

Видно, что модифицирование материала, сводящееся к формированию ионного канала с высокой протонной проводимостью, позволяет резко повысить его активность в редокс-реакциях.

Получены положительные результаты по очистке малых природных бассейнов.

Список литературы: 1. *Gh. Duca Ed. Ecological Chemistry: Latest Advances – Book of Proceedings / Ed. Gh. Duca. – Cishinau. – 2006. – 792 p.* 2. Пат. 84334 Україна, МПК С12Н 1/02. Спосіб обробки харчових матеріалів / *Першина К.Д., Каздобін К.О., Чирва В.Я., Карпушин М.*; опубл. 10.10.2008, Бюл. № 19. 3. Першина Е.Д. Проводимость водных сред как альтернатива электронного и ионного переноса / *Е.Д. Першина, К.А. Каздобин // Химия и технология воды. – 2008. – № 6. – С. 627 – 642.* 4. *Домрачев Г.А.* Роль нейтральных дефектов в структуре жидкой воды / [*Г.А. Домрачев, Д.А. Селивановский, Е.А. Домрачева и др.*] // *Ж. Структ. Хим., 2004. – № 4. – С. 670 – 677.* 5. Сыроешкин А.В. Вода как гетерогенная структура / [*А.В. Сыроешкин, А.Н. Смирнов, В.В. Гончарук и др.*] // *Исследовано в России. – 2006. – С. 843 – 854. – Режим доступа к журналу: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/088.pdf>.* 6. *Goncharuk V.V.* Clusters and gigantic heterophase water clusters / [*V.V. Goncharuk, V.N. Smirnov, A.V. Syroyeshkin, V.V. Malyarenko*] // *JWCT. – 2007. – № 29. – Р. 3 – 17.* 7. *Волков В.И.* Механохимические преобразования воды в высокоградиентных потоках / [*В.И. Волков, В.Н. Беккер, И.Б. Катраков и др.*] // *Известия АлтГУ. – 2007. – № 3 (55). – С. 63 – 71.* 8. *Kazdobin K.A.* Electrochemical behavior of the oxygen-bearing diluted aqueous electrolytes at superposition of mechanical affects / [*К.А. Kazdobin, К.Д. Pershina, Е.В. Kokhanenko, V.Yu. Duma*] // *JWCT. – 2009. – № 3. – Р. 337 – 349.* 9. *Першина Е.Д.* Природа кислотно-основной и каталитической активности монтмориллонита в водной среде / *Е.Д. Першина, О.В. Вяткина, К.А. Каздобин // Укр. Хим. Ж. – 2006. – № 7. – С. 33 – 37.*

Поступила в редакцию 20.07.10

УДК 621.35

Н.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, проф., НТУ "ХПИ",

М.В. ВЕДЬ, докт. техн. наук, проф., НТУ "ХПИ"

ЭЛЕКТРОХИМИЯ НАНОЛАМИНАТОВ: ОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Наведено підходи до наноструктурування систем шляхом об'єднання принципів "зверху – вниз" і "знизу – вверху" із застосуванням електрохімічних методів. Запропоновано динамічну модель процесу гомогенізації поверхневого шару сплавів алюмінію за рахунок селективного розчинення зміцнюючих фаз інтерметалідів у парціальних анодних реакціях і встановлено параметри апроксимації.

Approach for systems' nanostructuring by "from top to bottom" & "from bottom to top" principles integration using electrochemical technique are discussed. Dynamic model of aluminum alloys surface homogenization resulting from intermetallic ruggedized phase's selective dissolution in partial anodic reactions is proposed and approximation parameters are estimated.

В электрохимических системах, по крайней мере, в реакциях синтеза, формирование целевых продуктов идет по принципу "снизу – вверх", в результате чего квантовые размерные эффекты реализуются на ювенильных стадиях с последующим элиминированием их вклада. Например, явление "дофазового осаждения" (underpotential deposition) вполне объяснимо с этих позиций. В то же время для процессов наноструктурирования "сверху – вниз" именно конечное состояние является "пристанищем" таких эффектов, а задача заключается в стабилизации таких электрохимических систем на уровне наноразмерных объектов и использование означенных эффектов. К перспективным областям применения наноэлектрохимии может быть отнесен синтез наноструктур (нанотехника, наноэлектроника, электрохромные и магнитные материалы), молекулярный дизайн поверхностей сенсорных элементов и электродов-катализаторов, нанореакторов и др.

Проблема синтеза наноламинатов, т.е. многослойных структур с чередованием наноразмерных слоев, различающихся природой, составом либо структурой, не нова. Ранее было показано, что такие полислойные структуры могут, да и должны, обладать некоторыми специфическими свойствами, количественный уровень которых может существенно превышать таковой для макрообъектов идентичного состава. Количество слоев в таких структурах достигает десятков тысяч, в результате чего общая толщина полученного материала оказывается весьма значительной. Известные методы синтеза наноламинатов, такие как CVD, многократной прокатки, вакуумной диффузионной сварки, молекулярного наслаивания, плакирования и т.д., требуют прецизионного оборудования и являются недостаточно производительными, вследствие чего разработка альтернативных подходов приобретает актуальность и значимость. Среди известных методов синтеза слоистых материалов по методу "снизу – вверх" весьма перспективными могут оказаться электрохимические. Вопрос о свойствах наноламинатов, полученных путем электроосаждения, имеет неоспоримую утилитарную направленность, поскольку именно те свойства, которые являются структурно-зависимыми, представляют наибольший интерес для практических приложений. В первую очередь к ним могут быть отнесены электрические и магнитные свойства, прочность и

пластичность, микротвердость, химическое сопротивление и другие характеристики, важные при использовании таких материалов, например, для записи информации, в технике СВЧ и технологии сверхпроводящих, каталитически-активных, биосовместимых и других материалов.

Разработка научных подходов к электрохимическому дизайну наноламинатов должна предусматривать возможность управления пересыщением ад-атомами для регулирования процессов зародыше- и кластерообразования; совмещения парциальных электродных процессов при выделении металлов из реакционноактивных частиц различной природы (например, когда сплавообразующие элементы входят в состав катионных комплексов и оксометаллат-ионов); создание необходимой структуры и текстуры наноразмерных слоев, доминирующая роль в реализации которых отводится нестационарным режимам электролиза (возможно не только за счет управления диффузионным фронтом в приэлектродном пространстве, варьирования природы реакционно-активных частиц при релаксации потенциала, и т.п., но и изменения маршрута целевых реакций из-за наличия сопряженных, протекающих во время паузы между импульсами – что ведет вообще к переосмыслению проблемы *программного электролиза*, созданию алгоритмов эффективного управления электрохимическими процессами и их технологической реализации не на эвристическом уровне, а на четко прописанных количественных соотношениях), а это в итоге позволяет управлять взаимообусловленными переходами в логической цепочке:

ад-атом → кластер → *n*-мерный зародыш → монослой → наноламинат.

К числу важнейших аспектов молекулярного дизайна наноламинатов можно отнести прогнозирование состава биметаллических сплавов с синергетическими свойствами, в частности, материалов для гетерогенного и электрокатализа; физико-химические критерии выбора компонентного состава электролитических ванн и способы их стабилизации; обоснование временных и энергетических параметров электролиза; особенности формирования наноразмерных слоев на подложках варьируемой природы; визуализация последовательного изменения функциональных свойств, например, электрокаталитической активности по мере усложнения структурной иерархии материалов.

Однако, при несомненной весомости перечисленных аспектов, их техническая значимость весьма ограничена, поскольку в полной мере они спра-

ведливы лишь для катодных реакций. Поэтому столь технически важная область электрохимического синтеза, как анодное окисление с участием материала электрода, практически полностью выпадает из рассмотрения. Причины этого следует искать не в "наноструктурной специфике" объектов, а в иной плоскости. Так, одна из них, возможно менее значимая, кроется в некоторой "неопределенности" уравнений электрохимической кинетики для случая активного растворения металлов, а равно селективного растворения и рафинирования сплавов, анодного оксидирования – не известна концентрация реакционно-активных частиц, принимающих участие в анодных реакциях. Используемая в кинетических уравнениях переменная "степень заполнения поверхности" частицами того или иного вида (центрами декристаллизации, поверхностными атомами и т.п.) [1, 2] выполняет роль подгоночного параметра, вследствие чего многое в описании указанных процессов – эмпирика, существенно усложняющая и понимание механизма превращений, и управление технологическими процессами. Другая причина обусловлена физико-химическими свойствами оксидов – их высоким (как правило) электрическим сопротивлением, чувствительностью структуры к условиям синтеза (электролиз и последующая обработка – уплотнение, пассивация и т.п.). Еще одна – вызвана элементной и структурной неоднородностью металлов (за исключением высокочистых), что существенно снижает их химическое сопротивление к воздействию внешней среды, а иногда делает невозможным синтез бездефектных покрытий. Примером могут служить такие широко распространенные конструкционные материалы, как сплавы системы алюминий-медь (дуралюмины), наличие в составе которых упрочняющей фазы интерметаллических соединений (ИМС) обуславливает неэквипотенциальность поверхности в электрохимических реакциях и не позволяет получать качественные покрытия. Повышение коррозионной стойкости такого рода оксидированных материалов порождает альтернативу : либо использование финишной обработки в растворах токсичных соединений шестивалентного хрома, либо плакирование чистым алюминием, хотя последнее возможно лишь для листовых материалов, но не профилированных изделий. Нам представлялся весьма перспективным путь повышения химического сопротивления сплавов алюминия (СА) в предположении, что поверхностная обработка должна привести к снижению их гетерорезистивности. Из-за наличия в составе СА различных ИМС стратегия должна быть адаптирована к наличию на поверхности значительного числа локальных структур, от мезо- до наноразмерных,

электродные потенциалы которых существенно отличаются от таковых для материала основной матрицы [3–5]. Это тем более необходимо, что доля поверхности, приходящаяся на ИМС, может быть весьма значительной [5].

Методика исследований. Исследовали анодное поведение промышленных сплавов алюминия, состав которых приведен в таблице 1. Образцы толщиной 2,0 мм оксидировали в кислых (H_2SO_4) и щелочных (KOH) электролитах как в классическом варианте доискрового, так и микродугового оксидирования (МДО) [6] при гальваностатической поляризации плотностью тока 500...2000 А/м² до конечного напряжения 120...240 В. Оксидирование проводили в условиях принудительного охлаждения для поддержания температуры кислых электролитов 273...278 К, щелочных – 298...303 К.

Таблица 1

Состав сплавов алюминия, масс. %

Марка сплава	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Ti	Остальное
Д16	3,8...4,9	1,2...1,8	0,3...0,9	≤0,5	≤0,5	≤0,3	≤0,1	Ni ≤0,1
АМц	≤ 0,2	≤ 0,5	1,0...1,6	≤0,7	≤0,6	≤0,1	–	–

Поляризационные измерения проводили с использованием потенциостата IPC Pro-M, изменяя скорость сканирования потенциала $s = 10^{-3} - 10^{-1}$ В/с. Поверхность исследовали с использованием СЭМ ZEISS EVO 40XVP, фотографии поверхности получали при увеличениях 100, 500, 1000 и 2000. Для обработки изображений использовали программную среду SmartSEM. Химический состав поверхности определяли из анализа характеристического рентгеновского спектра, который регистрировали с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 350.

Результаты и их обсуждение. Наличие в приповерхностном слое ИМС различного состава (Al_2Cu , Al_2CuMg , $Al_{20}Cu_2(MnFe)_3$ и др.) ведет к изменению коррозионно-электрохимических свойств СА, поскольку электродные потенциалы СА и ИМС могут изменяться в широких пределах [7] (от -0,37 до -1,15 В). Можно предположить, что эффективность анодного оксидирования и коррозионная стойкость сплавов системы Al-Cu-Mg и Al-Cu-Mn-Fe будут существенно выше, если парциальные анодные реакции будут протекать параллельными маршрутами. Такая процедура предусматривает реализацию двух сопряженных реакций: во-первых, анодное оксидирование алюминия из интерметаллидов и основной матрицы сплава, а также, во-вторых, иониза-

цию легирующих компонентов ИМС с последующим образованием комплексов (M_xL_y) в растворе. С этой целью в состав электролита необходимо ввести лиганд L , обладающий рядом свойств, таких как способность к образованию достаточно прочных комплексов (M_xL_y) со сплавообразующими элементами ИМС; высокая растворимость самого лиганда и образующихся комплексов; нетоксичность L и продуктов его вероятных превращений; совместимость с компонентами электролита оксидирования; термическая и химическая стабильность, в частности, стойкость к окислению кислородом воздуха; низкая себестоимость.

Из ограниченного числа лигандов, удовлетворяющих предъявляемым требованиям, нами использован [6] дифосфат-ион разной степени протонирования $L \in \{P_2O_7^{4-}, HP_2O_7^{3-}, \dots\}$ – стабильный, нетоксичный, с высокой растворимостью. Дифосфатные комплексы основных сплавообразующих элементов СА достаточно прочны, а значения констант нестойкости находятся практически в одном интервале. Высокие значения рН водных растворов дифосфата (рН > 9) способствуют растворению таких элементов, как кремний и марганец, поскольку первый неустойчив в щелочных средах, а второй в таких условиях способен окисляться до оксоанионов. Прочность дифосфатных комплексов снижается по мере их протонирования, поэтому для достижения поставленной цели необходимо обрабатывать сплавы при рН $\geq 8,5$, когда анион депротонирован.

Объективной оценкой динамики оксидирования будет изменение соотношения удельных площадей локализации структурных элементов сплава и оксидов алюминия (θ). Можно ожидать, что тренд процесса формирования эквипотенциального оксидного покрытия с высокими защитными свойствами будет иметь форму: $\theta(Al_2O_3) \rightarrow 1$, $\theta(Al_2Cu) \rightarrow \theta$, $\theta(Al_2CuMg) \rightarrow \theta$, $\theta(Cu) \rightarrow \theta$.

Справедливость выдвинутых гипотез полностью подтверждена характером анодных поляризационных зависимостей алюминия и его сплавов [8], свидетельствующих о переходе компонентов сплава в раствор наряду с формированием оксида алюминия. В пользу этого говорит и тот факт, что на поверхности образцов, оксидированных в растворах дифосфата калия, по результатам анализа рентгеновских спектров следов меди и марганца не обнаружено [8].

Особый интерес представляло изменение состава поверхности СА в течение времени, соответствующему начальному участку формовочных МДО-зависимостей. Динамику содержания легирующих компонентов $\omega(t)$ в по-

верхностном слое в процессе МДО можно описать с использованием хронограмм безразмерной величины $\chi(t) = \omega(t)/\omega_s$, т.е. отношением текущего значения содержания компонента сплава к начальному (максимальному) значению. Экспериментальные зависимости распределения легирующих компонентов от времени электролиза (рис. 1 а) имеют идентичную форму, отражая изменение состава поверхности, а некоторое рассеивание обусловлено использованием результатов измерения $\omega(t)$ на локальных, отличающихся состоянием и химическим составом, участках (рис. 2).

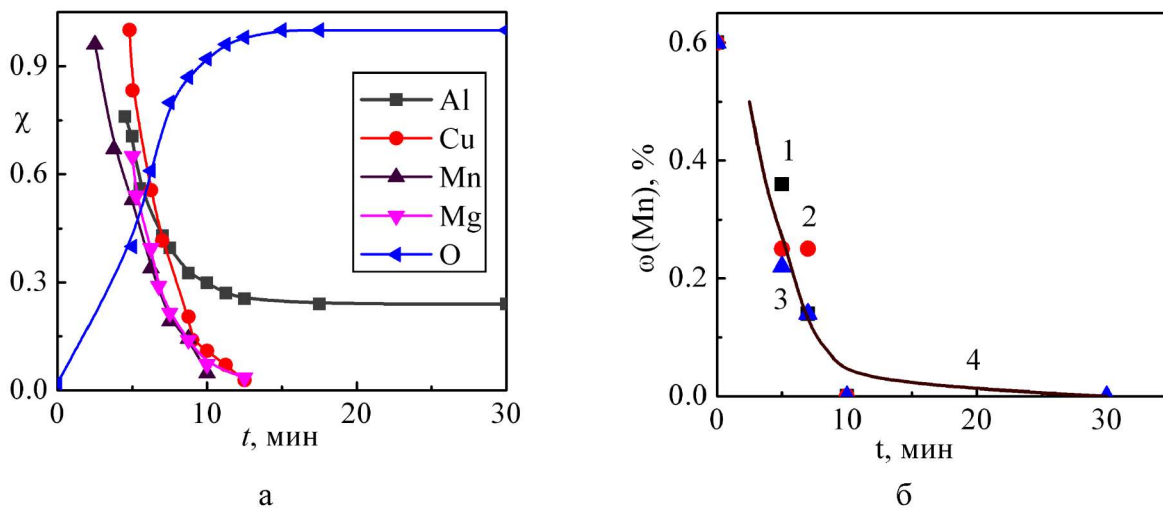


Рис. 1. Формализованная (а) и экспериментальная (б) хронограммы содержания легирующих компонентов в поверхностном слое сплава Д16 при МДО в растворе дифосфата. Цифры соответствуют результатам измерения на выступах (1); впадинах (2); усредненные значения (3). Сплошная линия (4) – результат расчетов.

На хронограммах $\chi(t)$ можно выделить три независимых участка: линейный – в начале экспозиции, последующий спад (по форме близкий к экспоненциальному) и линейный участок при значительной продолжительности электролиза. Такую геометрию хронограмм элементного состава поверхности по отдельным компонентам $\omega(t)$ можно представить формализованной асимптотикой

$$\chi(t) \in \begin{cases} 1, & 0 \leq t \leq t_0 \\ \lambda(t), & t_0 \leq t < \infty \end{cases} \quad (1)$$

где $\lambda(t)$ – функция, характеризующая снижение содержания легирующих компонентов в поверхностном слое сплава при оксидировании; t_0 – параметр локализации, т.е. продолжительность иммунного состояния поверхности до начала изменения ее состава при МДО.

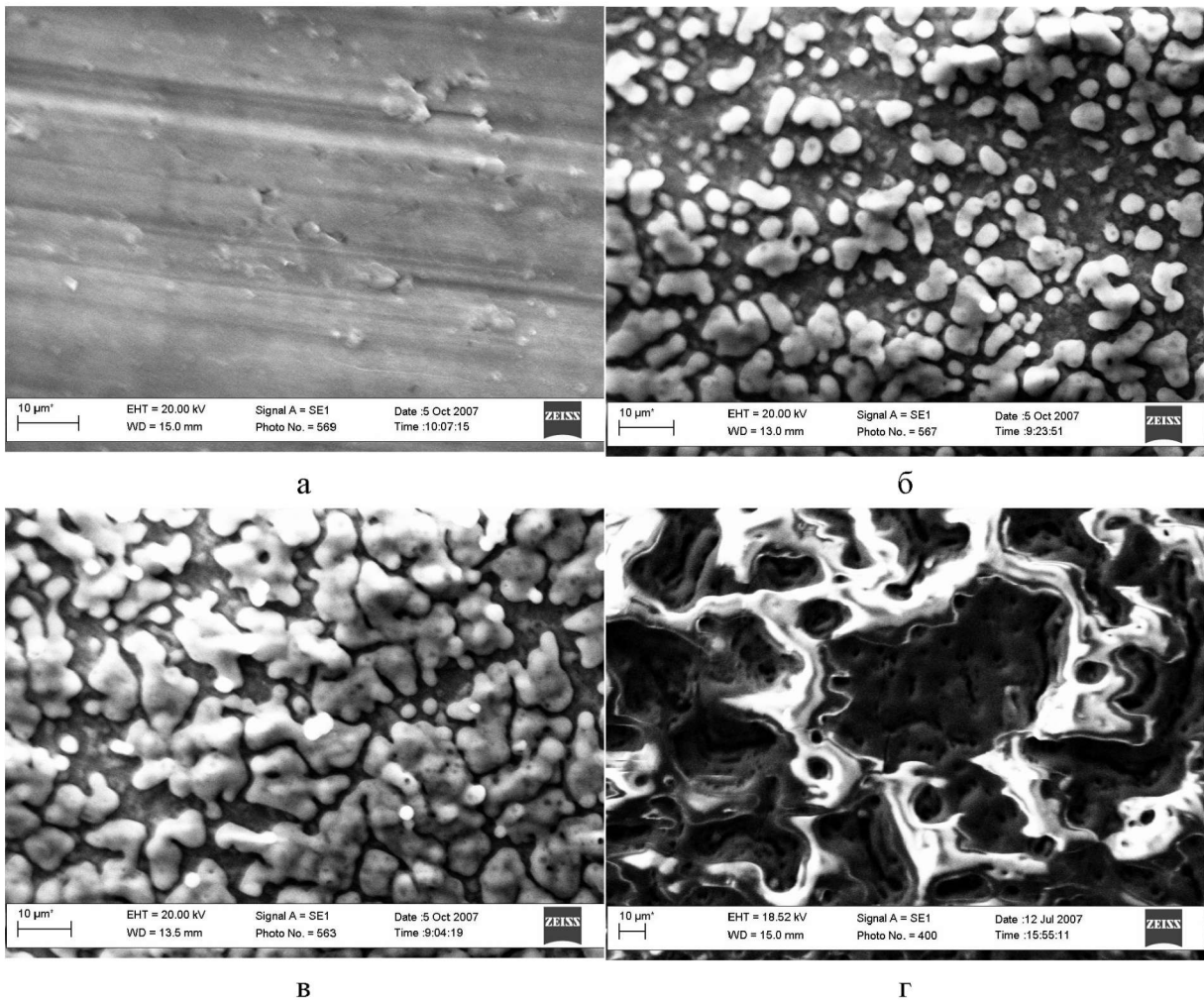


Рис.2 – Топография поверхности сплава Д16 при МДО в растворе дифосфата в течение 5 (а), 7 (б), 10 (в) та 30 (г) минут

Естественно, что параметры $\lambda(t)$ и t_0 зависят от значительного числа факторов и должны быть определены заранее. Формализованное описание состояния поверхности (1) отражает тот факт, что время завершения МДО совпадает с практически полным растворением легирующих компонентов из поверхностного слоя сплава, т.е. предельный уровень этих величин при $t \rightarrow \infty$ составляет $\omega(t) = 0$. В то же время известно, что при окислении сплава Д16 в электролитах, отличных по составу от дифосфатных, даже в режиме МДО содержание легирующих элементов в поверхностном слое уменьшается незначительно, например [6], содержание Mn снижается до 0,25 %, Fe – до 0,2 %, а Cu – лишь до 3,0 масс. %.

Описание динамического участка хронограмм $\chi(t)$ сводится к установлению аналитического вида функции $\lambda(t)$, для которой в простейшем случае может быть использовать уравнение, близкое по форме к функции риска рас-

предела Вейбулла, применение которого к описанию физико-химических процессов хорошо известно:

$$\lambda(t) = a \cdot t^b, \quad (2)$$

где a – параметр масштаба, b – параметр формы.

Расчетные хронограммы $\omega(t)$ адекватны экспериментальным (рис. 1 б, зависимость 4) при значениях параметров распределения (табл. 2). Отметим наличие взаимосвязи параметров $\lambda(t)$ с природой легирующих компонентов ИМС (см. табл. 2), составом электролита и параметрами электролиза. Так, параметру локализации t_0 можно поставить в соответствие длительность кинетического участка формовочных зависимостей $U(t)$ – время выхода на уровень напряжения, соответствующего зажиганию микродуговых разрядов.

Таблица 2

Параметры функции $\lambda(t)$ при МДО сплава Д16 в растворах дифосфатов

Элемент в поверхностном слое	a	b	t_0 , мин
Al	400	-1,15	5 – 10
Cu	400	-3,3	3 – 5
Mg	121	-3,0	3 – 5
Mn	5,0	-2,0	≤ 5
O	25,8	0,36	≤ 5

Значения параметра масштаба для отдельных элементов ИМС образуют несколько групп: 400 для алюминия и меди, 121 – для магния и 5,0 – для марганца, что учитывая физический смысл параметра a , находится в полном соответствии с результатами кинетических исследований. Однако к наиболее интересным выводам приводит анализ параметра формы, который отражает особенности механизма реакций. Действительно, близкие значения b для меди и магния характеризуют их ионизацию до двузарядных катионов M^{2+} с последующим образованием анионных комплексов, тогда как иное значение b для марганца служит свидетельством образования оксоанионов состава MnO_4^- либо MnO_4^{2-} . Более глубокое окисление марганца, вероятно, и обуславливает низкую скорость процесса, т.е. величину a . Алюминий же окисляется с формированием оксидной пленки – отражением этого служит значи-

тельно более низкое значение параметра b , а иммобилизацию кислорода в состав пленки – его положительное дробное значение. Установленные закономерности создают предпосылками для непрерывного мониторинга процесса формирования гомогенных оксидных пленок на металлических подложках в анодных реакциях и разработки на их основе инструментальных способов управления свойствами покрытий.

Выводы.

1. Для синтеза наноламинатов весьма перспективными представляются электрохимические методы, обладающие рядом несомненных преимуществ перед металлургическими и высокоэнергетическими, однако возможности метода ограничены катодными процессами.

2. Показана возможность гомогенизации поверхности сплавов алюминия, как перспективных подложек наноламинатов, в анодных реакциях в присутствии лигандов, требования к которым сформулированы в работе.

Список литературы: 1. *Kuusi J.* Кинетика электрохимического растворения металлов / *J. Kuusi*; пер. с англ. – М.: Мир, 1990. – 227 с. 2. *Кееше Г.* Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы / *Г. Кееше*; пер. с нем. – М.: Металлургия, 1984. – 400 с. 3. *Vukmirovic M.B.* Dealloying and Corrosion of Al Alloy 2024–T3 / *M.B. Vukmirovic, N. Dimitrov, K. Sieradzki* // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – V. 149, № 9. – P. 2621 – 2628. 4. *Plevbare G.O.* Oxygen Reduction Reactions Kinetics on Chromate Conversion Coated Al–Cu, Al–Cu–Mg and Al–Cu–Mn–Fe Intermetallic Compounds / *G.O. Plevbare, J.R. Scully* // *J. Electrochem. Soc.* – 2001. – V. 148, № 5. – B196 – B207. 5. *Jakab M.A.* Effect of Molybdate, Cerium, and Cobalt ions on the Oxygen Reduction Reactions on AA 2024–T3 and Selected Intermetallics / *M.A. Jakab, F. Presuel-Moreno, J.R. Scully* // *J. Electrochem. Soc.* – 2006. – V. 153, № 7. – B224 – B252. 6. *Ведь М.В.* Закономерности электросинтеза оксидов на сплавах алюминия / *М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко, Т.П. Ярошок* // *Вопросы химии и хим.технологии.* – 2008. – № 1. – С. 131 – 136. 7. *Синяевский В.С.* Коррозия и защита алюминиевых сплавов / *В.С. Синяевский, В.Д. Вальков, В.Д. Калинин.* – [2-е изд.]. – М.: Металлургия, 1986. – 224 с. 8. *Ведь М.В.* Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей : монографія / *М.В. Ведь, М.Д. Сахненко.* – Х.: НТУ "ХПІ", 2010. – 272 с.

Поступила в редакцию 14.07.10