плівки утворюються тільки стехіометричними оксидами, оскільки нестехіометричні оксиди є напівпровідниками. Вищі оксиди утворюються за рахунок доокиснення нижчих оксидів.

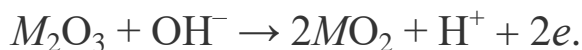
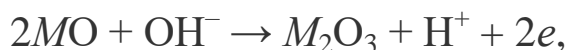


Як видно з реакцій, у процесі головну роль відіграють іони гідроксиду та молекули води, оскільки вони є джерелом кисню в плівках. У міру росту оксидної плівки іони гідроксидів важче втримати у плівці. Тому їх концентрація з ростом товщини плівки зменшується. Це обумовлює перетворення гідроксидів у вищі оксиди.



У результаті перебігання цих реакцій встановлюється стаціонарність, що виявляється у сталості значення анодного струму. Чим більше дефектів у бар'єрної плівки, тим більше гідратованих форм, які володіють високою електронною та іонною провідністю.

*Пасивна область.* На початку цієї області плівка має вже сформовану структуру  $M|MO|M_2O_3|MO_2$ , якій відповідає перебігання таких реакцій окиснення:



Границі між фазами плавні. Стан пасивності досягається завдяки наявності на поверхні металу вищих оксидів, що є інертними.

Таким чином окиснення металу відбувається стадійно. При цьому окиснення перебігає не на поверхні плівки, а на поверхні шарів, що її складають. Під дією електричного поля аніони кисню рухаються до металевої фази, де перетворюються у нестехіометричні оксиди, а назустріч їм рухаються іони  $M^{3+}$  й  $M^{4+}$ . Крім того, по дефектам кристалічної решітки та пустотам бар'єрного шару рухаються гідроксид-іони. Назустріч їм рухаються іони водню, які з ними утворюють молекули води, що частково виводяться із оксиду, а частково зв'язуються з оксидами, утворюючи розчинні сполуки



Ця реакція призводить до хімічного розчинення бар'єрної плівки по каналам, по яким рухаються іони гідроксиду та водню. На межі розподілу бар'єрна плівка – електроліт розчинні сполуки металів

переходять до розчину, що призводить до утворення каналів та їх росту. Ці фактори обумовлюють перехід плівки в бар'єропорувату.

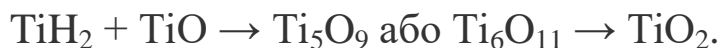
*Ріст анодної плівки при виділенні кисню.* Після області пасивності настає область виділення кисню, тому спостерігається підйом струму, але формування оксидної плівки не припиняється, а зростає за рахунок збільшення кількості ОН<sup>-</sup>, атомарного та молекулярного кисню. На початку, коли товщина оксидної плівки складає декілька нанометрів, кисень виділяється безпосередньо на поверхні оксиду. При збільшенні товщини оксидної плівки перехід електрона можливий тільки через зонні стани оксиду. За рахунок іонного струму всередині плівки відбувається міграція ОН<sup>-</sup> іонів, які досягають електропровідної фази, та розряджаються з виділенням атомарного або молекулярного кисню. Гідроксид-іони доокиснюють нижчі та нестехіометричні оксиди до вищих та стехіометричних.

#### ***1.1.6. Механізм анодного розчинення титану***

Анодна поляризаційна залежність для титану в загальному вигляді схематично показана на рис. 1.8. При зсуві потенціалу титану від стаціонарного значення у позитивний бік до потенціалу  $E_{\text{п}}$  починається збільшення розчинення титану внаслідок полегшення перебігу анодного процесу, та на поверхні титану встановлено наявність гідриду титану.

Окрім гідридів, на поверхні у неокиснювальних кислотах також мають місце й оксиди титану, наприклад TiO. Помітне гальмування процесу окиснення відбувається за рахунок адсорбції кисню. Коли потенціал електрода має значення  $E_{\text{п}}$ , на поверхні утворюється пасивний шар. У міру подальшого зсуву потенціалу пасивна плівка вкриває всю поверхню металу, внаслідок чого густина струму досягає мінімального значення. В області потенціалів  $E_{\text{п}} - E_{\text{ак}}$  на поверхні титану утворюється оксидна плівка, що містить суміш оксидів складу Ti<sub>5</sub>O<sub>9</sub> і Ti<sub>6</sub>O<sub>11</sub> (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3–4TiO). В області пасивності оксидна плівка має склад Ti<sub>5</sub>O<sub>9</sub>–Ti<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. Чим вище концентрація кислоти і температура розчину, тим більше позитивне значення має потенціал  $E_{\text{ак}}$ . У

пасивній області швидкість розчинення титану контролюється швидкістю хімічного розчинення оксиду, яка не залежить від величини електродного потенціалу. Зсув потенціалу в позитивну область призводить до зміни складу і структури оксидної плівки, від нижчих оксидів до вищих:



Товщина оксидної плівки зростає при зсуві потенціалу в анодну область.

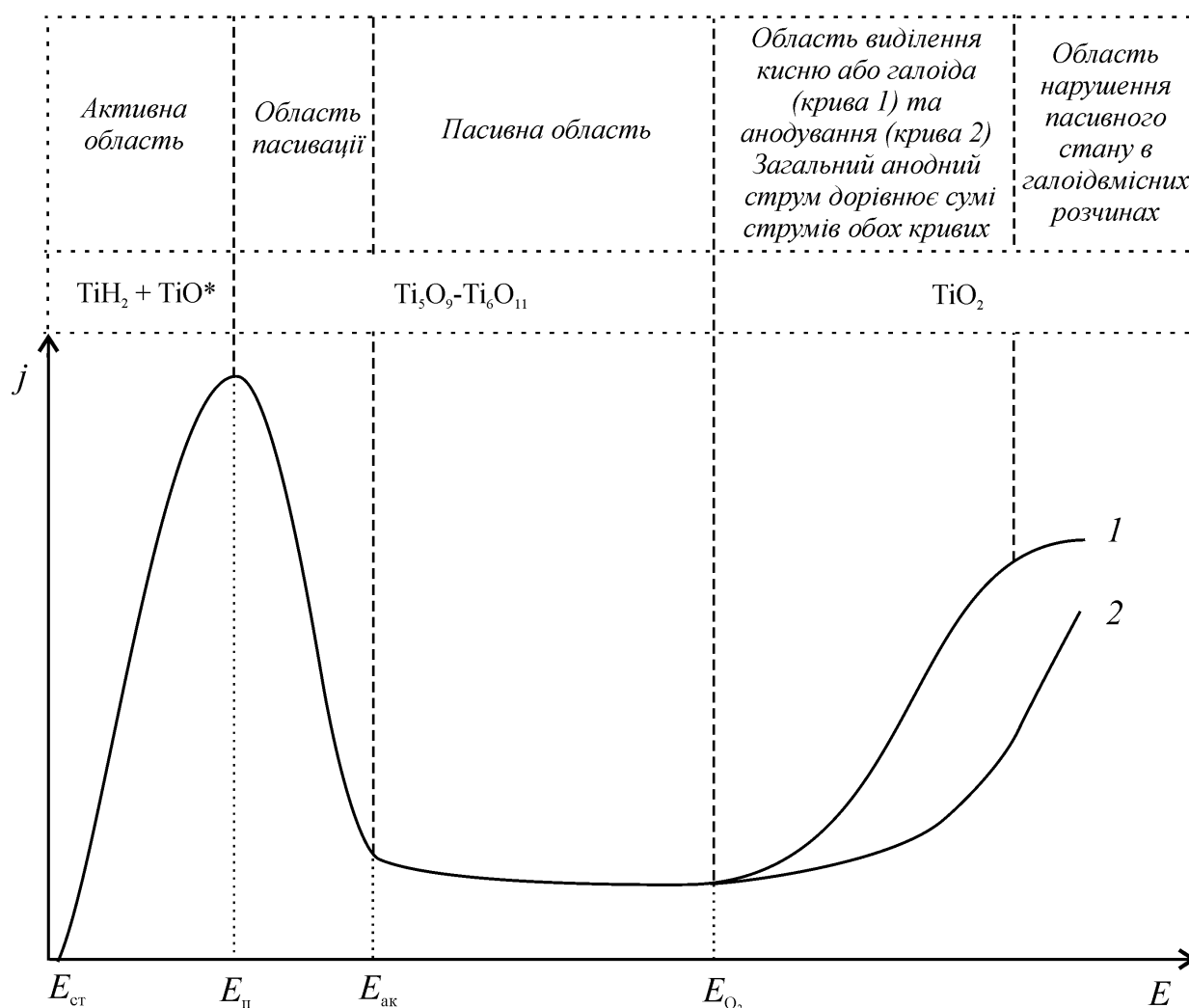


Рис. 1.8. Схематична анодна поляризаційна крива титанового електрода.  
Наявність  $\text{TiO}$  у поверхневих шарах припущено

Добавка у розчин окисників  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  та  $\text{K}_2\text{WO}_4$ , а також іонів чотиривалентного титану знижує швидкість розчинення титану та його сплавів, хоча ці добавки зсувають

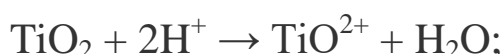
потенціал в анодну область. Це пов'язано з тим, що природа пасивувальної плівки залежить від умов її утворення. У менш окиснювальних середовищах або при низькому анодному потенціалі пасивна плівка складається з оксидів із більшим низьким ступенем окиснення. Вони створюють багатошарову структуру, яка складається з внутрішнього шару товщиною 100–200 нм та зовнішнього (більш товстого) несучільного. Зменшення швидкості анодного розчинення обумовлюється складом та структурою.

У пасивній області процес окиснення титану складається з таких рівнянь:

- електрохімічне утворення оксидної плівки



- хімічне розчинення плівки



- безпосереднє електрохімічне розчинення титану



Присутність хлоридів у кислих розчинах спричиняє депасивувальну дію. Таку дію спричиняють добавки  $\text{HClO}_4$  у хлоридній кислоті. Це пояснюється відновленням іонів  $\text{ClO}_4^-$  до  $\text{Cl}^-$ . Швидкість розчинення титану збільшується у присутності  $\text{HF}$ , який ефективно розчиняє оксид на поверхні титану. Збільшення концентрації  $\text{HF}$  призводить до росту струму розчинення титану.

Таким чином, пасивний стан титану та його сплавів пов'язаний з утворенням оксидної плівки, склад якої при високих напругах близький до  $\text{TiO}_2$ . Властивості цієї плівки змінюються залежно від умов процесу. При достатньо високих анодних потенціалах вона починає руйнуватися з утворенням пітингу, що приводить до порушення пасивного стану. Ці потенціали називають потенціалами пробою або активації. Значення потенціалу активації залежить від

аніонного складу електроліту. Він зсувається у позитивний бік у ряду розчинів із такими аніонами:  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ . У розчинах, що містять сульфати, фосфати, карбонати електрохімічне окиснення (оксидування) титану неможливо аж до +50 В.

Високі значення потенціалів електрохімічного розчинення титану знижують зміною температури, рН електроліту та швидкістю його прокачування. Так, наприклад, у розчинах хлориду натрію зниження потенціалу активації сплаву титану ВТІ та ВТЗ–І з ростом температури складає 50 мВ/°С.

Зрозуміло, що розчинення полівалентних металів перебігає постадійно. Вихід за струмом для даної реакції у розчинах хлоридів, бромідів, нітратів, як правило, становить близько до 100 %, а ефективна валентність близька до чотирьох, підкислення розчину знижує ці величини.

Таким чином, основну роль в електрохімічному окисненні титану в водному розчині хлориду натрію відіграє вода, а самі хлорид-іони утворюють хемосорбовані комплекси титану на початкових стадіях процесу окиснення.

## 1.2. Практична частина

### 1.2.1. Завдання для виконання лабораторної роботи

За допомогою потенціостату отримати поляризаційні залежності та встановити характер анодної поведінки металів, що досліджуються.

1. Перед проведенням поляризаційних вимірювань ознайомитися з інструкцією до експлуатації потенціостата (розділи «Підготовка потенціостата до роботи», «Робота з потенціостатом у режимі «Потенціал»).

Дослідження проводяться у розчинах, склад і молярну концентрацію яких обирають відповідно до варіанта завдання (табл. 1.1). Варіант завдання вказується викладачем. Зразки металу, що досліджується згідно з відповідним варіантом, одержують у викладача, вимірюють площу поверхні робочого електрода та занотовують її. Електрод оброблюють відповідно до методики, наданої у додатку А. Збирають електрохімічну комірку, що складається з робочого електрода, допоміжного електрода та електрода порівняння, скляної ємності та розчину електроліту. Електроди розташовують паралельно один одному та жорстко закріплюють у кришці комірки затисками. Як електрод порівняння застосовують хлоридсрібний або інший напівелемент відповідно до складу розчину (див. табл. 1.1) значення потенціалу надано у додатку Б.

2. Вимірювання здійснюють у потенціодинамічному режимі за допомогою потенціостата П 5848. Реєстрацію результатів вимірювань здійснюють двокоординатним приладом ЛКД - 004, реєстратором КСП - 4 або іншим приладом відповідного призначення.

Електрохімічну комірку (рис. 1.9) необхідно спочатку ополоснути розчином електроліту, в якому здійснюватиметься вимірювання, а потім заповнити її. Підключити електроди до потенціостата. Виміряти потенціал робочого електрода без поляризації, тобто за відсутності струму.

Реєстрацію поляризаційної залежності проводять при заданих викладачем величинах таких параметрів: швидкості розгортання потенціалу, діапазону густин струму, швидкості руху діаграмної стрічки.

3. Одержану анодну потенціодинамічну поляризаційну залежність розшифрувати за її координатами (густина струму  $j$ , [мА/см<sup>2</sup>]) – потенціал  $E$ , [В]), використовуючи для осі абсцис – швидкості розгортання потенціалу, швидкості руху стрічки та значення потенціалу робочого електрода, для осі ординат – величини діапазону струму, площі електрода та ширину стрічки.

4. Визначити значення рівноважного або стаціонарного потенціалів, потенціали активації, пасивації, транспасивації, виділення кисню, які характеризують анодну поведінку металу з використанням експериментально отриманих значень.

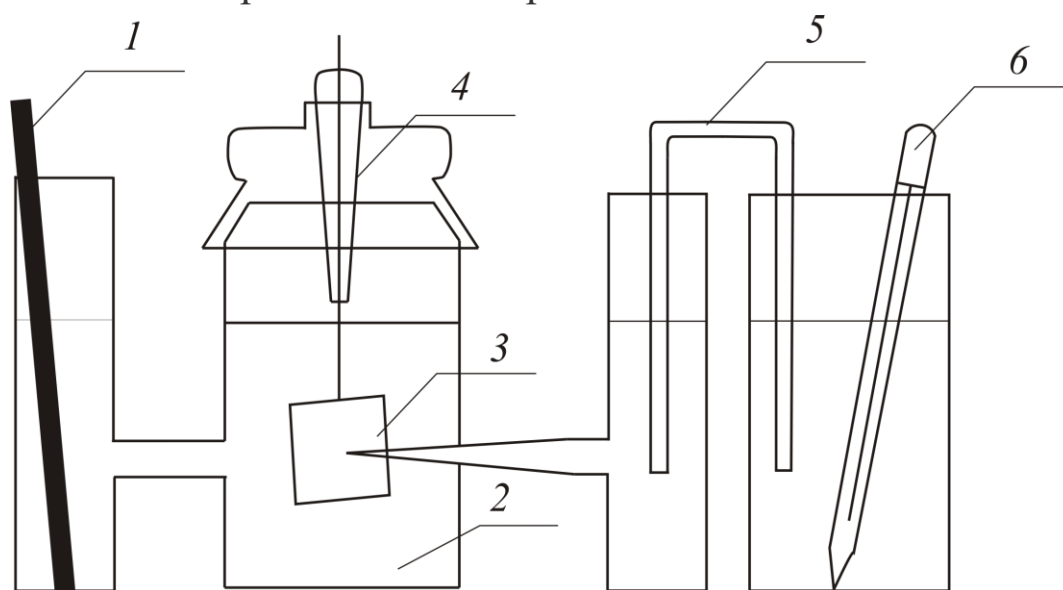


Рис. 1.9. Схема електрохімічної комірки: 1 – допоміжний електрод; 2 – розчин за табл. 1.1; 3 – робочий електрод; 4 – електродотримач; 5 – електролітичний ключ; 6 – хлоридсрібний електрод порівняння

5. На підставі розрахунків перенапруги (1.1) та логарифму густини струму побудувати залежність  $\eta - \lg j$ . Графічним методом визначити тафелівські сталі для металу, що розчиняється. Графічний матеріал подати на міліметровому папері з підписом до кожного рисунка.

6. Розрахувати величини густин струму активного розчинення металу та струму перепасивації.

Таблиця 1.1 – Варіанти завдань до лабораторних робіт

№ з/п	Склад електроліту	Електроди електрохімічної комірки			Параметри реєстрації поляризаційної залежності		
		робочий	допоміжний	порівняння	швидкість розгорнення потенціалу, мВ/с	діапазон струму, мА	швидкість діаграмної стрічки, мм/год
1.	20 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,5 % NaCl	Fe	Pt	Ртутно-сульфатний	4	50	720
2.	20 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,5 % NaCl	Ti	Pt	Ртутно-сульфатний	20	10	1800
3.	0,5 моль/дм <sup>3</sup> KCl	Mo	Pt	Хлорид-срібний	40	100	1800
4.	20 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,5 % NaCl	Nb	Pt	Ртутно-сульфатний	20	5	1800
5.	4 моль/дм <sup>3</sup> KBr	Fe	Pt	Хлорид-срібний	4	50	1800
6.	0,5 моль/дм <sup>3</sup> KNO <sub>3</sub>	Mo	Pt	Хлорид-срібний	4	100	720
7.	4 моль/дм <sup>3</sup> KBr	Ti	Pt	Хлорид-срібний	8	50	1800
8.	4 моль/дм <sup>3</sup> KBr	Nb	Pt	Хлорид-срібний	20	100	1800
9.	0,5 моль/дм <sup>3</sup> NaCl, <i>t</i> = 30 °C	Hf	Нержавіюча сталь	Хлорид-срібний	8	50	720
10.	0,05 моль/дм <sup>3</sup> Na <sub>3</sub> Cit	W	Pt	Хлорид-срібний	20	25	1800
11.	0,5 моль/дм <sup>3</sup> NaCl, 0,5 моль/дм <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	Ti	Нержавіюча сталь	Хлорид-срібний	8	50	1800
12.	20 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 10 % HF	Nb	Pt	Ртутно-сульфатний	20	50	720
13.	2,5 моль/дм <sup>3</sup> NaCl, <i>t</i> = 20 °C	Zr	Нержавіюча сталь	Хлорид-срібний	10	100	720
14.	4 моль/дм <sup>3</sup> KOH, <i>t</i> = 20 °C	Mo	Ni	Ртутно-оксидний	10	100	720

Продовження табл. 1.1

15.	0,5 моль/дм <sup>3</sup> NaCl, 0,5 моль/дм <sup>3</sup> NaClO <sub>4</sub>	Ti	Pt	Хлорид-срібний	8	50	1800
16.	1 моль/дм <sup>3</sup> NaCl, <i>t</i> = 20 °С	Zr	Нержавіюча сталь	Хлорид-срібний	20	50	720
17.	1 моль/дм <sup>3</sup> NaCl, <i>t</i> = 40 °С	Hf	Нержавіюча сталь	Хлорид-срібний	40	50	720
18.	4 моль/дм <sup>3</sup> КОН	W	Ni	Ртутно-оксидний	10	50	720
19.	2 моль/дм <sup>3</sup> КОН, <i>t</i> = 50 °С	Mo	Ni	Хлорид-срібний	5	50	720
20.	0,5 моль/дм <sup>3</sup> NaCl, 0,5 моль/дм <sup>3</sup> NaNO <sub>3</sub>	Ti	Pt	Хлорид-срібний	20	100	1800
21.	0,5 моль/дм <sup>3</sup> NaCl, <i>t</i> = 40 °С	Zr	Нержавіюча сталь	Хлорид-срібний	40	50	720
22.	0,5 моль/дм <sup>3</sup> K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Mo	Pt	Ртутно-сульфатний	10	50	1800
23.	1 моль/дм <sup>3</sup> HCl	Ti	Pt	Хлорид-срібний	0,01	25	720
24.	1 моль/дм <sup>3</sup> HCl	Ti	Pt	Хлорид-срібний	10	100	720
25.	0,5 моль/дм <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,075 моль/дм <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH = 1,65	Ti	Pt	Ртутно-сульфатний	10	100	720
26.	0,05 моль/дм <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	W	Pt	Ртутно-сульфатний	40	150	1800
27.	1 моль/дм <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	W	Pt	Ртутно-сульфатний	30	150	1800
28.	0,5 моль/дм <sup>3</sup> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Nb	Pt	Ртутно-сульфатний	40	50	720
29.	0,5 моль/дм <sup>3</sup> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ta	Pt	Ртутно-сульфатний	10	25	720
30.	0,1 моль/дм <sup>3</sup> KNO <sub>3</sub>	Ag0,1Au	Нержавіюча сталь	Хлорид-срібний	4	100	720

Продовження табл. 1.1

31.	1 моль/дм <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,1 моль/дм <sup>3</sup> CuSO <sub>4</sub> ,	Cu13Au	Нержа- віюча	Ртутно- сульфатний	4	100	720
32.	40 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ti	Pt	Ртутно- сульфатний	2	10	1800
33.	20 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ti	Pt	Хлорид- срібний	2	50	720

### ***1.2.2. Порядок оформлення лабораторної роботи***

1. Назва роботи.
2. Мета роботи.
3. Основні теоретичні положення.

Після назви підрозділу необхідно коротко викласти сутність явища анодного розчинення металів, чинники, які впливають на перенапругу, теорії, які пояснюють причини виникнення пасивного стану. Навести реакції анодного розчинення металу, утворення плівки, виділення кисню у кислому, нейтральному та лужному середовищах, основні розрахункові формули.

4. Завдання на проведення експерименту (викласти суть завдання).

5. Методика експерименту.

Надати склад розчину, в якому проведено вимірювання, та концентрацію (моль/дм<sup>3</sup>) основних компонентів. Навести:

- матеріал робочого електрода та площу його поверхні (см<sup>2</sup>);
- матеріал допоміжного електрода, площу його поверхні (см<sup>2</sup>);
- тип електрода порівняння і його рівноважний потенціал;
- температуру розчину.

Навести у вигляді таблиці (див. табл. 1.1) завдання до експериментальної частини лабораторної роботи.

6. Результати експерименту.

Порівняти отримані значення потенціалів активації, пасивації, транспасивації, виділення кисню з літературними відомостями, та занести до табл. 1.2. Навести розрахункові формули.

7. Обговорення отриманих результатів.

Проаналізувати анодну поведінку металу в заданому розчині. Визначити поведінку металу при анодному розчиненні. Для цього

проаналізувати геометрію анодних поляризаційних залежностей, поділити її на характерні області та надати уявлення щодо електрохімічних процесів, що перебігають у кожній області потенціалів на робочому електроді. Якщо метал виявляє активне розчинення, то провести розрахунки тафелівських коефіцієнтів  $a$ ,  $b$ , густини струму обміну  $j_0$  і коефіцієнта переносу  $(1 - \alpha)$ . Отримані дані занести до табл. 1.2.

Таблиця 1.2 – Експериментальні дані

№ з/п	Склад електродоліту	Матеріал робочого електрода	Потенціал, В					Густина струму, А/см <sup>2</sup>
			стаціонарний	пасивації	активації	транспасивації	виділення кисню	

## 8. Висновки.

На підставі аналізу отриманих результатів сформулювати характер анодного розчинення металів. Зробити висновки щодо впливу складу електродоліту на появу явища пасивного стану. Провести співставлення отриманих розрахованих значень з очікуваними теоретичними та вказати їх відповідність. У табл. 1.2 навести отримані дані інших підгруп і зробити загальні висновки.

## 9. Навести дати виконання роботи та її захисту.

Роботу виконано « » 20 р.

Роботу зараховано « » 20 р.

Звіт виконують на аркушах формату А4 або на зошитових аркушах у клітинку. Оформлення тексту звіту повинно відповідати вимогам СТБУЗ-ХПІ-3.01-2010.

Захист відбувається в аудиторний або позааудиторний час та передбачає наявність звіту, оформленого відповідно до вимог СТБУЗ-ХПІ-3.01-2010, виконаних самостійних завдань та відповідей на запитання щодо окремих розділів виконаної роботи і висновків.

### **Контрольні запитання**

1. Які вимоги висуваються до металевих анодів, що застосовуються в електрохімічній промисловості?
2. Наведіть стадії анодного процесу розчинення металу.
3. Надайте рівняння для розрахунку перенапруги анодної реакції.
4. Поясніть як енергія видалення окремого структурного елемента кристалічної ґратки залежить від місця, яке він займає на поверхні кристала?
5. Як катіонно-аніонний склад середовища впливає на розчинення металу?
6. Що являє собою пасивність металів? На підставі яких даних можна її встановити?
7. Наведіть анодну поляризаційну залежність для металів, схильних до пасивації та назвіть характерні її області.
8. У чому полягає сенс плівкової теорії пасивності? Наведіть приклади.
9. У чому полягає сенс адсорбційної теорії пасивності? Наведіть приклади.
10. Опишіть процеси, що перебігають в активній області в концепції поліповерхневого механізму анодного розчинення металів.
11. Опишіть процеси, що перебігають при переході від активної до пасивної області в концепції поліповерхневого механізму анодного розчинення металів.
12. Опишіть процеси, що перебігають у пасивній області в концепції поліповерхневого механізму анодного розчинення металів.
13. Опишіть процеси росту анодної плівки при виділенні кисню в концепції поліповерхневого механізму анодного розчинення металів.

14. Надайте механізм анодного розчинення титану.

15. Які продукти утворюються на поверхні титанового електрода у кожній характерній області?

16. Як компоненти електроліту впливають на процес анодного розчинення металу?

### Список літератури

1. Теоретичні основи хімії рідкісних та розсіяних елементів : підручник / Сахненко М. Д., Ведь М. В, Штефан В. В., Волобуєв М. М.; за ред. М. Д. Сахненка. – Х. : НТУ «ХП», 2011. – 424 с.

2. Байрачний Б. І. Рідкісні розсіяні і благородні елементи. Технологія виробництва та використання : підручник / Б. І. Байрачний, Л. В. Ляшок. – Х.: НТУ «ХП», 2007. – 288с.

3. Антропов Л. І. Теоретична електрохімія / Л. І. Антропов. – К. : Либідь, 1993. – 544 с.

4. Атанасянц А. Г. Анодное поведение металлов : учеб. пособ. для вузов / А. Г. Атанасянц. – М. : Metallurgiya, 1989. – 151 с.

5. Агасян П. К. Вольтамперометрия органических и неорганических соединений / П. К. Агасян, С. И. Жданов. – М. : Наука, 1985. – 248 с.

6. Будников Г. К. Основы современного электрохимического анализа / Г. К. Будников, В. Н. Майстренко, М. Р. Вяселев. – М. : Мир, 2003. – 592 с.

7. Егер Э. Методы измерения в электрохимии : в 2 т. / Э. Егер, А. Залкинд ; пер. с англ. – М. : Мир, 1977. – Т.1 – 287 с., Т. 2. – 476 с.

8. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс ; пер. с польск. – М. : Мир, 1974. – 552 с.

9. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа / Дж. Плэмбек ; пер. с англ. – М : Мир, 1985. – 504 с.

10. Байрачный Б.И. Физико-химические основы производства оксидно-полупроводниковых конденсаторов: учеб. пособ. / Б. И. Байрачный, В. М. Гурин, Л. В. Ляшок. – К. : НМК ВО, 1992. – 168 с.
11. Васько А. Т. Электрохимия тугоплавких металлов / А. Т. Васько, С. К. Ковач. – К. : Техніка, 1983. – 160 с.
12. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов / Маршаков И. К., Веденский А. В., Кондрашин В. Ю., Боков Г. А. – Воронеж : Изд-во ВГУ – 208 с.
13. Томашов Н. Д. Коррозия и защита титана / Н. Д. Томашов, Р. М. Альтовский. – М. : МАШГИЗ, 1963. – 168 с.
14. Справочник по электрохимии / под ред. А. М. Сухотина. – Л. : Химия, 1981. – 488 с.

## РОЗДІЛ 2

### ОКСИДУВАННЯ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ РІДКІСНИХ І РОЗСІЯНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

#### 2.1. Загальна характеристика процесу

Одним із найпростіших способів захисту поверхні металів і сплавів є *електрохімічне оксидування*, що полягає в одержанні оксидів на поверхні металів і напівпровідників при анодній поляризації у кисневмісних середовищах з іонною провідністю. Звичайне оксидування проводять на постійному струмі у гальваностатичному або потенціостатичному режимі.

Оксидна плівка захищає метал від корозії, має електроізоляційні властивості, служить гарною підставою для лакофарбових покриттів, використовується у декоративних цілях. За рахунок утворення

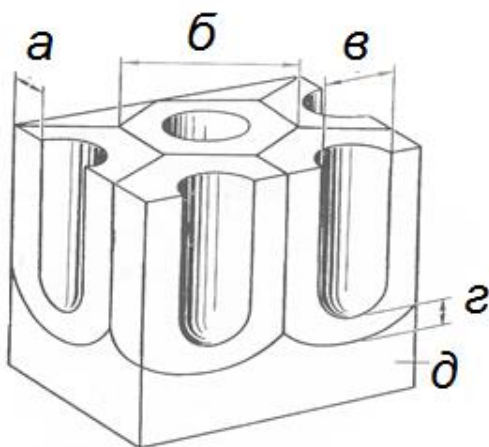


Рис. 2.1. Геометричні параметри анодного оксиду титану:

$a$  – товщина стінки комірки;  
 $b$  – розмір комірки;  $v$  – діаметр пори;  $г$  – товщина бар’єрного шару;  $д$  – титан

анодного оксиду (рис. 2.1) змінюються поверхневі властивості матеріалу: твердість, електричний опір, термостійкість, зносостійкість, каталітична активність та ін. Технологія оксидування широко використовується для алюмінію, титану, танталу, ніобію, кремнію, германія. Залежно від типу кисневмісного середовища, що заповнює міжелектродний простір, розрізняють оксидування: у водних розчинах електролітів, у розплавах

солей, у газовій плазмі, плазмово-електролітичне.

Оксидування у водних розчинах електролітів – найпоширеніший та уні-версальний спосіб обробки металів. Як електроліти застосовують водні розчини кислот або лугів. У лужних електролітах (боратна кислота, бура, нітрати, фосфати, бікарбонати) одержують тонкі щільні (товщиною до 1 мкм) оксиди. У кислотних електролітах (кислоти: хроматна, сульфатна, оксалатна, фосфатна; сульфати), одержують оксиди товщиною до 250 мкм. Ці оксиди мають двошарову структуру: тонкий, щільний (див. рис. 2.1), прилеглий до металу шар, та зовнішній шар – поруватий.

### **2.1.1. Оксидування вентильних металів**

У багатьох галузях промисловості застосовують метали, вкриті оксидною плівкою, яку одержують термічним або електрохімічним окисненням. Особливість **анодно-оксидного покриття** (АОП) – її



Рис. 2.2. Зовнішній вигляд оксидного покриття на титані, одержаного з електроліту складу  $420 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $125 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$  та  $17,75 \text{ г/дм}^3 \text{ Zr(SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  при густині струму  $3 \text{ А/дм}^2$

уніполярна провідність у контакті з електролітом. При анодній поляризації на таких металах провідність оксидного шару знижується у  $10^3$ – $10^5$  разів у порівнянні з катодним включенням. Істотну роль у створенні оксидного шару, що має **вентильний ефект**, відіграє електроліт, в якому утворюються щільні, безпористі, аморфні оксидні плівки. Оксидні шари з вентильними властивостями можна одержувати на танталі, ніобії, алюмінії, титані (рис. 2.2), цирконії, вісмуті, вольфрамі, олові, сурмі, магнії, цинку, залізі, берилії, сріблі, германії та кремнії.

Докладніше всього вивчені алюміній, ніобій, тантал і титан, оксиди яких найбільш чітко виявляють вентильний ефект. АОП на

уніполярна провідність у контакті з електролітом. При анодній поляризації на таких металах провідність оксидного шару знижується у  $10^3$ – $10^5$  разів у порівнянні з катодним включенням. Істотну роль у створенні оксидного шару, що має **вентильний ефект**, відіграє електроліт, в якому

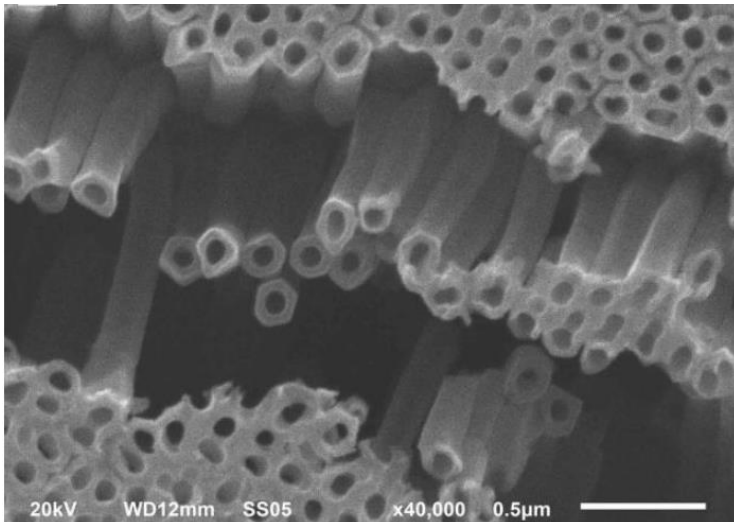


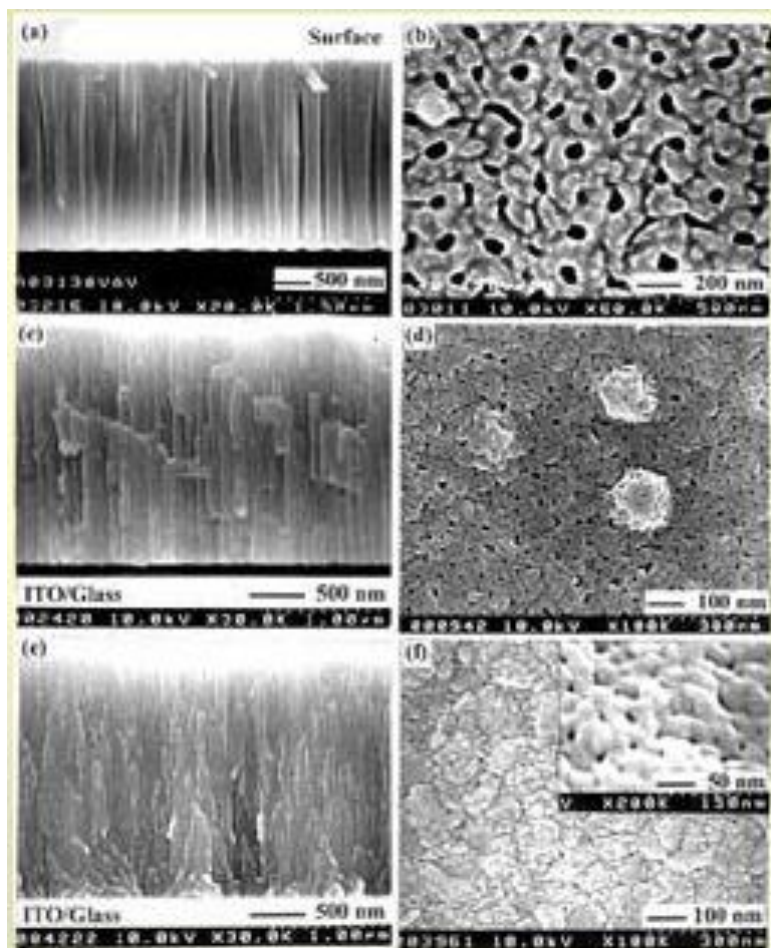
Рис. 2.3. Гексагональна упаковка пор в оксиді

реакція перебігає з активаційною поляризацією. Якщо значення потенціалів перевищують 0,3 В, анодна реакція стає необоротною, з утворенням фазового оксиду, швидкість росту якого обумовлена дифузією заряджених часток у шарі оксиду.

Товсті оксидні плівки складаються з двох шарів: тонкого безпористого оксидного шару бар'єрного типу (товщина 0,01–0,03 мкм) і товстого пористого шару. Перший з них контактує безпосередньо з металом. Другий шар складається з щільно упакованих груп у вигляді гексагональних призм (рис. 2.3), спрямованих перпендикулярно до поверхні металу. По осі кожної групи розташовані пори капілярної форми, розмір яких залежить від формувальної напруги і густини струму та визначається хімічною активністю електроліту (рис. 2.4).

Особливість пористого електрода з вентильного металу – сильно розвинена поверхня, укладена в невеликому геометричному об'ємі. Формування оксидної плівки на зовнішній поверхні пористого електрода перебігає аналогічно формуванню такої плівки на безпористих електродах. Окисдування внутрішніх шарів обмежено об'ємом електроліту в порах, розміри яких зрівняні з товщиною дифузійного шару. Розряд молекул води і низька швидкість дифузії продуктів реакції сприяють значному зростанню концентрації кислоти всередині пористого електрода.

цих металах утворюються, коли стаціонарний потенціал електрода зміщується в область позитивних значень. Анодне окиснення вентильних металів характеризується наявністю двох стадій. Коли потенціали не перевищують 0,2–0,3 В і швидкість розгортки не більше 0,02 В/с,



Фосфатна кислота (10 %)  
Діаметри пор – 150 нм,  
відстань між порами – 320 нм,  
товщина оксиду – 2,6 мкм

Оксалатна кислота (3 %)  
Діаметри пор – 30 нм,  
відстань між порами – 110 нм,  
товщина оксиду – 2,4 мкм

Сульфатна кислота (10 %)  
Діаметри пор – 5-8 нм,  
відстань між порами – 45 нм,  
товщина оксиду – 2,3 мкм

Рис. 2.4. Фото пористого оксиду, одержаного у різних умовах

Масоперенесення в об'ємно-пористих анодах здійснюється шляхом дифузії, міграції і конвекції. Зростання температури і концентрації електроліту негативно впливає на діелектричні властивості оксидних плівок. Для запобігання зазначених факторів застосовуються методи, що прискорюють дифузійні процеси: вакуумне просочення анодів перед формуванням, імпульсні і зміннострумові режими оксидування вентильних металів.

У випадку анодної поляризації об'ємно-пористих електродів поляризаційні криві значно відрізняються від лінійної залежності, що визначається проходженням струму через оксидну плівку і структурою пористого електрода. При накладенні поляризації пористий електрод додатково просочується, а струм на поверхні електрода перерозподіляється.

Швидкість оксидування у початковий момент часу поляризації характеризується визначеною величиною, нижче якої процес не

перебігає. Такий характер окисдування пояснюють перебудовою подвійного електричного шару при зміні полярності. У процесі росту оксидної плівки відбувається безперервна зміна фарадеївського та ємнісного струмів. В анодний напівперіод перебігає реакція утворення фазового оксиду, а у катодний – розряд гідроксонієвих іонів. З ростом товщини оксиду частка ємнісного струму росте. Коли досягається формувальна напруга і вихід на потенціостатичний режим, змінюється фарадеївська складова струму. Анодний струм знижується, а катодний – зростає. Перерозподіл фарадеївського та ємнісного струмів визначається властивостями оксидної плівки, що формується. Якщо утворюється безпористий *бар'єрний шар*, то ємнісна складова струму зростає. При формуванні більш товстих пористих шарів фарадеївський струм змінюється мало.

При електрохімічному окисненні титану, як правило, утворюється плівка, що має структуру анатазу з невеликою домішкою рутилу. Такі плівки прозорі, безпористі, міцні і мають високу хімічну стійкість у нейтральних, слабкокислих, слабколужних розчинах солей і в окисних середовищах. Тонкі фазові плівки на поверхні пасивованого титану мають напівпровідникову природу, мають вільну електронну й обмежену іонну провідність.

При анодному окисненні титану і його сплавів в інтервалі потенціалів від 6 до 18 В шар оксидної плівки збільшується з ростом анодного потенціалу. При цьому змінюється забарвлення плівки від яскраво-жовтої до синьої або блакитної. Оксидна плівка утворюється при пасивуванні титану в більш жорстких умовах: окисненні на повітрі при високих температурах, в окисних середовищах при температурі кипіння, анодному окисненні при високих потенціалах.

При анодній поляризації титану в 40 % сульфатній кислоті і потенціалі 0,7–1,4 В товщина оксидного шару в міру збільшення потенціалу зменшується для потенціалів 0,7 В, 1,0 В, і 1,4 В відповідно до  $4 \cdot 10^{-9}$ ,  $3 \cdot 10^{-9}$  і  $2 \cdot 10^{-9}$  м. Електрохімічна поведінка пасивного титану визначається в основному товщиною і властивостями бар'єрного шару. Зовнішній шар має структуру

рутилу, а бар'єрний шар при підвищеній температурі складається з анатазу. Якщо бар'єрний шар формується при більш позитивних потенціалах (0,14–1,4 В), його захисні властивості поліпшуються.

Анодне розчинення титану з утворенням проміжних сполук, які поступово перетворюються в рутил  $TiO_2$ , стійкий до компонентів електроліту, можна подати такими рівняннями:



## **2.1.2. Теорії утворення оксидних покриттів на вентильних металах**

### **2.1.2.1. Колоїдно-електрохімічна теорія**

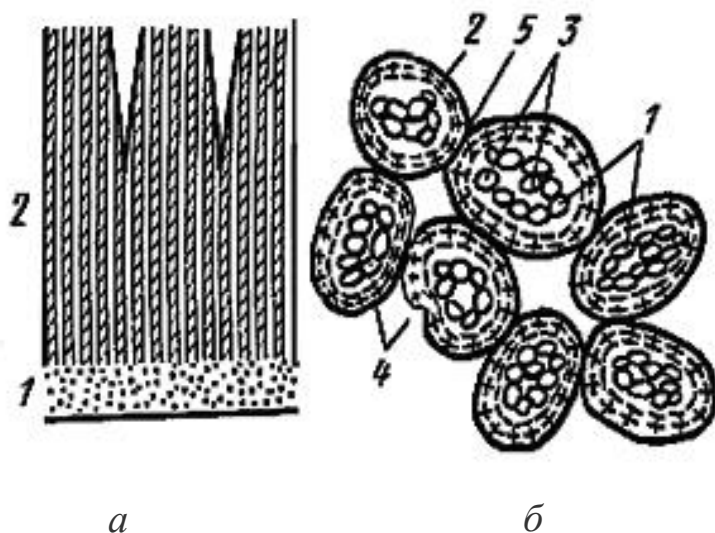


Рис. 2.5. Структура анодного оксиду згідно з колоїдно-електрохімічною теорією:

- a* – 1 – бар'єрний шар; 2 – пористий шар;  
*б* – 1 – монони; 2 – агломерат монон-поліони;  
 3 – міцели; 4 – субмікропори; 5 – мікропори

Колоїдно-електрохімічна (полімерна) теорія Богоявленського розглядає АОП як колоїдні утворення та була представлена на прикладі оксидування алюмінію. За цією теорією утворення пор не є необхідною умовою зростання плівок, а швидше його наслідком, а анодний оксид є орієнтований

електричним полем гелю оксиду металу колоїдно-полімерної природи на базі ланцюгів ( $AlOOH - Al(OH)_3$ ). Структура анодного оксиду,

який формується відповідно до цієї моделі, показана на рис. 2.5. Спочатку на активних центрах анода виникають дрібні частки (мононитки) – зародки майбутніх міцел.

Мононитки ростуть, добудовуються, перетворюючись на порожні волокнисті паличкоподібні міцели колоїдного ступеню дисперсності, що утворюють скелет гелю оксиду алюмінію. У нього впроваджуються аніони електроліту, втрачаючи частково при цьому свою гідратну оболонку. Адсорбція аніонів і води, що здійснюється шляхом їх доставки по межміцелярним порам, обумовлює негативний заряд монониток і міцел, змушуючи їх щільно притискатися до анода та зрощуватися з металом, перешкоджаючи злиттю міцел у безпористий шар. Розміри осередків Келлера близькі до розмірів міцел гелю  $Al(OH)_3$ .

#### 2.1.2.2. Модель Келлера

Згідно з самою наочною фізико-геометричною моделлю Келлера у перші секунди анодування на вентильному металі утворюється бар'єрний шар, який спочатку формується в активних центрах на

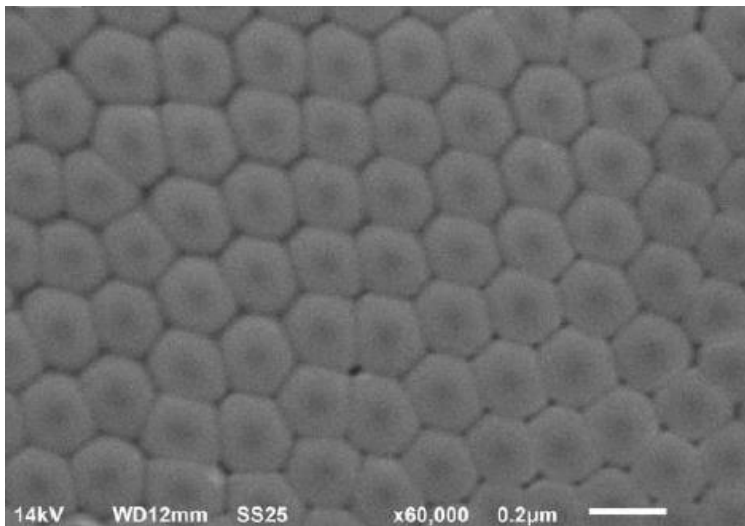


Рис. 2.6. Фото бар'єрного шару НТП оксиду титану

поверхні металу. З цих зародків виростають напівсферичні лінзо подібні мікрокомірки, що зростаються потім у суцільний бар'єрний шар. При зіткненні з шістьма навколишніми осередками утворюється форма гексагональної призми з півсферою в основі

(рис. 2.6). Під локальним впливом іонів електроліту в бар'єрному шарі зароджуються пори (у центрі осередків), кількість яких зворотно пропорційна напрузі (рис. 2.7). У порі товщина бар'єрного шару зменшується, і, як наслідок, збільшується напруженість електричного поля, при цьому зростає щільність іонного струму разом зі швидкістю

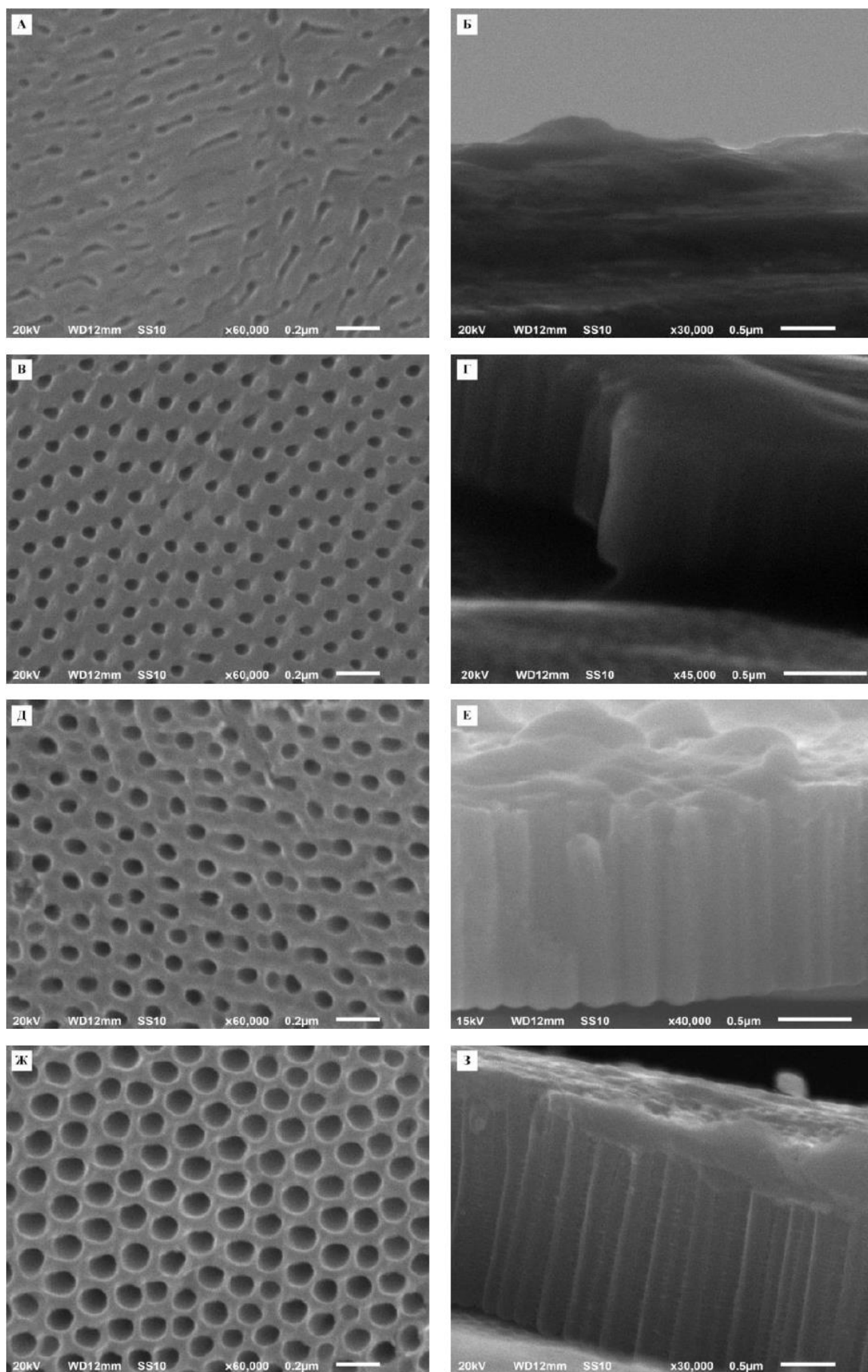


Рис. 2.7. Фото зразків АОП на титані при різному часі електролізу, хв:  
*а, б – 0,5; в, г – 2; д, е – 7; ж, з – 15*

окисдування. Але оскільки зростає і температура в каналі пори, яка сприяє витравлянню пори, настає динамічна рівновага, і товщина бар'єрного шару залишається практично незмінною.

Схема ідеальної структури пористого АОП, що відповідає уявленням фізико-геометричної моделі, зображена на рис. 2.1.

### 2.1.3. Модель росту нанотрубок $TiO_2$

При анодуванні титану в потенціостатичних умовах утворюються як мезопориста, так і нанотрубчаста структури  $TiO_2$ . Процес одержання *нанотрубчастого покриття* (НТП) має декілька стадій, які показано на рис. 2.8.

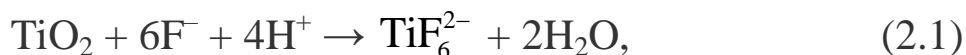
На першій стадії відбувається утворення щільного шару оксиду титану за рахунок взаємодії металу з  $O_2$  або  $OH^-$  іонами (див. рис. 2.8, а). Реакцію на аноді та катоді можна записати такими рівняннями:



Утворення оксиду титану можна подати загальною реакцією:



На другому етапі (рис. 2.8, б) відбувається локальне розчинення оксиду з утворенням заглибин, які в подальшому виступають як пороутворюючі центри. Розчинення здійснюється за рахунок присутності фторид-іонів у розчині (рис. 2.9), які взаємодіють з оксидним шаром  $TiO_2$



та дифундують з киснем до поверхні титану, де перебігає реакція взаємодії фторидів з катіонами титану

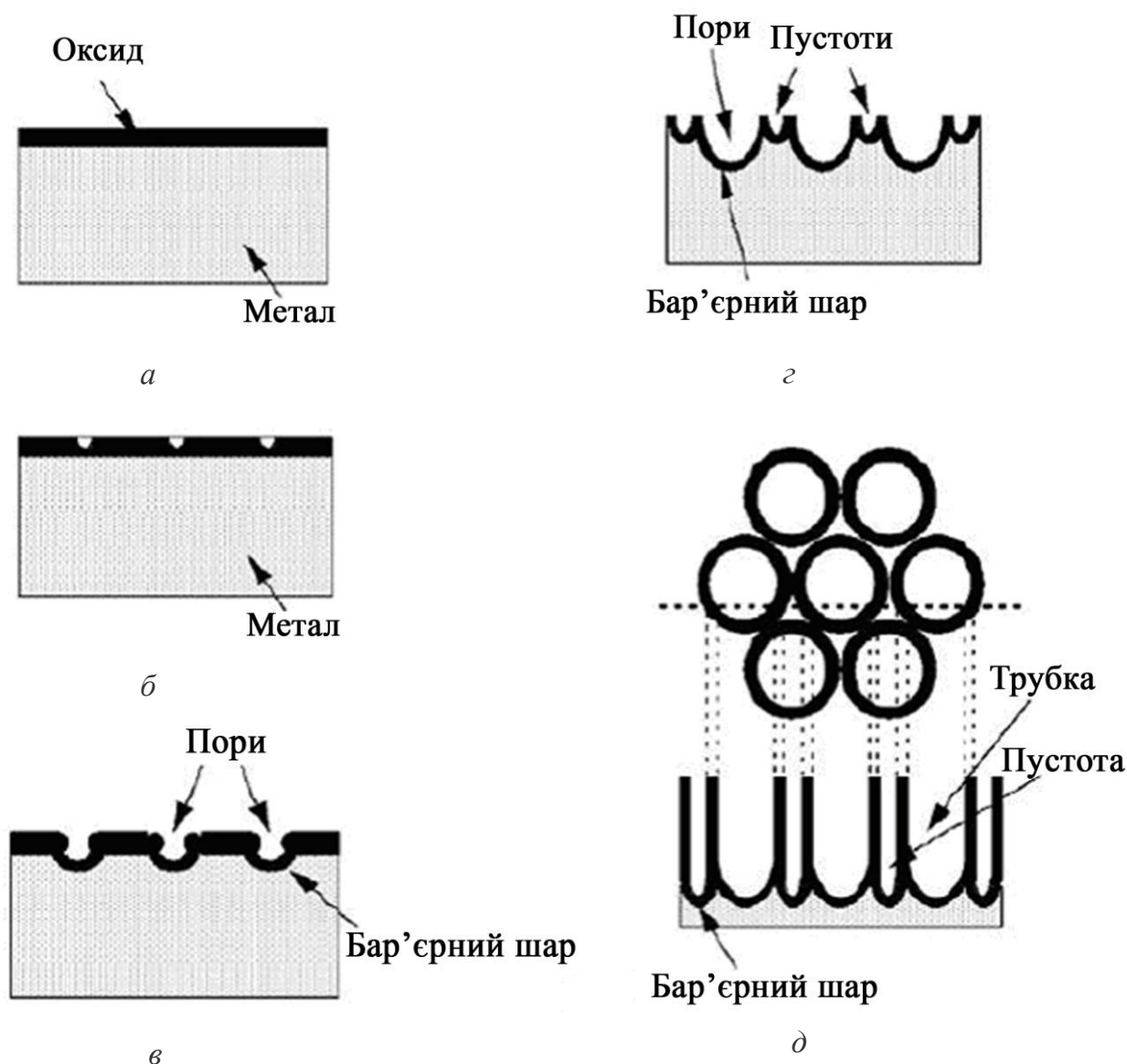


Рис. 2.8. Схема росту нанотрубок  $\text{TiO}_2$  при анодному окисненні титану в потенціостатичному режимі у фторидовмісному електроліті:  
*a* – утворення щільного шару  $\text{TiO}_2$ ; *б* – утворення заглибин в оксидному шарі; *в* – утворення впорядкованої структури пор; *г* – розчинення оксиду між порами з утворенням пустот; *д* – утворення нанотрубчастої структури



На третьому етапі (рис. 2.8, *в*) заглибини перетворюються у пори рівномірно по всій поверхні. Ріст нанотрубок здійснюється за рахунок руху фронту реакції (2.1–2.3) у середину оксиду.

На четвертому етапі (рис. 2.8, *г*) здійснюється утворення пустот між порами за рахунок розчинення сполук титану із ступенем

окиснення менше +4 через недостатню кількість кисню. Ці сполуки легше розчиняються у розчині.

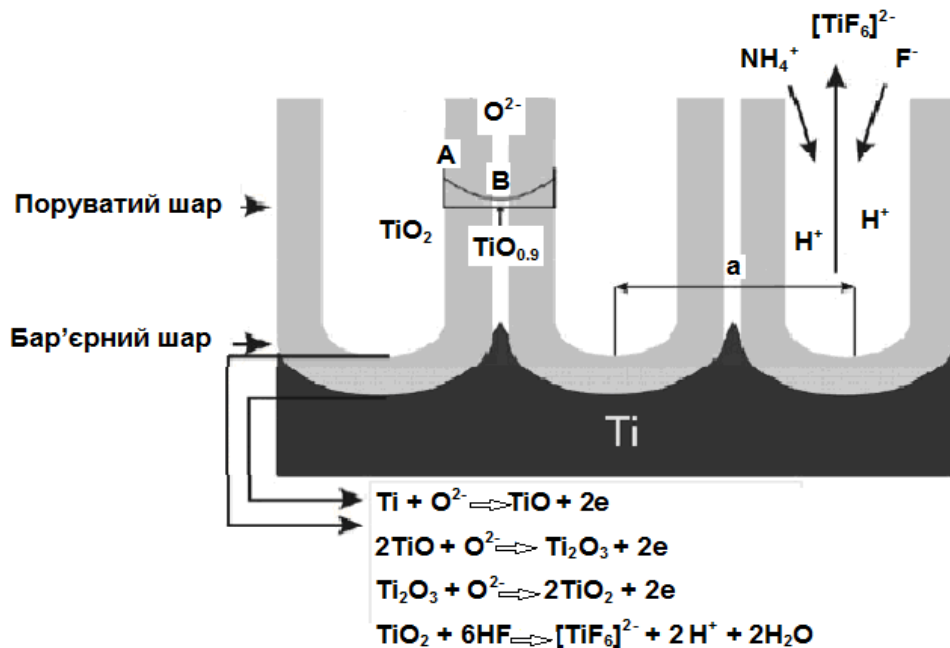


Рис. 2.9. Механізм формування поруватого шару на титані

На п'ятому етапі (див. рис. 2.8, д) швидкість утворення та розчинення оксиду на границі метал-оксид стають рівними. Товщина бар'єрного шару вже не змінюється, але довжина нанотрубок збільшується під дією руху шару у глибину металу. Довжина трубок обумовлена початком рівноваги між двома швидкостями: розчинення оксиду у границі бар'єрного шару та його рухом.

#### *Фактори впливу на геометричні параметри нанотрубок*

Як відомо, змінюючи параметри режиму електролізу, такі як температура (рис. 2.10), природа й концентрація компонентів електроліту (див. рис. 2.4), густина струму або напруга (рис. 2.11), можна впливати на структуру, характер та текстуру анодного оксидного покриття. Таким чином, підсумовуючи зазначене вище, можна у загальному вигляді подати параметри, які впливають на характеристики нанотрубок (рис. 2.12).

У слабкокислих розчинах за рахунок гідролізу фторидних комплексів на зовнішній поверхні АОП утворюються продукти, які вкривають пори. У сильнокислих розчинах швидкість гідролізу значно

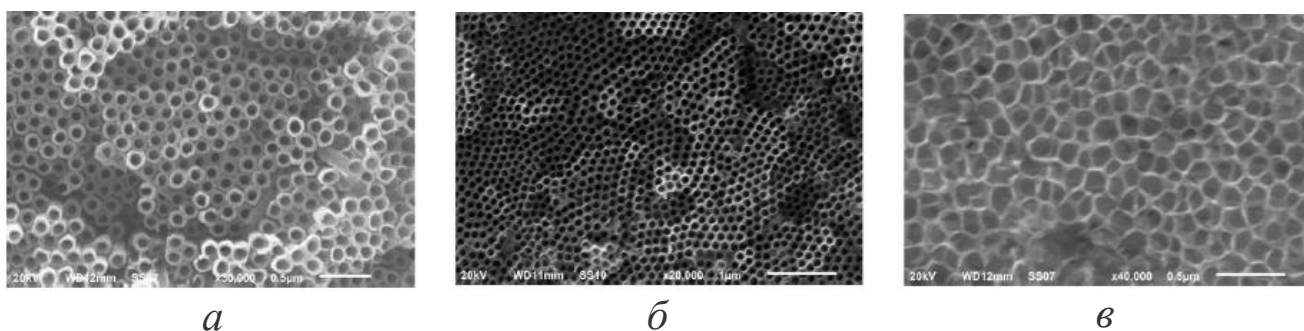


Рис. 2.10. Фото поверхні оксидного покриття, одержаного при температурах, °С: *a* – 10; *б* – 20; *в* – 30

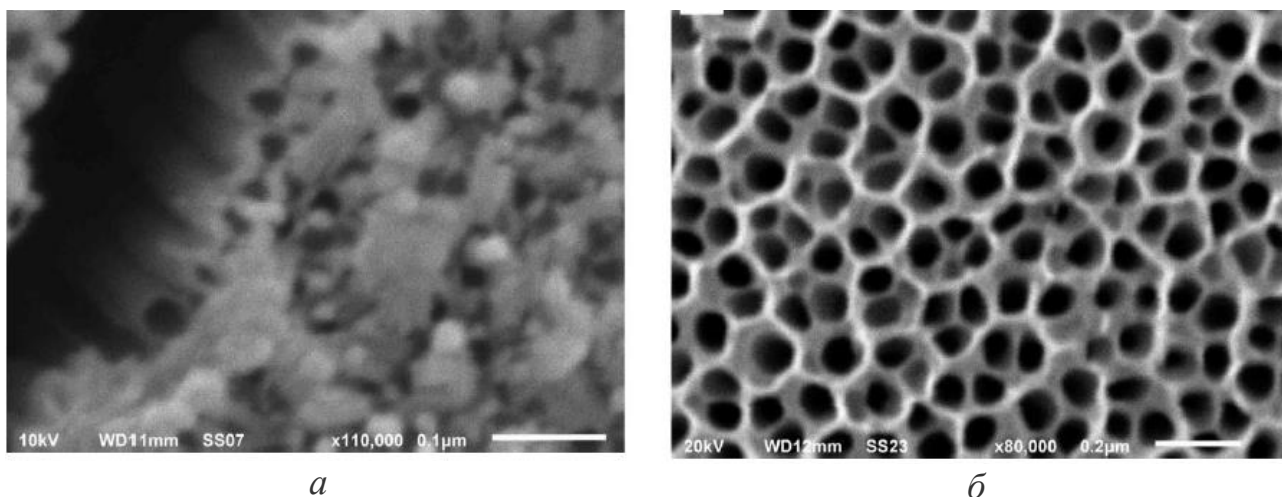


Рис. 2.11. Фото поверхні НТП, що одержані при напрузі, В: *a* – 20; *б* – 80

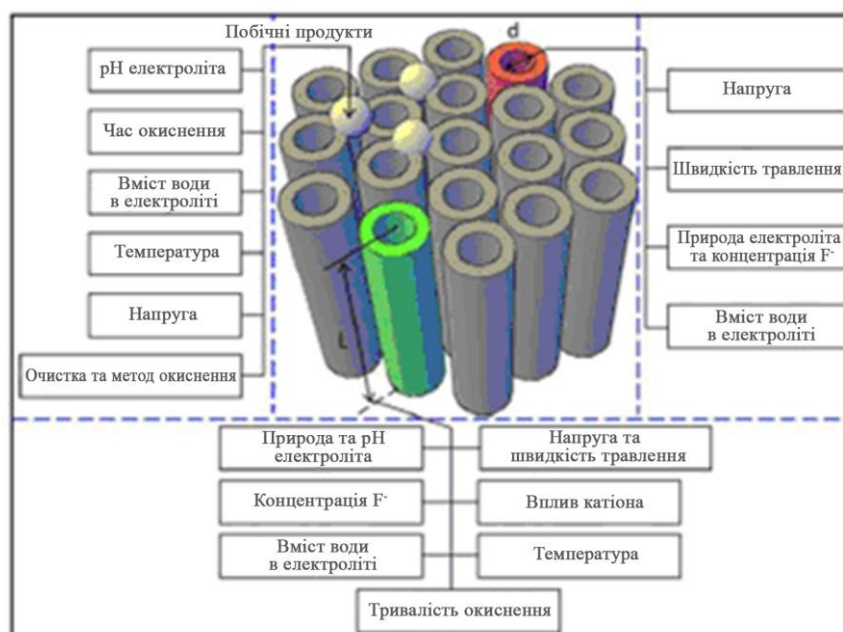


Рис. 2.12. Вплив режиму електролізу на характеристики нанотрубок

менше, тому таких продуктів теж менше. Фториди, як відомо, дуже реакційноспроможні іони, рівняння (2.1), тому вони обумовлюють довжину нанотрубок.

Для кожного електроліту треба вивчати вплив параметрів режиму на геометричні характеристики нанотрубок. Варіювання параметрів електролізу (рис. 2.4, 2.7, 2.10, 2.11) відкриває для технолога можливість одержання АОП із заданими властивостями, що дозволяє розширити спектр застосування оксидних покриттів.

## 2.2. Практична частина

### 2.2.1. Завдання для виконання лабораторної роботи

Ознайомитися з теоретичними основами процесу анодного оксидування. Вивчити вплив складу електроліту та режиму електролізу на властивості оксидного покриття, для цього провести оксидування зразків металів у гальваностатичному режимі. Визначити механічні властивості АОП та вихід за струмом процесу оксидування у різних за складом електролітах.

1. Приготувати електроліти для оксидування зразків, склад яких наведено у табл. 2.1.

Оксидування проводять у розчинах, склад і концентрацію яких обирають відповідно до варіанта завдання; склад електролітів та режими оксидування наведено у табл. 2.1. Варіант завдання вказується викладачем.

Таблиця 2.1 – Варіанти завдань до лабораторних робіт

№ з/п	Матеріал анода	Склад електроліту, концентрація компонентів, г/дм <sup>3</sup>	Режим оксидування		Температура електроліту, °С	Час обробки, год
			густина струму, А/дм <sup>2</sup>	напруга формовки, В		
1.	Ti	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – 50	2	–	20	0,5
2.	Ti	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 200	2	–	20	1
3.	Ti	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 400 HCl – 60	2	–	40–50	1
4.	Ti	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 400 NaCl – 60	3	–	40–50	1
5.	Ti	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 420 NaCl – 125 Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O – 35,5	3	–	40–50	1
6.	Ti	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 420 NaCl – 125 Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> – 10,3	3	–	40–50	1
7.	Ti	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – 50 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 200	1	–	15–30	1

Продовження табл. 2.1

8.	Ti	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 200 CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O – 50	5	–	25–55	0,3
9.	Ti	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> – 15 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – 30	2	–	25–55	1
10.	Zr	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 200	4	–	–10–+10	1
11.	Zr	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 200	1	–	15–23	1
12.	Zr	CrO <sub>3</sub> – 40	2	–	20–40	1
13.	Zr	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – 50	3	–	15–20	1,5
14.	Zr	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 20–50	0,5	–	30	0,5
15.	Zr	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 3 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – 30 Сульфосалицилова кислота – 100	2	–	10–28	1
16.	Nb	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 0,05	–	80	20	0,25
17.	Nb	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 0,5	–	80	20	0,25
18.	Nb	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> – 0,5	–	80	20	0,25
19.	Nb	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> – 0,5	–	80	20	0,5
20.	Nb	K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – 1	–	80	20	1
23.	Ta	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 200 HF – 30	1	–	20	1

## 2. Зібрати електричну схему.

Для проведення окисдування за допомогою інженера з навчального процесу необхідно зібрати електричну схему (рис. 2.13). Джерелом постійного струму виступає випрямляч Б5-50 (рис. 2.14, а). Значення постійного струму контролюють за допомогою міліамперметра М104 (рис. 2.14, б), а напруги – мілівольтметра М1107 (рис. 2.14, в). Якщо за умовами завдання необхідно підігрівати розчин окисдування, то використовують підігрівач (див. рис. 2.13) та електрохімічну комірку, яка забезпечує підведення тепла. Якщо варіант завдання вимагає проведення електролізу при кімнатній

температурі, то для оксидування проводять в електрохімічній комірці, яка має водне охолодження, загальна схема та фото якої наведено на рис. 2.15.

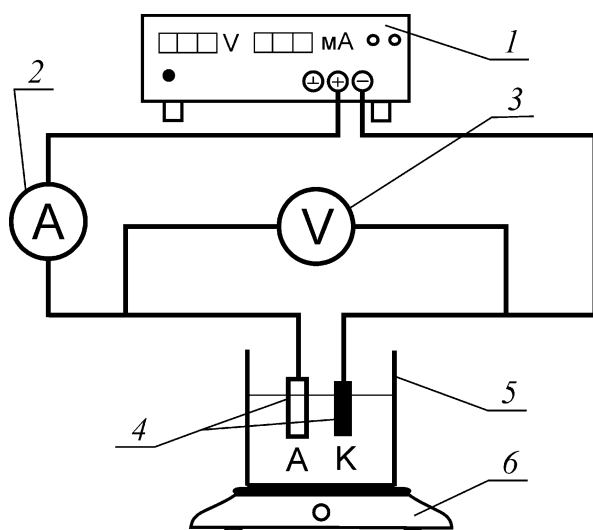


Рис. 2.13. Загальна схема електричного ланцюга: 1 – джерело струму; 2 – амперметр; 3 – вольтметр; 4 – електроди; 5 – електрохімічна комірka; 6 – підігрівач

Для забезпечення рівномірного охолодження розчину в комірці використовують магнітну мішалку (див. рис. 2.15, б). Перед початком електролізу на вольтметрі та амперметрі з узгодженням інженера або викладача встановлюють певний робочий діапазон величин струму та напруги.

3. Зібрати комірku для оксидування. Оксидування проводять в комірках, схеми яких надано на рис. 2.15. Робочим електродом є зразок

металу, що оксидується, згідно з відповідним варіантом. Допоміжним електродом є пластина титану марки ВТ-0 розміром  $50 \times 5 \times 1$  мм.

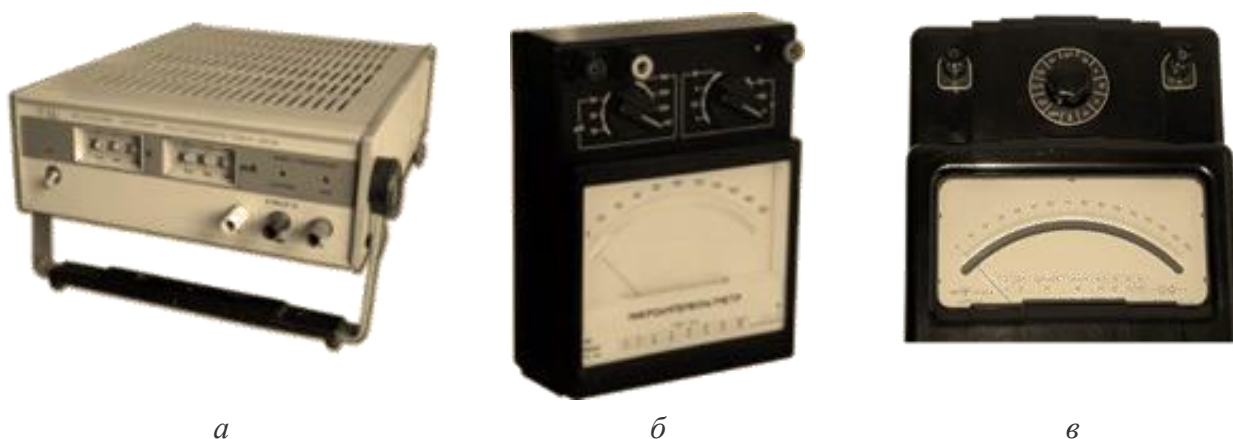
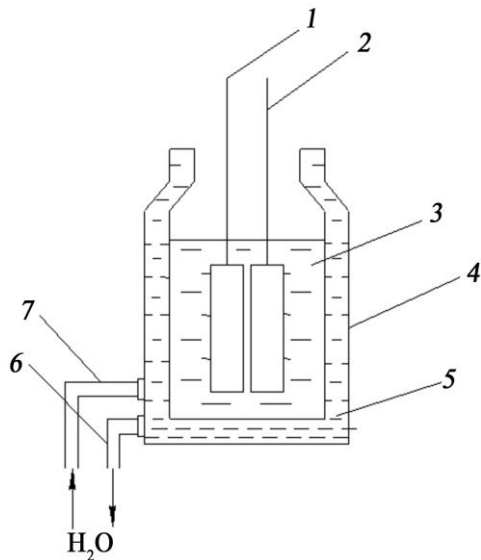


Рис. 2.14. Обладнання для анодного оксидування: а – джерело постійного струму Б5-50; б – міліамперметр М104; в – мілівольтметр М1107

Для визначення виходу за струмом процесу анодування застосовується електрична схема, наведена на рис. 2.16.



а



б

Рис. 2.15. Комірка для окисдування: а – 1 – робочий електрод; 2 – допоміжний електрод; 3 – електроліт; 4 – корпус; 5 – водяне охолодження; б – трубка відведення води; 7 – трубка підведення води; б – фото комірки

#### 4. Формування покриття

Зразки металу, що окисдується, згідно з відповідним варіантом одержують у викладача, вимірюють площу поверхні робочого електрода та занотовують її.

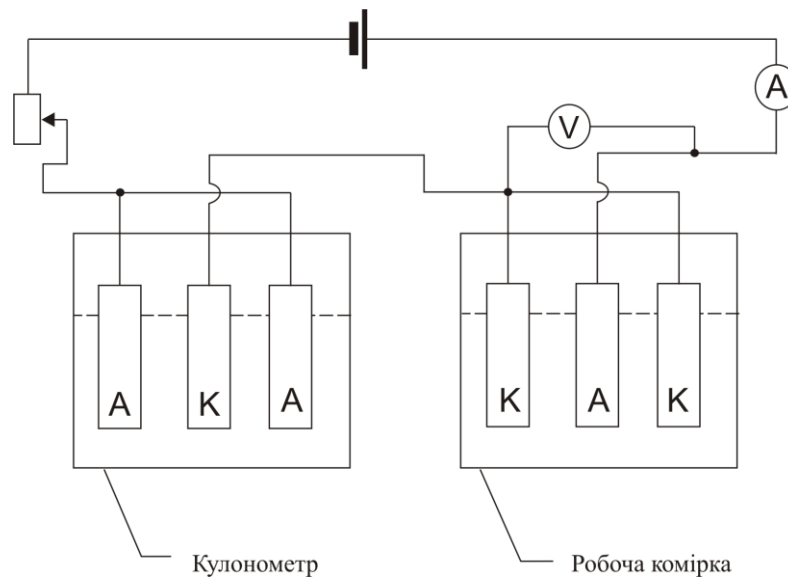


Рис. 2.16. Електрична схема установки визначення виходу за струмом процесів анодування

Провести операції з підготовки поверхні зразків. Попередня обробка

зразків складається з операцій механічної й хімічної підготовки. Механічна підготовка полягає в очищенні поверхні електрода від технологічних забруднень та продуктів корозії і виконується шліфуванням дрібнозернистим наждаковим папером поверхні зразка з метою зменшення шорсткості поверхні, усунення дрібних рисок та ін. Якщо зразки мають гладку поверхню, то їх піддають тільки хімічній підготовці. Хімічна підготовка призначена для видалення масляних слідів, пилу, солей та поліпшення змочування поверхні металу електролітом і включає операції знежирення і травлення.

Операцію знежирення зразків проводять кальцинованою содою або в одному із розчинів, що наведені у табл. 2.2.

Після знежирення зразки ретельно промивають у проточній воді.

Таблиця 2.2 – Склади водних розчинів для хімічного знежирення

Компоненти розчинів	Номер розчину і концентрація, г/дм <sup>3</sup>			
	1	2	3	4
Натрію тартрат	2–4	–	–	–
Натрію форміат	0,5–3	–	–	–
Натрію оксалат	3–5	–	–	–
Сінтанол ДС10	1,5–3	3–5	3–5	1–3
Тринатріюфосфат	–	15–35	–	–
Натрію пірофосфат	–	–	15–35	–
Натрію карбонат	–	15–35	15–35	10–15
Температура, °С	60–70	60–80	60–80	60–80
Час обробки, хв	10–15	5–20	5–10	1–5

Зразки травлять у розчинах (табл. 2.3). Після травлення зразки промивають у проточній воді та сушать на повітрі.

Електрохімічну комірку заповнюють розчином електроліту, в якому здійснюватиметься оксидування. Робочі електроди зважують перед оксидуванням та після. Занурюють робочий та допоміжний електроди в електроліт оксидування.

Таблиця 2.3 – Склади водних розчинів для хімічного травлення

Компоненти розчинів	Номер розчину і концентрація, г/дм <sup>3</sup>			
	1	2	3	4
Фторидна кислота	10–15	185–200	100–120	–
Нітратна кислота	–	10–15	700–800	30–40
Натрію фторид	–	–	–	40–60
Фосфатна кислота	–	–	–	450–500
Хлоридна кислота	20–25	–	–	–
Температура, °С	15–30	15–25	15–25	15–25
Час обробки, хв	0,5–1	0,25–0,33	3–10	0,5–1

Формування АОП здійснюється у гальваностатичному режимі за допомогою джерела постійного струму Б5-50 (див. рис. 2.14, а). Густина струму, температура електроліту та час окисдування визначаються згідно з відповідним варіантом. Окисдовані зразки промивають дистильованою водою й сушать на повітрі.

Перед початком проведення електролізу в журналі лабораторних робіт необхідно підготувати таблицю (табл. 2.4), в якій занотовують значення напруги з мілівольтметра (див. рис. 2.14, б) у зазначені проміжки часу окисдування.

За результатами вимірювань будують залежності напруги від часу окисдування, приклад графіка наведено на рис. 2.17.

### 5. Визначення виходів за струмом.

Застосовують комірку для анодування згідно з рис. 2.15.

Для визначення виходу за струмом підготовлені зразки (див. 2.2.1.4.) та катод *мідного кулонометра* промивають і висушують спочатку фільтрувальним папером, а потім у сушильній шафі при температурі 60–70 °С впродовж 15–20 хв. Після охолодження зразки та катод зважують на аналітичних вагах і занотовують результати у таблицю (табл. 2.5).

Таблиця 2.4 – Зміна напруги під час електролізу

Час окисдування, с	Напруга, В	Час окисдування, с	Напруга, В
0		6 · 60	
10		7 · 60	
20		8 · 60	
30		9 · 60	
40		10 · 60	
60		12 · 60	
2 · 60		15 · 60	
3 · 60		20 · 60	
4 · 60		25 · 60	
5 · 60		30 · 60	

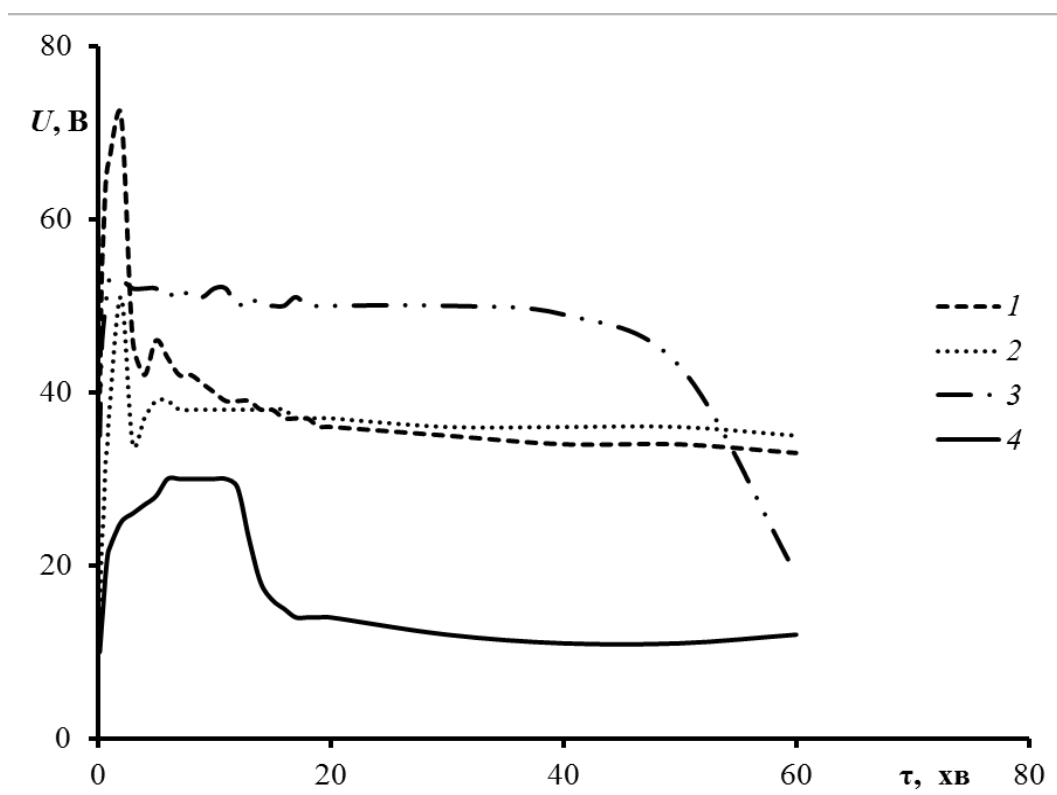


Рис. 2.17. Залежність напруги від часу окисдування титану при густині струму  $3 \text{ А/дм}^2$  в електролітах: 1 –  $420 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $125 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$ ; 2 – з додаванням  $35,5 \text{ г/дм}^3 \text{ Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; 3 – з додаванням  $10,3 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{MoO}_4$ ; 4 – з додаванням  $10,3 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $25 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_3\text{PO}_4$

Завантажують робочий електрод – анод (зразок) та допоміжний електрод – катод (графіт) до електрохімічної комірки, проводять анодування. Катод мідного кулометра завантажують до комірки кулометра. Після закінчення анодування зразки та катод мідного кулометра ретельно промивають холодною водою, висушують спочатку фільтрувальним папером, а потім у сушильній шафі.

Таблиця 2.5 – Результати визначення виходів за струмом

Матеріал анода	Маса зразка		Збільшення маси зразка $\Delta m$ , г	Маса катода кулометра		Збільшення маси зразка $\Delta m_{Cu}$ , г	Вихід за струмом ВС, %
	до оксидування	після оксидування		до дослідів	після дослідів		

Висушені та охолоджені зразки і катод мідного кулометра зважують на аналітичних вагах, та записують результати до табл. 2.5. За результатами таблиці обчислюють вихід за струмом.

Вихід за струмом процесу анодування (ВС) обчислюють за формулою

$$BC = ( Q / \sum Q ) \cdot 100 \%,$$

де  $Q$  – кількість електрики, витрачена на утворення оксидної плівки,  $A \cdot \text{год}$ ;  $\sum Q$  – сумарна кількість електрики, що пройшла через ванну,  $A \cdot \text{год}$ . Значення  $Q$  розраховують за рівнянням

$$Q = \Delta m / k_e,$$

де  $\Delta m$  – зміна маси зразка після анодування, г;  $k_e$  – електрохімічний еквівалент оксиду, а загальну кількість електрики визначають за допомогою мідного кулометра

$$\sum Q = \Delta m_{Cu} / k_e (Cu),$$

де  $\Delta m_{\text{Cu}}$  – зміна маси катода мідного кулометра, г;  $k_e(\text{Cu})$  – електрохімічний еквівалент міді, г/(А · год).

#### 6. Визначення адгезійних властивостей АОП.

Механічні властивості АОП з металевою основою визначають за допомогою методів відповідно до ГОСТ 9.302-88. Міцність вважається задовільною, якщо при іспиті не виявлено відшаровування АОП від металу. Результати іспитів занотовують у звіт.

##### *Метод вигину.*

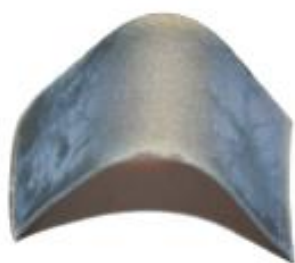
Зразок металу з АОП вигибають під кутом  $90^\circ$  в одну (рис. 2.18, а) чи обидві сторони. На місці вигину не повинно бути відшаровування АОП від металу. Утворення тріщин не враховується.

##### *Метод нанесення подрятин.*

На поверхню зразка наносять 4–6 паралельних рисок глибиною до металу на відстані 1–3 мм один від одного й такі ж самі перпендикулярні до перших (рис. 2.18, б). Міцність вважається задовільною, якщо немає відшаровування сітки.

##### *Метод нагрівання.*

Термообробку зразка здійснюють протягом 1 год та охолоджують на повітрі. Нагрівання проводять до температури  $800^\circ\text{C}$ . Після іспиту на поверхні АОП не повинні спостерігатися тріщини та відшаровування оксиду.



а



б

Рис. 2.18. Фото зразків після іспиту прочності зчеплення з основою методами:

а – вигину; б – нанесення сітки подрятин

### 2.2.2. Порядок оформлення лабораторної роботи

1. Назва роботи.
2. Мета роботи.
3. Основні теоретичні положення.

Після назви підрозділу необхідно коротко викласти сутність процесу анодного оксидування, зазначити головні чинники впливу на властивості покриттів, що одержуються.

4. Завдання на проведення експерименту (викласти суть завдання).

5. Методика експерименту.

Надати склад розчину, в якому проведено анодне оксидування, та концентрацію (моль/дм<sup>3</sup>) основних компонентів. Навести:

- матеріал робочого електрода та площу його поверхні (см<sup>2</sup>);
- матеріал допоміжного електрода, площу його поверхні (см<sup>2</sup>);
- застосовану густину струму, напругу;
- час оксидування;
- температуру розчину.

Навести у вигляді таблиці (див. табл. 2.1) завдання до експериментальної частини лабораторної роботи.

6. Результати експерименту.

Операції та їх режими, з яких складається процес оксидування, подати у вигляді технологічної схеми, приклад якої наведено у табл. 2.6. Навести результати вимірювань, розрахункові формули та результати обчислень. Побудувати графічні залежності (за необхідності).

7. Обговорення отриманих результатів.

Провести аналіз отриманих даних, надати порівняльну характеристику кількісних (або якісних) показників для покриттів, одержаних у різних умовах та при варіюванні чинників. Обговорити результати визначення адгезійних властивостей АОП. Зіставити одержані параметри з відомими для інших покриттів.

Таблиця 2.6 – Технологічна схема оксидування зразків сплаву танталу

Найменування операції	Склад розчину		Режим роботи		
	найменування компонентів	концентрація, г/дм <sup>3</sup>	$\tau$ , хв	$t$ , °С	$j$ , А/дм <sup>2</sup>
Монтаж зразків					
Знежирення	Карбонат натрію	50–70	7–10	15–30	
Промивка гаряча	Вода проточна		1–2	60–70	
Промивка холодна	Вода проточна		1–2	15–30	
Травлення	HF HNO <sub>3</sub>	0,01–0,02 0,03–0,05	0,25	15–20	
Промивка холодна	Вода проточна		1–2	15–30	
Промивка холодна	Вода проточна		1–2	15–30	
Оксидування	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HF	200–250 30–50	60–90	18–25	1
Промивка холодна	Вода проточна		1–2	15–30	
Промивка тепла	Вода проточна		1–2	40–50	
Сушка	Повітря		5–8	70–80	
Демонтаж зразків					

## 8. Висновки.

На підставі аналізу отриманих результатів сформулювати висновки щодо впливу складу електроліту, режиму електролізу на адгезійні властивості одержаних покриттів. Провести зіставлення отриманих розрахованих значень з очікуваними теоретичними та вказати їх відповідність.

У табл. 2.2 навести отримані дані інших підгруп і зробити загальні висновки.

9. Навести дати виконання роботи та її захисту.

Роботу виконано	«	»	20	р.
Роботу зараховано	«	»	20	р.

Звіт виконують на аркушах формату А4 або на зошитових аркушах у клітинку. Оформлення тексту звіту повинно відповідати вимогам СТВУЗ-ХПІ-3.01-2010.

Захист відбувається в аудиторний або позааудиторний час та передбачає наявність звіту, оформленого відповідно до вимог СТВУЗ-ХПІ-3.01-2010, виконаних самостійних завдань та відповідей на запитання щодо окремих розділів виконаної роботи і висновків.

### Контрольні запитання

1. Надайте загальну схему оксидів, що мають двошарову структуру.
2. На яких металах можна одержувати оксидні шари з вентильними властивостями?
3. Назвіть особливість пористого електрода з вентильного металу.
4. Надайте рівняння анодного розчинення титану з утворенням АОП.
5. У чому полягає сутність колоїдно-електрохімічної теорії?
6. На яких підставах базується фізико-геометрична модель Келлера?
7. Як утворюється у бар'єрному шарі гексагональна форма призми з півсферою в основі?
8. Які стадії має процес одержання нанотрубчастого покриття?
9. Наведіть реакції, що обумовлюють ріст нанотрубок  $TiO_2$ .
10. Перелічіть фактори, які впливають на геометричні параметри нанотрубок.
11. На які характеристики нанотрубок впливає температура електролізу?
12. Які параметри обумовлюють утворення побічних продуктів?
13. На які характеристики НТП впливає концентрація фторид-іонів?
14. Перечисліть необхідне обладнання для анодного оксидування.

15.Надайте схему установки визначення виходу за струмом процесу анодування.

16.Подайте алгоритм та формули для визначення виходу за струмом одержання АОП.

17.Наведіть методи для визначення адгезійних властивостей АОП.

### Список літератури

1. Аверьянов Е. Е. Справочник по анодированию / Е. Е. Аверьянов. – М. : Машиностроение, 1988. – 224 с.
2. Грилихес С. Я. Оксидні й фосфатні покриття металів / С. Я. Грилихес. – Л. : Машинобудування, 1985. – 96 с.
3. Грилихес С. Я. Знежирення, травлення й полірування металів / С. Я. Грилихес. – Л. : Машинобудування, 1977. – 268 с.
4. Вячеславов П. М. Контроль електролітів і покриттів / П. М. Вячеславов, Н. М. Шмельова. – Л. : Машинобудування, 1985. – 98 с.
5. Годовська К. І. Лабораторний практикум з технічного аналізу й контролю якості електрохімічних покриттів / К. І. Годовська. – М. : Машинобудування, 1984. – 182 с.
6. Байрачный Б. И. Электрохимия вентиляльных металлов / Б. И. Байрачный. – Х. : Вища школа, 1985. – 144 с.
7. Байрачный Б. И., Лукащук Т. С. Влияние природы аниона на анодное оксидирование титана // Журнал прикладной химии. – 1985. – №3. – С. 683–686.
8. Морозов А. Н. Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана: дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук., спец. 05.17.01 «Технология

неорганических веществ» / Александр Николаевич Морозов. – М. , 2014. – 144 с.

9. Саушкин Б. П. Электрохимическая обработка изделий из титановых сплавов / Б. П. Саушкин, Ю.Н. Петров, А. З. Нистрян, А. В. Маслов. – Кишинев : ШТИИНЦА, 1988. – 197 с.

10. Попилов Л. Я. Советы заводскому технологу: справ. изд. / Л. Я. Попилов. – Л. : Лениздат, 1975. – 264 с.

11. Ажогин Ф. Ф. Гальванотехника : справ. изд. / Ф. Ф.Ажогин, М. А. Беленький, И. Е. Галль и др. – М. : Металлургия, 1987 – 736 с.

12. Мельников П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении / П. С. Мельников. – М. : Машиностроение, 1979. – 296 с.

## РОЗДІЛ 3

# МІКРОДУГОВЕ ОКСИДУВАННЯ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ РІДКІСНИХ І РОЗСІЯНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

### 3.1. Загальна характеристика процесу

Сьогодні у багатьох галузях промисловості застосовують метали і сплави, функціональні властивості поверхонь яких обумовлені нанесенням плівок оксидів. Саме цьому анодна електрохімічна обробка металів є ефективним методом отримання покриттів з прогнозованими властивостями, який дозволяє проводити впорядковані керовані процеси окиснення поверхні з метою надання поверхневому шару металовиробів потрібних хімічних, фізичних та механічних властивостей. За допомогою анодного оксидування можна змінювати такі властивості поверхні металів, як міцність, твердість, зносо- та термостійкість, електроізоляційні характеристики, корозійну тривкість та ін. Традиційні електрохімічні методи формування плівок на металах – анодування, катодне осадження покриттів, електрофорез та інше мають велике практичне значення, однак не задовольняють усіх різноманітних потреб сучасної техніки. Одним із перспективних вбачається електрохімічний метод формування неметалічних неорганічних покриттів, який ґрунтується на використанні явища анодного іскрового розряду. Такі процеси одержали назву мікроплазмового або *мікродугового оксидування* (МДО), технологія якого є результатом розвитку традиційного анодування, а відміна полягає в тому, що на аноді в одному процесі синтезують матеріал, компонентами якого є складові металу та електроліту, а отримані покриття за своєю товщиною значно перевищують традиційні оксидні плівки.

### **3.1.1. Застосування МДО**

За хімічним, фазовим складом і механічними властивостями мікроплазмові покриття відрізняються високою адгезією, твердістю, жаростійкістю, опором до стирання, високими електроізоляційними характеристиками та виявляють нові функціональні властивості, наприклад, каталітичні щодо багатьох окисно-відновних реакцій. Багатофункціональність МДО – покриттів сприяє їх застосуванню в різних галузях промисловості (рис. 3.1): аерокосмічній,



Рис. 3.1. Области застосування МДО

приладобудуванні, електро- і радіотехнічній, хімічній, нафтогазовій, автомобільній, інструментальному виробництві, текстильній, медичній, будівельних конструкцій, машинобудуванні, виробництві товарів побутового призначення та ін. Вони застосовуються при виготовленні різних вузлів (запірна арматура, деталі насосів і компресорів, пресова оснастка, деталі двигунів внутрішнього

згоряння та ін.) для підвищення зносостійкості, протикорозійних властивостей, діелектричних, теплозахисних та інших характеристик. В авіаційному і автомобільному двигунобудуванні нанесення покриттів на циліндро-поршневу групу дозволяє захистити її від високотемпературної газової ерозії і знизити температуру металу основи приблизно у 1,5 рази.

У приладобудуванні, електротехнічній і електронній промисловості МДО – покриття застосовують як антидифузійні шари нагрівальних систем у виробництві чіпів, діелектричних шарів для тепловідведення та при виготовленні оксидно-пороватих анодів електролітичних конденсаторів. У нафтохімічній і газовій промисловості МДО – покриття на алюмінії застосовують як корозійно-зносостійкі для плунжерів насосів, торцевих ущільнень, шиберів та інше, де, крім підвищення терміну служби, використання металевих сплавів з МДО – покриттями суттєво полегшує роботу пар тертя, оскільки сприяє підвищенню зносостійкості, теплостійкості та визначеному ступеню шорсткості (рис. 3.2).

*a**б*

Рис. 3.2. Зовнішній вигляд деталі: *a* – деталь після обробки МДО;  
*б* – деталь до обробки МДО

### **3.1.2. Електроліти для мікродугового анодування металів**

Мікроплазмове формування оксидних покриттів є складним процесом, який включає декілька окремих стадій, що зумовлюють перехід з вихідного стану «вентильний метал» до кінцевого «неорганічне покриття».

Виходячи з існуючих уявлень щодо механізму електрохімічного оксидування сплавів у високоенергетичних полях, виділяють чотири етапи процесу МДО – формування оксидних покриттів:

- утворення первинної (фазової) оксидної плівки за електрохімічним механізмом до запалювання електричного розряду;
- пробивання оксидної плівки і поява плазмового згустку в розрядному каналі (люмінесценція та іскріння);
- газофазові і термохімічні реакції за участю металу і електроліту (запалення (виникнення) мікродугових розрядів);
- конденсація та поліморфні перетворення оксидних фаз (перехід мікродугового розряду в дуговий).

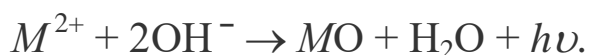
Виникнення пасивного стану пов'язують з утворенням на поверхні металу моноатомних шарів адсорбованого кисню, гідроксидів, мономолекулярних оксидних шарів або тривимірних оксидних плівок. Здатність металів до утворення пасивного стану суттєво залежить від природи металу та аніонного складу електроліту. Особливо легко пасивний стан досягається на поверхні вентильних металів у розчинах, що містять інгібітори корозії – аніони, які поділяють на три групи:

- аніони, які є сильними окисниками;
- аніони, які утворюють з металом важко розчинні сполуки;
- аніони – слабкі окиснювачі типу оксометалатів  $MO_4^{n-}$ .

У технології МДО найбільш розповсюдженими є електроліти, до складу яких входять речовини, що містять аніони другої та третьої груп, а також інші речовини, аніони яких утворюють неорганічні полімери.

Можливість формування анодних оксидних плівок на поверхні металів визначається хімічним складом пасивного шару та типом

його провідності. У загальному випадку навіть у межах бар'єрного шару склад оксиду змінюється за товщиною – в напрямку від електроліту до металу ступінь окиснення останнього зменшується. Наприклад, для металів зі ступенем окиснення +4 можливий перехід від  $M$  до  $MO_2$  через низку нижчих оксидів  $MO$ ,  $M_2O_3$ ,  $MO_{(2-x)}$ . Електронна провідність пасивних шарів зазвичай незначна і в тонких плівках переважно пов'язана з тунельним механізмом переносу електронів з поверхневих станів у зону провідності оксиду, тоді як провідність товстих плівок визначають напівпровідникові властивості оксиду. Характер провідності може змінюватися від  $n$ -типу у внутрішніх шарах до  $p$ -типу – у зовнішніх шарах. Зростання товщини оксиду призводить до збільшення ширини забороненої зони та надання зовнішньому бар'єрному шару плівки властивостей ізолятора. Одним із наслідків електронної провідності анодних оксидних плівок є їхня здатність до гальванолюмінесценції, яка реалізується при напруженостях поля, що забезпечують як іонну, так і електронну провідність. Гальванолюмінесценція суттєво відрізняється від явищ, пов'язаних з пробоем – іскрінням, сцинтиляцією та різними типами електричних дуг включно з жевріючим розрядом. Так, встановлено, що після висушування оксидної плівки гальванолюмінесценція зникає, що свідчить про значну роль води у її виникненні. Це дозволяє припустити, що випромінювання є результатом взаємодії гідроксид-іонів з іонами металу за схемою:



При деяких значеннях напруги виникають якісні змінення процесу, які відповідають значному збільшенню електронної складової струму на межі розділу електроліт – оксид та оксид – метал і виникненню численних електричних пробоеів плівки. Це приводить до значного збільшення температури у каналах пробоею та оточуючих ділянках, завдяки чому швидкість зростання покриття прискорюється. Паралельно в каналах пробоею утворюється

низькотемпературна плазма, в якій перебігають реакції, які призводять до включення в оксид компонентів електроліту з одночасним оплавленням осаду поблизу плазмових кратерів.

Формування оксидних плівок незалежно від умов електролізу є нестационарним процесом. За потенціостатичного режиму електролізу зміна товщини плівки приводить до зміни напруженості поля  $i$ , як наслідок, сили струму. За гальваностатичних умов процес перебігає при постійній напруженості поля, при цьому внаслідок збільшення електричного опору плівки напруга зростає.

Гальваностатичне формування МДО – покриттів завжди супроводжується зростанням падіння напруги в оксиді. За деяких її значень відбувається електричний пробій МДО – покриттів, який супроводжується іскрінням та локальним пропалюванням плівки. Якщо при напругах анодування, достатньо далеких від напруги пробою, спостерігають люмінесценцію, тоді в передпробивній області з'являються окремі іскри, рівномірно розподілені по всій поверхні. Напруга виникнення першого пробою носить назву напруги іскріння. Вона не залежить від густини струму, а обумовлена природою металу і хімічним складом електроліту та концентрацією компонентів. При подальшому зростанні напруги кількість іскор зменшується, але їх розміри ростуть. Розряди укрупнюються і найбільш потужні переходять в електричні дуги, які хаотично переміщуються по поверхні аноду. Поява дуг свідчить про настання заключної стадії пробою, яка, як правило, призводить до руйнування покриття. Вважають, що на першій стадії відбувається електричний пробій МДО – покриттів, який призводить до розвитку електронних лавин, що виникають на межі електроліт – оксид і досягають поверхні металу. Такі лавини виникають тільки за умови, коли товщина плівки досягає критичного значення, яке залежить від властивостей металу та оксиду. Розвиток лавин сприяє локальному розігріву та викликає утворення каналів, в яких виникає термічний пробій. Загальне підвищення температури призводить до збільшення

рухливості іонів металу, тобто інтенсифікації зростання товщини оксиду. Взагалі поверхня окисненого анода є неоднорідною (рис. 3.3), тому умови досягнення критичної товщини в окремих місцях різні. Можливо, що перші пробої виникають у місцях, які містять сторонні вclusions (центри іонізації), наприклад, це можуть бути аніони електроліту в оксидній плівці.

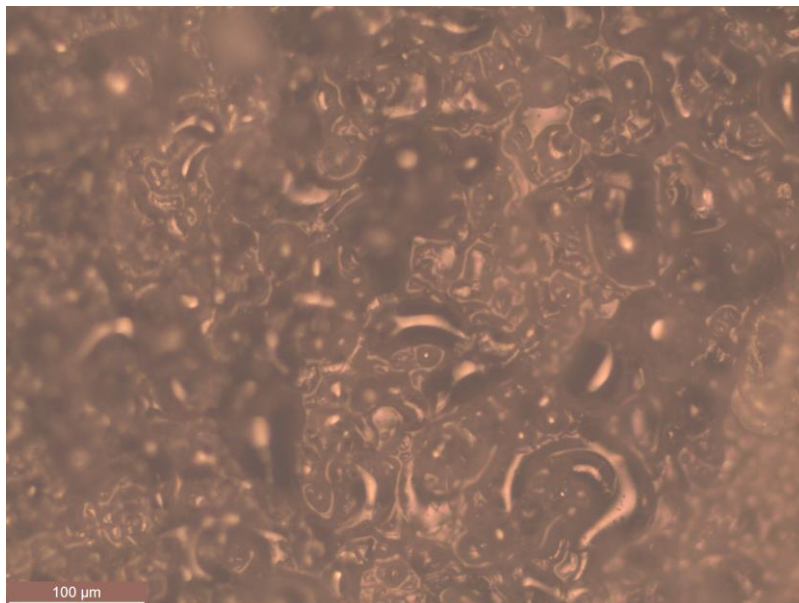
*a**б*

Рис. 3.3. Фото поверхні сплаву цирконію: *a* – до МДО; *б* – після МДО. Завдання 18 у табл. 3.6

Електроліти для МДО умовно поділяють на 6 груп (рис. 3.4).

До першої групи включено розчини солей, в яких виникає досить швидке розчинення металу та його сплавів ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  та  $\text{NaJ}$ ). У другу групу об'єднано електроліти, які сприяють досягненню без особливих зусиль пасивного стану металу. До них належать  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , лимонна та винна кислоти та їх солі, а також солі карбонової та фосфатної кислот. Менш ефективним пасивувальним впливом та, відповідно, гіршою здатністю утворювати умови для іскрового розряду мають бурштинова, молочна, адипінова та оцтова кислоти (третья група). Слабким розчиненням металу при стаціонарному потенціалі характеризуються речовини четвертої групи –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (четверта група). В оксалатній кислоті та її натрієвій солі, ацетаті натрію, фосфатній кислоті (п'ята група) діапазон напруг, при якому реалізується іскровий розряд, вузький. До шостої групи включено розчини  $\text{KF}$ ,  $\text{NaF}$ , натрію гідрофосфату та сульфату.

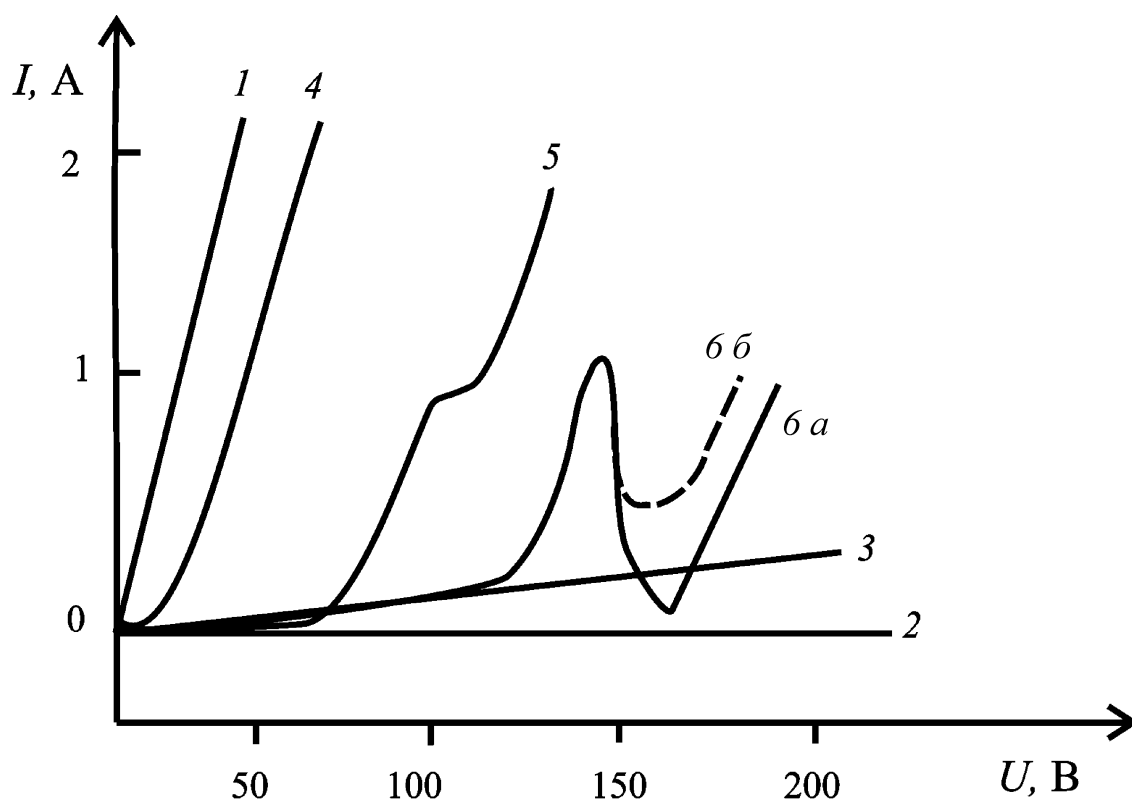


Рис. 3.4. Вольтамперні залежності формування оксидних покриттів на алюмінії в електролітах варійованого складу (номер залежності відповідає номеру відповідної групи; 6 а – фториди, 6 б – гідрофосфати та сульфати)

Співставлення властивостей окремих груп електролітів та поляризаційних залежностей, які отримано в інтервалі від 0 до 200 В при МДО алюмінію, свідчить, що лінійну залежність струм – напруга спостерігають для першої групи, що очевидно пов'язано з суттєвим падінням напруги у розчині при достатньо високих густинах струму (див. рис. 3.4). В електролітах четвертої групи внаслідок повільного розчинення металу лінійна ділянка поляризаційної залежності зсунута в анодну область. Для розчинів п'ятої групи пасивний стан металу зберігається до значно більших значень напруги, а при подальшому її підвищенні відбувається анодне розчинення металу. Низька швидкість розчинення в електролітах другої та третьої груп свідчить про їх пасивувальну дію, що дозволяє легко досягти напруги іскріння. Складна геометрія залежностей в розчинах шостої групи пояснюється зміною механізму пасивації при напругах вище за 100 В.

### 3.1.3. Теорія утворення МДО – покриттів

Дуже важливим етапом досліджень механізму утворення МДО – покриття було відкриття німецькими дослідниками А. Гюнтершульце та Г. Бетцем – іскріння на аноді в області підвищених напруг та підвищене газовиділення. Процес не підкорювався закону Фарадея, що, як було встановлено пізніше, пояснюється термічним

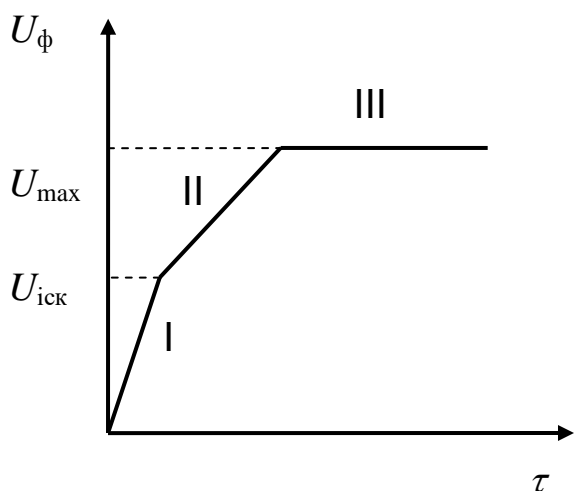


Рис. 3.5. Формувочна крива напруги

розкладанням води в розряді – «термоліз». Вони виділили на формувальній кривій «напруга  $U_\phi$  – час  $\tau$ » три області при формуванні покриттів на вентильних металах (рис. 3.5) : I – від початку анодування до **напруги іскріння**  $U_{иск}$ ; II – від напруги іскріння до максимуму напруги  $U_{max}$ ; III – після досягнення максимальної напруги.

На третій ділянці іскри стають великими і стійкими, більш схожими

на мікродугі. Це іскріння довгий час вважали негативним явищем, що призводить до формування менш однорідних і більш пористих плівок. Однак, як було пізніше встановлено, при певній товщині плівки (для алюмінію – близько 0,5 мкм) можуть виникати іскрові розряди, які формують якісне покриття. Поняття «вентильного металу» ввели ті ж Гюнтершульце і Бетц, причому залежно від розчинності анодної оксидної плівки в електроліті було введено поняття повної та неповної вентильної дії (найбільш повна вона у танталу, який майже ніде не розчиняється). До вентильних металів були віднесені Al, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, W, Bi, Sb, Be, Mg, U, хоча у системі метал-оксид-електроліт оксиди практично всіх металів у тій чи іншій мірі виявляють вентильний ефект.

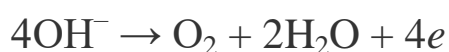
На стадії звичайного анодування електроліт контактує з природною (повітряною) оксидною плівкою, процеси анодування перебігають у водних розчинах електролітів. Механізм анодного оксидування супроводжується зростанням товщини плівки, у першу чергу бар'єрного шару, який згідно з фізико-геометричним уявленням утворюється шляхом зрощення лінзоподібних мікрокомірок. На цій стадії характерний різкий підйом напруги на формувальних кривих (рис. 3.5), відповідне зростання електроопору плівки і зменшення вільної металевої поверхні. При певній товщині плівки виникають іскрові розряди з одночасним перебігом двох процесів: електрохімічного окиснення та розпушення іскрами несформованого покриття. При малій товщині через велику тепловідведення спостерігається тільки іскровий розряд, який при зростанні товщини плівки переходить у мікродуговий. Мікродуговий розряд для кожної конкретної комбінації металу основи та електроліту існує в певній області напруг і густин струму, вище яких він стрибком або поступово переходить в дуговий розряд, при цьому зменшується кількість видимих розрядів, збільшується їх яскравість, змінюється характер їх переміщення по поверхні, відповідно змінюється і кут нахилу на формувальних кривих напруги (див. рис. 3.5). Граничним значенням переходу мікродугового розряду в дуговий умовно був

прийнятий струм одиничного розряду величиною 30 мА (повний діапазон 1–30 мА). Анодні мікродугові розряди спалахують між поверхнею оксидної плівки та електролітом, розігріваючи при цьому плівку в анодному відсіку до 1000–2000 °С, у цей час температура металу під осередком на глибині 5 мкм від розділу становить від 300 до 500 °С. Система метал – оксид – розряд – електроліт має іонну провідність, струм при МДО йде практично тільки через ці розрядні канали. При переході мікродугового розряду в дуговий його температура зростає приблизно до 5000 °С, а струм одиничного розряду збільшується у 2–2,5 рази і знаходиться у межах 30–600 мА. Їхньої потужності вже вистачає для плавлення покриття (аж до металу основи), ці розряди спалахують то на поверхні покриття, то на поверхні металу, причому кратер дугового розряду зазвичай встигає заповнитися розплавленим матеріалом покриття до кристалізації, хоча після досягнення певного напруження починається необоротне руйнування покриття.

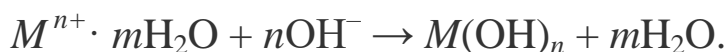
#### ***3.1.4. Механізм перебігу процесу мікродугового анодування***

Зростання товщини МДО – покриттів відбувається за двома паралельними напрямками. Перший з них – формування анодного покриття за механізмом росту оксидних шарів у системі метал – оксид – електроліт, а другий – утворення на поверхні електрода хімічних сполук за участю компонентів електроліту. За сучасними уявленнями передумови перебігу мікроплазмового анодування можна сформулювати такими положеннями:

1. Мікроплазмові розряди виникають після утворення суцільного діелектричного шару – оксидного покриття з парогазовою фазою в порах, яка утворюється внаслідок виділення кисню;



та наступного пароутворення в наслідок виділення джоулевого тепла. В порах рН електроліту суттєво зменшується завдяки анодним реакціям



2. Ріст покриття відбувається в основному в каналах мікророзрядів та на прилеглих ділянках поверхні внаслідок перебігу плазмохімічних реакцій, виділення значної енергії та підвищення тиску, які сприяють винесенню речовини, що має високу температуру, на поверхню покриття.

3. Швидкість росту покриття залежить від енергії, яка виділяється в каналах мікророзрядів та їх поверхневої густини, і вона тим вище, чим менше електричний опір даного покриття.

4. Зменшення струму при проведенні процесу МДО матеріалів у режимі спадної потужності або при стабілізованій анодній напрузі не призводить автоматично до зменшення енергії, яка виділяється у каналах розряду, внаслідок ще більш значного зменшення густини мікроплазмених розрядів у певних зонах перебігання цього процесу.

5. Енергія, яка виділяється у каналах мікроплазменного розряду, його густина, і відповідно швидкість росту покриття тим більше, чим більше різниця між стабілізованою анодною напругою і напругою пробую слабок місць діелектричного покриття; тобто чим менше електричний опір слабок місць у даного покриття.

6. Пересування мікроплазмових розрядів по поверхні електрода відбувається внаслідок того, що напруга пробую парогазового шару, сформованого над плазмою, вище за напругу пробую покриття з парогазовою фазою в порах.

7. Нарощування покриття перебігає внаслідок:

– інтенсивного екзотермічного окиснення металевого матеріалу на деякій відстані від дна каналу розряду і на близьких ділянках під розплавленим високотемпературним оксидно-керамічним шаром, тобто у зоні термічного впливу плазми. Попадання окисників на ювенільну металеву поверхню на дні пори призводить до випаровування металів і оксидів та підтримання високої температури в каналі розряду і в зоні термічного впливу;

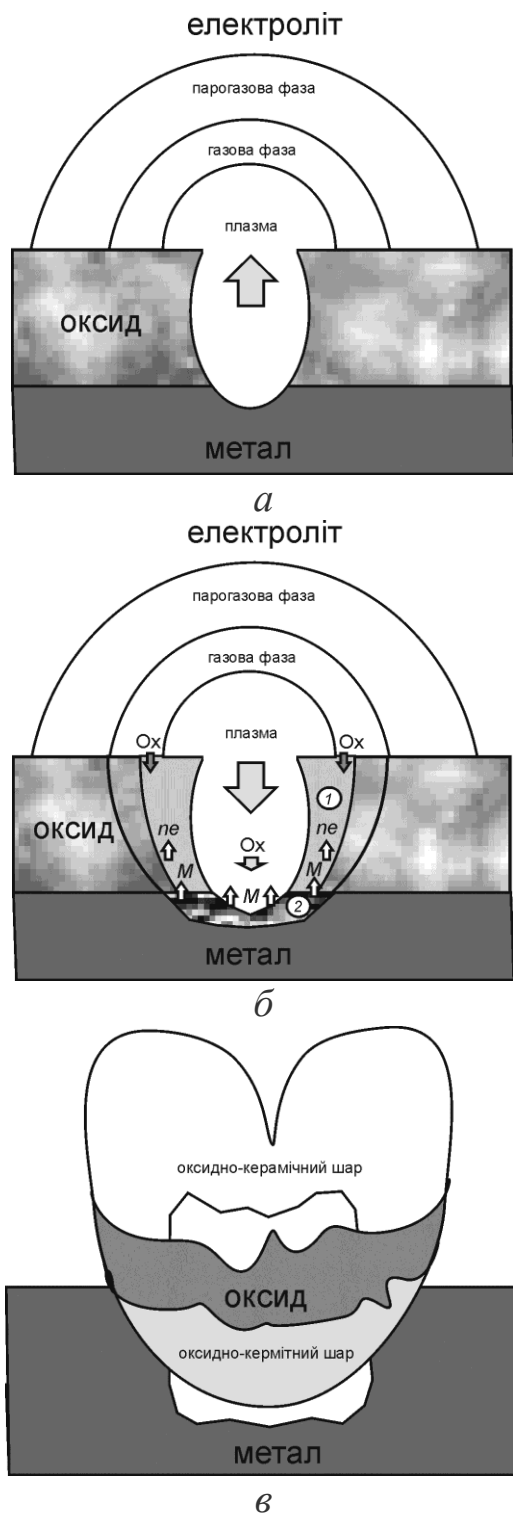


Рис. 3.6. Стадії МДО:  
 а – мікроплазмовий пробій;  
 б – зона високотемпературного окиснення; в – фрагмент локальної ділянки покриття після пробою. 1 – зона термічного впливу; 2 – розплавлений метал

– втягування в канали розряду компонентів електроліту, покриття й сплаву, що пройшли плазмохімічну та наступне термохімічне перетворення;

– термічне перетворення й затвердіння відповідних складових компонентів плазми, що винесені із каналу мікророзрядів та провзаємодіяли з електролітом на ділянках покриття, що прилягають до цих каналів.

Послідовність процесів, що перебігають після мікроплазмового пробою, надана на рис. 3.6.

8. Механізми росту покриття не залежать ні від фізичної природи мікроплазмових пробоїв і локальних місць, де вони реалізуються, ні від геометричної форми плазми, яка виносяться на поверхню покриття;

9. Електричний опір покриття та пароговатої фази залежить від складу електроліту.

10. Виникнення мікроплазмових розрядів відбувається на ділянках поверхні металу, при достатньо великих густинах струму.

11. Процес мікроплазмового анодування металів складається з мікростадій, які замінюють одна одну у міру перебігу процесу. На

першій стадії відносно тонке покриття на металевій поверхні може рости внаслідок первинного зародження мікроплазмових розрядів на «слабких» місцях: а) самого покриття; б) парогазового шару, який сформовано на покритті, з наступним пробоем останнього; в) покриття з парогазовою фазою в порах; г) одночасно покриття з парогазовою фазою в порах або парогазового шару з наступним пробоем покриття.

Можливість первинних мікроплазмових пробоев тих або інших «слабких» місць, у першу чергу, залежить від товщини, а потім кількості та розподілу пор, їх конфігурації, концентрації, природи та розподілу легуючих елементів, структурних дефектів в анодній плівки, а отже, є функцією складу і структури матеріалу анода, електроліту, електричних режимів проведення МДО, температури. На початковому етапі процесу МДО, ймовірно, реалізуються мікроплазмові пробоев покриття або парогазового шару з наступним діелектричним й тепловим пробоем покриття. Але з його ростом збільшується напруга пробоем покриття та збільшується ймовірність пробоев покриття з парогазовою фазою в порах. Перехід процесу МДО при стабілізованій анодній напрузі на останню стадію пов'язаний з товщиною покриття, при якому накладена напруга становиться порівнянною з напругою пробоем.

12. Дуговий режим, при якому мають місце крупні «вулканоподібні» наскрізні пори в покритті, що доходять до металевої поверхні, пов'язаний з високою енергією, яка виділяється у каналі розрядів та приводить до викидів плазми в електроліт на достатньо велику відстань від поверхні покриття.

### ***3.1.5. Процес формування МДО – покриття***

Якщо розглянути анодні формувальні криві Гюнтершульце (див. рис. 3.5) в області більш високих напруг, то за відносно вузькими ділянками анодування та іскрового розряду (I) слідує достатньо

широкі області – мікродугового (II) та дугового (III) розряду, де за певних умов можуть формуватися МДО – покриття. На рис. 3.7 візуалізовано режими анодування.

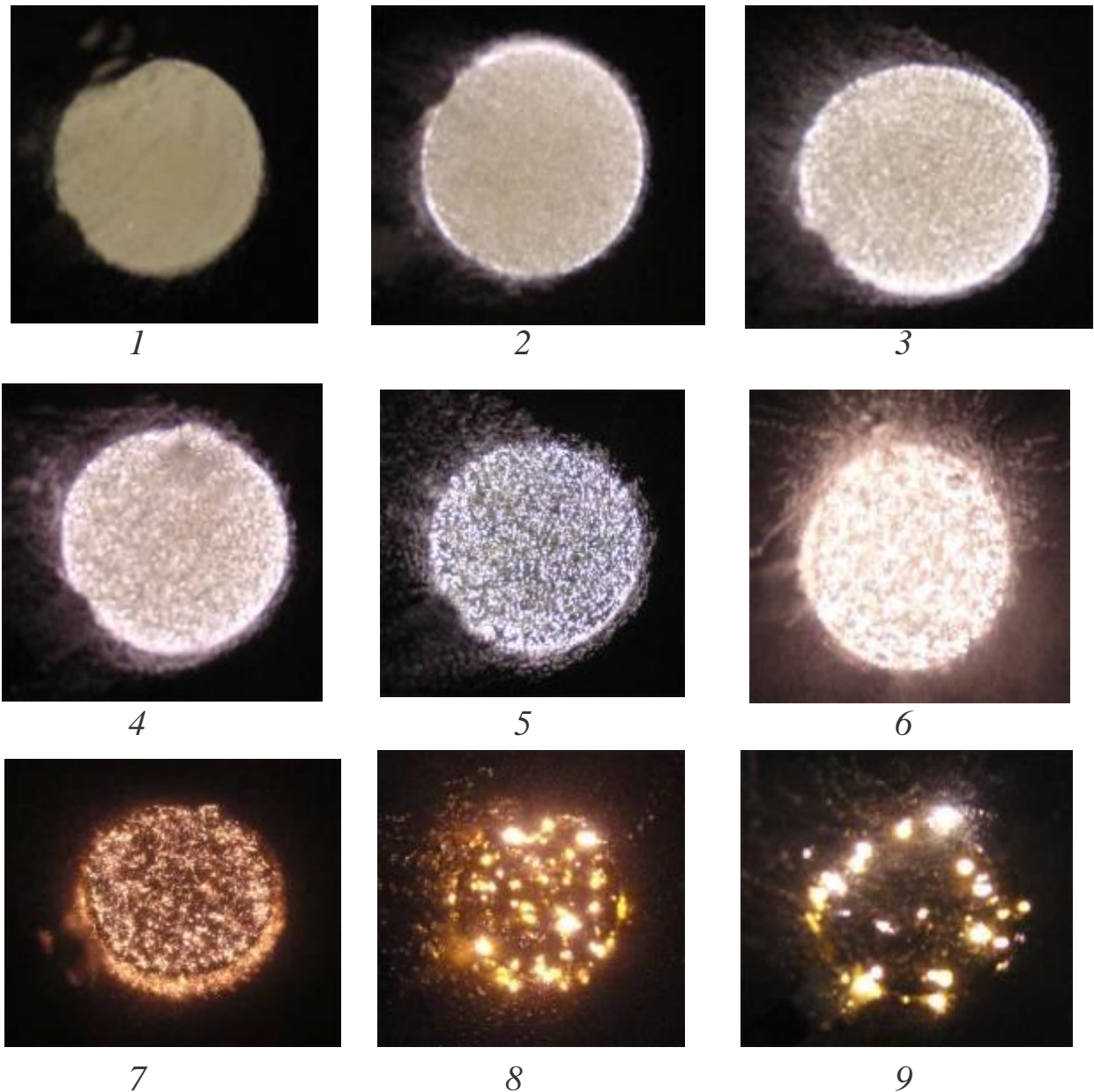


Рис. 3.7. Режими анодування: 1 – 3 – люмінесценція; 4 – 7 – іскріння; 8 – мікродугові розряди; 9 – дугові розряди.

Процеси, що проходять у областях мікродугової та дугової обробки, за визначенням Маркова можна розглядати як сукупність різних процесів, загальною ознакою яких є наявність високо-температурних хімічних перетворень і транспорту речовини в дузі

електричного розряду між електродами з іонною або електронною провідністю. Вони включають в себе звичайний електроліз, транспорт речовини електроліту в електричний розряд, високо-температурні хімічні реакції в електричному розряді і прилеглих зонах за участю або без участі речовини електродів, що приводить до виділення на їх поверхні твердих та/або газоподібних продуктів. Крім електрохімічних процесів, виконують певну роль дифузійні, хімічні, плазмохімічні та електрофізичні процеси.

### ***3.1.6. Вплив парогазового або газового прошарку на МДО***

Вважають, що необхідною умовою виникнення електричного розряду в електроліті є наявність газового або парогазового прошарку між електролітом і металом основи. Розряд при МДО перебігає у газовій фазі і виникає в результаті електричного пробоя парогазових «пробок», що утворюються у мікропорах зростаючого на бар'єрному шарі пористого оксидного шару. Ці пробки утворюються при електролізних процесах розряду іонів  $H^+$  і/або  $OH^-$  і скипанні електроліту в порових каналах. Таким чином, основні гетерогенні реакції йдуть між іонізованим газом – плазмою, з одного боку, і матеріалом стінок та дна мікропор, а також електролітом, з іншого боку. У самому електричному розряді вже діють закономірності, характерні для анодування у газовій плазмі і плазмово-електролітичного анодування. Підйом напруги на формувальних кривих різко сповільнюється (рис. 3.7), але саме він згідно з пропорційною залежністю Пашена для «незатрудненого» розряду  $U_{зап} = kPL$  ( $U_{зап}$  – напруга запалювання;  $L$  – міжелектродна відстань;  $P$  – тиск газу) корелює з істинним ростом товщини плівки і відповідно довжиною порового каналу, що є міжелектродним проміжком. На користь даних уявлень, а не прийнятої деякими дослідниками концепції пробоя несформованого оксиду – твердого

діелектрика, свідчать такі факти. При зростанні товщини плівки більш, ніж на 2 порядки (з 2 до 300 мкм) напруга на формувальних кривих збільшується лише у 1,5–2 рази (з 400 до 700 В). Це пояснюється тим, що падіння напруги в позитивному стовпі тліючого газового розряду мале в порівнянні з катодним падінням потенціалу. При згасанні розряду в процесі МДО струм зростає, а падіння напруги на електродах, тобто і опір плівки, що формується, падає, оскільки розрядні канали в мікропорах заповнюються електролітом. Напруга пробою сформованих плівок у кілька разів вище, ніж напруга, що їх формує. Таким чином, уявлення про провідну роль газорозрядних процесів у мікропорах несформованого покриття є дуже важливим для розуміння механізму МДО, хоча розрахунки показують, що частка зайнятих розрядом пір дуже мала.

### ***3.1.7. Режими формування МДО – покриттів***

Спосіб мікродугової обробки поверхні є достатньо простим для здійснення, легко автоматизується та не потребує складного обладнання, яке повинно відповідати таким вимогам:

- 1) електричні параметри: трифазна мережа: ~ 380 В, 50 Гц;
- 2) наявність проточної води для охолодження ванни (рис. 3.8);
- 3) наявність стислого повітря для барботажу і перемішування електроліту;
- 4) наявність витяжної вентиляції з поверхні ванни або із ізольованого боксу, в якому розміщена ванна;
- 5) необхідна площа для розміщення обладнання для МДО потужністю 200 кВт – близько 25 м<sup>2</sup>;
- б) наявність захисного огороження електролітної ванни.

МДО – це поверхнева обробка металів в електролітній плазмі, МДО відноситься до електрохімічних процесів і проводиться в електролітичних ваннах.

Зміна умов виникнення розрядів, природи і концентрацію електролітів (табл. 3.1) дозволяє формувати оксидні, сольові або комбіновані покриття з широким діапазоном фізико-хімічних властивостей.

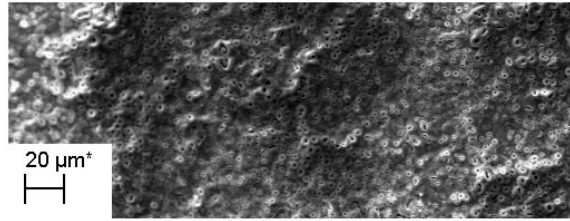
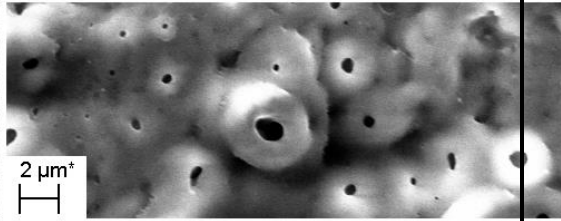
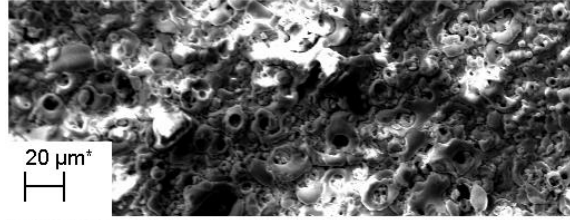
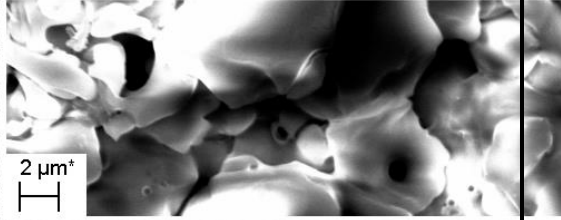
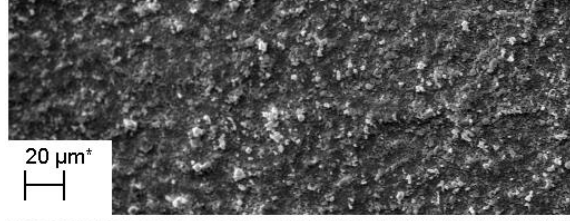
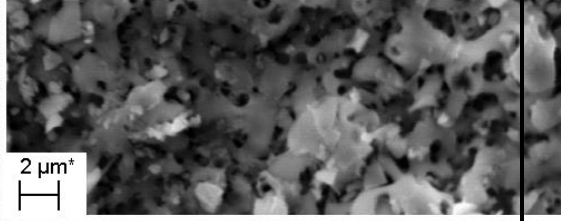
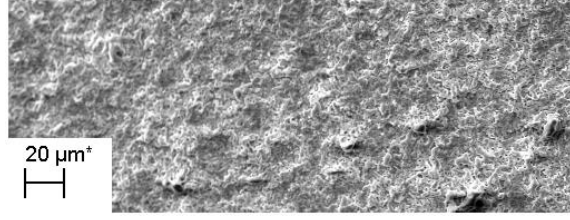
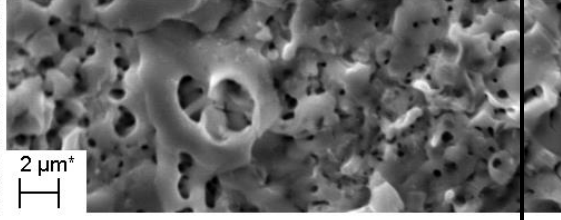
Найпростіший електричний режим отримання мікродугових оксидних покриттів – режим спадної потужності (з ростом товщини плівки напруга змінюється незначно, а густина струму суттєво спадає і витрати електричної енергії зменшуються) реалізується при поляризації комірки струмом, який забезпечує утворення на поверхні



Рис. 3.8. Ванна процесу МДО

анода твердою міцно зчепленої плівки. Зростання останньої призводить до поступового збільшення анодного потенціалу та виникнення іскріння. З цього моменту починається формування покриття, товщина якого визначається часом електролізу, однак при досягненні певної товщини плівки струм формування зменшується настільки, що подальше її зростання практично припиняється.

Таблиця 3.1 – Залежність структури поверхні покриття від вмісту вольфраму в оксиді, одержаного в лужному електроліті при МДО сплаву титану ОТ-4. Густина струму  $1 \text{ А/дм}^2$

Вміст вольфраму (мас.)	Збільшення у 200 разів	Збільшення у 2000 разів
5,7 %		
7,6 %		
13,6 %		
45,1 %		

Можливість отримання МДО – покриттів товщиною більше ніж 200 мкм надає гальваностатичний режим формування при контрольованому струмі з реалізацією трьох стадій (анодування, іскріння, мікродуга). У процесі гальваностатичного формування плівки при досягненні «напруги руйнування» іскріння на поверхні плівки змінюється постійно палаючими дугами, температура в яких досягає критичної межі, наприклад до  $3000 \text{ }^\circ\text{C}$ , та відбувається локальне руйнування покриття.

Високоякісні МДО – покриття значної товщини (100–200 мкм та більше) отримують також при програмованому змінненні струму та напруги. Залежно від характеру поляризації та складу електроліту

формування оксидного шару може відбуватися як з поверхні розділу оксид – електроліт, так і поверхні розділу метал – оксид. Відомі способи формування МДО – плівок з використанням імпульсних режимів, які дають можливість покращувати якість мікроплазмових покриттів при нанесенні їх не тільки на вентиляльні метали, але і на мідь, сталь та навіть цинк. Імпульсний електроліз дозволяє розширити діапазон напруг, в якому локальне збільшення температури не перевищує критичної, за якої відбувається руйнування покриття.

### ***3.1.8. Властивості МДО – покриттів***

#### ***3.1.10.1. Зносостійкість***

Зносостійкість визначається комплексом характеристик, головним з яких є мікротвердість покриття, його адгезія та пластичність. За зносостійкістю МДО – покриття приближаються до рівня твердих сплавів. Порівняльні експерименти на абразивний знос МДО – покриттів та анодних покриттів товщиною 100 мкм показали, що лише незначна частина (3–5 мкм) товщини МДО – покриття була зруйнована у той час як АОП стерлося повністю.

#### ***3.1.10.2. Корозійна стійкість***

Корозійна стійкість МДО – покриттів визначається, перш за все, хімічною інертністю самого покриття та його пористістю. Аналіз хімічних властивостей матеріалу основи і покриття, показав, що вони є хімічно інертними, основні компоненти покриття схильні до взаємодії тільки з фторидною кислотою, оскільки вона здатна розчиняти двооксиди вентиляльних металів. Тоді основним показником корозійно-захисної здатності буде їх наскрізна пористість.

Найбільш показовими з цієї точки зору є порівняльні випробування, проведені в камері сольового туману (5 % NaCl) при температурі 350 °C протягом 72 год і показали високу корозійно-захисну здатність МДО – покриттів на магнієвих сплавах. У ході випробувань вся поверхня зразка без покриття і 90 % поверхні зразка

з хроматним покриттям були зруйновані, у той час як на поверхні зразка з МДО – покриттям спостерігалися незначні (< 1 % всієї поверхні) осередки точкової корозії.

### 3.1.10.3. *Теплостійкість*

Теплостійкість МДО – покриттів, як і всіх покриттів у цілому, залежить, у першу чергу, від теплопровідності матеріалу покриття, товщини і загальної пористості. Оскільки МДО – покриття за своєю структурою та складом близькі до керамічних матеріалів і мають досить низьку теплопровідність, то їх можна використовувати для надання поверхні металу теплостійких і теплозахисних властивостей. Проведені дослідження показали, що теплозахисні МДО – покриття здатні витримувати тепловий удар до 2500 °С, а також значну кількість циклів нагрівання – охолодження без руйнування як матеріалу-основи, так і самого покриття.

### 3.2. Практична частина

#### 3.2.1. Завдання для виконання лабораторної роботи

Ознайомитися з теоретичними основами процесу МДО. Вивчити вплив складу електроліту та режиму електролізу на властивості оксидного покриття, для чого провести МДО зразків матеріалів у гальваностатичному режимі. Визначити вихід за струмом процесу оксидування у різних за складом електролітах.

1. МДО проводять у розчинах, склад і концентрацію яких обирають відповідно до варіанта завдання; склад електролітів та режими МДО наведено у табл. 3.2. Варіант завдання вказується викладачем.

Таблиця 3.2 – Варіанти завдань до лабораторних робіт

№ з/п	Матеріал анода	Склад електроліту	Густина струму, А/дм <sup>2</sup>	Температура електроліту, °С	Час обробки, хв
1.	Ti	Na <sub>6</sub> P <sub>2</sub> O <sub>18</sub> – 30 г/дм <sup>3</sup> Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O – 30 г/дм <sup>3</sup>	5	15–20	6
2.	Ti	KOH – 3 г/дм <sup>3</sup> Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> – 5 г/дм <sup>3</sup> Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – 7 г/дм <sup>3</sup>	15	15–20	90
3.	Ti	Na <sub>6</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub> – 20 г/дм <sup>3</sup> Na <sub>6</sub> VO <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O – 20 г/дм <sup>3</sup>	15	15–20	15
4.	Ti	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – 1M	3	15–20	30
5.	Ti	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – 0,1M Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> – 0,05M FeSO <sub>4</sub> – 0,1M	1	15–20	30
6.	Ti	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – 0,5M Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> – 0,1M CoSO <sub>4</sub> – 0,2M	3	15–20	30
7.	Ti	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – 0,5M Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> – 0,1M NiSO <sub>4</sub> – 0,5M	5	15–20	30
8.	Ti	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> – 1M K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> – 0,01M	2,5	15–20	30

Продовжування табл. 3.2

9.	Ti	$K_4P_2O_7 - 1M$ $Na_2MoO_4 - 0,01M$	2,5	15–20	30
10.	Ti	$K_4P_2O_7 - 1M$ $V_2O_5 - 0,01M$	2,5	15–20	30
11.	Ti	$Na_3BO_3 - 0,1M$	10	15–20	10
12.	Ti	$NaOH - 5 \text{ г/дм}^3$ $Na_3PO_4 - 5 \text{ г/дм}^3$	10	20–25	15
13.	Ti	$NaOH - 5 \text{ г/дм}^3$ $Na_3PO_4 - 5 \text{ г/дм}^3$ $Na_2SiO_3 - 10 \text{ г/дм}^3$	10	20–25	10
14.	Ti	$H_2SO_4 - 30 \text{ г/дм}^3$	5	20–25	30
15.	Ti	$H_2SO_4 - 30 \text{ г/дм}^3$ $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O - 4,6 \text{ г/дм}^3$ $Ce_2(SO_4)_3 - 7,3 \text{ г/дм}^3$	5	20	10
16.	Ti	$H_2SO_4 - 30 \text{ г/дм}^3$ $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O - 20 \text{ г/дм}^3$	5	25	20
17.	Zr	$C_2H_2O_4 - 50 \text{ г/дм}^3$ $H_8C_6O_7 - 50 \text{ г/дм}^3$ $NH_4HF_2 - 2 \text{ г/дм}^3$	5	15–20	0,5
18.	Zr	$K_4P_2O_7 - 1M$	5	15–20	60

## 2. Зібрати електричний ланцюг.

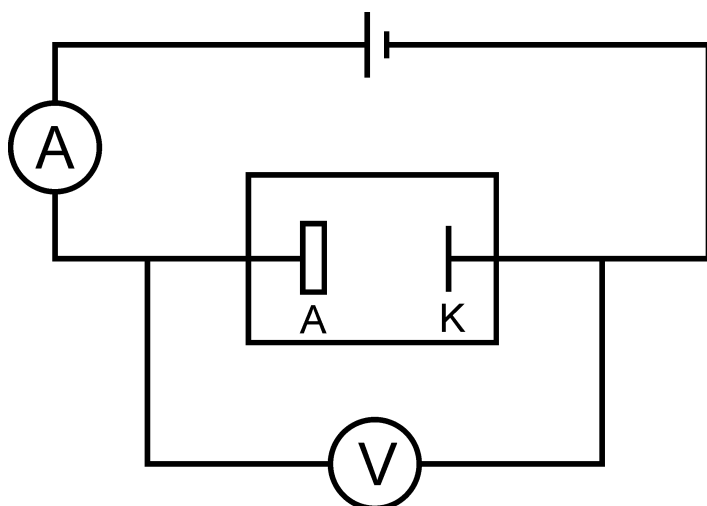


Рис. 3.9. Загальна електрична схема

Для проведення окисдування за допомогою інженера навчального процесу необхідно зібрати електричну схему, що наведена на рис. 3.9. Джерелом постійного струму виступає випрямляч Б5-50 (рис. 3.10, а). Значення

постійного струму контролюють за допомогою міліамперметра М104 (рис. 3.10, б), а напруги – мілівольтметра М1107 (рис. 3.10, в).

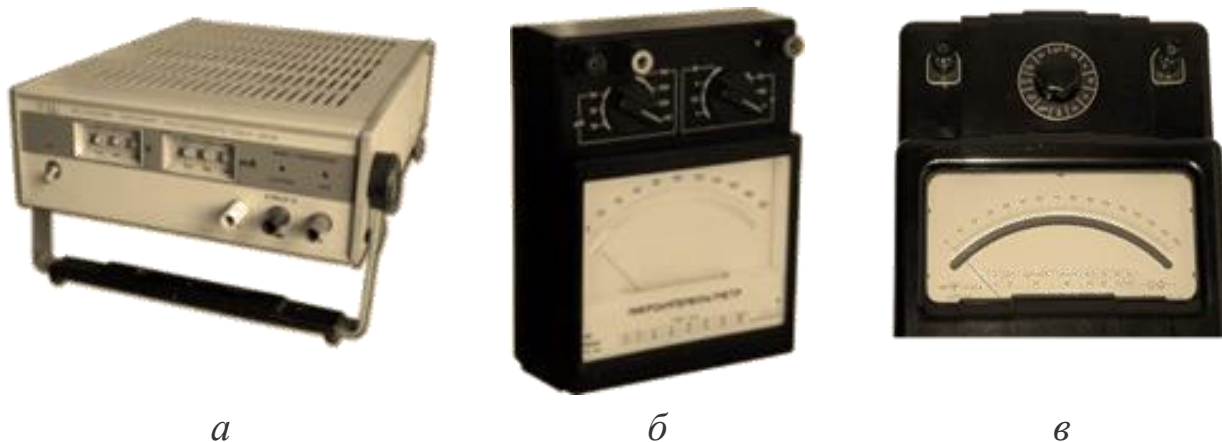


Рис. 3.10. Обладнання для МДО: *а* – джерело постійного струму Б5-50; *б* – міліамперметр М104; *в* – мілівольтметр М1107

### 3. Зібрати комірку для МДО.

МДО проводять із застосуванням комірок, схеми яких надано на рис. 3.11. Робочим електродом є зразок металу, що оксидується, згідно з відповідним варіантом. Допоміжним електродом є пластина титану марки ВТ-0 розміром 50×5×1 мм.

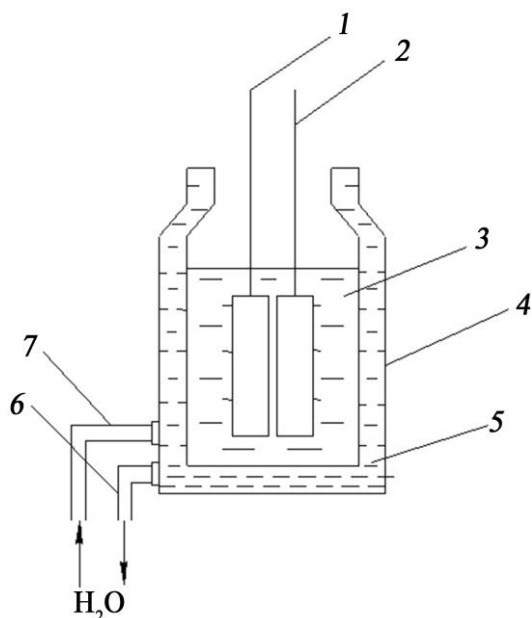


Рис. 3.11. Комірка для оксидування: *а* – 1– робочий електрод; 2 – допоміжний електрод; 3 – електроліт; 4 – корпус; 5 – водяне охолодження; *б* – трубка відведення води; 7 – трубка підведення води; *б* – фото комірки

Для визначення виходу за струмом процесу МДО застосовується комірка, наведена на рис. 3.12.

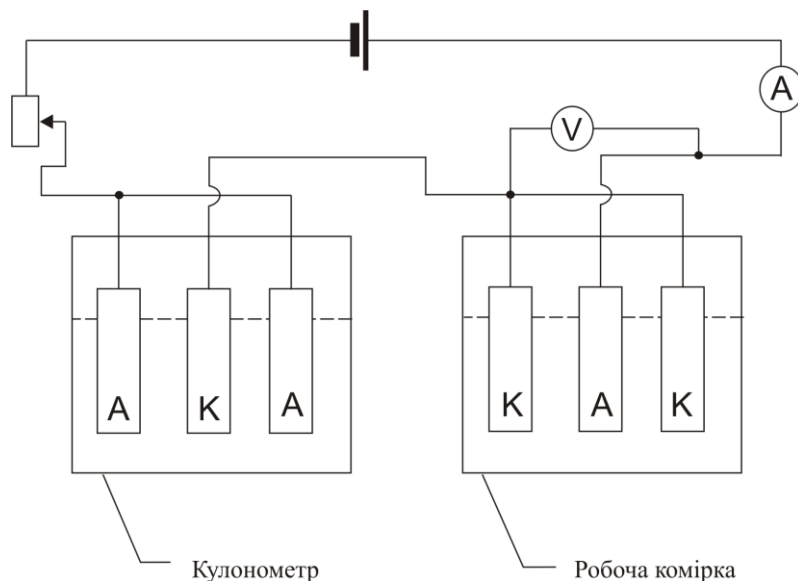


Рис. 3.12. Електрична схема установки визначення виходу за струмом процесів анодування

#### 4. Формування покриття.

Зразки металу, що окисується, згідно з відповідним варіантом одержують у викладача, вимірюють площу поверхні робочого електрода та занотовують її.

Провести операції з підготовки поверхні зразків.

Попередня обробка зразків складається з операцій механічної й хімічної підготовки. Механічна підготовка полягає в очищенні поверхні електрода від технологічних забруднень та продуктів корозії і виконується шліфуванням дрібнозернистим наждаковим папером поверхні зразка з метою зменшення шорсткості поверхні, усунення дрібних рисок та ін. Якщо зразки мають гладку поверхню, то їх піддають тільки хімічній підготовці (табл. 3.3). Хімічна підготовка призначена для видалення масляних слідів, пилу, солей та поліпшення змочування поверхні металу електролітом і включає операції знежирення і травлення.

Зразки травлять (табл. 3.4). Зразки промивають в проточній воді та сушать на повітрі.

Таблиця 3.3 – Склади водних розчинів для хімічного знежирення (г/дм<sup>3</sup>)

Компоненти розчинів	Номер розчину і концентрація, г/дм <sup>3</sup>			
	1	2	3	4
Натрію тартрат	2–4	–	–	–
Натрію форміат	0,5–3	–	–	–
Натрію оксалат	3–5	–	–	–
Сінтанол ДС10	1,5–3	3–5	3–5	1–3
Тринатріюфосфат	–	15–35	–	–
Натрію пірофосфат	–	–	15–35	–
Натрію карбонат	–	15–35	15–35	10–15
Температура, °С	60–70	60–80	60–80	60–80
Час обробки, хв	10–15	5–20	5–10	1–5

Таблиця 3.4 – Склади водних розчинів для хімічного травлення (г/дм<sup>3</sup>)

Компоненти розчинів	Номер розчину і концентрація, г/дм <sup>3</sup>			
	1	2	3	4
Фторидна кислота	10–15	185–200	100–120	–
Нітратна кислота	–	10–15	700–800	30–40
Натрію фторид	–	–	–	40–60
Фосфатна кислота	–	–	–	450–500
Хлоридна кислота	20–25	–	–	–
Температура, °С	15–30	15–25	15–25	15–25
Час обробки, хв	0,5–1	0,25– 0,33	3–10	0,5–1

Електрохімічну комірку заповнити розчином електроліту, в якому здійснюватиметься МДО. Робочі електроди зважити перед МДО та після. Занурити робочий та допоміжний електроди у розчин.

Формування покриттів здійснюється у гальваностатичному режимі. Густина струму, температура електроліту та час МДО визначаються згідно з відповідним варіантом. Протягом МДО необхідно зафіксувати значення напруги початку іскріння та кінцевої напруги процесу. Одержані дані занотовують у табл. 3.5. Окисдовані зразки промивають дистильованою водою й сушать на повітрі.

Таблиця 3.5 – Типова форма надання результатів експерименту

Матеріал анода	Склад електроліту, концентрація компонентів, г/дм <sup>3</sup>	Густина струму, А/дм <sup>2</sup>	Час обробки, год	Напруга іскріння, В	Кінцева напруга, В	Характеристика покриття

### 3.2.2. Визначення напруги іскріння та напруги мікродуг

Перед початком проведення електролізу в журналі лабораторних робіт необхідно підготувати табл. 3.6, в якій занотовують значення напруги з мілівольтметра у зазначені проміжки часу МДО.

За результатами вимірювань будують залежності напруги від часу МДО (рис. 3.13). На підставі вимірювань проводять розрахунки швидкості наростання напруги за формулою, В/с:

$$\frac{\Delta U}{\Delta \tau} = \frac{U_{i+1} - U_i}{\tau_{i+1} - \tau_i},$$

де  $U$  – напруга на комірці, В;  $\tau$  – час, с.

Результати розрахунків подають у вигляді табл. 3.7 та залежностей у координатах  $\Delta U/\Delta \tau - U$ , приклади яких наведено на рис. 3.14.

Таблиця 3.6 – Зміна напруги під час електролізу

Час МДО, с	Напруга, В	Час МДО, с	Напруга, В
0		6 · 60	
10		7 · 60	
20		8 · 60	
30		9 · 60	
40		10 · 60	
60		12 · 60	
2 · 60		15 · 60	
3 · 60		20 · 60	
4 · 60		25 · 60	
5 · 60		30 · 60	

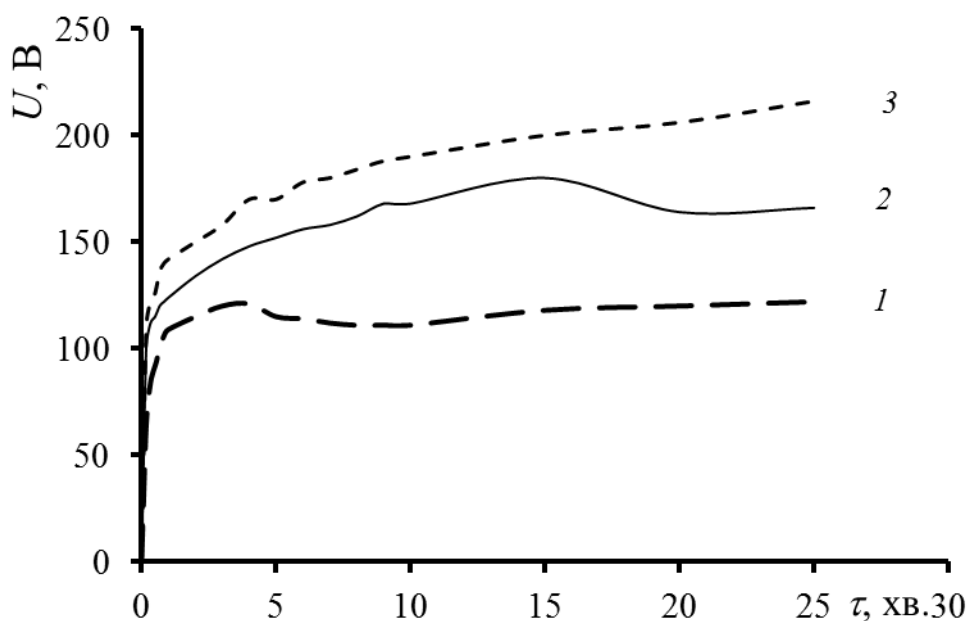


Рис. 3.13. Залежність напруги від часу МДО титанового сплаву ОТ-4. Концентрація сульфатної кислоти 0,5 моль/л, густина струму, А/дм<sup>2</sup>: 1 – 4; 2 – 12; 3 – 18

За допомогою залежності  $\Delta U/\Delta \tau - U$  визначають напругу іскріння та напругу початку мікродуг, результати записують у табл. 3.5.

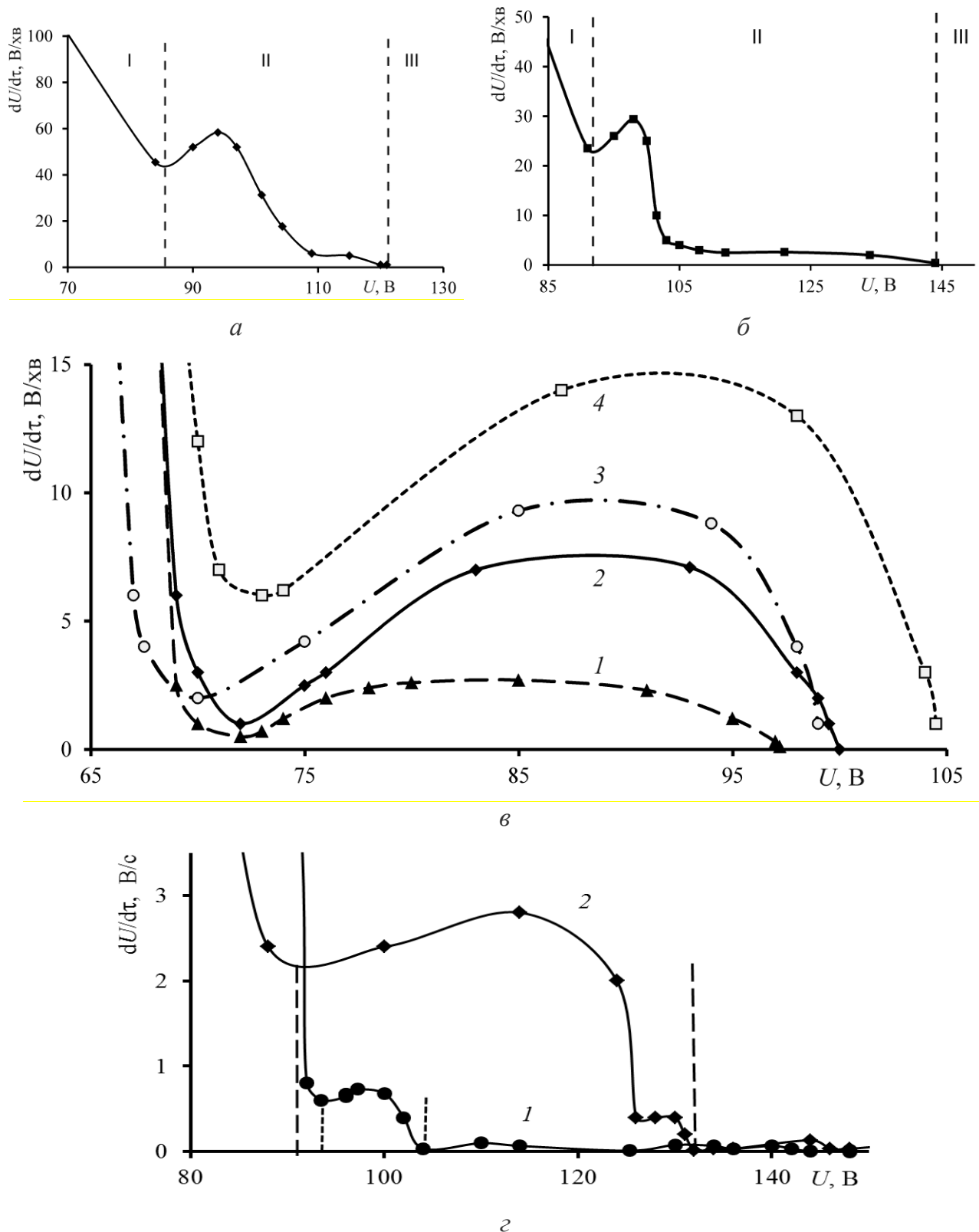


Рис. 3.14. Поведінка швидкості напруги на ванні МДО.

Режими електролізу: *a* –  $0,5 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $j = 4 \text{ А/дм}^2$ ; *б* –  $1 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ Ce}(\text{SO}_4)_2$ ,  $j = 5 \text{ А/дм}^2$ ; *в* –  $1 \text{ моль/дм}^3 \text{ K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $0,005 \text{ моль/дм}^3 \text{ Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при  $j$ ,  $\text{А/дм}^2$ : (1) – 1, (2) – 2, (3) – 2,5, (4) – 5; *г* –  $0,5 \text{ моль/дм}^3$  натрій тартрат,  $1 \text{ моль/дм}^3 \text{ K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (1), із додаванням  $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ Ce}(\text{NO}_3)_3$  (2),  $j = 2,5 \text{ А/дм}^2$

Таблиця 3.7 – Зміна швидкості напруги під час електролізу

Напруга, В	Швидкість $\Delta U/\Delta \tau$ , В/с	Напруга, В	Швидкість $\Delta U/\Delta \tau$ , В/с

### 3.2.3. Визначення виходів за струмом

Застосовують комірку для анодування згідно з рис. 3.11.

Для визначення виходу за струмом підготовлені зразки та катод мідного кулометра промивають і висушують між листами фільтрувального паперу та в сушильній шафі при температурі 60–70 °С впродовж 15–20 хв. Після охолодження зразки та катод зважують на аналітичних вагах і записують результати до табл. 3.8.

Завантажують катод та зразок до комірки, проводять МДО. Після закінчення МДО зразки та катод мідного кулометра ретельно промивають холодною водою, висушують між листами фільтрувального паперу, а потім у сушильній шафі.

Таблиця 3.8 – Результати визначення виходів за струмом

Матеріал анода	Маса зразка		Збільшення маси зразка $\Delta m$ , г	Маса катода кулометра		Збільшен- ня маси зразка $\Delta m_{\text{Cu}}$ , г	Вихід за струмом ВС, %
	до оксиду- вання	після оксиду- вання		до дослід у	після дослід у		

Висушені та охолоджені зразки і катод мідного кулометра зважують на аналітичних вагах та записують результати до табл. 3.8. За результатами таблиці обчислюють вихід за струмом.

Вихід за струмом процесу анодування (BC) обчислюють за формулою

$$BC = (Q / \sum Q) \cdot 100 \%,$$

де  $Q$  – кількість електрики, витрачена на утворення оксидної плівки, А · год;  $\sum Q$  – сумарна кількість електрики, що пройшла через ванну, А · год. Значення  $Q$  розраховують за рівнянням

$$Q = \Delta m / k_e,$$

де  $\Delta m$  – змінення маси зразка після анодування, г;  $k_e$  – електрохімічний еквівалент оксиду, а загальну кількість електрики визначають за допомогою мідного кулометра

$$\sum Q = \Delta m_{Cu} / k_e (Cu),$$

де  $\Delta m_{Cu}$  – змінення маси катода мідного кулометра, г;  $k_e (Cu)$  – електрохімічний еквівалент міді, г/(А · год).

### ***3.2.4. Порядок оформлення лабораторної роботи***

1. Назва роботи.
2. Мета роботи.
3. Основні теоретичні положення.

Після назви підрозділу необхідно коротко викласти сутність явища МДО, головні чинники впливу, теоретичні уявлення, які пояснюють перебіг анодного процесу в режимі МДО. Навести реакції формування МДО – покриттів у кислому та лужному середовищах.

4. Завдання на проведення експерименту (викласти суть завдання).

5. Методика експерименту.

Надати склад розчину, в якому проведено МДО, та концентрацією (моль/дм<sup>3</sup>) основних компонентів. Навести:

- матеріал робочого електрода та площу його поверхні (см<sup>2</sup>);
- матеріал допоміжного електрода площу його поверхні (см<sup>2</sup>);

- застосовану густину струму;
- час мікродугового оксидування;
- температуру розчину.

Навести у вигляді таблиці (див. табл. 3.2) завдання до експериментальної частини лабораторної роботи.

#### 6. Одержані результати.

Операції та їх режими, з яких складається процес оксидування, подати у вигляді таблиці, приклад якої наведено у табл. 3.9. Навести результати вимірювань, розрахункові формули та результати обчислень. Побудувати графічні залежності (за необхідності).

Таблиця 3.9 – Технологічна схема МДО сплаву цирконію

Найменування операції	Склад розчину		Режим роботи		
	Найменування компонентів	Концентрація, г/дм <sup>3</sup>	$\tau$ , хв	$t$ , °С	$j$ , А/дм <sup>2</sup>
Монтаж зразків					
Знежирення	Натрій стеарат	50–70	7–10	15–30	
Промивка гаряча	Вода проточна		1–2	60–70	
Промивка холодна	Вода проточна		1–2	15–30	
Травлення	Кислота сульфатна Кислота оксалатна	846–1565 11–261	60	120–140	
Промивка холодна	Вода проточна		1–2	15–30	
Промивка холодна	Вода проточна		1–2	15–30	
Оксидування	Калій пірофосфат	250–330	60–90	18–25	6 – 10
Промивка холодна	Вода проточна		1–2	15–30	
Промивка тепла	Вода проточна		1–2	40–50	
Сушка	Повітря		5–8	70–80	
Демонтаж зразків					

### 7. Обговорення отриманих результатів.

Провести аналіз отриманих даних, надати порівняльну характеристику кількісних (або якісних) показників для покриттів, одержаних у різних умовах та при варіювання чинників. Зіставити одержані параметри з відомими для інших покриттів.

### 8. Висновки.

На підставі аналізу отриманих результатів сформулювати висновки щодо впливу складу електроліту, режиму електролізу на кінцеву напругу та на початок напруги іскріння. У табл. 3.5 навести отримані дані інших підгруп і зробити загальні висновки.

### 9. Навести дані виконання роботи та її захисту.

Роботу виконано	« »	20	р.
Роботу зараховано	« »	20	р.

Звіт виконується на аркушах формату А4 або аркушах зошита в клітинку. Оформлення тексту звіту повинно відповідати вимогам СТВУЗ-ХПІ-3.01-2010.

Захист відбувається в аудиторний або позааудиторний час та передбачає наявність звіту, оформленого відповідно до вимог СТВУЗ-ХПІ-3.01-2010, виконаних завдань та відповідей на запитання щодо окремих розділів виконаної роботи і висновків.

## **Контрольні запитання**

1. Назвіть області застосування МДО.
2. Назвіть чотири етапи, на які ділиться процес МДО.
3. За якими ознаками поділяють електроліти на групи для МДО?
4. Охарактеризуйте характерні області при формуванні оксидів на вентиляльних металах.
5. Надайте механізм процесу мікродугового окисдування.

6. Внаслідок яких процесів відбувається формування оксидного покриття?

7. Як наявність газового або парогазового прошарку між електролітом і металом основи впливає на МДО?

8. Яким вимогам повинно відповідати обладнання для мікродугової обробки поверхні?

9. Надайте відомі режими формування МДО – покриттів.

10. Назвіть властивості, які притаманні для МДО – покриттів.

11. Надайте схему електричного ланцюга.

12. Яким вимогам повинна відповідати електрохімічна комірка для МДО?

13. Які необхідно провести операції з підготовки поверхні зразків перед проведенням оксидування?

14. Які параметри визначають за допомогою залежності  $\Delta U / \Delta \tau - U$ ?

15. Надайте формулу для розрахунку виходу за струмом МДО – покриття.

16. Чому для визначення виходу за струмом найпоширеніше використовують мідний кулонометр?

### Список літератури

1. Черненко В. И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом / В. И. Черненко, Л. А.Снежко, И. И. Папанова. – Л. : Химия, 1991. – 128 с.

2. Гордиенко П. С. Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоя / П. С. Гордиенко, В. С. Руднев. – Владивосток : Дальнаука, 1999. – 233 с.

3. Баковец В. В. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов / В. В. Баковец, О. В. Поляков, И. П. Долговесова. – Новосибирск : «Наука», 1991. – 168 с.

4. Белеванцев В. И. Микроплазменные электрохимические процессы. Обзор / В. И. Белеванцев, О. П. Терлеева, Г. А. Марков и др. // Защита металлов. – 1998. – Т. 34. – № 5. – С. 469–484.
5. Вєдь М. В. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей / М. В. Вєдь, М. Д. Сахненко. – Х. : НТУ «ХПІ», 2010. – 272 с.
6. Вєдь М. В. Закономерности формирования МДО систем для экотехнологий / М. В. Вєдь, Г. В. Лисачук, Е. В. Богоявленская и др. // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2006. – № 1. – С. 109–114.
7. Сахненко М. Д. Закономірності електрохімічного формування покриттів складними оксидами на поверхні сплавів алюмінію та титану / М. Д. Сахненко, М. В. Вєдь, Т. П. Ярошок и др. // Вісник НТУ «ХПІ». – 2008. – № 15. – С. 88–94.
8. Байрачний Б. І. Рідкісні розсіяні і благородні елементи. Технологія виробництва та використання : підручник / Б. І. Байрачний, Л. В. Ляшок. – Х. : НТУ «ХПІ», 2007. – 288 с.
9. Ракоч А. Г. Модельные представления о механизме микродугового оксидирования металлических материалов и управление этим процессом / А. Г. Ракоч, В. В. Хохлов, В. А. Баутин и др. // Защита металлов. – 2006. – Т. 42. – № 2. – С. 173–184.
10. Руднев В. С. Исследование кинетики формирования МДО – покрытий на сплавах алюминия в гальваностатическом режиме / Руднев В. С., Гордиенко П. С., Курносова А. Г., Орлова Т. И. // Электрохимия. – 1990. – Т. 26. – Вып. 2. – С. 839–846.
11. Одынец Л. Л. Искрение при анодном окислении тантала и ниобия / Л. Л. Одынец, Ф. С. Платонов, Е. М. Прокопчук. // Электронная техника. – Сер. 5. – Радиодетали и радиокомпоненты. – 1972. – Вып. 2 (27). – С. 37–42.
12. Гордиенко П. С. Образование покрытий на аноднополяризованных электродах в водных электролитах при

потенциалах искрениа и пробоя / П. С. Гордиенко. – Владивосток : Дальнаука, 1996. – 348 с.

13. Гордиенко П. С. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов / П. С. Гордиенко, С.В. Гнеденков. – Владивосток : Дальнаука, 1997. – 344 с.

14. Васильева М. С. Фазовый состав микродуговых покрытий на титане в боратном электролите / М. С. Васильева, В. С. Руднев, Л. М. Тырина и др. // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 45. – № 4. – с. 583–586.

15. Спосіб формування каталітично-активного покриття на титанових сплавах / Штефан В. В., Смирнова О. Ю., Коваленко В. Ю., Стеценко Г. В.; власник патенту НТУ «ХПІ». – № 87365; заявл. 17.06.2013; опубл. 10.02.2014; бюл. №3.

16. Спосіб формування оксидних покриттів на титанових сплавах / Штефан В. В., Смирнова О. Ю., Стеценко Г. В.; власник патенту НТУ «ХПІ». – № 107117; заявл. 18.01.2013; опубл. 25.11.2014; бюл. № 22.

17. Штефан В. В. Вплив сполук РРЕ на мікродугове оксидування сплаву титану ОТ / В. В. Штефан, О. Ю. Смирнова, О. Г. Варчак // Вісник НТУ «ХПІ». – 2009. – №. 21. – С. 115–120.

18. Шев'якін С. В. Каталітична активність МДО – покривів на сплаві титану допованих РРЕ / С. В. Шев'якін, В. В. Штефан, О. Ю. Смирнова // Вісник НТУ «ХПІ». – 2010. – № 30. – С. 200–204.

19. Штефан В. В. Кинетика формирования церий- и вольфрамсодержащих МДО – покрытий на титане / В. В. Штефан, С. В. Шев'якин, А. Ю. Смирнова // Вопросы химии и химической технологии УГХТУ. – 2011. – № 4 (2). – С. 292–295.

20. Штефан В. В. Одержання церійвмісних каталізаторів на титані методом мікродугового оксидування / В. В. Штефан, А. В. Дементій, О. Ю. Смирнова та ін. // Вісник НТУ «ХПІ». – 2011. – №59. – С.131–134.

21. Штефан В. В. Одержання церійвмісних каталітичних систем / В. В. Штефан, О. Ю. Смирнова, Г. В. Стеценко // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 47. – С. 129–135.

22. Штефан В. В. О строении церийсодержащих оксидных покрытий на титане / В. В. Штефан, А. Ю. Смирнова // Вопросы химии и химической технологии УГХТУ. – 2013. – № 4. – С. 195–197.

23. Штефан В. В. Электрохимическое формирование церийсодержащих оксидных покрытий на титане / В. В. Штефан, А. Ю. Смирнова // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – Вып. 12. – С. 1894–1899.

24. Штефан В. В. Электрохимическое формирование церийсодержащих каталитических материалов / В. В. Штефан, А. Ю. Смирнова // Перспективные материалы. – 2014. – №1. – С. 60–64.

25. Штефан В. В. Корозійна поведінка феросплавних та оксидних матеріалів на основі титану / В. В. Штефан, Б. І. Байрачний, А. Г. Тульська, О. Ю. Смирнова // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – Л. : Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, 2014. – Спецвипуск № 10 – Т. 1. – С. 84–88.

26. Смирнова А. Ю. Коррозионная стойкость МДО – покрытий на титане, сформированных в W-, Mo-, V-, Se-содержащих электролитах / А. Ю. Смирнова, В. В. Штефан // Коррозия: материалы, защита. – М. : ООО «Наука и технологии». – 2014. – № 8. – С. 14–19.

27. Попилов Л. Я. Советы заводскому технологу: справ. изд. / Л. Я. Попилов. – Л. : Лениздат, 1975. – 264 с.

28. Ажогин Ф. Ф. Гальванотехника : справ. изд. / Ф. Ф. Ажогин, М. А. Беленький, И. Е. Галль и др. – М. : Металлургия, 1987 – 736 с.

29. Мельников П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении / П. С. Мельников. – М. : Машиностроение, 1979. – 296 с.

## РОЗДІЛ 4

### ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

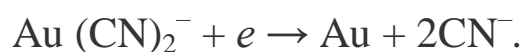
#### 4.1. Розрахункові завдання

1. Анодне полірування срібної пластини товщиною 1 мм здійснюють у ціанідному розчині при густині струму  $2 \text{ А/дм}^2$  і виході за струмом 80 % протягом 5 хв. Наскільки зменшиться товщина пластини після електрохімічного полірування?

2. При виготовленні нерозчинних анодів на титанову основу осаджують платинове покриття товщиною 0,15 мкм. Розрахувати, скільки платини треба витратити для виготовлення чотирьох анодів розміром 400 x 100 мм.

3. При анодному окисдуванні титанової пластини розміром 50 x 70 мм при силі струму 1,5 А за 20 хв одержано оксидну плівку ( $\text{TiO}_2$ ) товщиною 6,5 мкм. Визначити кількість електрики, що витрачена на формування  $\text{TiO}_2$  і кількість електрики, що витрачена на виділення  $\text{O}_2$ . Густина діоксиду титану складає  $4,05 \text{ г/см}^3$ .

4. Розрахувати зміну концентрації золота в цитратному електроліті золотіння об'ємом  $12 \text{ дм}^3$ , якщо час електролізу складає 26 хв, а вихід за струмом – 75 %. Катодна густина струму дорівнює  $0,45 \text{ А/дм}^2$ . Поверхня деталі складає  $300 \text{ см}^2$ . Аноди – нерозчинні, з платинованого титану. Початкова концентрація золота в електроліті  $10 \text{ г/дм}^3$  (у перерахунку на метал). Основною реакцією в даному електроліті є:



5. Електроліт попереднього сріблення працює з нерозчинними анодами (платинований титан). Розрахувати зменшення концентрації срібла в електроліті за 4 год роботи, якщо катодна густина струму

складає  $5 \text{ А/дм}^2$ , вихід за струмом – 15 %. Поверхня деталей –  $2 \text{ дм}^2$ , об'єм електроліту – 50 л. Початкова концентрація срібла –  $2,5 \text{ г/дм}^3$ .

6. Електрохімічне знежирення срібних виробів проводили у лужному розчині при катодній густині струму  $5 \text{ А/дм}^2$  протягом 10 хв. Площа поверхні кожного з електродів  $1,5 \text{ дм}^2$ . Розрахувати об'єми газів, що виділилися на електродах за нормальних умов. Написати електродні реакції.

7. Сплав міді з сурмою, що містить 47 % сурми, анодно розчиняли при силі струму  $0,02 \text{ А}$  протягом 3600 с. Визначити кількість міді та сурми, що перейшли у розчин, якщо на аноді перебігають тільки процеси іонізації міді та сурми. Вихід за струмом міді дорівнює 53 %.

8. За 30 хв анодного оксидування титанової деталі при густині струму  $1,2 \text{ А/дм}^2$  одержано оксидну плівку  $\text{TiO}_2$  товщиною 10 мкм і поруватістю 14 %, густина  $\text{TiO}_2$  безпоруватого  $4,05 \text{ г/см}^3$ . Розрахуйте вихід за струмом при оксидуванні.

9. За 18 хв анодного оксидування мідного виробу поверхнею  $25 \text{ см}^2$  у лужному електроліті при густині струму  $1 \text{ А/дм}^2$  сформовано оксидну плівку ( $\text{CuO}$ ) середньої товщини 0,5 мкм. Розрахуйте вихід за струмом для одержаної оксидної плівки, якщо її густина дорівнює  $6,4 \text{ г/см}^3$ .

10. Під час електрохімічного оксидування танталової деталі струмом  $1,8 \text{ А}$  за 28 хв виділилося 12,3 мл кисню (за нормальних умов). При цьому маса деталі збільшилася на 61,3 мг. Яку частку анодного струму витрачено: а) на утворення оксидної плівки; б) на розчинення танталу; в) на виділення кисню?

11. Для розчинення  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$  можна використовувати розчин  $\text{KCN}$ . У випадку  $\text{Ag}$  та  $\text{Au}$  необхідно крізь розчин продувати повітря. У випадку  $\text{Cu}$  – необов'язково. У чому причина розчинення цих металів та відмінності, що при цьому спостерігається? Відповідь обґрунтуйте розрахунками.  $K_{\text{уст}}([\text{M}(\text{CN})_2]^-) = 1 \cdot 10^{24}$  ( $\text{M} = \text{Cu}$ ),  $1 \cdot 10^{21}$  ( $\text{M} = \text{Ag}$ ),  $2 \cdot 10^{38}$  ( $\text{M} = \text{Au}$ ),  $E^\circ_{\text{M}^+/\text{M}} = 0,52 \text{ В}$  ( $\text{M} = \text{Cu}$ ),  $0,799 \text{ В}$  ( $\text{Ag}$ ),  $1,692 \text{ В}$  ( $\text{Au}$ ),  $E^\circ_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0,401 \text{ В}$ .

## 4.2. Графічні завдання

1. За допомогою діаграми Пурбе (рис. 4.1) напишіть реакції анодного розчинення європію при таких значеннях активності іонів:  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, рН = 6 і потенціал  $-1,6$  В. Як зміниться природа реакції:

- при зсуві потенціалу на  $+2$  В;
- при підлюговуванні розчину до рН = 12;
- при збільшенні активності іонів європію до  $1$  моль/дм<sup>3</sup>.

Розрахуйте значення: а) потенціалу окисно-відновного електрода, якщо активність іонів європію (II)  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, активність іонів європію (III)  $10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup> рН = 2; б) рівноважного потенціалу європію, якщо активність іонів європію (II)  $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>, рН = 6.

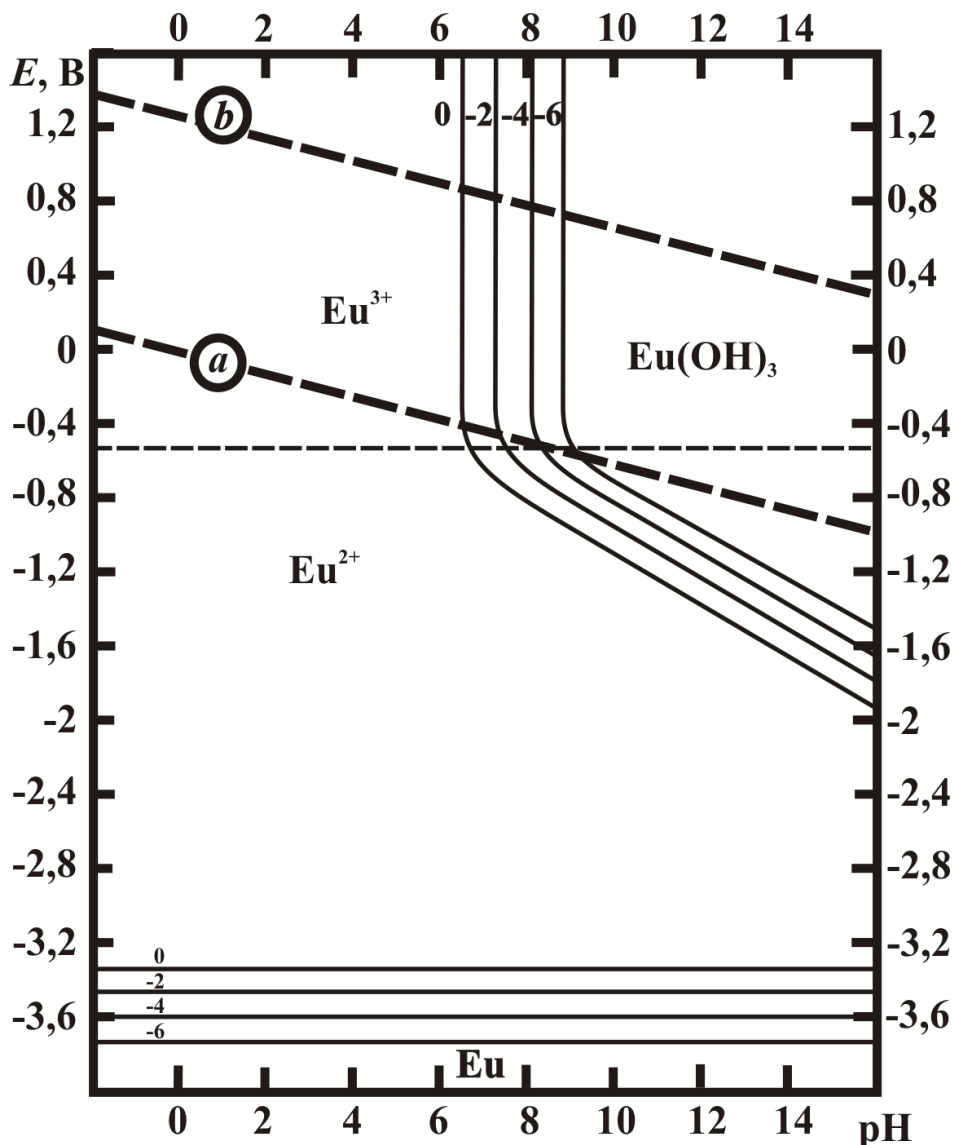


Рис. 4.1. Діаграма Пурбе для європію

2. За допомогою діаграми Пурбе (рис. 4.2) напишіть реакції анодного розчинення талію при таких значеннях активності іонів:  $10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>, рН = 0 і потенціал  $-0,2$  В. Чи зміниться природа реакції:

- при зсуві потенціалу на  $+1,6$  В;
- при підлюговуванні розчину до рН = 14,5;
- при зменшенні активності іонів талію до  $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Розрахуйте значення: а) потенціалу окисно-відновного електрода, якщо активність іонів талію (III)  $10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>, активність іонів талію (I)  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> рН = 1; б) рівноважного потенціалу талію при рН = 10, якщо добуток розчинності гідроксиду талію  $DP(Tl(OH)_3) = 6,3 \cdot 10^{-46}$ .

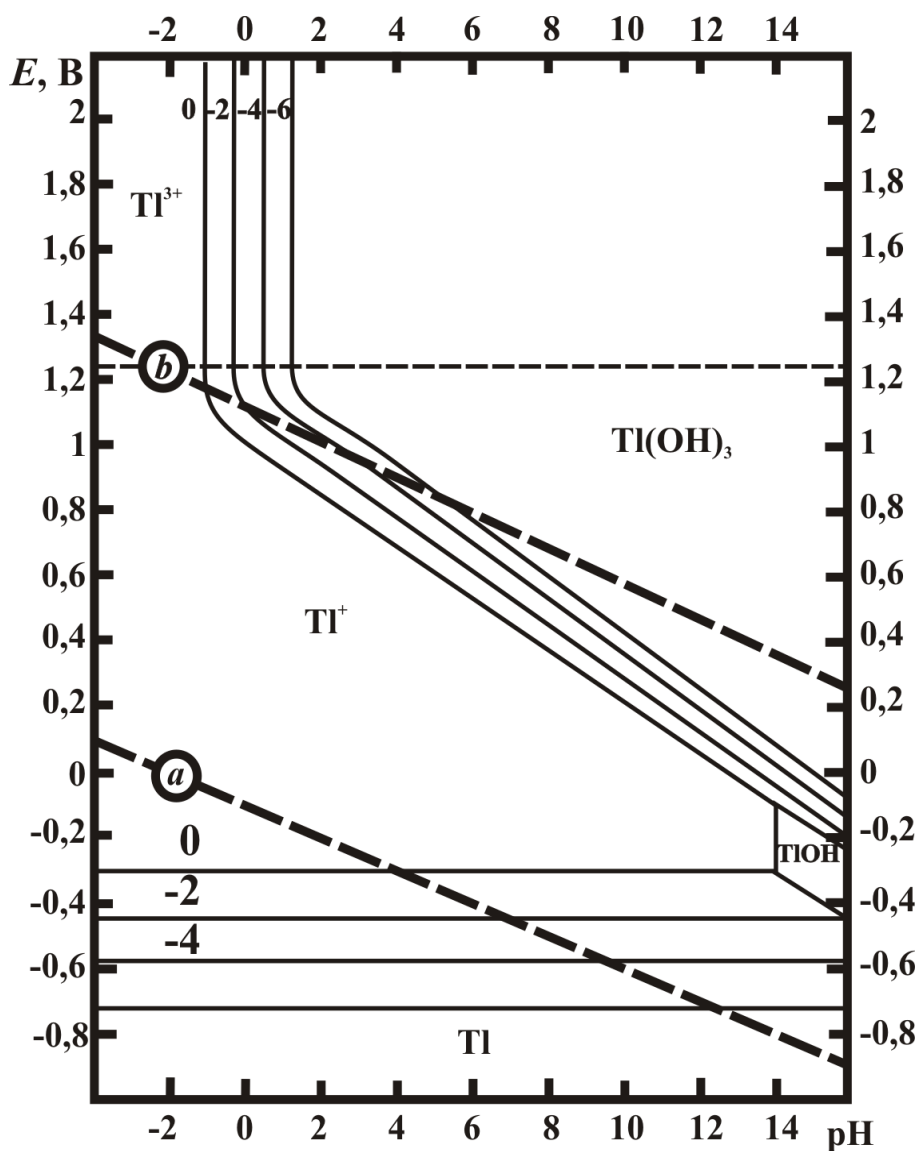


Рис. 4.2. Діаграма Пурбе для талію

3. За допомогою діаграми Пурбе (рис. 4.3) напишіть реакції анодного розчинення гольмію при таких значеннях активності іонів:  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, рН = 8 і потенціал 0 В. Чи зміниться природа реакції:

- при зсуві потенціалу на  $-3$  В;
- при підкисленні розчину до рН = 4;
- при збільшенні активності іонів гольмію до 1 моль/дм<sup>3</sup>.

Розрахуйте значення рівноважного потенціалу, якщо:

- активність іонів гольмію (III)  $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>, рН = 0,5;
- активність іонів гольмію (III)  $10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>, рН = 3.

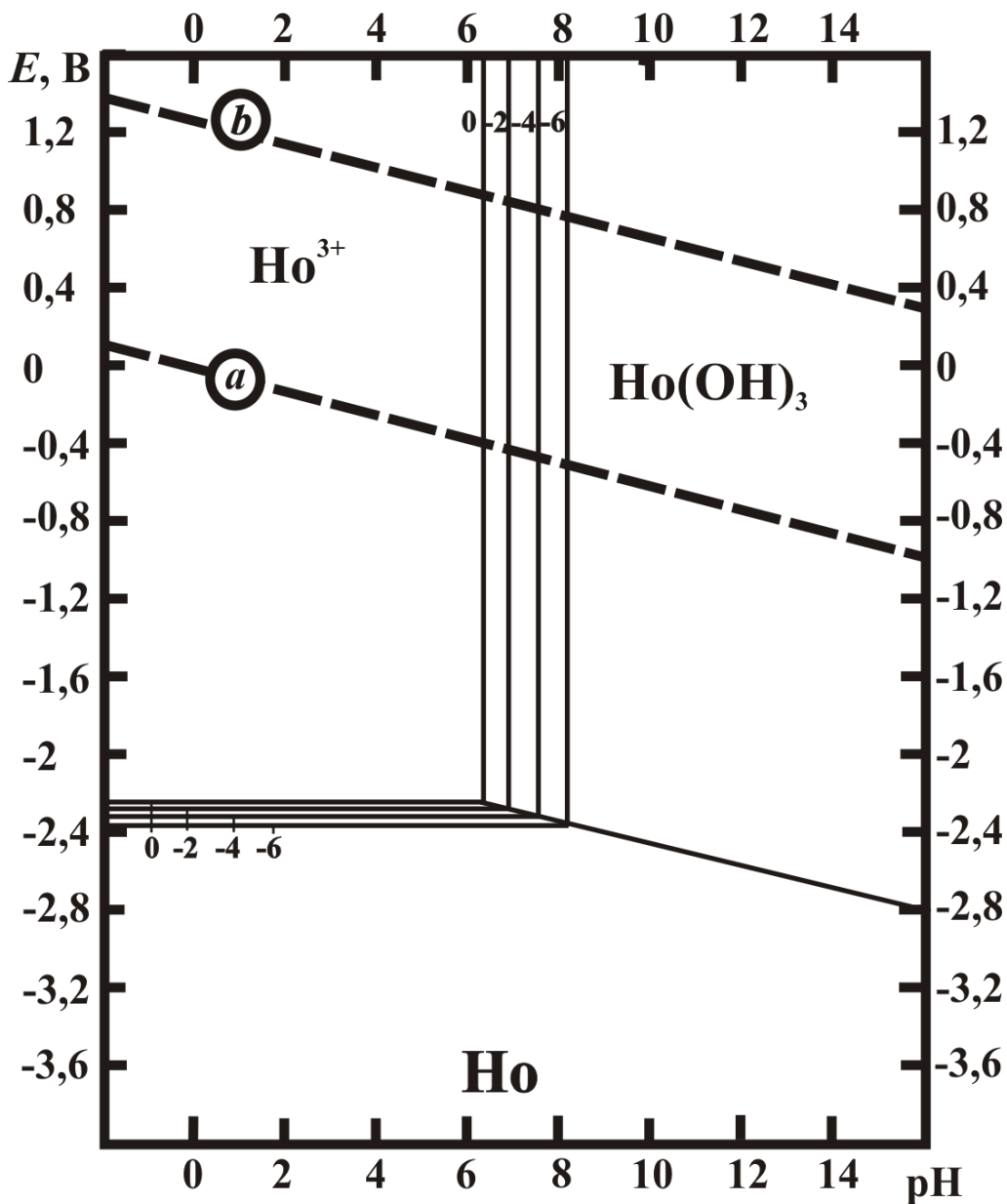


Рис. 4.3. Діаграма Пурбе для гольмію

4. За допомогою діаграми Пурбе (рис. 4.4) напишіть реакції анодного розчинення ітрію при таких значеннях активності іонів:  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, рН = 10 і потенціал  $-2$  В. Чи зміниться природа реакції:

- при зсуві потенціалу на  $-1$  В;
- при підкисленні розчину до рН = 4;
- при збільшенні активності іонів ітрію до  $10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Розрахуйте значення рівноважного потенціалу ітрію: а) при активності іонів ітрію (III)  $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>, рН = 2; б) при рН = 11, якщо добуток розчинності гідроксиду ітрію  $K_{\text{р}}(\text{Y}(\text{OH})_3) = 3,2 \cdot 10^{-25}$ .

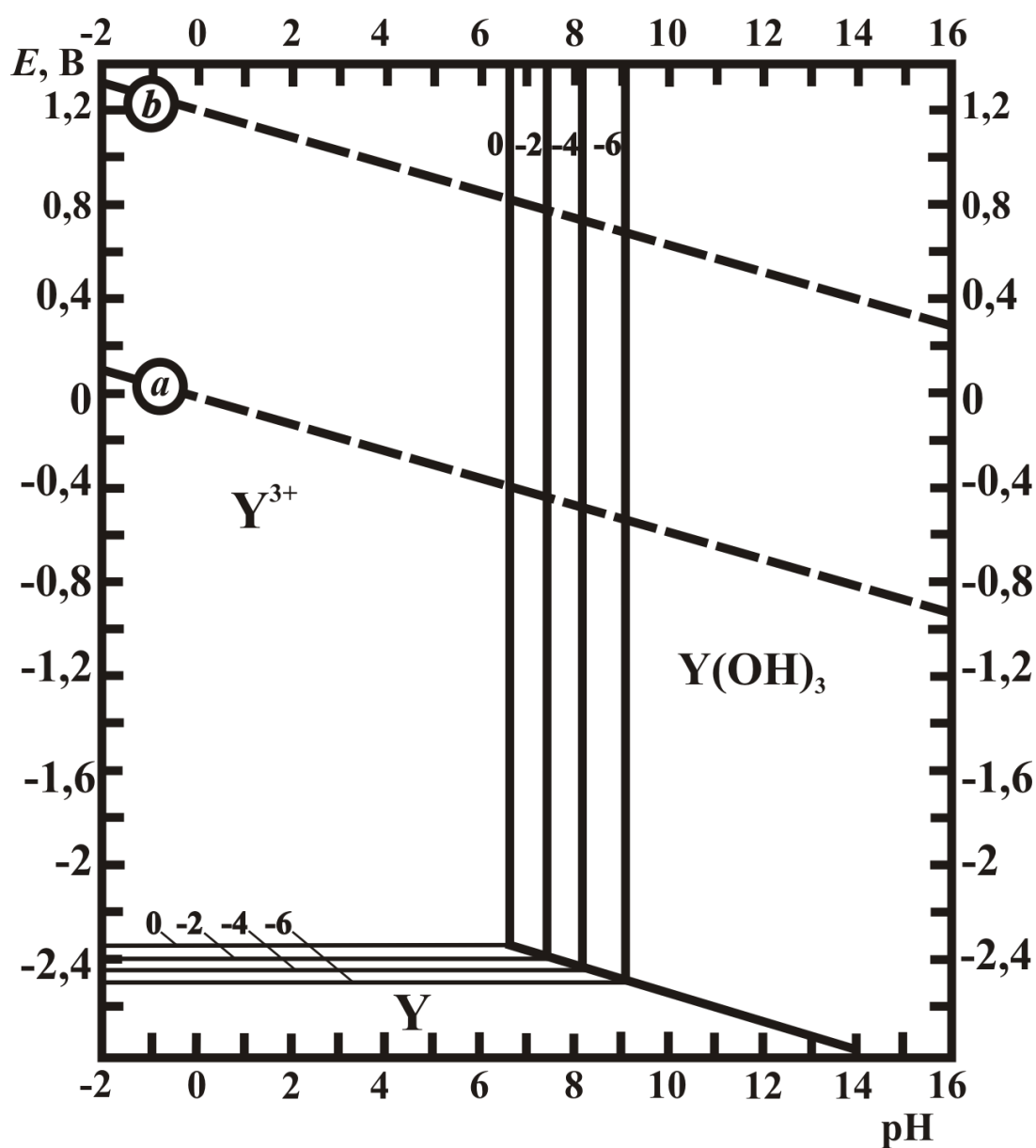


Рис. 4.4. Діаграма Пурбе для ітрію

5. За допомогою діаграми Пурбе (рис. 4.5) напишіть реакції анодного розчинення церію при таких значеннях активності іонів:  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, рН = 10 і потенціал 2 В. Чи зміниться природа реакції:

- при зсуві потенціалу на  $-2$  В;
- при підкисленні розчину до рН = 3;
- при зменшенні активності іонів церію до  $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Розрахуйте значення: а) потенціалу окисно-відновного електрода, якщо активність іонів церію (III)  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, активність іонів церію (IV)  $10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>, рН = 2; б) рівноважного потенціалу церію при рН = 13, якщо добуток розчинності гідроксиду церію  $DР(Сe(OH)_3) = 4,0 \cdot 10^{-25}$ .

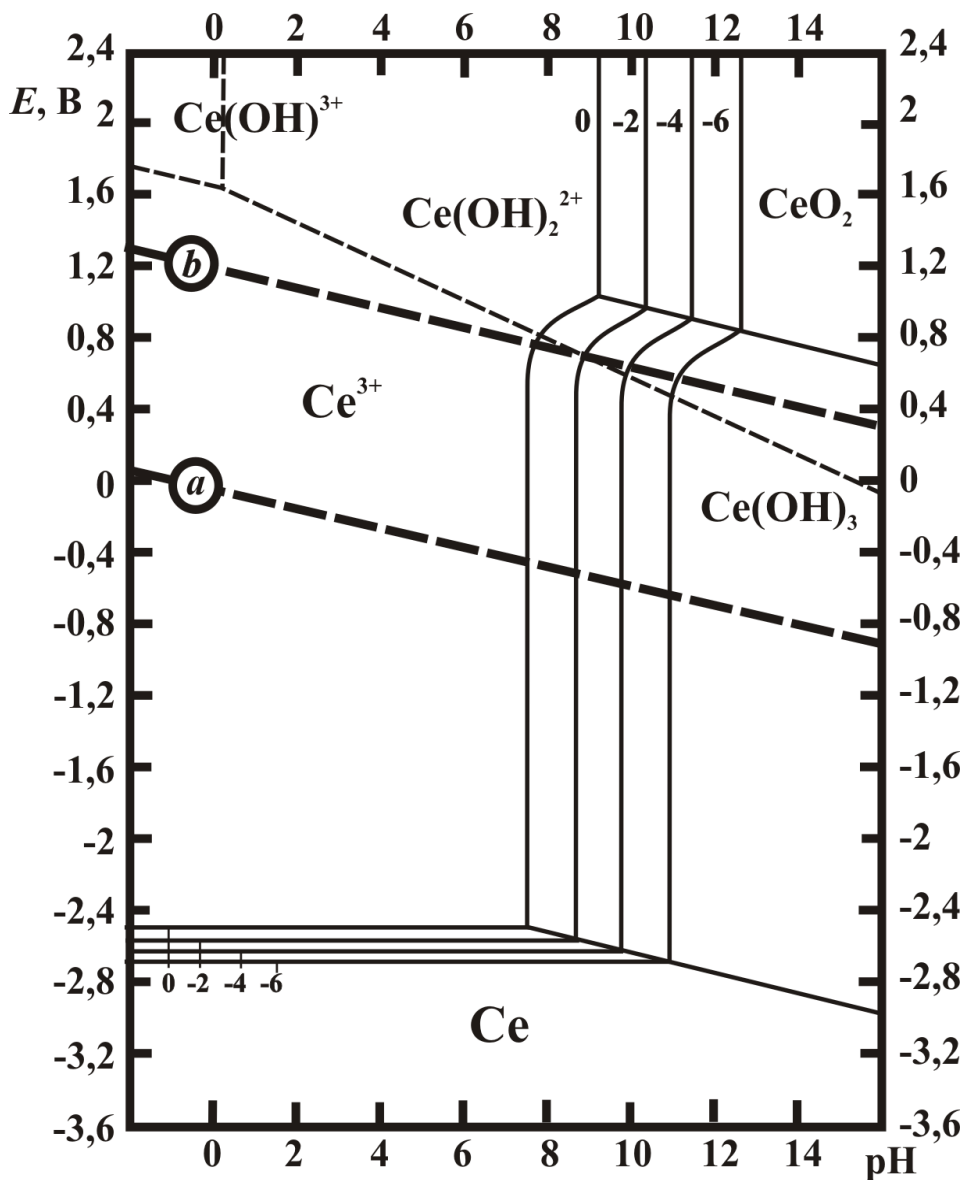


Рис. 4.5. Діаграма Пурбе для церію

6. За допомогою діаграми Пурбе (рис. 4.6) напишіть реакції анодного розчинення цирконію при таких значеннях активності іонів:  $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>, рН = 14 і потенціал  $-1,2$  В. Чи зміниться природа реакції:

- при зсуві потенціалу на  $-1,5$  В;
- при підкисленні розчину до рН = 8;
- при збільшенні активності іонів цирконію до  $10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Розрахуйте значення: а) потенціалу окисно-відновного електрода, якщо активність іонів цирконію (IV)  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, рН =  $-1$ ; б) рівноважного потенціалу цирконію при рН = 8, якщо добуток розчинності гідроксиду цирконію  $DP(ZrO_2 \cdot 2H_2O) = 1,0 \cdot 10^{-52}$ .

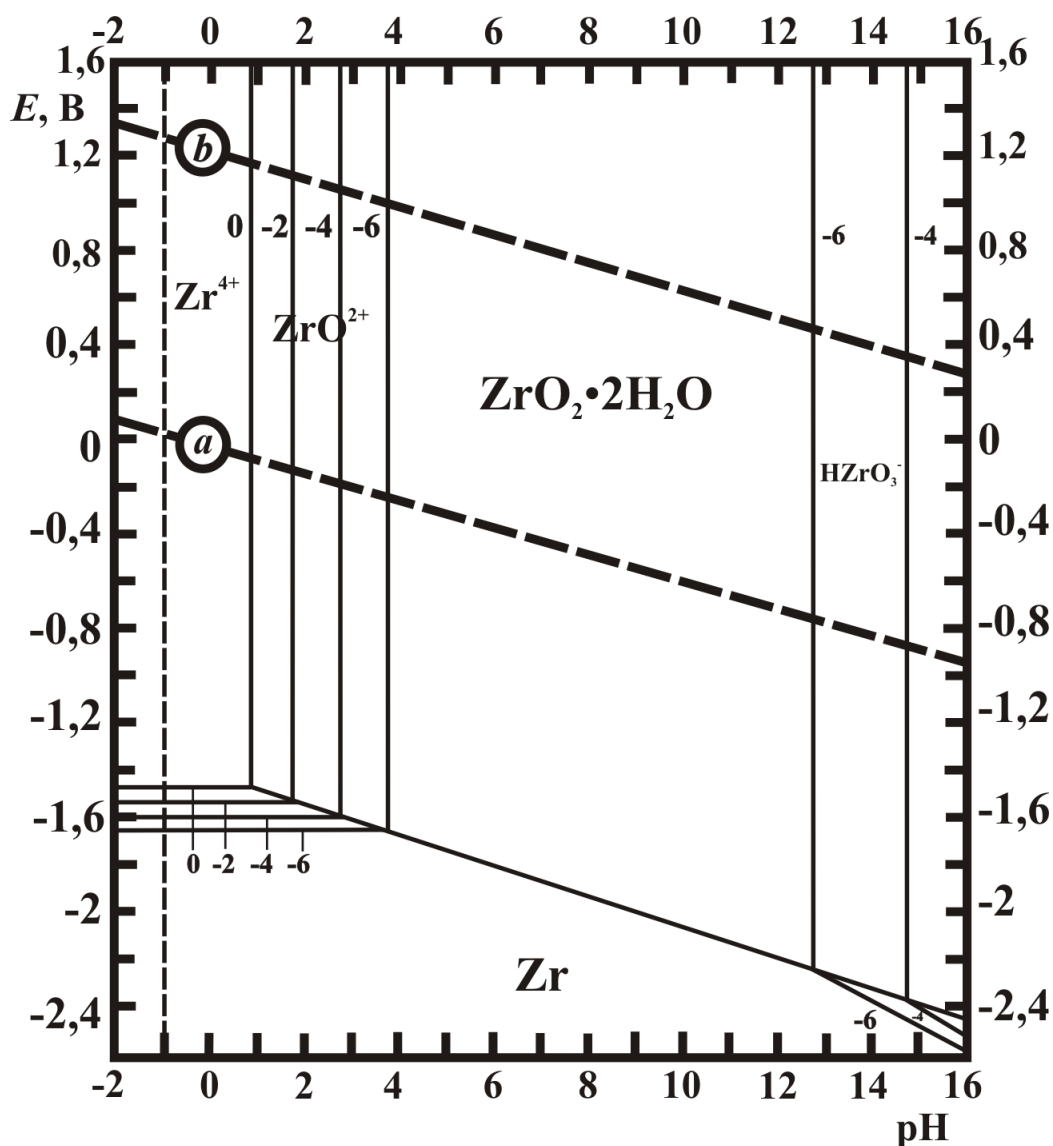


Рис. 4.6. Діаграма Пурбе для цирконію

7. За допомогою діаграми Пурбе (рис. 4.7) напишіть реакції анодного розчинення берилію при таких значеннях активності іонів:  $10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>, рН = 8 і потенціал -1 В. Чи зміниться природа реакції:

- а) при зсуві потенціалу на -1,5 В;
- б) при підлогуванні розчину до рН = 14;
- в) при зменшенні активності іонів берилію до  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Розрахуйте значення рівноважного потенціалу берилію: а) при активності іонів берилію (III)  $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>, рН = 0; б) при рН = 6, якщо добуток розчинності гідроксиду берилію  $DР(Ве(ОН)_2) = 6,3 \cdot 10^{-22}$ .

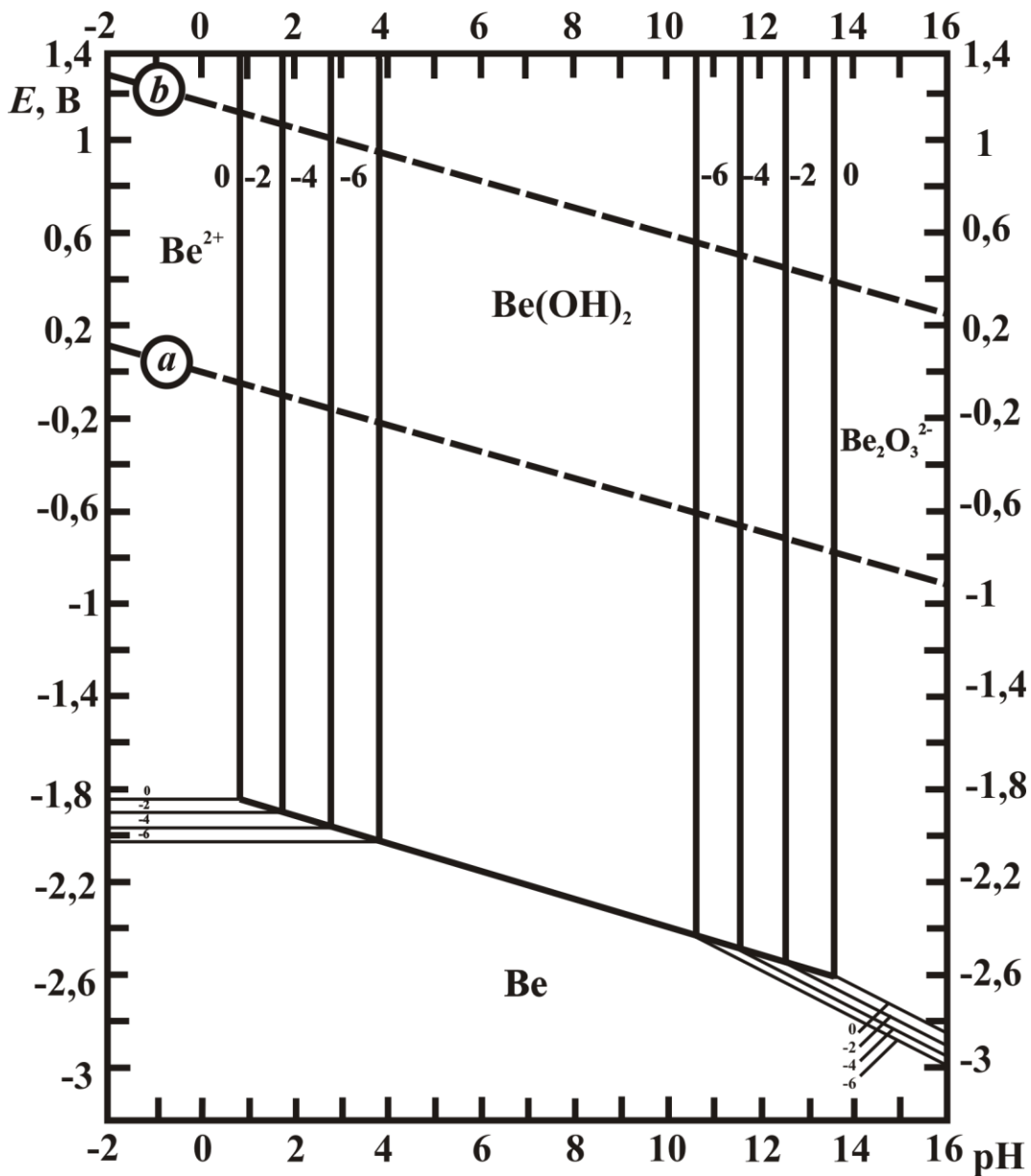


Рис. 4.7. Діаграма Пурбе для берилію

8. За допомогою діаграми Пурбе (рис. 4.8) напишіть реакції анодного розчинення торію при таких значеннях активності іонів:  $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>, рН = 3 і потенціал  $-1,6$  В. Чи зміниться природа реакції:

- при зсуві потенціалу на  $-1$  В;
- при підлюговуванні розчину до рН = 9;
- при збільшенні активності іонів торію до  $10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Розрахуйте значення рівноважного потенціалу торію: а) при активності іонів торію (IV)  $10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>, рН = 1; б) при рН = 13, якщо добуток розчинності гідроксиду торію  $ДР(\text{Th}(\text{OH})_4) = 6,3 \cdot 10^{-22}$ .

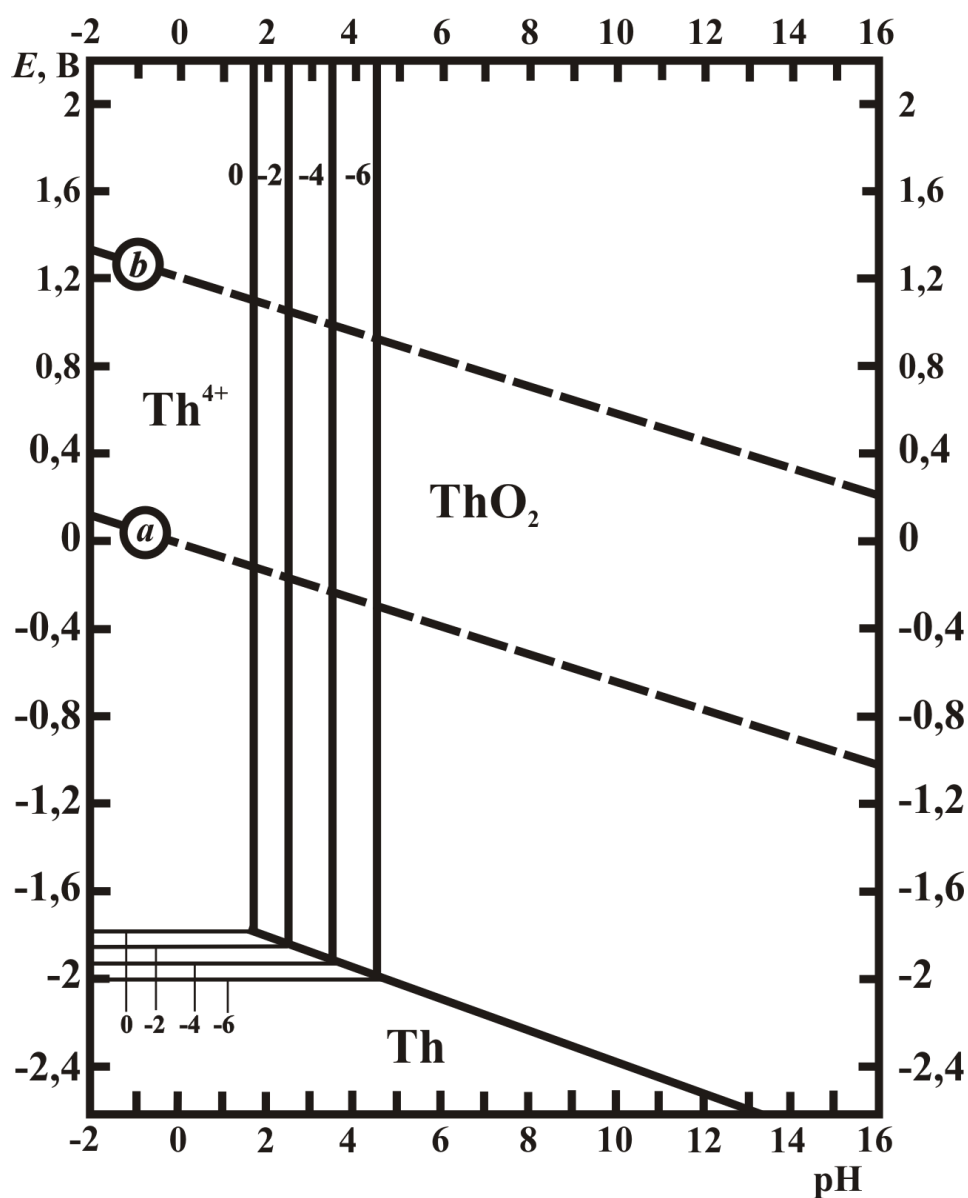


Рис. 4.8. Діаграма Пурбе для торію

# ДОДАТКИ

## Додаток 1

### Попередня обробка поверхні твердих електродів

Для обробки поверхні твердих електродів з метою одержання відтворюваних результатів використовують різні способи. Найбільш простим і поширеним є спосіб, що включає змінну поляризацію електрода до потенціалів виділення кисню та водню.

Скляний електролізер і допоміжний електрод необхідно промити та не менш трьох разів ополоснути бідистилятом. Для поляризації електрода використовують спеціально зібрану схему або потенціостат. Електролізер заповнюють 0,5 моль/дм<sup>3</sup> розчином сульфатної кислоти. Спочатку проводять анодну поляризацію електрода протягом 20–30 хв, а потім – катодну протягом такого ж проміжку часу. Густина струму поляризації становить 10–20 мА/см<sup>2</sup> видимої поверхні, при цьому візуально спостерігають відрив з поверхні електрода бульбашок Н<sub>2</sub> або О<sub>2</sub>.

При зміні напрямку струму необхідно замінити розчин електроліту, ретельно ополоснувши електролізер та електроди бідистилятом.

## Додаток 2

### Електроди порівняння для водних середовищ

Назва	Потенціалвизначальна реакція	Напівелемент	$E^\circ$ , В	$E_p$ , В
Водневий	$2\text{H}^+ + 2e \leftrightarrow \text{H}_2$	$\text{H}^+   \text{H}_2   \text{Pt}$	0	-0,059pH
Ртутно-оксидний	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	$\text{OH}^-   \text{HgO}   \text{Hg}$	0,098	0,110
Хлоридсрібний	$\text{AgCl} + e \leftrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	$\text{Cl}^-   \text{AgCl}   \text{Ag}$	0,222	0,201
Каломельний	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	$\text{Cl}^-   \text{Hg}_2\text{Cl}_2   \text{Hg}$	0,268	0,240
Ртутно-сульфатний	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e \leftrightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}   \text{Hg}_2\text{SO}_4   \text{Hg}$	0,614	0,670



## Предметний покажчик

- Адсорбційна теорія, 16, 29  
Активатори, 11  
Анодно-оксидне покриття, 32
- Бар'єрна плівка, 20  
Бар'єрний шар, 20, 22, 31, 34,  
35, 36, 40, 58, 62
- Вентильний ефект, 32, 62
- Граничний струм, 14  
Густина струму обміну, 28
- Діаграми Пурбе, 6  
Допоміжний електрод, 24, 27,  
50, 81
- Електрод порівняння, 24, 28  
Електрохімічне оксидування, 31
- Коефіцієнт переносу, 28  
Колойдно-електрохімічна  
теорія, 35
- Мідний кулонометр, 47, 49, 78,  
80
- Мікродугове оксидування, 55  
Модель Келлера, 36
- Нанотрубчасте покриття, 38
- Напруга іскріння, 62
- Пасиватори, 11  
Пасивний стан, 12  
Пасивність металів, 11, 15, 16  
Перенапруга, 9  
Перепасивація, 13, 14, 25  
Плівкова теорія пасивності, 15,  
29
- Поліповерхневий механізм, 17  
Поляризаційна залежність, 10,  
15, 24
- Потенціал активації, 13  
Потенціал анодно-аніонної  
активації, 3, 14  
Потенціал пасивації, 13  
Потенціал транспасивації, 3, 13
- Рівноважний потенціал, 3, 9, 28  
Робочий електрод, 24, 27, 28,  
50, 75, 81
- Сповільнена стадія, 10  
Стаціонарний потенціал, 12, 14,  
18
- Тафелівські сталі, 25  
Термоліз, 62

## Зміст

Вступ .....	4
-------------	---

### РОЗДІЛ 1

#### ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ РОЗЧИНЕННЯ ТА ПАСИВНІСТЬ

#### МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ РІДКІСНИХ

І РОЗСІЯНИХ ЕЛЕМЕНТІВ .....	6
-----------------------------	---

1.1. Загальна характеристика процесу .....	6
--	---

##### *1.1.1. Анодне розчинення металів.*

<i>Загальна характеристика процесів .....</i>	<i>6</i>
---	----------

##### *1.1.2. Анодне розчинення металів з утворенням*

<i>добре розчинних сполук .....</i>	<i>10</i>
-------------------------------------	-----------

##### *1.1.3. Пасивність металів. Загальна характеристика*

<i>пасивного стану металів .....</i>	<i>14</i>
--------------------------------------	-----------

##### *1.1.4. Плівкова та адсорбційна теорії пасивності металів .....*

<i>18</i>
-----------

##### *1.1.5. Поліповерхневий механізм анодного розчинення*

<i>металів групи PPE .....</i>	<i>21</i>
--------------------------------	-----------

##### *1.1.6. Механізм анодного розчинення титану .....*

<i>25</i>
-----------

1.2. Практична частина .....	29
------------------------------	----

##### *1.2.1. Завдання для виконання лабораторної роботи .....*

<i>29</i>
-----------

##### *1.2.2. Порядок оформлення лабораторної роботи .....*

<i>33</i>
-----------

Контрольні запитання .....	35
----------------------------	----

Список літератури .....	36
-------------------------	----

### РОЗДІЛ 2

#### ОКСИДУВАННЯ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ РІДКІСНИХ І

РОЗСІЯНИХ ЕЛЕМЕНТІВ .....	38
---------------------------	----

2.1. Загальна характеристика процесу .....	38
--	----

##### *2.1.1. Оксидування вентиляльних металів .....*

<i>39</i>
-----------

##### *2.1.2. Теорії утворення оксидних покриттів*

<i>на вентиляльних металах .....</i>	<i>43</i>
--------------------------------------	-----------

##### *2.1.3. Модель росту нанотрубок $TiO_2$ .....*

<i>46</i>
-----------

2.2. Практична частина .....	51
2.2.1. Завдання для виконання лабораторної роботи .....	51
2.2.2. Порядок оформлення лабораторної роботи.....	60
Контрольні запитання.....	63
Список літератури.....	64

## РОЗДІЛ 3

МІКРОДУГОВЕ ОКСИДУВАННЯ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ РІДКІСНИХ І РОЗСІЯНИХ ЕЛЕМЕНТІВ .....	66
---	----

3.1. Загальна характеристика процесу .....	66
3.1.1. Застосування МДО .....	67
3.1.2. Електроліти для мікродугового анодування металів .....	69
3.1.3. Теорія утворення МДО – покриттів .....	74
3.1.4. Механізм перебігу процесу мікродугового анодування .....	76
3.1.5. Процес формування МДО – покриття .....	79
3.1.6. Вплив парогазового або газового прошарку на МДО.....	81
3.1.7. Режими формування МДО – покриттів .....	82
3.1.8. Властивості МДО – покриттів.....	85
3.2. Практична частина.....	87
3.2.1. Завдання для виконання лабораторної роботи .....	87
3.2.2. Визначення напруги іскріння та напруги мікродуг .....	92
3.2.3. Визначення виходів за струмом .....	95
3.2.4. Порядок оформлення лабораторної роботи.....	96
Контрольні запитання.....	98
Список літератури.....	99

## РОЗДІЛ 4

ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ .....	103
---------------------------------------	-----

4.1. Розрахункові завдання.....	103
4.2. Графічні завдання .....	105

ДОДАТКИ .....	113
Додаток 1 .....	113
Додаток 2 .....	113
Додаток 3 .....	114
Предметний покажчик .....	115
Зміст .....	116

Навчальне видання

ШТЕФАН Вікторія Володимирівна  
АРТЕМЕНКО Валентина Мефодіївна  
СМИРНОВА Олександра Юріївна  
БОГОЯВЛЕНСЬКА Олена Володимирівна

АНОДНА ПОВЕДІНКА МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ РІДКІСНИХ І  
РОЗСІЯНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Навчально-методичний посібник для студентів спеціальності  
«Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів та матеріалів на їх основі»  
денної та заочної форм навчання

Відповідальний за випуск Г.Г. Тульський  
Роботу до видання рекомендував Я.М. Пітак  
Редактор Н.В. Верстюк

План 2015 р., поз. 49

Підписано до друку 18.06. 2015 р. Формат 60 x 84 1/16. Папір офсетний.

Riso-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк.  
Наклад 100 прим. Зам. № Ціна договірна

---

Видавничий центр НТУ «ХП», 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 3657 від 24.12.2009 р.

---

Друкарня