

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
„Харківський політехнічний інститут”

М. В. ВЕДЬ, М. Д. САХНЕНКО

**КАТАЛІТИЧНІ ТА ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ
СПЛАВАМИ І СКЛАДНИМИ ОКСИДАМИ:
ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ,
ПРОГНОЗУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ**

Харків
НТУ "ХПІ"
2010

УДК 621.793+621.35

ББК 34.663

В 26

Рецензенти:

В.І. Ларін, д-р хім. наук, проф., директор Інституту хімії

Харківського національного університету ім. В.Н.Каразіна;

Г.В. Лісачук, д-р. техн. наук, проф., начальник науково-дослідної частини Національного технічного університету

"Харківський політехнічний інститут"

Друкується за рішенням вченої ради Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут", протокол № 4 від 10 квітня 2009 р.

Ведь М. В., Сахненко М. Д.

В 26 **Каталітичні** та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей : Монографія / М. В. Ведь, М. Д. Сахненко. – Харків: НТУ „ХПІ”, 2010. – 272 с.

ISBN

В монографії висвітлено принципи і приклади застосування апарату штучних нейронних мереж для прогнозування динаміки складних електрохімічних систем. Розглянуто кінетичні закономірності і механізм електрохімічного синтезу функціональних покриттів сплавами і складними оксидами. Виявлено зв'язок між складом, морфологією покриттів і їх корозійною стійкістю, каталітичною активністю, мікротвердістю і опором абразивному зношуванню. Запропоновано склади електролітів і режими електролізу для керування складом, структурою та функціональними властивостями електролітичних покриттів. Рекомендується для викладачів, аспірантів і студентів вищих навчальних закладів напрямків „Хімічна технологія і інженерія”, а також фахівців у галузі хімічної технології.

Іл. 132. Табл. 44. Бібліогр. 364 назви.

УДК 621.793+621.35

ББК 34.663

© НТУ "ХПІ", 2010 р.

© М. В. Ведь, М. Д. Сахненко, 2010 р.

ISBN

ЗМІСТ	с
СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ І СКОРОЧЕНЬ.	5
ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1. МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ШТУЧНИХ НЕЙРОННИХ МЕРЕЖ.....	15
1.1. Принципи функціонування штучних нейронних мереж.....	18
1.2. Застосування штучних нейронних мереж в електрохімічних системах.....	20
1.3. Каталітичні матеріали екотехнологій – загальні властивості.....	26
1.4. Прогнозування каталітичної активності металів, сплавів, оксидних систем.....	38
1.5. Передумови застосування модельних реакцій.....	43
1.6. Прогнозування каталітичної активності металів і сплавів у реакції виділення водню.....	55
РОЗДІЛ 2. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕРХНЕВА ОБРОБКА ПАСИВНИХ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ	65
2.1. Електрохімічна поведінка схильних до пасивації металів у розчинах хлоридів.....	68
2.2. Поверхнева обробка сплавів алюмінію.....	73
2.3. Поверхнева обробка хромонікелевих сталей і сплавів.....	78
2.4. Імітаційне моделювання процесів поверхневої обробки пасив- них металів і сплавів.....	84
РОЗДІЛ 3. ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ СПЛАВІВ d⁴⁻⁹ МЕТАЛІВ.....	89
3.1. Закономірності електроосадження сплавів нікелю з міддю та паладієм.....	97
3.2. Кінетика і механізм електроосадження сплавів вольфраму з кобальтом та нікелем	103
3.3. Технологічні режими електроосадження сплавів.....	134
3.4. Функціональні властивості покриттів сплавами металів d ⁴⁻⁹	147

РОЗДІЛ 4. ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТІВ ЗМІШАНИМИ ОКСИДАМИ.....	174
4.1. Закономірності формування оксидних плівок на алюмінії та його сплавах.....	180
4.2. Закономірності формування оксидних систем Al Al ₂ O ₃ , Mn _x O _y на сплавах алюмінію.....	196
4.3. Закономірності формування оксидних систем Al Al ₂ O ₃ , Co _x O _y на сплавах алюмінію.....	212
4.4. Функціональні властивості покриттів складними оксидами.....	221
4.5. Покриття складними оксидами на сплавах титану.....	238
4.6. Техніко-економічні характеристики розроблених технологій	240
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	246

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ І СКОРОЧЕНЬ

- a_M – активність металу, моль/дм³;
 B – сумарна стала Тафеля, В;
 b_a – стала Тафеля для анодної реакції, В;
 b_c – стала Тафеля для анодної реакції, В;
 C – питома електрична ємність електрода, Ф/м²;
 C_0 – питома ємність електрода до формоутворювальної обробки поверхні, Ф/м²;
 c_M – концентрація іонів металу, моль/дм³;
 D – коефіцієнт дифузії, см²/с;
 E_{M-H} – енергія зв'язку “метал – гідроген”;
 E_{M-O} – енергія зв'язку “метал – кисень”;
 E – електродний потенціал, В;
 E^0 – стандартний потенціал, В;
 E_c – стаціонарний потенціал, В;
 E_p – потенціал піку, В;
 E_{pa} – потенціал анодного піку, В;
 E_{pk} – потенціал катодного піку, В;
 $E_{pa/2}$ – потенціал анодного напівпіку, В;
 $E_{pk/2}$ – потенціал катодного напівпіка, В;
 $E_{пу}$ – потенціал пітингоутворення, В;
 $E_{рп}$ – потенціал репасивації пітингу, В;
 F – число Фарадея, А·с/моль;
 f – частота імпульсів, Гц;
 I – іонна сила розчину;
 $I_{кор}$ – струм корозії, А;
 $j_{кор}$ – густина струму корозії, А/м²;
 j_k – густина катодного струму, А/дм²;
 j^0 – густина струму обміну, А/дм²;
 j_{pa} – густина струму анодного піка, А/дм²;
 j_{pk} – густина струму катодного піка, А/дм²;
 j_i – густина імпульсного струму, А/дм²;
 k_b – константа швидкості зворотної хімічної реакції;
 k_e – електрохімічний еквівалент металу або сплаву, кг/Кл;
 k_{fi} – константа швидкості прямої хімічної реакції;
 k_h – глибинний показник швидкості корозії, мм/рік;
 k_{si} – константа швидкості електрохімічної реакції;

k_n	–	ступінь збільшення поверхні зразка;
k_s	–	стандартна константа швидкості перенесення заряду, см/с;
m	–	маса зразка в гравіметричних вимірюваннях, г;
N	–	кількість цетрів пітингоутворення;
n	–	координатійне число;
p_i	–	порядок електрохімічної реакції;
Q	–	шпаруватість імпульсів;
R	–	універсальна газова стала, Дж/(моль·К);
R_p	–	поляризаційний опір, Ом;
S	–	площа поверхні електрода, см ² ;
s	–	швидкість розгортання потенціалу, В/с;
T	–	термодинамічна температура, К;
t	–	час обробки зразків, тривалість процесу, хв.;
t_i	–	тривалість імпульса, с;
t_{II}	–	тривалість паузи, с;
v_{ds}	–	швидкість поверхневої дифузії, м/с;
X	–	ступінь перетворення оксиду у газових викидах, %;
X_s	–	критерій Семерано;
z	–	число електронів;
α	–	коефіцієнт переносу в катодному процесі;
λ	–	оптична щільність, нм;
ρ	–	густина металу, кг/м ³
ω	–	масова частка
φ	–	об'ємна доля оксиду в газовому викиді, %;
$A_{сф}$	–	ефективна енергія активації, кДж/моль;
V_c	–	вихід за струмом, %;
ГПК	–	гранично припустима концентрація;
ДВЗ	–	двигуни внутрішнього згорання;
ПАР	–	поверхнево-активні речовини
ПЕШ	–	подвійний електричний шар
K_n	–	константа нестійкості комплексних сполук.

ВСТУП

У 2010 році виповнюється 80 років з часу заснування кафедри технічної електрохімії Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут", яку на різних етапах розвитку очолювали професори Терещенко А.В., Рабинович М.А., Сисоєв А.М., Андрущенко Ф.К., а сьогодні – д-р техн. наук, професор Байрачний Б.І. Науково-педагогічний колектив кафедри в усі часи свого існування завжди поєднував підготовку фахівців з науковими дослідженнями за численними напрямками технічної електрохімії. Формування наукового напрямку "Електрохімічний дизайн, діагностика і прогнозування властивостей функціональних покриттів" було розпочато у 60–70-х роках минулого сторіччя під впливом особистості завідувача кафедри д-р техн. наук, професора Андрущенко Ф.К., який спрямував молодих науковців на опанування новітніх засобів досліджень, залучення електронно-обчислювальної техніки, поєднання нагальних потреб виробництва з високим рівнем узагальнення одержаних результатів. Цей період співпав з широким впровадженням методів математичного моделювання в практику наукових досліджень у галузі хімічних технологій взагалі і, особливо, електрохімічних, та початком серійного випуску вітчизняних автоматизованих багатофункціональних приладів для електрохімічних вимірювань. За цих обставин і було започатковано напрямок наукових досліджень, який характеризується єдиними принципами організації і творчим кліматом, власними методами наукових пошуків і їх втілення, що сприяло створенню наукоємної продукції і давало вагомий техніко-економічний ефект. Найвагоміший внесок в розвиток напрямку внесли професори кафедри д-р техн. наук Н.А.Марченко та В.В.Орехова, доценти к.т.н. Якименко Г.Я, Харченко Е.П., Артеменко В.М., Гриценко Т.І.,

Бекетов В.О., Ярошок Т.П., Ляшок Л.В., ст. викладач Власенко І.С. Наразі наукові дослідження в згаданому напрямку продовжуються під керівництвом д-ра техн. наук професора кафедри технічної електрохімії НТУ "ХПІ", випусника означеної кафедри М.Д. Сахненка, навколо якого сформувалася наукова група аспірантів та однодумців, до складу якої в різні роки входили д-р техн. наук доц. Ведь М.В., к.т.н. проф. Ярошок Т.П., к.т.н. с.н.с. Александров Ю.Л., к.т.н. доц. Поспелов О.П., к.т.н. доц. Степанова І.І, к.т.н. доц. Штефан В.В., к.т.н. Байрачна Т.М., н.с. Богоявленська О.В., м.н.с. Шепеленко О.С. (наразі всі згадані вище – співробітники НТУ "ХПІ"), к.т.н. Ханін В.А. (ТОВ ФФ "Здоров'я", Харків), к.т.н. Нікіфоров К.В. (ІФХ АН Польщі, Варшава), к.т.н. Желавський С.Г. (ТОВ НВФ "НТБ", Харків), к.т.н. Ненастіна Т.О. (ХНАДУ) та інші.



З науковими співробітниками і аспірантами – учасниками 5 з'їзду з електрохімії, Чернівці 2008

Тематика наукової діяльності цього колективу формувалася на підставі запитів підприємств і організацій різних галузей промислового комплексу СРСР і України, зокрема, таких як: суднобудівна – ЧФ ЦНДІ ТС (м. Севастополь), ЦНДІ КМ "Прометей" (м. Санкт-Петербург), НДПІ "Морнефетегаз" (м. Харків), з-д "Янтарь" (м. Калінінград), КБ "Меридіан" (м. Харків); хімічна – концерн "СТИРОЛ" (м. Горлівка); атомної енергетики – НДКІЕТ (м. Москва) та ННЦ ХФТІ (м. Харків); машинобудівна – КП ХКБД, НВФ "Технологія" і ТОВ "Екотехніка" (м. Харків) та ін., а також

міжнародних грантів та Угод про співпрацю – ХНУ ім. В.Н.Каразіна, ФТІНТ ім. Б.І.Веркіна (м. Харків) та ФМІ ім. Г.В.Карпенка (м. Львів) НАН України; ІФХ АН Польщі (м. Варшава); ІФХіЕ АН Російської Федерації (м. Москва).

В цих роботах було започатковано і послідовно розвинуто важливі питання з таких актуальних наукових напрямків як :

- Теорія і технологія функціональних (головним чином – протикорозійних і каталітично-активних) покриттів металами і сплавами;
- Електрохімічне формування покриттів складними і змішаними оксидами на високоміцних сплавах алюмінію і титану в режимах мікроплазмового оксидування;
- Гальванохімічна обробка схильних до пасивації конструкційних матеріалів для розвинення їх питомої поверхні (сплави алюмінію, титану, цирконію, нержавіючі сталі) або значного підвищення корозійного опору (сплави системи алюміній – мідь) за рахунок гомогенізації поверхневих шарів;
- Електрохімічний дизайн та діагностика каталітично-активних матеріалів для систем знешкодження газоподібних викидів хімічної промисловості і автотранспорту;
- Електрохімічний синтез високопровідних органічних матеріалів і сполук, так званих “синтетичних металів”;
- Створення металевих, оксидних і модифікованих електродних матеріалів;
- Розробка інгібіторних композицій для попередження воднепроникності і водневої деградації конструкційних матеріалів та інструментальних засобів їх моніторингу;
- Засоби неруйнівного контролю полімерних і лакофарбових протикорозійних покриттів;
- Синергетичні інгібіторні композиції для захисту систем охолодження ДВЗ від корозії та накипоутворення;
- Прогнозування ресурсу захисних покриттів в умовах експлуатації;
- Моделювання складних або багатоелектродних електрохімічних систем і процесів;

- Застосування засобів штучного інтелекту для моделювання властивостей і оптимізації режимів синтезу функціональних матеріалів і покриттів.

У 1985–2000 роках було впроваджено значну кількість результатів наведених вище розробок, зокрема: методи діагностики, прискорених випробувань та прогнозування терміну захисної дії протикорозійних матеріалів і покриттів в суднобудуванні (ЧФ ЦНДІ ТС, ЦНДІ КМ “Прометей” та з-д “Янтарь”) і хімічній промисловості (Концерн ”СТИРОЛ”), електрохімічного моніторингу (НДПІ “Морнефетегаз” і КБ ”Меридіан”), засобів подовження ресурсу обладнання АЕС (НДКІ Енерготехніки, м. Москва) та ін. В поточний час значна увага приділяється впровадженню наукових напрацювань з електрохімічного дизайну та діагностики каталітично-активних матеріалів для систем знешкодження газоподібних викидів хімічної промисловості і автотранспорту (НВФ “Технологія” і ТОВ “Екотехніка”), металевих, оксидних і модифікованих електродних матеріалів, а також електрохімічного формування покриттів складними і змішаними оксидами на високоміцних сплавах алюмінію і титану в режимах мікроплазмового оксидування для потреб екотехнологій та енергетики.

Визначальними рисами перелічених наукових розробок, закладеними ще на початкових етапах досліджень і розвинутих у подальшому, стало застосування системного підходу до аналізу і опису досліджуваних явищ і процесів, широке залучення обчислювальної техніки і сучасних засобів математичного моделювання, намагання враховувати внесок елементарних стадій і процесів у перебіг фізико-хімічних перетворень. Так, прикладом, ще в 90-х роках минулого сторіччя побудовано модель деградації протикорозійних полімерних і лакофарбових покриттів, на підставі висновків якої створено інструментальні засоби неруйнівного контролю стану об’єктів в умовах експлуатації та побудовано прогностичні співвідношення, які безпосередньо пов’язують критерії відмови з надійністю і терміном дії захисних покриттів в умовах експлуатації. Підґрунтям такої моделі була теоретично висунута і експериментально доведена Сахненком М.Д. гіпотеза про структуру системи метал – полімерне покриття в контакті з розчинами електролітів як сукупність дискретних фрагментів, що різняться природою фаз, ступенем локалізації елементарних процесів і окремих стадій, та їх імовірністю і інтенсивністю. Оpubліковані з цього приводу статті (наприклад: Сахненко М.Д. Застосування системного підходу до

визначення захисної дії протикорозійних покриттів // Укр. хім. журн. – 1997. – Т. 63, № 6. – С. 101–109; Сахненко Н.Д. Имитационная модель для прогнозирования ресурса лакокрасочных покрытий // Защита металлов. – 1997. – Т. 33, № 4. – С. 434–438; Sakhnenko N.D., Ved M.V., Nikiforov K.V. Simulation of metal – polymer coating system for service life prediction // Simulation practice and theory. – 1998. – V. 6, № 7. – P. 647–656; Ved M.V., Sakhnenko N.D., Nikiforov K.V. Stability control of adhesive interaction in a protective coating/metal system // J. Adhesion Sci. Technol. – 1998. – V. 12, № 2. – P. 175–183 та ін.) викликали зацікавленість науковців не тільки України і СРСР, а і закордонних колег.

Іншим прикладом системності досліджень була робота з оптимізації умов електрохімічного синтезу іон-радикальних солей ІРС на базі похідних біс(етилендітіо)тетратіафульвалену (ЕТ) для створення високотемпературних надпровідників. На підставі запропонованого узагальненого механізму анодного окиснення ЕТ в апротонних розчинниках (Штефан В.В., Ведь М.В., Сахненко Н.Д. Механизм анодного окисления ЕТ в присутствии оксометаллатов // Вопросы химии и хим. технологии. – Днепропетровск: УГХТУ. – 2004. – № 5. – С. 199–203) і застосування нестационарних імпульсних режимів електролізу було визначено межі варіювання параметрів імпульсного електролізу для керування синтезом ІРС за такими характеристиками, як кількість центрів зародкоутворення, розміри та форма кристалів, швидкість росту. Для діагностики початкових стадій синтезу, а також прогнозування електричної провідності синтезованих ІРС застосовано метод імпедансної спектроскопії (Ведь М.В., Штефан В.В., Сахненко Н.Д. Диагностика начальных стадий электрокристаллизации синтетических металлов // Вопросы химии и хим. технологии. – Днепропетровск: УГХТУ. – 2004. – № 6. – С. 106–110), що дозволило обґрунтувати технологію керованого синтезу ІРС з прогнозованими властивостями (Штефан В.В., Ведь М.В., Сахненко М.Д. Электрохімічний синтез органічних надпровідникових матеріалів // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2002. – № 6. – Т. 2. – С. 99–103; Pospelov A.P., Ved M.V., Sakhnenko N.D., Shtefan V.V. High-conductive organic metals as electrode materials // Material science. – 2002. – V. 20. – No. 3. – P. 65–73), впроваджених у ФТІНТ НАН України.

Вагомим внеском у розв'язання важливої науково-практичної проблеми – створення наукових основ електрохімічного синтезу функціональних покриттів сплавами металів d^{4-9} та змішаними оксидами для екотехнологій – стала дисертаційна робота М.В. Ведь, в якій було узагальнено результати досліджень зв'язку між фундаментальними характеристиками металів та їх каталітичною активністю в гетерогенних окисно-відновних реакціях із залученням гіпотези про синергетичний вплив компонентів покриттів на їх функціональні властивості. Було обґрунтовано гіпотезу, що основу каталітичної властивості матеріалів становить вплив адсорбційного поля металу на руйнування міжатомних зв'язків у молекулах реагентів, а головним кількісним чинником каталітичної дії є різниця енергії зв'язку метал–елемент. Такий погляд на каталітичну дію виявився ефективним підґрунтям аналізу властивостей матеріалів по відношенню до конкретних хімічних реакцій (Ведь М.В., Сахненко М.Д., Байрачний Б.І. Особливості електрохімічного синтезу каталітичних сплавів вольфраму з металами родини Феруму // Укр. хім. журн. – 2008. – Т. 74, № 8. – С. 98–103; Ведь М.В., Сахненко М.Д., Ведь М.М. Моделювання каталітичної активності гальванічних сплавів із застосуванням штучних нейронних мереж // Вопросы химии и хим. технологии. – Днепропетровск: УДХТУ, 2008. – № 2. – С. 169–173), а використання полілігандних електролітів як інструмента тонкого регулювання властивостей електроосаджуваних сплавів дозволило в складній багатостадійній системі хімічних та електрохімічних перетворень при синтезі сплавів кобальту та нікелю з вольфрамом узагальнити і наочно надати послідовність і сукупність усіх процесів, з якої випливає можливість обґрунтованого і зрозумілого регулювання технології. (Electrochemical synthesis of catalytic active alloys / T. Nenastina, T. Bairachnaya, M. Ved, V. Shtefan, N. Sakhnenko // Functional materials. – Kharkov : Institute of Single Crystals, 2007. – V. 14, № 3. – С. 395–400.) На підставі сформульованих теоретичних положень запропоновано нові електроліти для осадження бінарних і потрійних сплавів нікелю, паладію, міді, вольфраму, оптимальні режими осадження, включаючи імпульсні, способи тонкого регулювання хімічного складу, структури осадів і каталітичної активності.

Наукові розробки і результати напрацювань знаходять подальше застосування не тільки при створенні безпосередньо науково-технічної про-

дукції, а й складають підґрунтя нових напрямків навчального процесу. Так, зокрема, за останні десять років науковою групою виконано дослідження матеріалів на основі рідкісних і розсіяних елементів, їх властивостей (каталітичних, корозійно-електрохімічних та ін.), способів синтезу, а також моніторингу в умовах експлуатації, зокрема: цирконію (для потреб атомної енергетики), ітрію і церію (легування сталей для зменшення воднепроникності та водневої деградації), вольфраму (для створення покриттів сплавами як альтернативи покриттям хромом, оксидно-металеві мікроелектроди для моніторингу), неодиму (створення сучасних магнітних матеріалів), молібдену і ванадію (сполуки яких, головним чином – оксометалати, застосовано для створення функціональних покриттів і сплавів, а також так званих “синтетичних металів”), паладію (для створення матеріалоозащаджувальних технологій в енергетиці та транспорті) та ін.



Учасники міжнародної конференції “Корозія–2006” (м. Львів) :

Перший ряд (зліва направо) – президент Асоціації корозіоністів Росії д-р техн. наук, проф. Ю.І. Кузнецов (м. Москва); д-р техн. наук М.В. Ведь; президент Асоціації корозіоністів Угорщини Е. Кальман (м. Будапешт); президент Асоціації корозіоністів України член-кор. НАНУ В.І. Похмурський (м. Львів);
другий ряд – д-р техн. наук проф. М.Д. Сахненко;
д-р техн. наук І.М. Зінь (м. Львів);
президент Асоціації корозіоністів Великої Британії проф. С. Лайон (м. Манчестер);
к.т.н. С.В. Олейніков (м. Москва).

Результати досліджень, частина яких знайшла віддзеркалення у монографії, було оприлюднено на багатьох вітчизняних та міжнародних наукових форумах, зокрема виїзних сесіях Наукових рад НАН України з проблем “Електрохімія” і “Неорганічна хімія” (Львів–2006, Миргород–2007, Алушта–2007 та 2009).



Учасники виїзної сесії Наукових рад з проблем
“Неорганічна хімія” і “Електрохімія” НАН України,
жовтень 2010 року

РОЗДІЛ 1

МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ШТУЧНИХ НЕЙРОННИХ МЕРЕЖ

Електрохімічні системи (ЕХС), згідно з класичним визначенням, це складні системи з переносом заряду, наявністю декількох меж розділу фаз, варійованою кількістю спряжених фізико-хімічних реакцій з паралельно-послідовними маршрутами реалізації, що перебігають як при формуванні, так і в умовах експлуатації, з взаємообумовленістю природи матеріалів, режимів синтезу та функціональних властивостей. Внаслідок цього базис для опису ЕХС формують термодинаміка, кінетика електродних процесів і теорія процесів переносу [1], а самі системи характеризуються деяким набором вихідних і кінцевих змінних, сукупністю параметрів електродних реакцій і фізико-хімічних перетворень. До головних змінних електрохімічних систем включають густину струму сумарної, а також спряжених, сумішених і парціальних реакцій, потенціали електродів, концентрації (активності) реагентів, причому залежно від постановки задачі ці змінні можуть бути як вихідними, так і кінцевими. Саме цьому для синтезу, керування і моделювання таких об'єктів недостатньо вузьких меж регресійного аналізу, застосування якого в значній кількості випадків є методологією оптимізації у таких галузях технічної електрохімії, як гальванотехніка, моніторинг корозії, виробництво ХДС, електрокатализ і електрохімічний синтез, в той час як широкі можливості для оптимального керування функціональ-

ними властивостями ЕХС знаходяться в іншій площині. Застосування феноменологічного та імовірно-статистичного підходів, теорії випадкових процесів і нечітких множин, принципів організації багатоповільних нейронних мереж складають передумови для розширення понятійного апарату такої доволі консервативної науки, як електрохімія. Успішні спроби опису ЕХС в термінах мережевої термодинаміки [3], що базується на використанні топологічних принципів формалізації з наступним аналізом графів зв'язків, розширило межі уявлень про можливі шляхи розв'язання переліченого комплексу задач, тем більше, що по відношенню і до менш складних гомогенних хімічних реакцій обґрунтовано необхідність застосування нового формалізму [4].

Не зважаючи на широке розповсюдження методів інженерного прогнозування [5, 6] відносно електрохімічних систем це питання опрацьовано і висвітлено недостатньо. Можна згадати нечисленні роботи з прогнозування терміну служби гальванічних покриттів [7, 8], корозійної поведінки металів і сплавів [9–12], оцінки ресурсу систем метал – полімерне покриття [13, 14]. Одною з головних причин, що стримують застосування прогностичних методів в електрохімії, є складність формалізації електрохімічних систем, навіть з огляду на широке залучення математичного апарату до опису і моделювання електрохімічних явищ і процесів [15]. В зв'язку з цим розвинення новітніх підходів до прогнозування таких систем уявляється безсумнівно актуальним, а саме розв'язання може бути одержано в припущенні, що існує метод, який забезпечує практичну реалізацію індивідуального прогнозу. Найбільш складною частиною розв'язання є визначення оператора прогнозу, який дозволяє використовувати найбільш загальні ознаки, такі як нестационарність, наявність значної післядії, багатомірність при наявності зв'язків між складовими елементами ЕХС. Однак в кожному конкретному випадку якість моделі (якість розв'язку завдання прогнозу) визначається в доволі вузькому інтервалі параметрів, тому впровадження процедур прогнозування повинно базуватись виключно на універсальному методі.

Стосовно електрокаталітичних систем зазначимо, що головною задачею електрокаталізу є обґрунтований вибір активних для даної реакції електродів-каталізаторів. У той час, як для багатьох металів-каталізаторів, велика частина яких є перехідними металами, визначено каталітичну акти-

вність (КА) у різноманітних реакціях, значно складнішим є прогнозування електрокаталітичної активності (ЕКА) металевих сплавів і хімічних сполук. Зокрема, найактивнішим електрокаталізатором окиснення органічних речовин (метанолу, метанової кислоти і т.і.) є платина, однак бінарні системи платини з оловом, рутенієм, ренієм і титаном мають каталітичну активність, майже на два порядки вищу. Таке зростання є результатом впливу іншого компонента-промотору, хоча останній може і не виявляти КА для даної реакції. Каталітична активність сплавів суттєво залежить від їх складу і може бути набагато вищою за активність індивідуальних компонентів, тому при дослідженні сплавів головну увагу приділяли встановленню кореляції ЕКА з властивостями твердої фази. На підставі аналізу механізму електрокаталітичних процесів, ролі електронного чинника, енергії зв'язку "метал-метал" і властивостей сплавів було сформульовано якісні міркування щодо прогнозування ЕКА, наприклад, в реакції виділення водню.

В літературних джерелах є відомості щодо розрахунків складів каталітично активних сплавів, однак головне завдання робіт із електрокаталізу – розробка загальної теорії, що дозволяла б прогнозувати активність різних систем каталізаторів для електрохімічних реакцій, ще не вирішено [16]. Це пов'язано, імовірно, із трудомістким емпіричним шляхом пошуків каталізаторів, а навіть напівфеноменологічна узагальнена теорія відсутня, хоча напрацьовано досить великий обсяг експериментального матеріалу, який охоплює різні класи каталізаторів і типи електрохімічних реакцій і пов'язує каталітичну активність речовин в електрохімічних реакціях із їхніми фізико-хімічними властивостями [17, 18]. В зв'язку з цим розвинення новітніх підходів до прогностики вбачається безсумнівно актуальним, навіть за відсутності в поточний час єдиного підходу до прогнозування ЕКА. Головною особливістю електрокаталітичних явищ є залежність швидкості реакції від складу системи, температури, стану поверхні і потенціалу електрода-каталізатора, внаслідок чого завжди постає питання щодо критеріїв порівняння КА електродів. Якщо ця залежність для електродів розрізняється, що відповідає, наприклад, відмінним значенням тафелівських коефіцієнтів b , то співвідношення швидкостей реакції в окремих областях потенціалу також буде різним, що зумовлює необхідність співставлення КА електродів при визначеному потенціалі. Імовірно, доцільним

вбачається порівняння активності при рівноважному потенціалі з залученням як критерію каталітичної активності густини струму обміну цієї реакції.

Серед відомих шляхів опису взаємозв'язку “властивість-активність” і прогнозування на основі побудованої моделі перспективним вважають метод нечітких множин [19], оскільки функції зв'язку в каталізі невідомі і складні, а накопичені численні експериментальні дані є нечіткими, розмитими. Наприклад, густини струмів обміну в реакції електролітичного виділення водню для індивідуальних металів за даними різних авторів різняться в 100–1000 разів [20]. Означений підхід, який попри очевидні переваги ще не знайшов достатнього розповсюдження, дозволяє підвищити точність прогнозу через урахування розбіжностей, що не носять імовірного характеру, але присутні при аналізі системи “властивість-активність”. Крім того, він не накладає жорстких обмежень на співвідношення між числом ознак і кількістю об'єктів навчальної вибірки, та нарешті, не вимагає попереднього відсіювання незначних ознак, оскільки це відбувається автоматично при виконанні оптимізаційних процедур.

Іншим напрямком досліджень, який вбачається достатньо перспективним для розв'язання завдань прогнозування, є застосування гіпотез про біологічний механізм штучного інтелекту. Прикладом цього напрямку є клас пристроїв – перцептронів, які стали базовою схемою в побудові кусково-лінійних моделей, що навчаються розпізнаванню образів [21]. В найпростішому випадку перцептрони складаються з сенсорних елементів, випадковим чином пов'язаних з сукупністю асоціативних елементів, в свою чергу з'єднаних з реєструючими елементами, коефіцієнти підсилення яких (вагові коефіцієнти) змінюються в процесі навчання. Виважені комбінації виходів реєструючих елементів і становлять реакцію системи, яка вказує на належність об'єкта визначеному образу. Близькі принципи використовують і для побудови одного із найпотужніших засобів сучасних інформаційних технологій, а саме – штучних нейронних мереж (ШНМ).

1.1. Принципи функціонування штучних нейронних мереж

Найбільш перспективним напрямком для розв'язання завдань прогнозування як окремих характеристик, так і динаміки складних хіміко-технологічних, зокрема, електрохімічних, систем під впливом багатовек-

торних чинників, є метод, що базується на застосуванні одного із засобів сучасних інформаційних технологій, а саме – штучних нейронних мереж (ШНМ). Такий метод, точніше група методів і алгоритмів їх реалізації, знайшли застосування для розв’язання широкого кола задач [22–25] – від прогнозування показників біржового ринку, створення систем, що самонавчаються, автоматизації процесів розпізнавання образів до керування технологічними процесами і створення експертних систем. В той же час, прикладів застосування ШНМ для вирішення завдань в технічній електрохімії практично не відомо.

У випадках, коли зв’язок між змінними – предикторами (входами) і прогнозованими змінними (виходами або кінцевими параметрами) досить складний і не може бути визначений в термінах звичайних кореляцій, для розв’язання завдань прогнозування, класифікації або керування останнім часом успішно застосовують апарат ШНМ. Широке коло задач, які розв’язують за допомогою ШНМ, обумовило необхідність розробки спеціалізованих ШНМ, що функціонують за різними алгоритмами [26, 27].

Основу ШНМ складають відносно прості, у більшості випадків, однотипні елементи (ячейки), що імітують роботу нейронів мозку людини (рис. 1.1). Штучний нейрон характеризується поточним станом по аналогії з нервовими клітинами головного мозку, які можуть бути збуджені або загальмовані. Він має групу синапсів – односпрямованих виходів, зв’язаних з входами інших нейронів, а також аксон – зв’язок даного нейрона, з якого сигнал (збудження або гальмування) поступає на синапси наступних нейронів. Кожний синапс характеризується величиною синаптичного зв’язку або його ваговим коефіцієнтом w_i , який за фізичним сенсом тотожний електричній провідності. Поточний стан нейрона S визначається як зважена сума його входів $S = \sum_{i=1}^n x_i \cdot w_i$, а вихід нейрона є функцією його стану $y = f(S)$.

Теоретично число шарів і число нейронів в структурі ШНМ може бути довільним, однак, їх кількість обмежена ресурсами комп’ютера або спеціалізованої мікросхеми, на яких реалізують ШНМ. Вибір структури ШНМ детермінований особливостями і складністю завдань, тому загальні рекомендації по синтезу оптимальних ШНМ відсутні, і у більшості випад-

ків оптимальний варіант архітектури створюється на евристичних засадах або базується на попередньому досвіді.

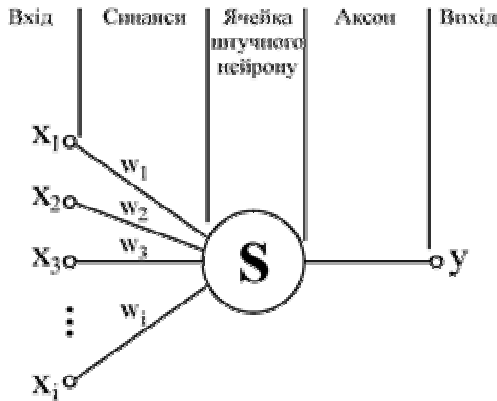


Рисунок 1.1 – Схема організації штучного нейрону

1.2. Застосування штучних нейронних мереж в електрохімічних системах

Вперше апарат ШНМ був нами застосований при встановленні чинників наводнювання конструкційних матеріалів і розв'язанні задачі прогнозування властивостей системи „метал – водень” [28, 29]. Відомо, що до основних критеріїв, які характеризують поведінку такої системи, відносять рухливість атомів водню в металі і кількість поглинутого водню, тому як прогнозовану змінну було обрано гратковий коефіцієнт дифузії D_H , а окремо побудовано ШНМ для прогнозування приповерхневої концентрації поглинутого металом водню (c_H) за результатами електрохімічного дифузійного методу воднепроникності у вуглецевих і легованих сталях. Побудовані нейронні мережі (рис.1.2 і рис.1.3) на основі багат шарового перцептрону являли собою мережі з одним вхідним, одним вихідним і декількома прихованими шарами нейронів. Шляхом тестових побудов і навчань число шарів було визначено таким, що дорівнює 10 (для D_H) і 5 (для c_H). На початковому етапі навчання включали всі змінні, що можуть впливати на результат прогнозування, з наступним скороченням незначущих.

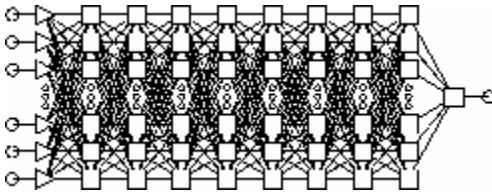


Рисунок 1.2 – Штучна нейрона мережа для прогнозування D_H на основі 10-ти шарового перцептрону

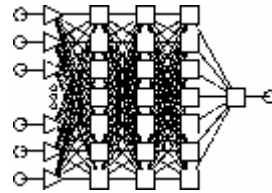


Рисунок 1.3 – Штучна нейрона мережа для прогнозування c_H на основі 5-ти шарового перцептрону

До внутрішніх чинників віднесено елементний склад сталей, до зовнішніх – температуру відпускання сталі і експлуатації, наявність ПАР, емульсіїєутворювачів і стимуляторів наводнювання, рН середовища, зовнішню поляризацію. Результати тестування (рис.1.4 і рис.1.5) являють собою порівняльний аналіз отриманих прогнозних величин із навчальним (експериментальним) масивом даних.

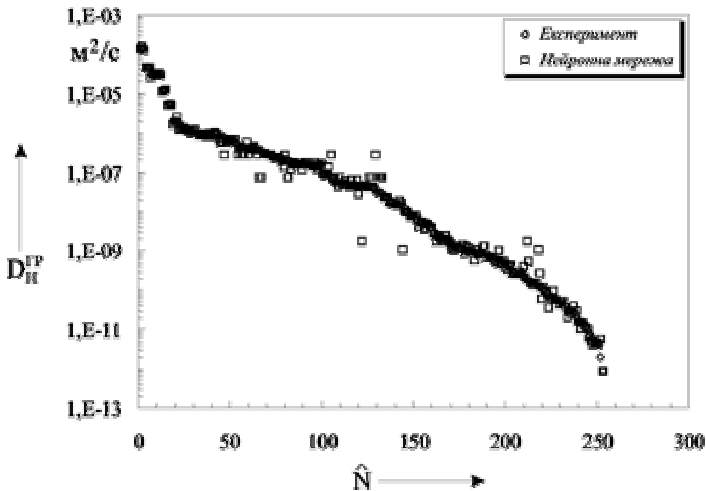


Рисунок 1.4 – Ранжовані результати тестування штучної нейронної мережі для прогнозування граткового коефіцієнта дифузії водню у сталях

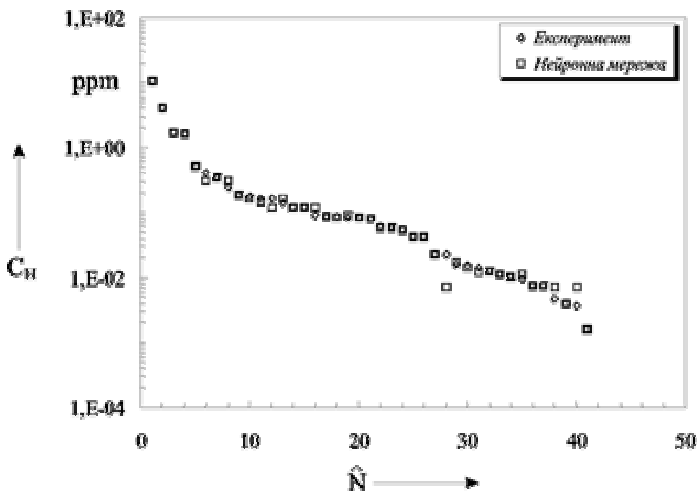


Рисунок 1.5 – Ранжовані результати тестування ШНМ для прогнозування приповерхневої концентрації поглинутого металом водню

Результати прогнозування наочно демонструють високий ступінь збіжності отриманих значень і адекватність застосування штучних нейронних мереж до моделювання складних гетерорезистивних електрохімічних систем. Для підтвердження можливості використання нейронних мереж до прогнозування властивостей і поведінки електрохімічних систем іншої природи було застосовано ШНМ, як і у [27, 30], для прогнозування швидкості корозії близько 50 нержавіючих сталей вітчизняного виробництва в розчинах сульфатної кислоти при різних її концентраціях і температурах (рис.1.6). При цьому як і для систем “метал – водень” спостерігається добра збіжність прогнозних оцінок з експериментальними даними.

ШНМ були застосовані також при прогнозуванні швидкості корозії сплавів алюмінію після обробки оксидних покриттів у розчинах оксометалатів ($Mo_7O_{28}^{6-}$ і WO_4^{2-}) як альтернативу хроматній пасивації [31]. Всю сукупність отриманих експериментальних та літературних даних про залежність густини струму корозії анодованого сплаву Д16 від режиму наповнення оксидних плівок (концентрації оксометалатів c , рН розчину, тривалості наповнення t , терміну корозійних випробувань T), інтервали

варіювання яких наведено у табл.1.1, було розподілено на навчальну (75 %) та тестову (25 %) вибірки.

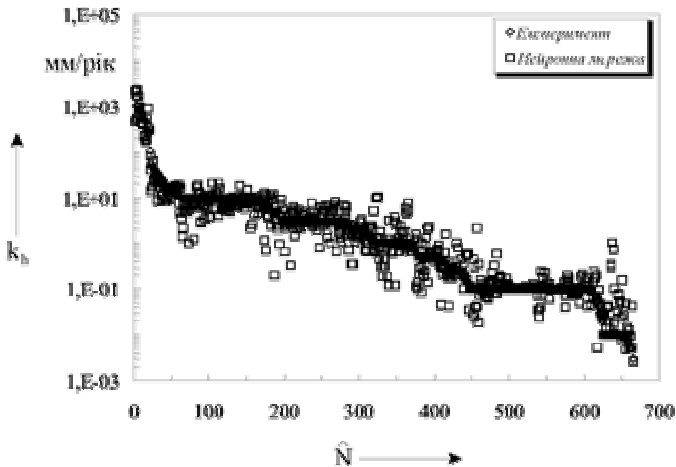


Рисунок 1.6 – Ранжовані результати тестування штучної нейронної мережі для прогнозування глибинного показника швидкості корозії сталей

Таблиця 1.1 – Характеристика даних для навчання та тестування ШНМ

Оксометалат	Змінна	Інтервал варіювання
$Mo_7O_{28}^{6-}$	Густина струму корозії $j_{кор}$, $A \cdot m^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4} \dots 1,8 \cdot 10^{-1}$
	Концентрація c , моль $\cdot dm^{-3}$	0,01...0,2
	pH	3,5...9,5
	Тривалість наповнення t , хв.	10...40
	Термін корозійних тестів T , діб	1...150
WO_4^{2-}	Густина струму корозії $j_{кор}$, $A \cdot m^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4} \dots 1,8 \cdot 10^{-1}$
	Концентрація c , моль $\cdot dm^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4} \dots 1 \cdot 10^{-1}$
	pH	4...11
	Тривалість наповнення t , хв.	10...40
	Термін корозійних тестів T , діб	1...150

Попередня конфігурація мережі обиралась вірогідним чином, і процес навчання призупиняли після виконання встановленої кількості кроків (ітерацій) або мінімізації похибки. Аналіз функціонування різних структур

ШНМ довів, що найбільш придатною для моделювання впливу процесу обробки анодованого сплаву Д16 у $\text{Mo}_7\text{O}_{28}^{6-}$ -вмісних розчинах на корозійну стійкість матеріалу виявилась мережа, яка має чотири входи, три схованих шари, перший з яких складається з 5, другий – з 7, а третій – з 5 нейронів (рис.1.7 а), та один вихід, фізичним сенсом якого є густина струму корозії. Ця мережа забезпечила досягнення мінімальної похибки навчання при високій працездатності після 50000 ітерацій.

Для моделювання процесу обробки у WO_4^{2-} -вмісних розчинах оптимальна архітектура ШНМ (Рис.1.7 б) виявилась простішою: 7 нейронів у першому прихованому шарі, та 6 – у другому, причому мінімізацію похибки досягли вже після 10000 кроків.

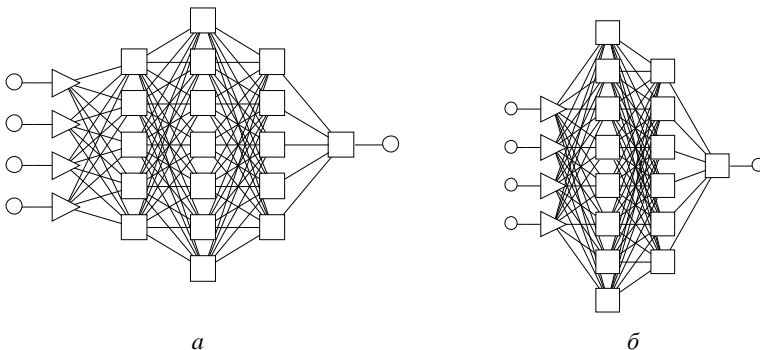


Рисунок 1.7 – Оптимальна архітектура ШНМ для моделювання обробки анодованого сплаву алюмінію Д16, наповненого у $\text{Mo}_7\text{O}_{28}^{6-}$ (а) та WO_4^{2-} -вмісних (б) розчинах

Побудовані нейронні мережі було протестовано за тестовою вибіркою. Співставлення прогнозних величин з масивом експериментальних даних (рис.1.8) засвідчило високий ступінь достовірності отриманих значень та адекватність застосування штучних нейронних мереж для прогнозування швидкості корозії металів та сплавів.

Для прогнозування корозійної стійкості сплавів вольфраму з нікелем і кобальтом як вихідні параметри було використано термодинамічні функції металів і їх оксидів, енергія і параметри кристалічних ґраток, енергії

зв'язків металів з киснем і воднем і їх різницю, питомий електричний опір металів і оксидів тощо. Перелічені характеристики тією чи іншою мірою відбивають вплив природи матеріалу на перебіг анодної і катодної парціальних реакцій або омичний контроль корозійного процесу. Кінцева змінна – швидкість корозії сплавів у середовищах з варійованим рівнем рН. За результатами аналізу функціонування великої кількості ШНМ різної архітектури було встановлено, що мінімальна похибка прогнозування швидкості корозії сплаву Co–W у середовищах з рН 3, 7, 10 досягається узагальнено-регресійною ШНМ з двома прихованими шарами (рис.1.9 а).

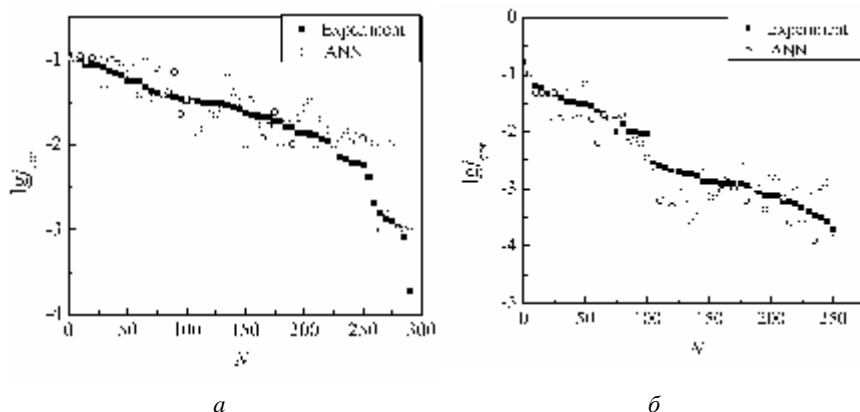


Рисунок 1.8 – Ранжовані результати тестування ШНМ при прогнозуванні швидкості корозії анодованого сплаву алюмінію Д16, наповненого у $\text{Mo}_7\text{O}_{28}^{6-}$ (а) та WO_4^{2-} -вмісних (б) розчинах. N – кількість даних у виборці

Встановлено найбільш значущі параметри, що визначають корозійну поведінку сплаву: вміст сплавотвірних компонентів; електропровідність металів і їх оксидів; енергія зв'язку "метал – кисень"; стандартні ентальпії утворення і ентропії оксидів WO_3 , Co_3O_4 . Коло параметрів цілком логічне, оскільки питома електрична провідність металу впливає на швидкість переносу зарядів і характер локалізації анодних і катодних ділянок на поверхні сплаву. Енергія зв'язку "метал – кисень" відбиває як здатність до окиснення, так і імовірність корозії с кисневою деполяризацією, а термодинамічні функції оксидів характеризують хімічну стійкість сполук. Най-

менша похибка при прогнозуванні швидкості корозії сплаву Ni–W у кислому середовищі (рН 3) досягається при використанні ШНМ – мультишаровий перцептрон з двома прихованими шарами (рис.1.9 б). До кола найбільш значущих чинників в цьому випадку віднесено: вміст вольфраму в сплаві; електропровідність сплавотвірних компонентів і їх оксидів; стандартні ентальпії утворення і ентропії оксидів NiO і WO₃. Домінуючий вплив вмісту вольфраму в сплаві, порівняно з вмістом нікелю, відбиває той факт, що саме кислотний оксид вольфраму хімічно стійкий при рН 3. Відсутність впливу енергії зв'язку "метал – кисень" на швидкість корозії сплаву в кислому середовищі цілком природна, оскільки внесок кисневої деполаризації за таких умов незначний. Таким чином, результати прогнозування корозійної поведінки сплавів з використанням апарату ШНМ добре узгоджуються із загальними уявленнями щодо природи і кінетики процесів.

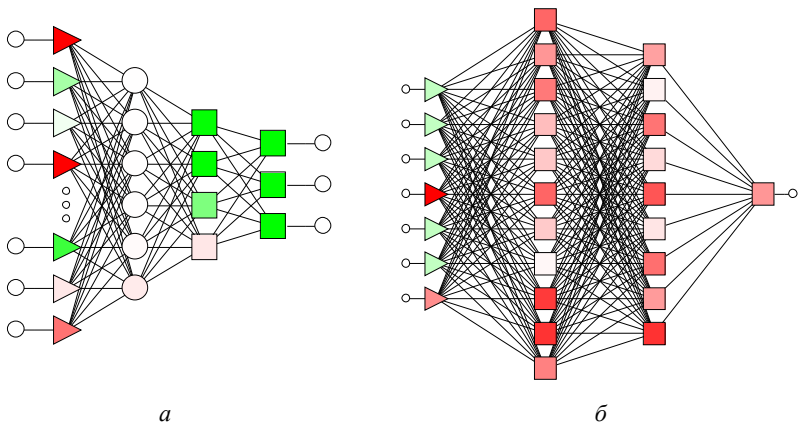


Рис.1.9. Архітектура ШНМ для прогнозування швидкості корозії сплавів Co-W (а) і Ni-W (б)

1.3. Каталітичні матеріали екотехнологій – загальні властивості

В широкому розумінні до *екотехнологій* можна віднести сукупність технологічних процесів (чи їх окремих ланцюгів) перетворення речовини та / або енергії, одним із головних вирізняльних аспектів яких є спрямова-

ність на видалення токсичних, екологічно небезпечних забруднювачів з газоподібних та рідких викидів промислових і сільськогосподарських підприємств, засобів автотранспорту з метою зниження техногенного навантаження на довкілля, залучення до енергогенеруючих процесів екологічно безпечного палива, зокрема – водню, та ін. Кожний з напрямків має свій ваговий коефіцієнт, що відбиває його внесок у формування поглядів суспільства на значущість того чи іншого чинника. Але в будь-якому разі і енергетична безпека держави [32, 33], і екологічний стан її довкілля [34, 35] – є пріоритетними питаннями, актуальність яких з перебігом часу тільки зростає. Важливу роль у їх вирішенні відіграють катализатори окисно-відновних реакцій, які перебігають у водних розчинах або газових середовищах, про що свідчить поява навіть окремого наукового напрямку “екологічний катализ” [36], до сфери якого віднесено, зокрема, каталітичне одержання “чистого палива” – неетилованого бензину та палива з низьким вмістом сульфуру; допалення карбон (II) оксиду у двигунах внутрішнього згоряння; видалення NO_x з газових викидів заводів, ТЕЦ, ГРЕС і т.і.; очищення промислових газів від шкідливих домішок – H_2S , SO_2 , COS ; очищення стічних вод [37]. Реалізація таких екологічно орієнтованих хімічних перетворень ґрунтується на окремих напрямках каталізу – гомо- та гетерогенному; кластерному каталізу, як молекулярними, так і безлігандним кластерами [38]; каталізу нанорозмірними, аерозольними і колоїдними частинками [39, 40] і т.і. На думку авторів [37] всі численні теорії каталізу можна поділити на три основних класи: фізичні (адсорбційні), хімічні (теорії проміжних станів), узагальнені (теорії активованої адсорбції, мультиплетну, електронну і ланцюгову, абсолютних швидкостей реакцій, активованого комплексу, активних центрів), і хоча всі теорії в тому чи іншому наближенні намагаються пояснити залежності, що спостерігаються на практиці, але жодна не дозволяє передбачити явище каталізу. Дещо схожу картину можна було спостерігати і по відношенню до явища пасивності металів, для пояснення якого теж було запропоновано більше десятка теорій, але з огляду на надмірну вагомість явища каталізу у всіх його проявах підкреслимо, що найбільш видатні роботи у цій галузі було відзначено Нобелівськими преміями в галузі хімії: В.Оствальд (1909), П.Сабатьє (1912), Ф.Габер (1918), Ф.Бергіус і К.Бош (1931), І.Ленгмюр (1932), К.Циглер і Дж.Натта (1963), К.Анфінсен, С.Мур і У.Стайн (1972), Дж.Ола (1994).

Каталітичні системи за природою каталітично-активного матеріалу (КМ) в першому наближенні можна, на наш погляд, надати сукупністю окремих груп:

- § КМ з коштовних металів (платиніди, срібло, золото);
- § сплави на основі коштовних металів;
- § інтерметаліди та сплави, що не містять платиноїдів, а каталітичні властивості реалізують за рахунок синергетичного ефекту;
- § оксидні системи, як індивідуальні, так і змішані, а також карбіди, силіциди, сульфіди;
- § КМ, поверхня яких модифікована полімерними та іншими матеріалами, зокрема, органічними комплексами;
- § матеріали, властивості поверхневих шарів яких змінено шляхом іонної імплантації, іммобілізації, допування, тощо.

Незважаючи на велику кількість напрацювань і публікацій з означеної проблематики, більш детальна класифікація КМ не може бути виконана коректно, оскільки означені підмножини КМ можуть мати спільні області співіснування, перетинатись, об'єднуватись і т.і. [41]. Принциповим аспектом технології КМ є також природа носія, на поверхні якого відбувається формування каталітично-активного шару, оскільки в більшості випадків саме від цього залежать і технологія формування, і призначення, області застосування, продуктивність, температурний режим, ресурс та інші характеристики матеріалу [42]. Це можна пояснити впливом умов синтезу на структуру та морфологію поверхні матеріалів, тому обґрунтуванню ефективних способів і технологій формування КМ відводять окрему роль.

До числа найбільш ефективних напрямків синтезу КМ методами фізико-неорганічної хімії [43] віднесено електрохімічні технології, що надають змогу гнучко керувати вмістом компонентів, швидкістю їх співсадження і станом поверхні за рахунок варіювання як складу електролітів, так і режимів поляризації (статичної або імпульсної, реверсу струму чи зниження потужності і т.і.). Застосування електрохімічних методів не тільки сприяє реалізації переходів між окремими ланками взаємообумовленого ланцюга „параметри процесу – склад і структура матеріалу – властивості – функції – використання” [35], а й складає підґрунтя для їх моніторингу та керування перебігом перетворень. Саме за рахунок цього формують покриття різноманітного якісного та кількісного складу із заданим комплек-

сом функціональних властивостей (синергетичних або адитивних): підвищеною міцністю, твердістю, зносо- та термостійкістю, каталітичною активністю, високим хімічним опором тощо. Таке розмаїття питань, що вимагають взаємоузгодженості при комплексному розв'язанні важливої науково-технічної проблеми створення каталітично-активних матеріалів для екотехнологій, зумовлює необхідність критичного аналізу науково-технічної інформації стосовно предмету дослідження, формулювання концепції її вирішення, а також робочих гіпотез щодо окремих напрямків досліджень.

Матеріали каталітичних реакцій очищення газових середовищ. Проблеми каталізу газозафазових реакцій в екотехнологіях пов'язані з необхідністю ефективного вирішення широкого кола питань, серед яких на сьогоднішній день одним з найважливіших вважається очищення викидів від летких органічних сполук, зокрема вуглеводнів, оксидів нітрогену і карбону (II). До найбільш продуктивних емітентів таких сполук відносять двигуни внутрішнього згоряння автомобільного та залізничного транспорту, підприємства хімічної промисловості (пов'язані, головним чином, з виробництвом і застосуванням лакофарбової продукції та технологією зв'язаного азоту), а також теплоенергетичні і енергогенеруючі комплекси. При цьому треба зауважити, що, крім наведених, газоподібні викиди промислових підприємств містять великий спектр і інших токсичних речовин – гетеросполук сульфору, фосфору, хлорпохідних та ін., причому в багатьох випадках у вигляді різноманітних сумішей [44]. Цілком істотно, що найбільш ефективним шляхом підвищення чистоти як повітряного, так і водного басейнів є створення екологічно безпечних замкнених виробництв на засадах рециклінгу, з майже повною утилізацією відходів, але такий шлях потребує поєднання зусиль фахівців на міжгалузевому рівні і значних інвестицій. З огляду на сучасний стан забруднення довкілля, зокрема і твердими відходами, вирішення цієї проблеми вбачається у широкому застосуванні технологій очищення, серед яких переважають термічне і сорбційне окиснення токсичних домішок, а також більш ефективні комбіновані або багатостадійні – термокаталітичне та сорбційно-каталітичне [45–48]. Термічне допалювання при температурах 800...1150 °С, тобто, так зване високотемпературне горіння ВТГ, застосовують для очищення від важкоокиснюваних органічних сумішей, в тому числі в присутності твер-

дих речовин (сажа, пил деревини і т.і.), але через складність досягнення ГПК в повітрі для утворюваних при горінні токсичних оксидів такий метод використовують найчастіше на першому ступені очищення. Метод низькотемпературного каталітичного горіння НТКГ за рахунок зниження температури до 200...400 °С дозволяє в ряді випадків проводити окиснення органічних речовин при температурах, менших за температуру їхнього запалення, що суттєво підвищує безпечність процесу очищення.

Суттєвим для реалізації такого методу є застосування каталітичних матеріалів, переважно металів платинової групи, а також необхідності зменшення газодинамічного опору. Остання вимога потребує застосування первинних носіїв каталітичних матеріалів у вигляді макропоруватих субстанцій, що може бути реалізовано переважно на металевих матеріалах [49]. Сорбційні методи очищення, як і комбіновані сорбційно-каталітичні СК, ґрунтуються на застосуванні сорбенту на стадії поглинання емітентів (бажано однотипних, з близькими температурами десорбції) з наступною термічною десорбцією та знешкодженням за схемою ВТГ або НТКГ на каталітичних системах.

Залежно від природи забруднювачів газових середовищ для їх видалення за методами НТКГ або СК знайшли застосування різноманітні типи КМ – як цільнометалеві, так і поверхневі покриття з платини або паладію, нанесені на металеві або неметалеві носії, переважно керамічні або корундові [50]; каталітичні матеріали на основі оксидів міді, кобальту, феруму, хрому, мангану, ванадію та ін., а також шпінельні сполуки (хроміти, ферити, кобальтити перехідних елементів) і складні оксиди типу перовскитів, що містять молібден, вольфрам, ванадій та інші елементи змінної валентності [45, 51], аморфні сплави [52], кластерні [53] та металопоподібні сполуки [54]. Окремо підкреслимо значну увагу, яку привертає проблема утилізації оксиду карбону (II), з огляду як на промислове застосування його, як цінної сировини хімічних виробництв, та і необхідність очищення газоподібних викидів вентиляційних очисних установок, вугільних шахт, автотранспортних засобів і т.і. Головні і найпоширеніші КМ для таких систем – на основі платини та паладію [45, 55], але останнім часом привертають увагу результати виконаних в Україні, перш за все в роботах В.К. Яцимірського, досліджень неплатинових каталітичних матеріалів [37, 56–63]. Для видалення з газових сумішей оксидів нітрогену, головними

емітентами яких, крім автотранспортних засобів, є теплогенеруючі підприємства, чорна металургія, коксове виробництво, хімічні підприємства з технології зв'язаного азоту, знайшли застосування різноманітні методи окиснення до NO_2 та / або абсорбції, а також селективного та неселективного відновлення в газовій фазі до азоту. Значна кількість напрацювань в цьому напрямку належить науковій школі В.І. Атрошенка [64–67]. Використання таких, відмінних за сенсом хімічних перетворень, методів очищення привело до необхідності застосування широкої гами КМ, серед яких метали підгрупи платини, оксиди і тверді розчини рідкісноземельних (CeO_2 , Nd_2O_3 , Tb_4O_7 , Pr_6O_{16} та Pr_6O_{11} , Pr-заміщені кобальтити лантану, ...) та перехідних (Co_3O_4 , SnO_2 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , Ni_2O_3 , CuO , ...) металів, подвійні та потрійні контакти Cu-Cr, Ag-Fe, Ni-Cu-Fe, Ni-Fe-Cr та ін. Залежно від природи КМ присутність водяної пари може вести як до активації каталітичних систем [54], так і до дезактивації [45].

Щодо технологій нанесення каталітичних матеріалів на поверхню носіїв [68–71] відзначимо, що для металевих і значної кількості оксидних КМ найбільш вживаним є спосіб просочування поруватих матеріалів сполуками осаджуваних елементів з наступним термічним розкладанням. При використанні оксидних КМ у таблетованій формі їх одержують переважно осадженням у формі гідроксидів з водних розчинів при сталому значенні рН з наступним промиванням, фільтруванням, сушінням, прожарюванням та пресуванням. При створенні так званих “нанесених оксидних каталізаторів“ процес їх формування на поверхні носіїв, головним чином оксидної природи (серед яких переважна більшість – активні адсорбенти, такі як $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , MgO , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), включає просочування в розчинах, що містять солі осаджуваних металів, з наступним прогріванням, під час якого відбувається утворення поверхневого шпінелевого комплексу [45].

Аналіз наведеної інформації дозволяє дійти висновку, що в поточний час опрацьовано значну кількість індивідуальних і комбінованих методів очищення газових викидів (ВТГ, СК, НТКГ, селективного і неселективного відновлення та ін.) промислових підприємств різних галузей, сільського і комунального господарства, видобувних і енергогенеруючих комплексів. Запропоновано численні індивідуальні і змішані каталітичні системи, одно- та багатоступеневі схеми очищення, але значна кількість важливих питань залишається далекою від вирішення – як через складність об'єктів

дослідження, так і неефективність розв'язків. Так, процеси одержання КМ – це, у переважній більшості, багатостадійні та тривалі процедури, що включають численні технологічні операції. Найбільш поширений процес нанесення КМ шляхом просочення первинного або вторинного носія з наступним прожарюванням – не виглядає а ні енергозощаджувальним, а ні екологічно безпечним через наявність значної кількості газових викидів, головним чином оксидів нітрогену. Крім того, досить складним залишається керування складом КМ в процесі їх синтезу, особливо у випадку багатокомпонентних композицій. Використання металевих носіїв майже завжди потребує розроблення заходів збільшення їх питомої поверхні та вимагає застосування технологічних операцій нанесення вторинних шарів для забезпечення достатньої адгезії КМ.

Електрокаталітичні явища в екотехнологіях. Під терміном *електрокаталіз* звичайно розуміють розділ науки на стику між електрохімією і каталізом, що є системою уявлень про зв'язок швидкості і селективності електрохімічних реакцій з фізичними і фізико-хімічними властивостями поверхонь, на яких перебігають електрохімічні процеси. Даний термін використовується тільки стосовно окисно-відновних реакцій без стехіометричної участі матеріалу електрода, наприклад, до реакцій катодного виділення водню, анодного виділення кисню, зворотним реакціям іонізації цих газів [72, 73], реакціям електрохімічного окиснення / відновлення органічних речовин [16, 74], розчинених у електроліті тощо. Імовірно, в широкому розумінні цього терміну технічна електрохімія взагалі – то майже цілковитий електрокаталіз [17, 75]: від електролізу водних розчинів з метою їх знезараження або очищення [76, 77] до синтезу цільових продуктів – органічних і неорганічних, від технологій одержання водню, як екологічно чистого палива [78, 79], до хімічних джерел енергії [80–82], від створення синтетичних металів [83] до паливних елементів [84], екологічного моніторингу техногенних середовищ [85] до фотоелектрохімічних перетворювачів [86].

Будь-яка окисно-відновна реакція завжди супроводжується перенесенням заряду через міжфазову межу електрод / електроліт, але той факт, що швидкість більшості реакцій залежить від природи електрода зумовлюється не прямим впливом роботи виходу на швидкість переносу електрона, а непрямим впливом хімічної природи електрода і його електронної струк-

тури на проміжні стадії складного електродного процесу. Електрохімічні реакції, як і гетерогенні хімічні реакції взагалі, у більшості випадків є багатостадійними, частина яких може бути пов'язана з адсорбцією чи хемосорбцією вихідних реагентів, проміжних або кінцевих продуктів реакції і, отже, електрокаталітичні явища нерозривно зв'язані з цими процесами. Вплив потенціалу часто позначається не безпосередньо через зміну енергії активації реакції, як у звичайних електродних процесах, а через зміну природи хемосорбованих частинок і ступеня заповнення поверхні частинками, які беруть участь у електрокаталітичних процесах. Такі процеси мають багато спільного з гетерогенними хімічними каталітичними процесами, але разом з тим їм притаманний і ряд характерних розбіжностей:

- швидкість реакції залежить не тільки від складу системи, температури і стану поверхні, але і від потенціалу електрода-каталізатора – параметра, що не має аналогії в газофазовому каталізі, тому КА має встановлюватись при визначеному потенціалі, хоча іноді критерієм є густина струму обміну при рівноважному потенціалі, що усуває необхідність точного визначення умов порівняння в кожному окремому випадку;
- іншою особливістю є заповнення поверхні КМ не тільки реагуючими частинками, але і сторонніми, насамперед молекулам розчинника й іонів електроліту, які впливають на характер і кінетику окремих стадій через блокування поверхні, а контакт з електролітом і вплив потенціалу електрода приводить до утворення в електрохімічних системах нових, неможливих у звичайних газофазових каталітичних системах, шляхів реакції.

Існує велика кількість експериментальних даних, що пов'язують електрокаталітичну активність речовин (ЕКА) з їх фізичними чи хімічними властивостями, зокрема не тільки з їх хімічним складом й об'ємними електрофізичними властивостями, а й структурними факторами і фізичним станом поверхні [87]. Експериментально визначено вплив структурних факторів (розмір частинок каталізатора, характер дефектів кристалічних ґраток, переважна кристалографічна орієнтація зовнішніх площин кристалів та ін.) на адсорбційну і електрокаталітичну поведінку металів, зокрема, при дослідженні змішаних оксидів ванадію і молібдену, як каталізаторів селективного окиснення вуглеводнів, було встановлено особливу роль координаційно-ненасичених структур, відсутніх у вихідних неактивних

оксидах цих металів. Встановлено, що поява таких центрів у твердих каталізаторах зумовлена, як правило, структурною перебудовою речовини за певних умов (наприклад, термічним впливом), що веде до утворення структурних елементів, які містять металеві центри зі знизеним координаційним числом. При цьому структурна перебудова супроводжується формуванням на поверхні каталізатора великої кількості електронно-акцепторних і протонно-донорних центрів різної сили. В умовах реального каталітичного процесу, тобто при температурі 350...500 °С, утворюються координаційно-ненасичені структури з іонами d-металу в ґратках Кеггана, які є важливими для окисних перетворень молекул вуглеводнів (CH_4 , C_3H_8 і ін.) і утворення інтермедіатів $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ на поверхні гетерогенного каталізатора. У багатьох випадках КА пов'язують з наявністю на поверхні каталізатора особливих “активних центрів”, якими часто вважають поверхневі дефекти кристалічної структури (дислокації, межі зерен та ін.). На інший погляд, каталітична активність пов'язана з ділянками поверхні електрода з не порушеною кристалічною ґраткою, а дефекти або не позначаються на швидкості реакції, або навіть знижують її. В електрохімічних процесах спостерігаються численні взаємодії між адсорбованими реагентами, проміжними продуктами окремих стадій і атомами поверхні електрода, значний вплив адсорбції компонентів розчину і розчинника, тому однозначних закономірностей, придатних для точного прогнозування каталітичних властивостей електродних матеріалів, не існує [80].

Бінарні металеві системи в електрокаталізі звичайно використовують у вигляді співосаджених сплавів, механічних сумішей, інтерметалідів або адсорбційно стабілізованих субмоношарових покриттів (адатомів) на одному з компонентів [88, 89]. До таких електрокаталізаторів відносять кістякові каталізатори, металургійні і електроосаджені сплави. Як показують сучасні дослідження, будь-який “простий” кістяковий каталізатор необхідно також розглядати як бінарну систему, тому що при вилученні більш негативний компонент сплаву видалити цілком неможливо, і він чи його сполуки впливають на активність і селективність отриманого каталізатора. Бінарними системами є також макроосади каталізатора на носії в тому випадку, коли виявляється взаємний вплив хімічної природи носія і каталізатора.

Вивчення бінарних систем в електрокаталізі, розпочате з дисперсних сплавів, не дозволило зробити висновків щодо механізму дії і взаємного впливу компонентів, оскільки на активність дисперсних каталізаторів впливають геометрична структура поруватого тіла, фазовий склад і будова вихідних сплавів, в той час як дослідження металургійних сплавів дозволило зрозуміти взаємозв'язок між складом і ЕКА. Досліджені електрохімічними методами адсорбційні і електрокаталітичні властивості сплавів з малою питомою поверхнею довели, що шукати кореляцію між об'ємними властивостями бінарних систем і їх ЕКА треба з великою обережністю, тому що склад поверхні може істотно відрізнятись від складу об'єму, і його треба обов'язково контролювати в процесі вимірів. Урахування визначальної ролі поверхні каталізатора привело до створення поверхневих сплавних і ренеївських каталізаторів і, нарешті, до промотування мікрокристалами й ад-атомами. Було показано, що каталізатори з адсорбційно закріпленими шарами промотору мають навіть більш високу ЕКА, ніж випалені або ренеївські бінарні каталізатори. На прикладі дослідження каталітичної активності змішаних гідроксидів металів підгрупи феруму було показано, що зміна активності бінарного каталізатора зі складом ледве не всіх можливих комбінацій елементів періодичної системи завжди відбувається безперервно. У такий спосіб безперервність зміни активності зі складом характерна не тільки, наприклад, для гідроксидів у модельній реакції розкладання гіпохлориту, але і для змішаних каталізаторів гідроокисного типу взагалі, незалежно від досліджуваної реакції. Для промисловості актуальним є виготовлення каталізаторів, структура і властивості яких забезпечують оптимальні характеристики перебігу визначеного процесу, при цьому найважливішою проблемою є відтворюваність властивостей КМ. При створенні нових і удосконаленні існуючих каталізаторів необхідно встановити вплив тих чи інших чинників на каталітичну активність, серед яких найголовнішими вважають такі напрямки:

§ природа каталізатору, оскільки ЕКА залежить від хімічного складу та стану поверхні (аморфний, кристалічний, характер кристалічних ґраток і т.і.);

§ природа поверхневого шару, тому що електрохімічні реакції перебігають на поверхні електродів, каталітична активність яких значною мірою зале-

жить від складу і стану цієї поверхні, включаючи хімічний склад, природу адсорбованих частинок, тощо;

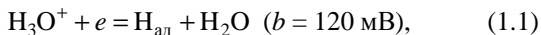
§ структура електрокаталізатора, зумовлена структурою матеріалу (розмір і форма пор, текстура, форма зерен та ін), є також важливим шляхом впливу на електрокаталітичну активність металів і сплавів;

§ питома поверхня електрокаталізатора відіграє важливе практичне значення, тому розвиненню питомої поверхні або збільшенню ступеня дисперсності приділяють особливу увагу.

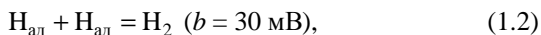
Процес створення електрокаталізатора включає всі операції впливу на вихідні речовини з урахуванням перелічених чинників, що приводить у кінцевому рахунку до одержання каталізатора із заданими властивостями. Зокрема, для процесів електроокиснення і електросинтезу, особливо при високих анодних потенціалах, перспективними виявились різноманітні оксидні системи, головним чином оксиди перехідних металів і їх композиції [90, 91]: оксиди нікелю, кобальту, срібла, міді, свинцю, оксидні рутенієво-титанові аноди (ОРТА), а також алмазні і алмазоподібні електроди [92, 93]. Застосування оксидів пояснюється тим фактом, що при високих анодних потенціалах вони є стійкими і виявляють високу ЕКА.

Серед електродних реакцій найпоширенішим прикладом електрокаталізу є реакція виділення водню, розглянута у багатьох роботах, як класичних дослідженнях Фрумкіна, Герішера, Фольмера, Гейровського, Ердей-Груза [20], так і сучасних [18, 94–100], з точки зору залежності густини струму обміну або перенапруги від деяких властивостей металів: міжатомної відстані, температури плавлення, теплоти сублімації та випаровування, стислості, роботи виходу електрона, потенціалу нульового заряду тощо. Як відзначалось раніше, електрокаталітичні реакції перебігають через стадію адсорбції реагенту або проміжних частинок, на підтвердження чого Парсонс і Герішер продемонстрували залежність логарифму густини струму обміну реакції виділення водню від енергії зв'язку „гідроген – метал” E_{M-H} (рис.1.10).

Така залежність має максимум для металів, енергія зв'язку яких з гідрогеном близька до половини енергії зв'язку „гідроген – гідроген” E_{H-H} (217 кДж/моль). Виділення водню на металах з малими E_{M-H} лімітується стадією розряду (Tl, Hg, Pb, Cd, In, Zn, Bi, Ag, Cu тощо)



на металах з високими $E_{\text{M-H}}$ – стадією рекомбінації (Nb, Ta, W, Mo, Os, Ru, Re)



тоді як на таких металах, як Ni, Co, Fe з ростом поляризації природа лімітуючої стадії змінюється від (1.1) до (1.2).

На Pt, Pd, Rh, Ru процес може гальмуватися електрохімічною десорбцією

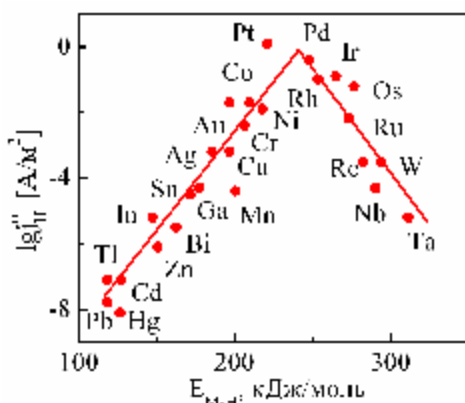
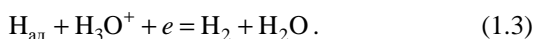


Рисунок – 1.10. Залежність густини струму обміну реакції виділення водню від енергії зв'язку „гідроген – метал” [18]

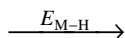
Припускають [18], що каталітична активність металів залежить від енергії кристалічних ґраток не тільки у реакції виділення водню, але і електроокисненні водню, гідразину, електровідновленні кисню. Прогнозувати КА сплавів набагато складніше внаслідок імовірності формування їх різних типів – гетерогенних і гомогенних розчинів, інтерметалідів, які не завжди підкоряються законам адитивності, але існує думка, що сплави, утворені металами, розташованими на одній гілці залежності $j_{\text{H}}^0 - E_{\text{M-H}}$, не виявляють синергізму каталітичної активності: для механічних сумішей $j_{\text{H}}^0 - E_{\text{M-H}}$ близька до лінійної, а для твердих розчинів знижується неліній-

но від більш активного компоненту до менш активного. В той же час, метали з різних гілок (особливо d^{2-4} та d^{6-8} -елементи) утворюють сплави, здебільшого інтерметаліди, яким притаманні синергетичні властивості. Запропоновано досить прості рівняння для визначення оптимального складу таких сплавів, але вони не викликають довіри, оскільки при застосуванні лінійних залежностей до опису нелінійних складних систем вельми сумнівно одержати адекватні моделі. Крім того, дослідження бі- або полікомпонентних систем потребує знання не тільки об'ємних властивостей, а перш за все, визначення характеристик поверхні. Тому вивчення таких систем неможливе і безперспективне без застосування комплексу сучасних фізичних і фізико-хімічних методів (зокрема, рентгеноструктурний аналіз, Оже-спектроскопія, електронна сканівна спектроскопія, рентгєнівська фотоелектронна спектроскопія), на підставі результатів яких і встановлюють кореляції: об'ємні властивості – поверхневі властивості – електрокаталітична активність.

1.4. Прогнозування каталітичної активності металів, сплавів, оксидних систем

Каталітична активність металів у гетерогенних окисно-відновних реакціях зумовлюється їх здатністю адсорбувати молекули вихідних речовин та впливати на перерозподіл електронної густини і руйнування міжатомних зв'язків. Оскільки безпосереднє експериментальне визначення енергії адсорбції є досить складним завданням, як кількісну оцінку адсорбційної здатності можна використовувати [18] величину енергії зв'язку метал – елемент (E_{M-E}), де M – метал-каталізатор, E – елемент, який входить до складу молекули вихідного реагенту (табл.1.2). Імовірно, чим більша енергія E_{M-E} , тим вища спорідненість металу до цього елемента, адсорбційна здатність або навіть схильність до утворення відповідних сполук.

За величинами енергій зв'язків „метал – елемент” найбільш розповсюджені в каталізі електрохімічних і газозафазових реакцій метали можна надати у вигляді ранжованих рядів



$$\text{Ag} < \text{Cu} < \text{Pd} < \text{Mn} < \text{Fe} < \text{Al} < \text{Ni} < \text{Cr} < \text{Pt} < \text{Co} < \text{Ti} < \text{Ca} < \text{Mo} < \text{W}, \quad (1.4)$$

$$\xrightarrow{E_{M-O}}$$

$$\text{Cr} < \text{Cu} < \text{Pt} < \text{Pd} < \text{Ag} < \text{Fe} < \text{Ni} < \text{W} < \text{Co} < \text{Mn} < \text{Ti} < \text{Al} < \text{Mo} < \text{Ca}, \quad (1.5)$$

$$\xrightarrow{E_{M-N}}$$

$$\text{Cr} < \text{Cu} < \text{Pd} < \text{Pt} < \text{Ag} < \text{Fe} < \text{Ni} < \text{Co} < \text{W} < \text{Mn} < \text{Al} < \text{Ti} < \text{Mo} < \text{Ca}, \quad (1.6)$$

$$\xrightarrow{E_{M-C}}$$

$$\text{Cr} < \text{Cu} < \text{Ag} < \text{Pd} < \text{Pt} < \text{Fe} < \text{Ni} < \text{Mn} < \text{Co} < \text{Al} < \text{Ti} < \text{W} < \text{Mo} < \text{Ca}. \quad (1.7)$$

Таблиця 1.2 – Енергії кристалічних ґраток металів (М–М), зв'язку "метал – елемент" (М–Е) та різниця між ними ($\Delta E_{E_1-E_2}^M$), кДж/моль (Т = 298 К)

Метал	E_{M-M}	E_{M-N}	E_{M-C}	E_{M-O}	E_{M-N}	ΔE_{H-C}^M	ΔE_{H-O}^M	ΔE_{O-N}^M	ΔE_{O-C}^M
Al	–	225,9	65,3	262,8	124,7	160,6	–36,9	138,1	197,5
Ti	–	255,2	69,9	259,4	127,2	185,3	–4,2	132,2	189,5
Cr	422,5	229,3	44,8	153,6	74,9	184,5	75,7	78,7	108,8
Mo	685	295,4	79,1	274,5	138,5	216,3	20,9	136	195,4
W	843,8	305,4	73,6	223,0	118,0	231,8	82,4	105	149,4
Mn	–	217,6	63,6	257,7	122,2	151,0	–40,1	135,5	194,1
Fe	426,3	222,2	58,6	218,0	105,9	163,6	4,2	112,1	159,4
Co	452,5	238,5	64,4	238,5	116,3	174,1	0	122,2	174,1
Ni	450,0	226,8	59,8	220,1	107,1	167	6,7	113,1	160,3
Pt	575,0	235,6	56,5	183,3	92,9	179,1	52,3	90,4	126,8
Pd	435,0	207,9	51,9	186,2	90,4	156	21,7	95,8	134,3
Cu	368,8	194,6	49,0	181,2	86,6	145,6	13,4	94,6	132,2
Ag	306,3	189,1	51,5	206,3	96,7	137,6	–17,2	109,6	154,8
Ca	–	272,0	86,6	355,6	169,9	185,4	–83,6	185,7	269,0

При встановленні імовірності руйнування зв'язків у молекулі реагенту під впливом адсорбційного поля металу значення E_{M-E} необхідно співставляти з енергією розриву зв'язку між елементами, що утворюють вихідну сполуку (табл. 1.3). Для спрощення запису позначимо енергію розриву зв'язку у частинці, яка складається з двох елементів (елемент 1 і елемент 2), як $E_{E_1-E_2}$. Якщо $E_{M-E} > E_{E_1-E_2}$, то, істотно, слід очіку-

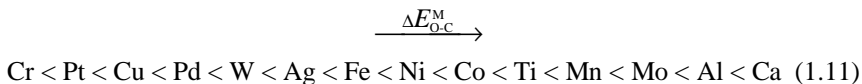
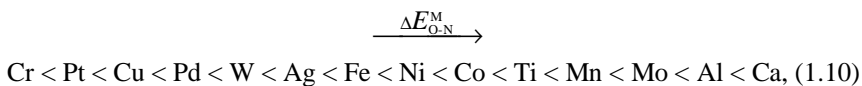
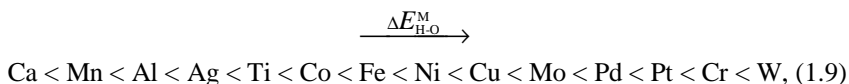
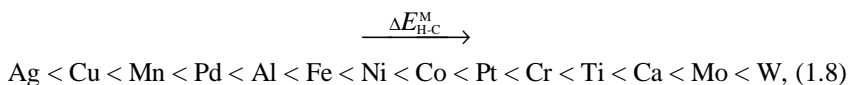
вати суттєвого впливу металу на процес руйнування міжелементних зв'язків у реагенті. І цілком зрозуміло, що нові речовини будуть утворюватись з адсорбованих металом атомів (елементів), переважно у випадку, коли E_{M-E} менша за енергію міжатомних зв'язків у вірогідних продуктах реакції. Наприклад, руйнуванню зв'язку $H-CH_3$ ($\frac{1}{2}\Delta H_{298}^0 = 219,4$ кДж/моль) сприятимуть метали W, Mo, Ti, Co, Pt, Ni, Fe, Cr, Al, оскільки для них $E_{M-H} > 219,4$ кДж/моль, однак утворенню молекул води за участю вивільненого водню з перелічених не перешкоджатимуть лише Co, Pt, Ni, Fe, Cr, Al, для яких $E_{M-H} < 245,8$ кДж/моль, що відповідає енергії зв'язку $H-OH$ (табл.1.3). Коло металів для активації наступного кроку – руйнування $H-CH_2$ обмежується W, Mo, Ti, Co, Pt, але тільки для Co і Pt енергія зв'язку з атомами водню менша за E_{H-OH} . Слід відзначити, що саме перелічені метали частіше за інші згадуються як основа каталізаторів реакцій за участю вуглеводнів [45].

Таблиця 1.3 – Стандартні ентальпії (енергії) розриву зв'язків (ΔH_{298}^0) між атомами, кДж/моль ($T = 298$ K) [101]

№	Реакція	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	$\frac{1}{2} \Delta H_{298}^0$, кДж/моль	Метали*, для яких $E_{M-E} > \frac{1}{2} \Delta H_{298}^0$
1	$O_2 \rightarrow 2O$	498,3	249,15	Mo, Al, Ti, Mn
2	$H_2O \rightarrow H + OH$	491,6	245,8	Mo, Ti, Al, Mn, W
3	$OH \rightarrow H + O$	427,8	213,9	Mo, W, Al, Ti, Mn, Co, Ni, Fe, Pt, Pd
4	$N_2 \rightarrow 2N$	945,3	472,65	–
5	$NO \rightarrow N + O$	631,6	315,8	–
6	$NO_2 \rightarrow NO + O$	309,3	154,65	всі метали
7	$CO \rightarrow C + O$	1076,4	538,2	–
8	$CO_2 \rightarrow CO + O$	532,2	266,1	Mo
9	$H_2 \rightarrow 2H$	435,8	217,9	W, Mo, Ti, Co, Pt, Ni, Fe, Cr, Al
10	$CH \rightarrow C + H$	342,6	171,3	всі метали
11	$CH_2 \rightarrow CH + H$	430,1	215,15	W, Mo, Ti, Co, Pt, Ni, Fe, Cr, Al, Mn
12	$CH_3 \rightarrow CH_2 + H$	461,4	230,7	W, Mo, Ti, Co, Pt
13	$CH_4 \rightarrow CH_3 + H$	438,8	219,4	W, Mo, Ti, Co, Pt, Ni, Fe, Cr, Al
14	$CH_4 \rightarrow CH_2 + H_2$	460,6	230,3	W, Mo, Ti, Co, Pt
15	$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3$	398,7	199,35	всі метали

* – для гетероатомних молекул в таблиці наведено метали з максимальною спорідненістю до одного з елементів E_{M-E} .

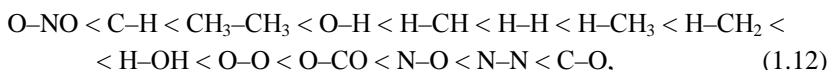
Цілком природно, що метали мають різну спорідненість до елементів – складових вихідної речовини, тому, на наш погляд, має право на існування гіпотеза, що різниця енергій зв'язків „метал – елемент 1” E_{M-E_1} і „метал – елемент 2” E_{M-E_2} , яку визначають як $\Delta E_{E_1-E_2}^M = E_{M-E_1} - E_{M-E_2}$, і буде одним з головних чинників, що кількісно характеризує вплив природи матеріалу на руйнування міжатомних зв'язків у реагентах, тобто відбиває саме каталітичну активність. За величиною $\Delta E_{E_1-E_2}^M$ вищенаведені метали можна надати у вигляді ранжованих рядів



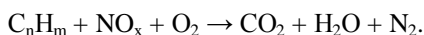
Крім того, з досить великою долею імовірності можна сподіватись, що в адсорбційній взаємодії металу з гетероатомними реагентами участь буде брати найбільш споріднений елемент. Виходячи з даних табл. 1.2 та порядку розташування металів у рядах (1.8)...(1.11), можна стверджувати, що хемосорбція молекул NO_x і CO_x на поверхні будь-якого металу відбуватиметься, в першу чергу, за рахунок утворення координаційного зв'язку з киснем, а вуглеводнів – з водородом. Для сполук, які містять зв'язок O–H, спостерігається зміна спорідненості адсорбенту: метали, розташовані в ряду (1.9) до кобальту, схильні до утворення зв'язку з атомом кисню, а після нього – водороду.

Наприклад, вірогідною буде хемосорбція молекули NO на поверхні платини переважно за рахунок взаємодії з атомом кисню. Якщо енергії зв'язків E_{M-O} і E_{M-N} менші за міцність відповідних зв'язків у молекулах кисню (O–O) та азоту (N–N), то імовірним буде руйнування молекули NO з утворенням молекул O_2 і N_2 . У випадку, коли міцність зв'язків у молекулах вихідних сполук суттєво перевершує енергію зв'язків складових елементів з металом, останній не буде виявляти вагомих каталітичних властивостей. Наприклад, платина не буде виконувати роль каталізатора утворення зв'язку N–O шляхом руйнування молекул кисню та азоту.

Аналогічним чином можна розглядати і процеси за участю вуглеводнів, оксидів карбону, води та інших сполук. За даними аналізу міцності зв'язків у сполуках (табл. 1.3) також можна сформулювати ранжовану послідовність:



з якої витікає, що за наявності у реакційній суміші одночасно вуглеводнів та оксидів нітрогену і карбону термодинамічно більш вірогідними (за ентальпійним фактором, тобто при відносно низьких температурах) будуть реакції відновлення NO_x до N_2 , окиснення CO та вуглеводнів до CO_2 :



Про це свідчать розраховані енергетичні ефекти, наприклад, для реакцій:



Таким чином, величину енергії зв'язку „метал – елемент” можна вважати мірою спорідненості елементу до металу та адсорбційної здатності. Чим більше значення енергії E_{M-E} , тим, на наш погляд, вірогіднішим буде утворення координаційних зв'язків металу з даним елементом і, навіть, хемосорбція. Оскільки енергії зв'язків металу з окремими елементами, що входять до складу молекули реагуючої речовини, наприклад, для біелеме-

нтної сполуки E_{M-E_1} і E_{M-E_2} , різняться, то і енергії адсорбційної взаємодії будуть різними.

Отже, відмінність енергій зв'язку металу з різними за природою елементами у молекулі реагенту, вочевидь, забезпечує послаблення зв'язку між ними та сприяє встановленню зв'язку між більш спорідненим до металу елементом та поверхнею адсорбенту. Якщо при цьому енергія новоутвореного зв'язку достатньо висока, то можливе або утворення сполуки металу з цим елементом, або суттєве гальмування наступної реакції за участю елемента. Як приклад, розглянемо реакції взаємодії металів з водою. Суттєва різниця енергій зв'язку „кальцій – гідроген” і „кальцій – кисень” на користь останньої (більш висока спорідненість до кисню) зумовлює досить інтенсивну взаємодію кальцію і води з виділенням водню. Так само за присутності незначної кількості вологи миттєво утворюються оксидні покриття на поверхні алюмінію та мангану. Вольфраму, хрому й молібдену, напроти, притаманна більша спорідненість до гідрогену, тому, незважаючи на схильність до утворення поверхневих оксидів та здатність до руйнування зв'язку кисень – гідроген, вони будуть гальмувати стадію рекомбінації при виділенні водню.

1.5. Передумови застосування модельних реакцій

Відмінність процесів електрокаталізу у водних розчинах від гетерогенного каталізу реакцій за участю газоподібних речовин в першому наближенні можна узагальнити наступним чином: по-перше, в електрохімічних реакціях електрони неодмінно перетинають межу розділу фаз „електрод / електроліт”; по-друге, перебігом електрохімічних процесів можна керувати за рахунок змінення енергетичного стану електрода (потенціалу та заряду поверхні) під впливом зовнішніх чинників – напруги або струму поляризації. Тобто в електрохімічних процесах каталізатор не тільки сприяє перерозподілу електронної густини зв'язків у молекулах реагентів, а й безпосередньо бере участь у перенесенні зарядів через межу розділу „електрод – електроліт”.

Натомість хімічні реакції, як гомо-, так і гетерофазові за участю поверхневих шарів каталізатору, не пов'язані з переходом електричних зарядів через межу розділу фаз, але також ініціюються зовнішніми чинниками,

наприклад, впливом температури та тиску, які, в свою чергу, змінюють і стан поверхні.

Механізм і кінетика перебігу гетерогенних каталітичних реакцій на поверхні металів у розчинах та газових середовищах можуть суттєво відрізнятися, але однією зі стадій неодмінно буде адсорбція та утворення активованого комплексу з частковим або повним перенесенням заряду. Саме на цю стадію найсуттєвіше і впливають природа та властивості каталізатору, тому при прогнозуванні каталітичної активності матеріалу в окисно-відновних реакціях, що різняться агрегатним станом реагентів, можна застосовувати ідентичні підходи, які ґрунтуються на аналізі сукупності термодинамічних і фізико-хімічних параметрів матеріалу каталізатора. Отже, хоча кінетичні аспекти гетерогенних каталітичних реакцій у розчинах та газоподібних середовищах можуть бути відмінними, але їх термодинамічні підстави, тобто імовірності перебігу процесів, здебільшого, будуть аналогічними. Такий підхід є цілком виправданим, оскільки зрозуміло, що зовнішні впливи є переважно чинниками механізму та кінетики процесу, а термодинамічні відбивають імовірність його реалізації.

За таких передумов, для оцінки каталітичної активності металів у реакціях відновлення або розриву зв'язку елемента з атомом гідрогену можна, на наш погляд, використовувати модельну реакцію електролітичного виділення водню, а для реакцій окиснення або руйнування зв'язку елемента з атомом кисню – модельну реакцію електролітичного виділення кисню. Означені електрохімічні процеси включають стадію адсорбції, а швидкість їх залежить від природи електроду. Універсальною кінетичною характеристикою процесу вважають [18] густину струму обміну у реакціях виділення водню j_{H}^0 (табл. 1.4) або кисню j_{O}^0 , тому що вони, на відміну від коефіцієнтів Тафеля, відбивають вплив природи електроду на кінетику як прямих, так і зворотних реакцій. Крім того, на відміну від перенапруги виділення водню або кисню, значення параметрів j_{H}^0 та j_{O}^0 не залежать від густини струму поляризації. Саме тому ця питома характеристика дозволяє порівнювати властивості каталітичних матеріалів в електродних реакціях та, на наш погляд, оцінювати КА і в інших за природою перетвореннях.

Залежність густини струму обміну реакції виділення водню від енергії зв'язку „метал – гідроген” (рис.1.10), запропонована Парсонсом і Герішером та наведена Коровіним для оцінки і прогнозування каталітичної активності металів і сплавів, не дає відповіді на питання, чому при зростанні E_{M-H} швидкість виділення водню на металах, розташованих від Pb до Pd, також підвищується. Крім того, візуалізація послідовності металів, ранжованих за зростанням j_H^0 , не дає підстав для виявлення будь-якої закономірності у змінненні відповідних E_{M-H} (рис.1.11).

Таблиця 1.4 – Кінетичні параметри реакції виділення водню на металах [102]

Метал	Кислі розчини			Лужні розчини		
	$-a, B$	$-b, B$	$-\lg j_H^0$	$-a, B$	$-b, B$	$-\lg j_H^0$
Ag	0,95	0,1	9,5	0,73	0,12	6,08
Al	1,00	0,1	10,0	0,64	0,14	4,57
Au	0,4	0,12	3,33	–	–	–
Bi	0,84	0,12	7,0	–	–	–
Cd	1,4	0,12	11,67	1,05	0,16	6,56
Co	0,62	0,14	4,43	0,6	0,14	4,29
Cu	0,87	0,12	7,25	0,96	0,12	8,0
Fe	0,7	0,12	5,83	0,76	0,11	6,91
Hg	1,41	0,14	12,37	1,54	0,11	14,0
Mn	0,8	0,1	8,0	0,9	0,12	7,5
Mo	0,66	0,08	8,25	0,67	0,14	4,79
Nb	0,8	0,1	8,0	–	–	–
Ni	0,63	0,11	5,72	0,65	0,1	6,5
Pb	1,56	0,11	14,18	1,36	0,25	5,44
Pd	0,24	0,03	8,0	0,53	0,13	4,08
Pt	0,1	0,03	3,33	0,31	0,1	3,1
Sb	1,0	0,11	9,09	–	–	–
Sn	1,2	0,13	9,23	1,28	0,23	5,57
Ti	0,82	0,14	5,86	0,83	0,14	5,93
Tl	1,55	0,14	11,07	–	–	–
W	0,23	0,04	5,75	–	–	–
Zn	1,24	0,12	10,33	1,2	0,12	10,0

Саме тому, на наш погляд, для аналізу каталітичної активності матеріалів у реакції електролітичного виділення водню з водних розчинів доцільно залучати не абсолютні значення енергетичних функцій, а різницю енергій зв'язків „метал – гідроген” та „метал – кисень” $\Delta E_{\text{H-O}}^{\text{M}}$ [103, 104], оскільки вона, як і перша похідна взагалі, більш яскраво висвітлює зміну властивостей. Доцільність такого підходу також обумовлена тим фактом, що навіть у кислих середовищах гідроген відновлюється з оксигенвмісних катіонів H_3O^+ , а у нейтральних та лужних – з молекул H_2O , тобто в обох випадках відбувається руйнування зв'язку „гідроген – кисень” (H–O).

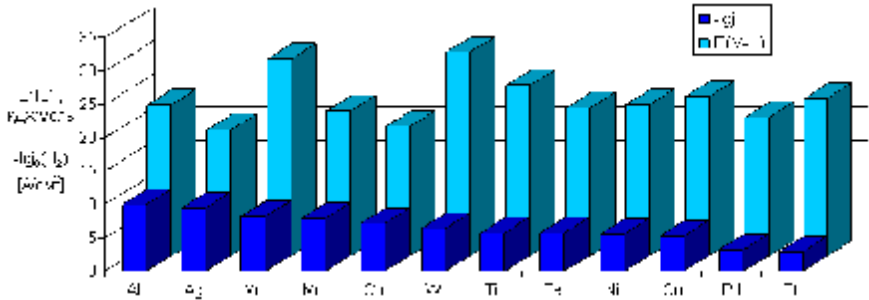


Рисунок 1.11. Співставлення тенденцій зміни густини струму обміну водню на металах та енергії зв'язку метал – гідроген

Візуалізована залежність $j_{\text{H}}^0 - \Delta E_{\text{H-O}}^{\text{M}}$ (рис.1.12) відбиває вплив природи металу на цей процес та, попри деяке розсіювання, має визначений тренд. Відхилення від загальної тенденції зростання j_{H}^0 при збільшенні різниці енергій $\Delta E_{\text{H-O}}^{\text{M}}$, яке спостерігається для молібдену та вольфраму (рис.1.13), можна пояснити наступним чином. Різниця $\Delta E_{\text{H-O}}^{\text{M}}$ не є визначальною для виділення водню на металах (Mo, W), для яких енергія зв'язку з гідрогеном є аномально високою (див. рис.1.10). Остання і зумовлює гальмування стадії рекомбінації та видалення водню з поверхні металу [18].

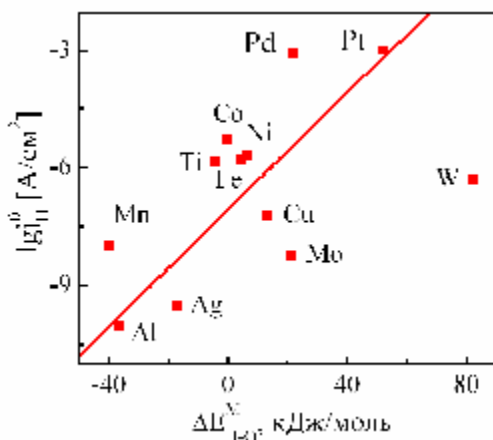


Рисунок 1.12. Взаємозв'язок густини струму обміну реакції електролітичного виділення водню на металах з різницею енергій ΔE_{H-O}^M

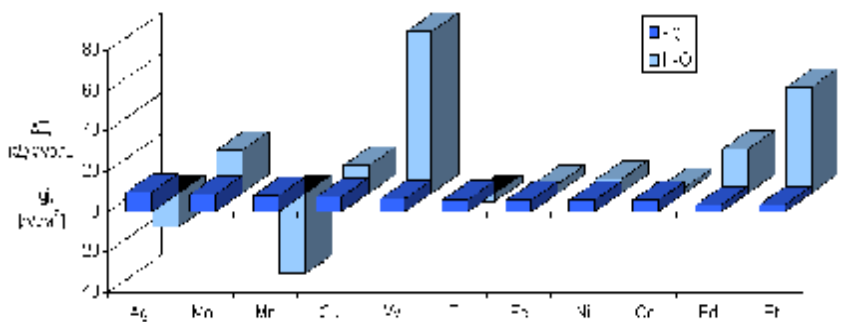


Рисунок 1.13. Співставлення ранжування металів за каталітичною активністю у реакції електролітичного виділення водню з різницею енергій ΔE_{H-O}^M

Такий підхід можна поширити і на процедуру прогнозування активності (тестування) каталітичних матеріалів у газофазових окисно-відновних реакціях, зокрема, за участю вуглеводнів, в яких окиснення сполук пов'язано з руйнуванням зв'язку Н-С. Слід звернути увагу на ідентичний характер розташування металів за зростанням різниці енергій

зв'язків “метал–гідроген” і “метал–окисген” (ΔE_{H-O}^M) та “метал–гідроген” (рис.1.14 а) і “метал – карбон” (ΔE_{H-C}^M) (рис.1.14 б), який дає підстави очікувати, що метали (наприклад, Pt, Pd, W, Mo, Ni, Co, Fe) – каталізатори реакції виділення водню, виявлятимуть подібну активність і при руйнуванні зв'язків “гідроген–карбон”. Дійсно, матеріали на основі нікелю та його сплавів є каталізаторами не тільки реакції відновлення гідрогену з водних розчинів і гідрогенізації вуглеводнів, а й процесу спалювання останніх [68–70]. При цьому необхідно підкреслити, що перші дві є реакціями відновлення, а третя – окиснення речовин. Отже каталітичний вплив металевих матеріалів, на наш погляд, не залежить від типу реакції – відновлення чи окиснення, чому є багато практичних доказів [38, 221], а обумовлюється, між іншим, природою елементів, що входять до складу реагенту, та різницею їх спорідненості до металу.

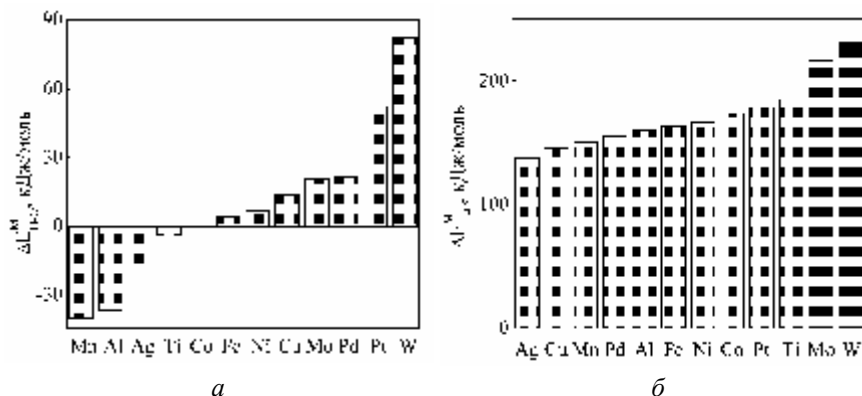


Рисунок 1.14. Вплив металів на руйнування зв'язків “гідроген–окисген” (а) і “гідроген–карбон” (б)

Наведений аналіз дає підстави стверджувати, що модельну реакцію виділення водню можна використовувати і для оцінки каталітичної активності металу в реакції згоряння вуглеводнів. Дійсно, платиніди, що виявляють максимальну каталітичну активність у більшості окисно-відновних процесів та використовуються у багатьох виробництвах хімічної промис-

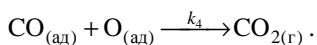
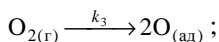
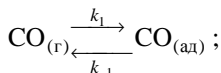
ловості, відрізняються, як видно з табл.1.4, максимальними значеннями J_H^0 .

Процеси згоряння вуглеводнів пов'язані не тільки з руйнуванням зв'язків "гідроген – карбон" у вихідних сполуках, а й з утворенням нових речовин (CO , CO_2 , H_2O тощо), а отже – і нових зв'язків. Істотно, якщо для розриву зв'язку в молекулі реагенту однією з необхідних передумов є досить велика різниця $\Delta E_{E_1-E_2}^M$, то утворення зв'язку, навпаки, є імовірним, якщо міцність зв'язків у новоутвореній речовині $E_{E_1-E_j}$ переважає енергії зв'язку кожного із атомів з металом та їх різницю, тобто при виконанні умови $\Delta E_{E_1-E_2}^M < E_{E_1-E_j}$. Водночас, побічні реакції, що відбуваються за високих температур і приводять до утворення токсичних речовин (зокрема, NO_x), є небажаними з екологічної точки зору, тому їх внесок необхідно мінімізувати. Для досягнення цієї мети застосовують метали з найменшою спорідненістю до нітрогену та кисню, завдяки чому вони не будуть сприяти руйнуванню зв'язків у молекулах N_2 і O_2 з утворенням NO_x , тим більше, що $E_{N-N} > E_{N-O}$ (див. табл.1.4). Дійсно, метали Pt, Pd, Ag, Cr (див. ряди 1.5, 1.6), що входять до складу каталітичних матеріалів, забезпечують відновлення NO_x до N_2 і зниження концентрації токсичних компонентів. Таким чином, можна стверджувати: чим менше абсолютна величина $\Delta E_{E_1-E_2}^M$, тим в меншому ступені метал впливає на руйнування зв'язків у вихідних реагентах. Це означає, що при спалюванні газової суміші, яка містить вуглеводні (C_xH_y) і повітря (O_2 , N_2), на металах з меншими значеннями $\Delta E_{E_1-E_2}^M$ більш імовірною буде реакція утворення CO_2 , а побічні процеси виділення оксидів нітрогену будуть мінімізовані.

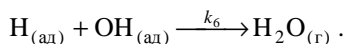
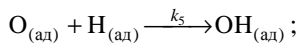
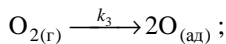
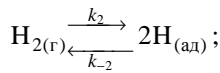
Наведені міркування надають нам підстави для розповсюдження уявлень про зв'язок між природою металу і його активністю у модельній реакції виділення водню на можливість попередньої оцінки впливу цього металу на імовірність утворення або руйнування зв'язків в інших молекулах $N-N$, $N-O$ і $C-O$. Відомо, що процеси окиснення водню і монооксиду карбону на різних металічних каталізаторах, зокрема на платині, є най-

більш детально дослідженими [106]. Їх механізми при температурах, нижчих за 400 °С, складаються з наступних стадій:

Окиснення СО



Окиснення Н₂



Подібність послідовності перебігу окремих стадій та збіжність кінетичних моделей свідчать про можливість застосування ідентичних підходів до прогнозування каталітичних властивостей матеріалів. Отже, для визначеного кола металів співставимо кореляційний зв'язок $\Delta E_{\text{H-O}}^{\text{M}}$ – густина струму обміну водню з тенденціями змінення різниці енергій зв'язків “метал – кисень” і “метал – нітроген” ($\Delta E_{\text{O-N}}^{\text{M}}$).

На відміну від попередньо розглянутих залежностей (рис.1.14), для металів, на яких густина струму обміну реакції виділення водню зростає, спостерігається тенденція до зменшення $\Delta E_{\text{O-N}}^{\text{M}}$ (рис.1.15 а). Істотно, що змінення $\Delta E_{\text{O-N}}^{\text{M}}$ жодним чином не пов'язано з характером взаємодії металів з воднем, але відбиває їх спорідненість до кисню. Антибатний характер трендів $\Delta E_{\text{H-O}}^{\text{M}} - \lg j_{\text{H}}^0$ і $\Delta E_{\text{O-N}}^{\text{M}} - \lg j_{\text{H}}^0$ свідчить, що каталітична активність металів у реакції виділення водню зростає при збільшенні різниці $\Delta E_{\text{H-O}}^{\text{M}}$ за винятком тих металів, яким притаманна значна спорідненість до водню, а імовірність утворення зв'язку N–O ($\frac{1}{2}\Delta H_{298}^0 = 315,8$ кДж/моль) при руйнуванні молекул O₂ ($\frac{1}{2}\Delta H_{298}^0 = 249,15$ кДж/моль) та N₂ ($\frac{1}{2}\Delta H_{298}^0 = 472,65$ кДж/моль) у тому ж ряду зменшується. Отже, наявність взаємозгодженості між $\lg j_{\text{H}}^0$ і $\Delta E_{\text{H-O}}^{\text{M}}$ та $\Delta E_{\text{O-N}}^{\text{M}}$ для значної кількості металів дозволяє використовувати модельну реакцію

виділення водню з водних розчинів для оцінки каталітичних властивостей цих матеріалів.

Однаковий порядок розташування металів за величинами ΔE_{O-N}^M та ΔE_{O-C}^M (рис. 1.15 б) дозволяє зробити висновок, що характер їх впливу на процес руйнування зв'язків N–O і C–O буде аналогічним, а утворення нових залежатиме від енергії зв'язку в новоутворених молекулах. Це означає, що імовірність утворення CO ($\frac{1}{2}\Delta H_{298\text{ C-O}}^0 = 538,2$ кДж/моль), як і окиснення CO до CO₂ ($\frac{1}{2}\Delta H_{298\text{ CO-O}}^0 = 266,1$ кДж/моль), зростатиме в ряду металів від алюмінію до платини. Таким чином, при зменшенні ΔE_{O-N}^M і ΔE_{O-C}^M спостерігається зростання каталітичної активності металів у процесі спалювання вуглеводнів і глибина окиснення CO до CO₂, як імовірність утворення оксидів нітрогену знижується.

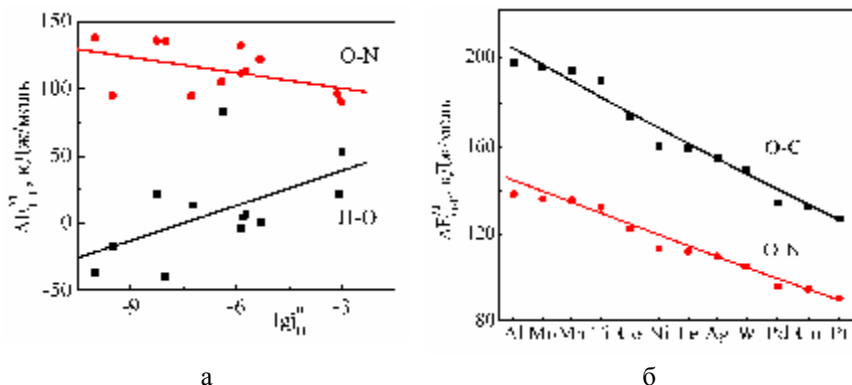


Рисунок 1.15. Співставлення ранжування каталітичної активності металів у реакції виділення водню з різницями енергій зв'язків металу з киснем і нітрогеном (а), киснем і карбоном (б)

Деякі важливі висновки витікають з аналізу рис. 1.14 і 1.15: наявність у складі каталітичного матеріалу оксидів Al, Mo, Mn та Ti перешкоджатиме окисненню азоту при підвищених температурах внаслідок утворення міцних зв'язків металу з киснем. І взагалі, висока імовірність утворення на поверхні перелічених металів нестехіометричних оксидів з різним сту-

пенем окиснення металу обумовлює не стільки каталітичні властивості самих металів, скільки свідчить про участь їх оксидів у каталітичних реакціях. Саме тому практично всі каталітичні матеріали хімічних технологій наносять на проміжні шари з оксидів алюмінію, титану, а для підвищення ефективності до складу матеріалів залучають молібден, вольфрам, ванадій. Нові аргументи на користь доцільності розповсюдження інформації про каталітичну активність металів у реакції виділення водню на оцінку їх властивостей щодо інших гетерогенних окисно-відновних реакцій надає візуалізація рівней енергії розриву зв'язків у реагентах (E_{O-O} , E_{H-O} , E_{C-H} , E_{CO-O}) на фоні енергій зв'язків “метал – елемент” (E_{M-H} , E_{M-O} , E_{M-C}) (рис.1.16 а, б).

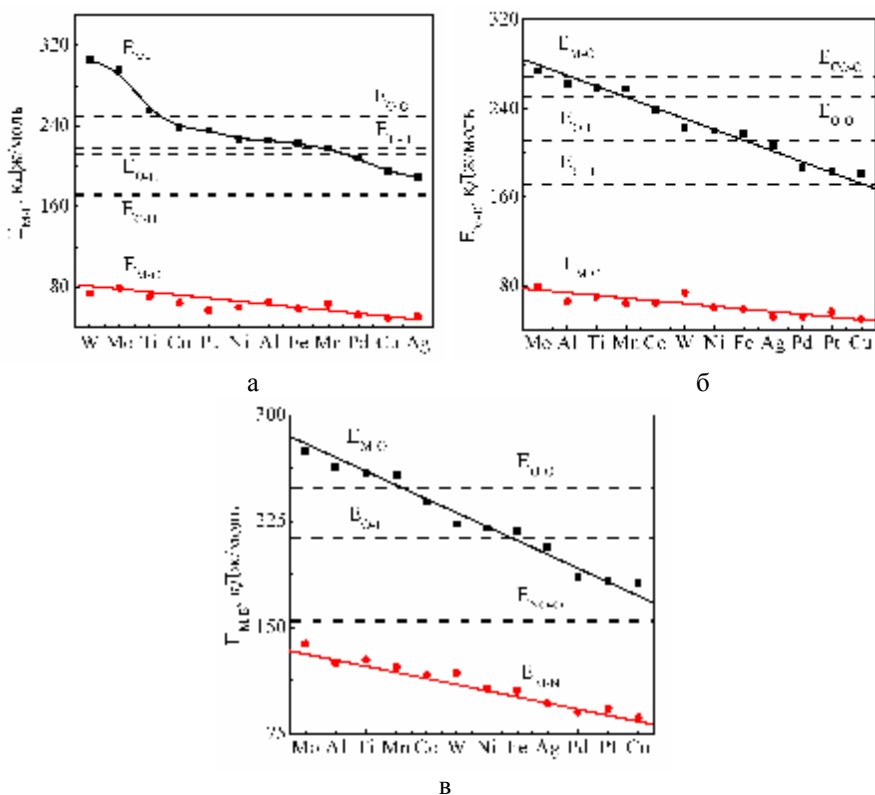
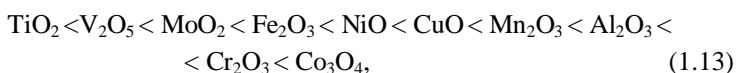
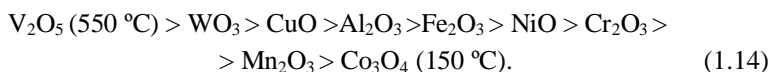


Рисунок 1.16. Ряди металів, ранжовані за каталітичною активністю у реакціях спалювання вуглеводів (а), окиснення монооксиду карбону до діоксиду (б), відновлення оксидів нітрогену до азоту (в)

Дійсно, для всіх металів $E_{C-H} < E_{M-H}$, що, сприяє руйнуванню зв'язку C–H, а для переважної більшості металів $E_{O-H} < E_{M-H}$, що, з урахуванням спорідненості металу до водню, забезпечує розрив зв'язку O–H. З іншого боку, залежності (рис.1.16 б, в) наочно демонструють, що каталітична активність оксидів кобальту, мангану, нікелю, феруму у реакціях окиснення (за участю кисню) буде переважати активність чистих металів завдяки високій спорідненості до кисню. Такий висновок цілком співпадає з інформацією про каталітичні властивості оксидних матеріалів [45]. Так, каталітична активність оксидів металів у реакції окиснення етену при сталій температурі 262 °C зростає в ряду



а температура реакції окиснення циклогексану зменшується в ряду



Ще одним аргументом на користь сформульованих гіпотез є близький до вищенаведених порядок розташування оксидів металів за зростанням ефективності їх каталітичних властивостей в реакції відновлення оксиду нітрогену (II) $\text{CO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$ при 250 °C:



Послідовність металів у наведених рядах майже однакова, що є підтвердженням висунутих припущень.

Інформація про густину струму обміну реакції електролітичного виділення кисню j_{O}^0 , на відміну від водню, значно обмежена та має низьку відтвореність, причому на значення параметрів a і b суттєво впливає густина струму анодної поляризації, особливо для металів, схильних до утворення оксидів (табл.1.5).

Незважаючи на це, можна побудувати залежність каталітичної активності металів у реакції виділення кисню від $\Delta E_{\text{H-O}}^{\text{M}}$ (рис.1.17), яка, попри значне

Таблиця 1.5 – Вплив матеріалу електроду та складу електроліту на перенапругу реакції виділення кисню [102, 107]

Метал	Розчин	t , °C	Струм поляризації, A/cm^2	a , В	b , В	$\lg j_O^0$ [A/cm^2]
Pt	0,002...0,02 М H ₂ SO ₄	25	$10^{-7}...10^{-4}$	0,95	0,089	10,67
Pt	0,05 М H ₂ SO ₄	35	$10^{-7}...10^{-2}$	1,08	0,122	8,85
Au	0,05...0,5 М H ₂ SO ₄	25	$3 \cdot 10^{-5}...10^{-2}$	0,99	0,104	9,5
Pb	1,9 М H ₂ SO ₄	30	–	1,1	0,12	9,16
Pb PbO ₂ (α)	2,2 М H ₂ SO ₄	32	$10^{-4}...2 \cdot 10^{-3}$	0,72	0,075	9,6
Pb PbO ₂ (β)	2,2 М H ₂ SO ₄	32	$7 \cdot 10^{-5}...2 \cdot 10^{-3}$	1,17	0,12	9,75
Ni	7,5 М КОН	25	$5 \cdot 10^{-6}...10^{-3}$	0,35	0,03	11,6
Ni	7,5 М КОН	25	$10^{-3}...5 \cdot 10^{-2}$	1,3	0,177	7,34
Ni	7,5 М КОН	25	$5 \cdot 10^{-2}...3 \cdot 10^{-1}$	1,08	0,118	9,15

розсіювання для окремих елементів, має доволі визначений тренд. Особливістю його є зростання перенапруги виділення кисню при збільшенні ΔE_{H-O}^M на відміну від тенденцій, що спостерігали для водню. Імовірно, це обумовлено багатостадійністю процесу окиснення, утворенням проміжних сполук кисню (пероксид-іонів) та схильністю неблагородних металів до утворення оксидів при анодній поляризації.

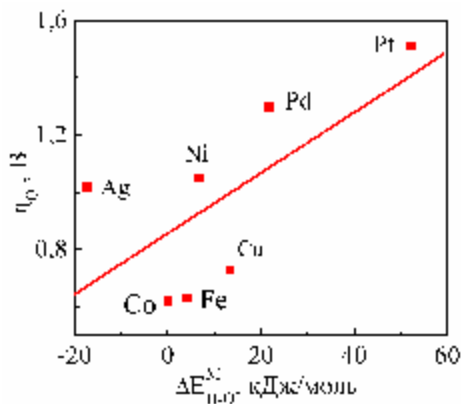


Рисунок 1.17. Залежність перенапруги виділення кисню η_0 від ΔE_{H-O}^M , $j = 10^{-3} A/cm^2$

Дійсно, з рис.1.17 витікає, що найменша перенапруга η_0 , а, відповідно, і найбільша каталітична активність, притаманна металам, які здатні утворювати змішані або нестехіометричні оксиди різного ступеня окиснення, наприклад Co_3O_4 , Fe_3O_4 тощо. Співставлення розташування металів на рис.3.7 і узгоджених з ними ранжованих рядів (1.13...1.15) дає підстави стверджувати, що реакцію електролітичного виділення кисню можна використовувати як модельну для оцінки каталітичних властивостей оксидів металів у реакціях за участю вуглеводнів і оксидів нітрогену і карбону.

1.6. Прогнозування каталітичної активності металів і сплавів у реакції виділення водню

Ефективність як електродних, так і інших каталітичних систем залежить не тільки від енергетичних характеристик, а й обумовлюється широким спектром фізико-хімічних, фізико-механічних властивостей, геометричними, структурними факторами тощо. Зазвичай ці матеріали є багатокомпонентними складними системами (змішаними оксидами, сплавами, мультишаровими структурами), в яких відсутні явні або лінійні залежності між властивостями та ознаками системоутворюючих компонентів. Істотно, що коректний математичний опис, встановлення взаємозв'язку „склад – властивості” та прогнозування функціональних властивостей таких систем є досить неоднозначним і складним завданням.

Як показано в п. 1.4, критерієм каталітичної активності принаймні електродних матеріалів можна вважати густину струму обміну реакції електролітичного виділення водню, тим більше, що стосовно поведінки металів у цій реакції, зважаючи на її суттєве значення для промисловості, накопичено значний обсяг експериментального матеріалу.

Для прогнозування каталітичної активності металів нами було застосовано декілька різних видів ШНМ, спільними рисами архітектури яких є кількість входів і виходів, все інше (кількість внутрішніх шарів і нейронів в кожному з них) встановлювали дослідним шляхом. Було застосовано нейронні мережі: багатошарові (3-х і 4-х шарові) перцептрони, радіально-базисні функції, лінійні, імовірнісні і узагальнені регресійні. Для кожного типу використовували окремі підходи до навчання і налаштування, детальну інформацію про які наведено в [25].

Всі метали (табл.1.6) розподілили на навчальну та тестову (виділені курсивом) вибірки. Після попереднього аналізу для моделювання залишили наступні характеристики металів:

- 1 – питомий електричний опір, мкОм·см (273 К);
- 2 – теплопровідність, Вт·м⁻¹·К⁻¹;
- 3 – теплоємність, Дж·кг⁻¹·К⁻¹;
- 4 – енергія кристалічних ґраток, кДж·моль⁻¹ (298 К);
- 5 – енергія зв'язку метал–гідроген, кДж·моль⁻¹ (298 К);
- 6 – енергія зв'язку метал–кисисен, кДж·моль⁻¹ (298 К);
- 7 – різниця енергій зв'язку метал–гідроген та метал–кисисен, кДж·моль⁻¹ (298 К);
- 8 – координаційне число;
- 9 – міжатомна відстань, Å;
- 10 – ступінь окиснення;
- 11 – іонний радіус, Å;
- 12 – температура плавлення, °С;
- 13 – стандартна ентропія металу, Дж·моль⁻¹·К⁻¹ (298 К);
- 14 – стандартна ентропія оксиду, Дж·моль⁻¹·К⁻¹ (298 К).

На першому етапі було розглянуто декілька ШНМ різної архітектури і структури в межах конфігурації, яка базувалась на результатах попереднього позитивного досвіду застосування нами. Процес навчання припиняли після виконання встановленої кількості ітерацій або досягнення необхідного рівня похибки. Після першого етапу обчислень залишили 10 ШНМ з найменшою похибкою, конфігурацію яких підібрали більш ретельно, з урахуванням налагоджень, специфічних для кожного виду ШНМ.

Аналіз функціонування різних структур ШНМ довів, що найбільш придатною для прогнозування каталітичних властивостей металів виявилась узагальнено-регресійна нейронна мережа (УРНМ), яка містить 13 входів (див.табл.1.6), 2 прихованих шари, перший з яких складається з 8, другий – з 3 нейронів (рис.1.18), та два виходи – густини струму обміну водню у кислому та лужному середовищах. Ця мережа забезпечила досягнення мінімальної похибки навчання при високій працездатності. Ранжування параметрів дозволило поділити вихідні змінні на три групи, причому

значущість віддзеркалюється інтенсивністю забарвлення відповідного вузла на рис.1.18. Так, до чинників, вплив яких на каталітичну активність металів виявився найбільш вагомим, можна віднести: питомий електричний опір; енергію зв'язку метал–оксиген; міжатомну відстань; в меншому ступені величина j_H^0 залежить від: теплоємності; енергії зв'язку метал–гідроген; іонного радіусу; температури плавлення.

Таблиця 1.6 – Базові фізико-хімічні характеристики металів

Метал	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Al	2,7	238	917	–	225,9	262,8	-36,9	12	2,856	+3	0,57	660,1	28,34	51,1
Ti	45,5	21,6	528	–	255,2	259,4	-4,2	6	2,91	+2, +3	0,76 0,69	1667	30,31	–
Mo	5,7	137	251	685	295,4	274,5	20,9	8	2,72	+4 +6	0,68 0,65	2615	28,6	54,4 77,9
W	5,4	174	138	843,8	305,4	223	82,4	8 12	2,734	+4 +6	0,68 0,65	3400	33,5	– 83,3
Mn	38,5	7,8	486	–	217,6	257,7	-40,1	8 4	2,24	+2 +4	0,91 0,52	1244	31,82	59,8 53,2
Fe	10,1	78,2	456	426,3	222,2	218	4,2	8 12	2,476	+2 +3	0,87 0,67	1536	27,2	58,8 87,5
Co	6,3	96	427	452,5	238,5	238,5	0	6 12	2,501	+2 +3	0,82 0,65	1492	30,06	53,0 –
Ni	6,9	88,5	452	450	226,8	220,1	6,7	6	2,486	+2	0,78	1455	29,81	38,1
Pt	10,6	71,5	134	575	235,6	183,3	52,3	12	2,769	+2	0,52	1769	41,9	–
Pd	10,8	75,5	247	435	207,9	186,2	21,7	12	2,745	+2	0,5	1552	37,89	–
Cu	1,7	397	386	368,8	194,6	181,2	13,4	12	2,551	+2	0,96	1083	33,37	42,7
Ag	1,6	425	234	306,3	189,1	206,3	-17,2	12	2,882	+1	1,13	960,8	42,7	121,8

У третю за значущістю групу ввійшли параметри: різниця енергій зв'язку метал–гідроген і метал–оксиген; стандартна ентропія металу, а інші параметри (теплопровідність, координаційне число, ступінь окиснення, стандартна ентропія утворення оксиду) виявились незначущими. Підсумки ранжування виглядають досить обґрунтованими і логічними. Побудовану нейронну мережу діагностували за тестовою вибіркою. Співставлення прогнозних величин з масивом j_H^0 , відомих з літературних джерел

(рис.1.19), наочно довело досить високий ступінь достовірності отриманих значень та адекватність результатів, отриманих із застосування ШНМ, для прогнозування каталітичної активності металів. Високий рівень кореляції результатів склав підґрунтя до подальшого розповсюдження алгоритму запропонованої для однокомпонентних електродів процедури на бінарні сплави.

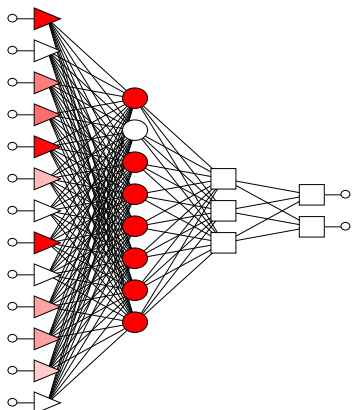


Рисунок 1.18. Структура штучних нейронних мереж для моделювання каталітичної активності металів

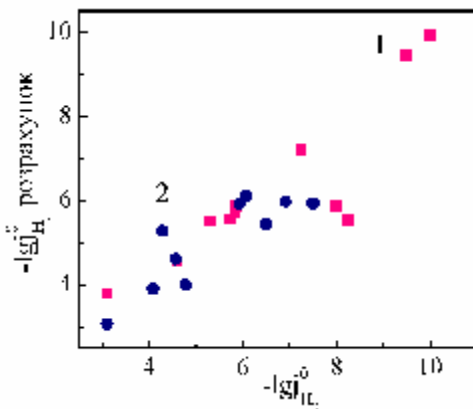


Рисунок 1.19. Кореляція між розрахованими та відомими з літературних джерел значеннями $\lg j_H^0$ на металах у кислому (1) і лужному (2) середовищах

З огляду на роботи М.В. Коровіна та його попередників [18, 108 – 110] як об'єкти досліджень було обрано сплави, утворені металами подібної (Ni-Pd, Ni-Cu) та різної (Ni-W, Co-W) електронної будови. Виходячи з того, що сплавотвірні елементи розташовані на одній (Ni, Pd, Cu) та протилежних (Ni, Co та W) гілках залежності густини струму обміну реакції виділення водню (j_H^0) від енергії кристалічної ґратки, очікувалось утворення відповідно адитивних (Ni-Pd, Ni-Cu) та синергетичних (Ni-W, Co-W) сплавів.

Однак, аналіз каталітичної активності одержаних нами електролітичних сплавів свідчить [111], що густина струму обміну водню на покритті Ni-Cu переважає j_H^0 для індивідуальних металів, що є відбитком синерге-

тичного ефекту, в той час, як покриття Ni-Pd виявило цілком очікувану адитивність характеристик при високій відтворюваності показників у дослідженому діапазоні концентрацій сплавотвірних компонентів. Отже, висунуті в цитованих роботах припущення, які базувались на врахуванні обмеженого кола параметрів, не знайшли достатнього експериментального підтвердження. З аналізу характеру розташування елементів стосовно лінії тренда та результатів експериментальних напрацювань випливає, що синергетичні сплави утворюються металами, розташованими по її різні боки.

Дійсно, обрані для подальшого дослідження та аналізу електролітичні сплави Ni-Pd, Ni-W і Co-W, утворені металами з одного та різних боків лінії тренду (рис.1.13), продемонстрували прогнозовану залежність каталітичної активності від складу (рис.1.20). Густина струму обміну водню на сплавах Ni-W і Co-W (рис.1.20 б) суттєво перевищує показники вихідних сплавотвірних металів, сягаючи максимуму при $\omega(W) = 20...40\%$ мас., що дозволяє віднести сплави до групи синергетичних. Зазначені концентраційні інтервали компонентів сплаву Ni-W відповідають утворенню інтерметаліду Ni_4W з об'ємноцентрованою тетрагональною кристалічною ґраткою, причому для твердого розчину Ni_4W у Ni період ґратки становить $a = 0,3516$ нм, який при включенні вольфраму в кількості до 34 % мас. (14 % мол.) змінюється незначно – лише до $a = 0,3591$ нм ($\Delta a = 0,0056$ нм) [112]. У структурі сплаву Co-W при концентрації вольфраму до 20 % мас. домінує інтерметалід Co_3W з гексагональною кристалічною ґраткою [112]. Подальше підвищення вмісту вольфраму в сплаві приводить до утворення сполуки W_6Co_7 з ромбодричною ґраткою, причому період ґратки кобальту $a = 0,3546$ нм зростає до $a = 0,5585$ нм при $\omega(W) = 39\%$ мас. (17 % мол.). Електрохімічна активність покриттів Ni-Pd в реакції виділення водню знижується з підвищенням вмісту нікелю, але залишається досить високою в межах $\omega(Ni) = 5...35\%$ мас. (рис.1.20 а). Сплав паладій-нікель є твердим розчином нескінченної розчинності компонентів, а його характеристики лінійно змінюються від рівня більш каталітично активного компоненту (Pd) до менш активного (Ni), що відбиває адитивність властивостей сплаву. Крім того, саме в цьому сплаві при підвищенні вмісту паладію найбільш суттєво, порівняно з іншими сплавами, змінюється параметр a кристалічної ґратки ($\Delta a = 0,0364$ нм). У сплаві Cu-

Ni в інтервалі концентрацій $\omega(\text{Cu}) = 12...60$ % мас. відбувається розширення твердого розчину на два з гранецентрованими кубічними ґратками, але параметр a кристалічної ґратки залишається майже постійним ($\Delta a = 0,0090$ нм).

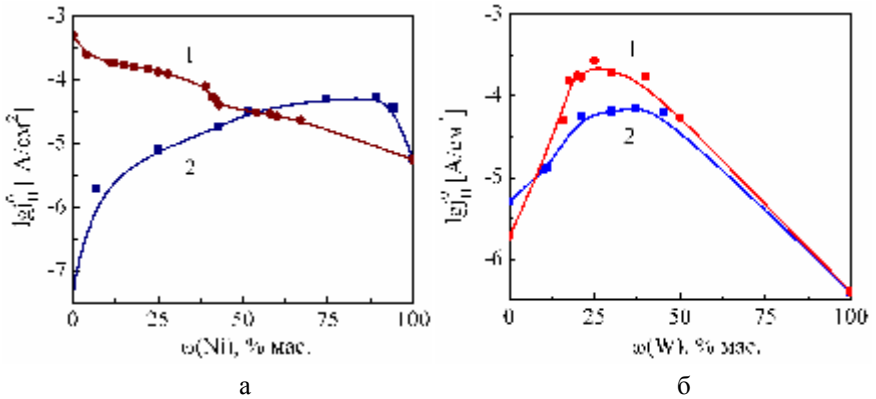


Рисунок 1.20. Залежність густини струму обміну реакції виділення водню від вмісту сплавотвірних компонентів сплавів: **а** – Pd-Ni (1), Cu-Ni (2); **б** – Ni-W (1), Co-W (2)

Отже, можна припустити, що синергетичний ефект, який спостерігається, до речі, і для сплавів вольфраму з кобальтом [113, 114], обумовлений наявністю в складі сплавів інтерметалідів, властивості яких відрізняються від властивостей сплавотвірних вихідних компонентів, хоча утворення пересиченого твердого розчину інтерметалідів у основному металі веде до зниження каталітичної активності матеріалу.

Каталітичні властивості сплаву Ni-Pd з мінімальною похибкою можна прогнозувати із застосуванням досить простої за архітектурою ШНМ – радіальної базисної функції (РБФ) з одним прихованим шаром (рис.1.21 а). Слід зауважити, що з 12 вихідних параметрів, залишених після відсіювання на першому етапі, за результатами аналізу функціонування та тестування можна виділити лише дві групи характеристик. До кола найбільш значущих фізико-хімічних параметрів віднесено: питомий електричний опір; різницю енергій зв'язку "метал-гідроген" і "метал-окисен"; координаційне число; міжатомну відстань; температуру плавлення; ентропію металу.

Тобто, навіть для адитивних сплавів кількість вихідних характеристик, що суттєво впливають на каталітичну активність, є досить значною, і серед головних з'являється параметр $\Delta E_{\text{H-O}}^{\text{M}}$, запропонований нами саме для селекції компонентів сплавів.

Цілком імовірним виглядає припущення, що моделювання властивостей сплавів синергетичного типу вимагає застосування ШНМ більш складної архітектури. Дійсно, для аналізу впливу на j_{H}^0 характеристик індивідуальних металів, залежно від їх вмісту в сплаві Ni-W, оптимальною архітектурою ШНМ (рис.1.21 б) виявився багатошаровий перцептрон (БШП) з одним прихованим шаром. Було встановлено, що жоден з 12 параметрів, залишених на першому етапі відсіювання, не був відзначений як незначущий, тобто їх вагові коефіцієнти виявились близькими. Отже моделювання сплавів синергетичного типу вимагає врахування значної кількості фізико-хімічних параметрів та енергетичних характеристик сплавотвірних компонентів.

Архітектура ШНМ для сплаву Co-W, яка забезпечує найменшу похибку ($\delta=0,0134$), також відповідає багатошаровому перцептроні з одним прихованим шаром, але коло найбільш вагомих параметрів суттєво зменшується: питомий електричний опір; теплоємність; енергія зв'язку "метал – оксиген"; температура плавлення; стандартна ентропія утворення оксиду. Серед значущих відсутній параметр $\Delta E_{\text{H-O}}^{\text{M}}$, що, імовірно, пояснюється тим фактом, що для основного компоненту сплаву – кобальту – значення $\Delta E_{\text{H-O}}^{\text{M}}$ дорівнює нулю.

Архітектура ШНМ для моделювання властивостей сплаву Ni-Cu – багатошаровий перцептрон з двома прихованими шарами, які складаються з 8 нейронів кожний. Найзначущі вагові коефіцієнти отримано для параметрів: теплопровідність; різниця енергій зв'язку "метал–гідроген" та "метал–оксиген"; координаційне число; міжатомна відстань; ступінь окиснення; іонний радіус; стандартна ентропія металу, в той час як вплив стандартної ентропії утворення оксиду на j_{H}^0 виявився дещо меншим. Похибка при навчанні та тестуванні згаданої ШНМ не перевищує 0,0044.

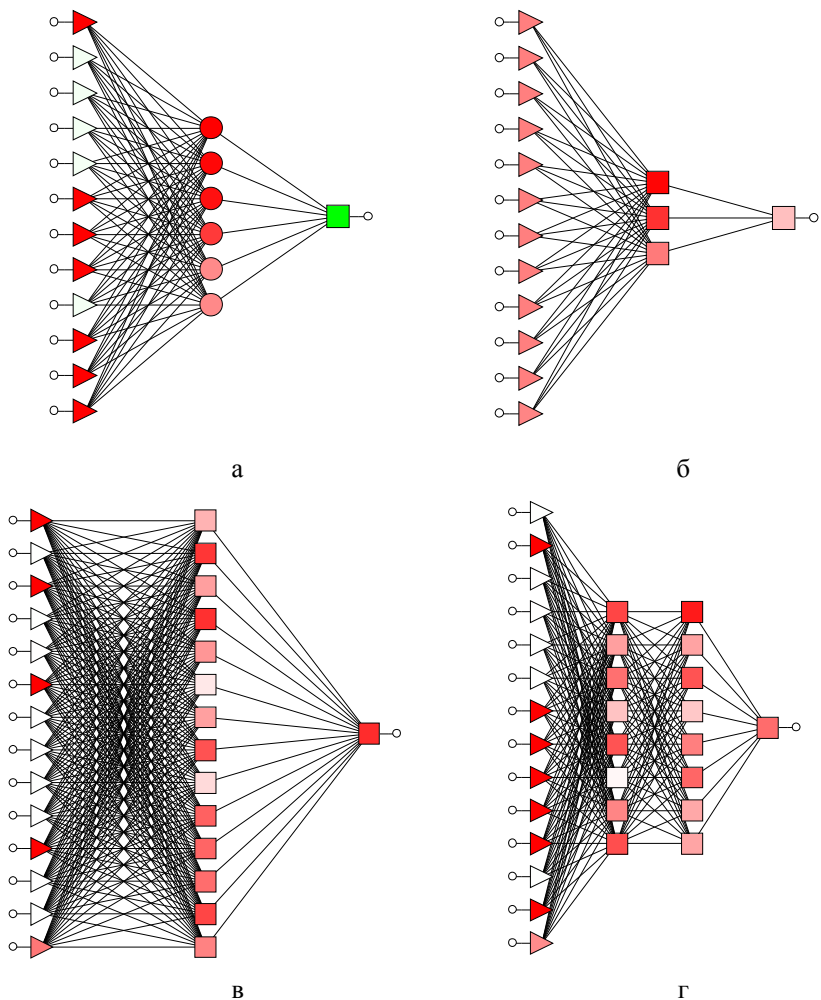


Рисунок 1.21. Структура штучних нейронних мереж для моделювання каталітичної активності сплавів Ni-Pd (а), Ni-W (б), Co-W (в), Cu-Ni (г)

Отже, результати моделювання каталітичної активності сплавів і прогнозування їх властивостей з використанням ШНМ свідчать, що до числа чинників, які найсуттєвіше впливають на каталітичну активність дослі-

джених матеріалів, за результатами узагальнення можна віднести енергетичні, електричні та геометричні параметри:

- питомий електричний опір металу, що цілком природно для електродних матеріалів, оскільки електрони перетинають межу розділу фаз метал – електроліт і беруть участь у відновленні;
- різницю енергій зв'язку "метал–гідроген" і "метал–окисен", яка віддзеркалює вплив металу на перерозподіл електронної густини зв'язків у реагентах і підтверджує справедливність висунутої в цьому розділі гіпотези;
- координаційне число, яке характеризує координаційну здатність металу;
- міжатомну відстань, яка зумовлює відповідність геометричних параметрів кристалічних ґраток адсорбенту та молекул адсорбату, і, таким чином, забезпечує певний рівень адсорбційної взаємодії.

Співставлення значень j_{H}^0 , експериментально одержаних на сплавах варіюваного складу, з розрахованими за результатами функціонування ШНМ свідчить про високу взаємоузгодженість даних (рис.1.22).

Таким чином можна стверджувати, що прогнозування каталітичної активності матеріалів із застосуванням апарату штучних нейронних мереж для багатокомпонентних електрохімічних систем дозволяє передбачати ефекти непропорційного адитивного прискорення електрохімічних реакцій та визначати оптимальний склад таких матеріалів. В цілому, слід зазначити перспективність застосування штучних нейронних мереж для вирішення завдань електрохімічних і хімічних технологій та протикорозійного захисту, що дозволить більш раціонально підходити до організації та проведення досліджень, а також впровадження нових розробок. Однак зазначимо, що в поточний час єдиний підхід до прогностики електрохімічних систем, який дозволяв би надійно оцінювати їх поведінку в умовах експлуатації, відсутній.

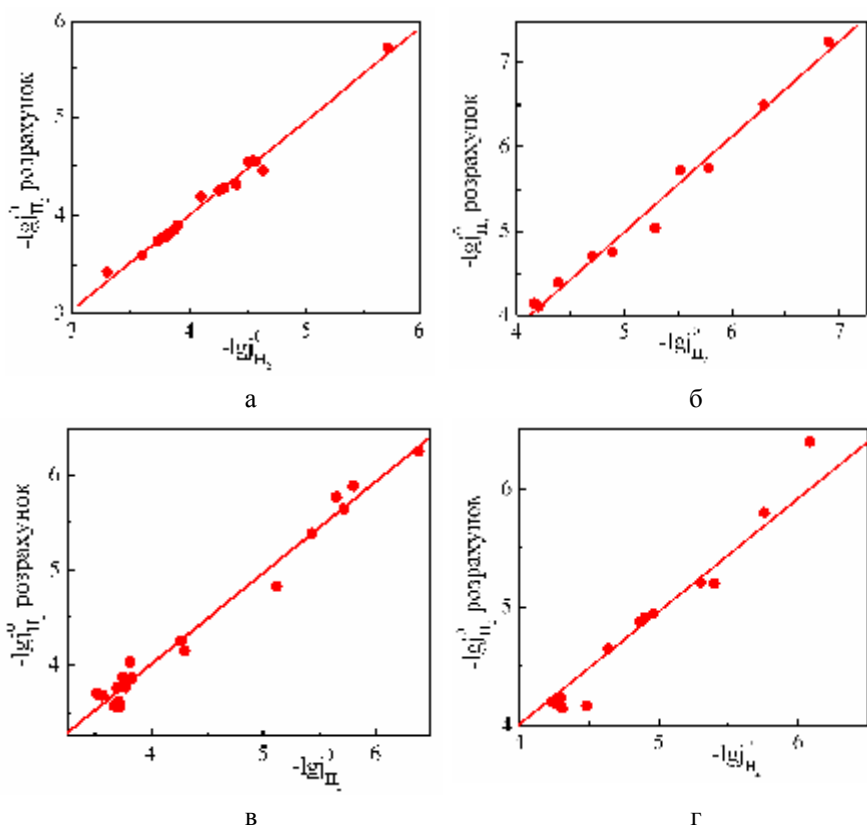


Рисунок 1.22. Кореляція між розрахованими та експериментальними значеннями $\lg j_{H^0}^0$ на сплавах Ni-Pd (а), Cu-Ni (б), Ni-W (в), Co-W (г) у розчині 0,001 М H_2SO_4

РОЗДІЛ 2

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕРХНЕВА ОБРОБКА ПАСИВНИХ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ

Створення нових багатофункціональних матеріалів для хімічних і електрохімічних технологій, екологічного моніторингу, які поєднують каталітичну активність у гетерогенних окисно-відновних реакціях з корозійною стійкістю, є актуальною проблемою сьогодення. Шляхи її розв'язання вбачаються у формуванні багатошарових покриттів варійованого складу та структури на носіях різноманітної природи та дизайну. Металевим носіям притаманні позитивні властивості, до яких можна віднести достатньо великий переріз потоку та більшу питому поверхню; високу теплопровідність, яка забезпечує швидкий нагрів, рівномірну температуру каталітичного шару та зменшення ризику локальних перегрівів; високу механічну та ударну міцність; технологічність та гнучкість при виробництві пристроїв різної форми та розмірів [115]. У нейтралізаторах викидів автотранспорту зазвичай використовують жаростійкі сплави заліза, хрому або алюмінію, які є відносно дешевими, легко формуються, поєднують механічну міцність і термостійкість зі здатністю до електрохімічної обробки, за рахунок якої можна значно збільшити поверхню або отримати міцно зчеплений з підкладкою оксидний шар.

Проблема вибору носія для створення каталітично-активних (КА) систем полягає у необхідності урахування значної кількості вимог, які висуюються до таких матеріалів – хімічної і термічної стабільності; високих

теплопровідності і питомої поверхні; можливості забезпечувати низький газодинамічний опір та ін., що повинно базуватись на застосуванні матеріалів з визначеними фізико-хімічними і фізико-механічними властивостями, які саме і дозволяють формувати необхідну наперед визначену двох-або тривимірну структуру виробів, їх форму та забезпечувати інші аспекти [49, 116]. За цих обставин традиційні носії на базі гранульованих матеріалів – цеолітів, нано-, мікро- та мезопоруватих оксидів алюмінію, силіцію, титану (IV) і цирконію (IV), рідкісноземельних та лужноземельних металів, а також їх солей вже не можуть забезпечити виконання висунутих вимог і зумовлюють застосування матеріалів іншої природи [117].

Досить значну групу матеріалів, що використовують у ролі носіїв каталітичних систем, становлять різноманітні модифікації вуглецевих матеріалів – графіт, сажа, активоване вугілля, вуглецеві волокна, скловуглець, а останнім часом – і нанорозмірні матеріали та скловолокняні субстанції [80], на поверхню яких наносять паладій, платину і метали платинової групи, реній, срібло, лужні і лужно-земельні метали, а також їх солі. При цьому такі розповсюджені каталітичні матеріали (КМ), як нікель, кобальт і залізо, на означені носії не наносять, оскільки ще в процесі формування покриттів відбувається утворення їх неактивних карбідів [49]. Зауважимо, що вуглецевим матеріалам, як носіям КМ, притаманні такі ж обмеження, що і гранульованим, тому до виготовлення КА систем все частіше залучають металеві носії. Таким носіям заздалегідь надають форми волокон, спіралей, дроту, гофрованих і гладких металевих стрічок, мереж, поруватих моноблоків, для виготовлення яких останнім часом застосовують і зпінені метали. Суттєвим недоліком металевих носіїв, у порівнянні з вуглецевими матеріалами і цеолітами, є їхня низька питома поверхня. Для виправлення становища застосовують різноманітні засоби, зокрема високотемпературне окиснення для розтравлювання поверхні, хімічний вплив – взаємодію з хлоридною, хромовою і ванадієвою кислотами, амонію вольфраматом, калію перманганатом. З цією ж метою на поверхню металевих носіїв наносять вторинні носії – оксиди таких металів, як алюміній, хром, легований кальцієм ферум та деякі інші. Вторинні носії підвищують питому поверхню первинних носіїв, їх жаростійкість, дифузійний опір до дії агресивних компонентів середовищ при застосуванні вуглецевих сплавів феруму, утворюють шар для нанесення КМ. Для виготовлення металевих

носіїв використовують, головним чином, монель, корозійностійкі хромисті, нікелеві та хромонікелеві сталі, сплави монель та інконель, титан. Вважають [45], що застосування сплавів алюмінію, поверхню яких піддають розвиненню шляхом термічного або хімічного впливу, є перспективним і становить суттєвий інтерес для виготовлення блоків каталітичного очищення газових викидів ДВЗ та інших напрямків екотехнологій.

В той же час слід відзначити, що застосування електрохімічних технологій для розвинення поверхні первинних носіїв зі сплавів, схильних до пасивації, ще не знайшло достатнього ні технічного, ані технологічного втілення. Поодинокі приклади, наведені в науково-технічних джерелах [45], ніяким чином не змінюють загального стану справ, оскільки майже всі перелічені матеріали первинних носіїв – то метали і сплави, що виявляють схильність до пасивації. З іншого боку, розвинення теоретичних підстав електрохімічних засобів розвинення поверхні таких матеріалів, зокрема сплавів алюмінію, дозволило би зняти з порядку денного необхідність технологічної операції нанесення вторинного носія, що суттєво сприяло би зниженню ресурсо- та енерговитрат в таких технологіях і зробило би їх застосування більш привабливим і доцільним. Істотно, при цьому повинна бути врахована така особливість сплавів алюмінію, як гетерорезистивність поверхні високоміцних конструкційних сплавів, головним чином – дуралюмінів Д1, Д16 або зарубіжних аналогів типу АА–2024, оскільки введення до їх складу такого легувального елемента, як купрум, приводить до утворення інтерметалідів, на долю яких припадає за різними оцінками до 60% поверхні [120]. Гетерогенність і гетерорезистивність поверхні дуралюмінів зумовлює їх низьку корозійну стійкість, для підвищення якої, як і у випадку інших металів [121], застосовують обробку поверхні в розчинах оксометалатів, переважно сполук хрому (VI), але токсичність останніх вимагає застосування альтернативних заходів з підвищення корозійного опору, відсутніх у теперішній час.

Попередня обробка поверхні носія відіграє важливу роль у створенні систем, працездатних у широкому спектрі експлуатаційних умов. З огляду на корозійну стійкість актуальними є забезпечення рівномірного розподілу покриття по поверхні носія, а також підвищення питомої поверхні, якщо йдеться про каталітичні властивості матеріалу. Одними з найбільш ефективних у комплексному вирішенні низки зазначених проблем є електрохі-

мічні методи формоутворення поверхні. У роботах з електрохімічного одержання синтетичних металів [83, 122, 123], як перспективних модельних об'єктів, нами доведено, що варіювання складу електроліту водночас з режимами електролізу дозволяє гнучко керувати процесами зародкоутворення та швидкістю росту нової фази. Істотно, що для керування і діагностики зворотного процесу анодної поверхневої обробки металів придатні такі саме підходи. До того ж відомо, що ступінь розтравлювання поверхні залежить не від загальної (в межах 0,5...1 моль/л) концентрації солей, а визначається співвідношенням вмісту активаторів та інгібіторів розчинення і густиною струму поляризації [124]. Наприклад, для хромонікелевих сталей отримані емпіричні залежності [125]:

$$\lg a_{\text{Cl}^-} = 1,62 \lg a_{\text{OH}^-} + 1,84 ;$$

$$\lg a_{\text{Cl}^-} = 1,88 \lg a_{\text{NO}_3^-} + 1,18 ;$$

$$\lg a_{\text{Cl}^-} = 0,85 \lg a_{\text{SO}_4^{2-}} - 0,05 ;$$

$$\lg a_{\text{Cl}^-} = 0,83 \lg a_{\text{ClO}_4^-} - 0,44 ,$$

які відбивають ефект інгібування пітингоутворення за рахунок додавання гідроксид-, нітрат(V)- та хлорат(VII)-іонів. Отже, на нашу думку, швидкість розчинення і морфологію поверхні схильних до пасивації металів можна регулювати з використанням нестационарних режимів поляризації та електролітів відповідного складу.

Виходячи з таких передумов, в розділі узагальнено принципи керування процесами поверхневої обробки сплавів алюмінію і легованих сталей для отримання рівномірно розвиненої поверхні носія з високою питомою площею.

2.1. Електрохімічна поведінка схильних до пасивації металів у розчинах хлоридів

Формалізація процесу. Процеси на поверхні сплавів алюмінію та легованих сталей в хлоридвмісних розчинах зазвичай відбуваються за пітинговим механізмом, який передбачає перебіг декількох суміщених та спряжених реакцій. Для керування динамікою цього поліваріантного процесу в

класичному варіанті необхідно визначити його механізм як сукупність окремих стадій, встановити їх кінетичні параметри та ідентифікувати лімітуючу стадію. На підставі саме цих даних визначають шляхи впливу на перебіг процесу та чинники, найбільш придатні для керування. Алгоритм побудови керованого технологічного процесу є досить складним і вимагає наявності стаціонарного стану, за якого відбувається ефективна обробка поверхні. Щоб підвищити надійність розв'язання завдання скористаємось засадами загальної теорії систем. Топологію локального (пітингового) розвинення поверхні схильного до пасивації металу, як і раніше [126–129], надамо структурним графом $G(S,t)$. Такий граф (рис.2.1) є сукупністю окремих станів S_i , інтенсивності переходів між якими відповідають швидкості прямих (λ_{ij}) та зворотних реакцій (μ_{ji}).

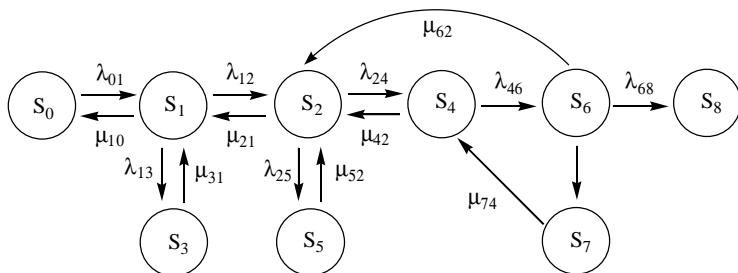


Рисунок 2.1 – Граф станів пасивного металу, що відображає розвинення його поверхні за рахунок локального розчинення за пітинговим механізмом: S_0 – вихідний стан; S_1 – стан пасивності; S_2 – локальне розчинення; S_3 – рівномірне розчинення; S_4 – зародження пітингу; S_5 – формування виразків; S_6 – стабільний пітинг; S_7 – стійкий (безсмертний) пітинг; S_8 – кінцевий стан поверхні

До складу орієнтованого графу входять стани S_0 та S_1 , інтенсивності переходів між якими відбивають процеси формування та розчинення пасивуючої плівки під дією середовища; λ_{13} – інтенсивність рівномірного розчинення поверхні електрода, зокрема зі стану транспасивності; S_2 – вихідний стан локального анодного розчинення або у формі виразків – стан S_5 з інтенсивністю переходів λ_{25} , або пітингу – ланцюг $S_4, S_6 \dots S_8$. Окремі стани

цього ланцюга відповідають стадії зародження S_4 і розвитку S_6 пітингу, утворенню стійких (безсмертних) пітингів S_7 та кінцевому стану електрода з розвиненою поверхнею S_8 . Інтенсивності λ_{46} , λ_{67} , λ_{68} відбивають кінетику процесу, а μ_{62} та μ_{74} – репасивацію з урахуванням того, що стан S_7 відповідає руйнуванню металу, а для тонкостінних матеріалів – їх перфорації. Інтенсивності відновлення μ_{62} та, особливо, μ_{74} будуть мати ненульове значення лише за рахунок зовнішніх керуючих впливів.

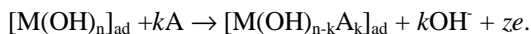
Граф $G(S,t)$ містить також фрагмент марківського ланцюга $S_0 \dots S_2$ і два цикли $S_2-S_4-S_6$ та $S_4-S_6-S_7$, тому, як це відомо з теорії випадкових процесів [130], означена електрохімічна система, граф якої надано на рис.2.1, не буде мати стаціонарного стану. Цей висновок має суттєве методологічне забарвлення, оскільки відсутність стаціонарності $G(S,t)$ зумовлює необхідність застосування і нестаціонарного електролізу для обробки поверхні. Варіативність стану $G(S,t)$ відбиває той факт, що і активно-пасивні переходи, і неодноразове відтворення циклу активація – розвиток – репасивація пітингу для досягнення кінцевого стану S_8 притаманні багатьом схильним до пасивації металам, тому побудова схеми обробки має суттєве значення для оптимального формоутворення їх поверхні.

Фізико-хімічні особливості процесу. Завдання опису процесу поверхневої обробки металів (ПОМ) полягає у побудові математичних співвідношень, що апроксимують такий процес у вигляді поляризаційних залежностей (ВАХ) або іншій формі з урахуванням ряду обставин:

на поверхні металу присутня пасивна плівка, сформована з оксидів MO_x , гідроксидів або інших сполук;

до складу розчину входять принаймні 2 види не індиферентних до електродної реакції частинок – іони-активатори (А, як правило, галогенід-іони) та частинки-пасиватори або інгібітори (І);

ініціювання початкових стадій розвинення поверхні (пітингоутворення) є наслідком заміщення пасивуючих частинок поверхневого комплексу нуклеофілами електроліту [131], зазвичай аніонами (А), за схемою:



Якщо в результаті утворюються добре розчинні або нестабільні, легко гідролізовані поверхневі сполуки, серія послідовних актів нуклеофільного заміщення та переходу до електроліту продуктів цієї реакції приведе до

пітингоутворення внаслідок перфорації пасивної плівки на найбільш електрофільних реакційноздатних її ділянках.

Руйнування поверхні метала в пасивному стані за “пітинговим механізмом” має ряд особливостей, зокрема специфічну геометрію осередків розчинення, за якою виділяють поліровані та кристалографічно ограничені пітинги [132]. Перші мають напівсферичну форму і блискучу внутрішню поверхню, що свідчить про незалежне від структури ізотропне розчинення, а другі є набагато різноманітнішими – поліедричні (полігональні, піраміди, призми, багатогранники), а також округлі (напівсферичні, конічні, циліндричні). Відхилення форми неполіедричних пітингів від напівсферичних пов’язане з відмінністю швидкостей розчинення металу в гирлі (j_l) та на дні пітингу (j_b), але імовірний і перехід пітингів травлення у поліровані внаслідок підвищення потенціалу електроду та концентрації іонів – активаторів, зниження вмісту води тощо.

До інших особливостей пітингоутворення слід віднести наявність інкубаційного періоду, впродовж якого матеріал зберігає пасивний стан, і необхідність досягнення потенціалу, позитивнішого за критичний потенціал пітингоутворення $E_{ny}^{кр}$, обумовлену конкуренцією процесів активації – пасивації на активних ділянках поверхні, оскільки лише у цій області потенціалів імовірність стабілізації зародків (їх перетворення на стабільний пітинг) перевищує імовірність загибелі, тобто за актом активації вже не завжди буде мати місце акт репасивації.

До фізико-хімічних властивостей, що визначають пітингоутворювальну або інгібіювальну дію компонентів розчину у конкурентній стадії адсорбції на активних центрах поверхні метала, відносять їх основність, поляризованість, гідрофільність або гідрофобність [131, 132]. Імовірно цим і пояснюється відоме емпіричне рівняння, яке пов’язує потенціал пітингоутворення (E_{ny}) зі співвідношенням концентрацій активаторів (c_a) та інгібіторів пітингу (c_i)

$$E_{ny} = A - B \lg(c_a/c_i),$$

загальний вигляд якого, як і його варіантів, при сталих рівноважних концентраціях c_a і c_i пояснюють на підставі тих або інших ізотерм адсорбції, хоча більш логічним підґрунтям є не адсорбційна рівновага, а закономір-

ності утворення пітингу. Розрахунок констант A і B за властивостями металів (μ_M) і аніонів (c_a , рН, c_i) уявляється далеким від вирішення, оскільки $E_{\text{пу}}$ є не тільки багатопараметричною функцією

$$E_{\text{пу}} = f(\mu_M, c_a, c_i, \text{pH}, T, \dots),$$

а й залежить від швидкості сканування потенціалу [133]. За цих обставин побудова коректної моделі ПОМ, придатної до практичного застосування, за характеристиками вихідного стану електрохімічної системи вбачається занадто оптимістичною без урахування кінетичних закономірностей анодної реакції, швидкість якої в межах теорії уповільненого розряду описують рівнянням

$$j_a = k \cdot \theta_M \cdot \exp(\alpha z F E / RT),$$

в якому θ_M відповідає внеску ад-атомів, за участю яких перебігає уповільнена стадія [134]. Коли подвійний електричний шар (ПЕШ) перетинають частинки не з адсорбційного шару, а з кристалічної ґратки металу, до рівняння замість θ_M входить множник, що характеризує число й вид цих місць та віддзеркалює як ступінь заповнення поверхні ад-атомами, так і "ступінь заповнення" її зонами руйнування кристалічної ґратки. Коли катіон знаходиться у вигляді аквакомплексу, але не перетинає ПЕШ, то реакція перебігає за участю каталітично активних частинок, наприклад, гідроксид-іонів, загальне кінетичне рівняння набуває вигляду:

$$j_a = k \cdot \theta_{\text{Fe}} \cdot \theta_{\text{FeOH}^+} \cdot \theta_{\text{OH}^-} \cdot \exp(2\alpha F E / RT),$$

в якому воно неодноразово й плідно застосовувалось для встановлення механізму реакцій з урахуванням сталих Тафеля. Іони, що не беруть участі в анодній реакції, але специфічно адсорбуються одночасно з гідроксид-іонами, відіграють роль інгібіторів, а якщо до рівняння входять змінні $c(\text{Cl}^-)^3$, $c(\text{Br}^-)^2$, $c(\Gamma^-)$, $c(\text{OH}^-)^2$ або активності інших частинок в ступенях, більших за 1 [133], це зазвичай свідчить про безпосередню участь означених частинок у електродній реакції або попередніх хімічних стадіях.

Трактування елементарного акту статистично незалежних електрохімічних реакцій базується на даних про ступеневу залежність швидкості розчинення від концентрації компонентів. Вона свідчить про участь у елементарному акті кінцевої кількості частинок, стадійність кожного акту,

зокрема адсорбції компонентів, однак кінетику розчинення у пітингу не можна одержати екстраполяцією активного анодного струму в область потенціалів пітингоутворення. Відзначають, що в умовах розвитку значної кількості пітингів їх розміри змінюються в широкому діапазоні, обумовленому різними швидкостями росту, віком і репасивацією, що суттєво ускладнює опис не модельних, а реальних поляризаційних залежностей.

2.2. Поверхнева обробка сплавів алюмінію

Анодне розчинення алюмінію та його сплавів, поверхня яких завжди вкрита оксидними плівками, у хлоридвмісних розчинах зазвичай перебігає за пітинговим механізмом, основними характеристиками якого є потенціали утворення $E_{\text{пу}}$ та репасивації пітингу $E_{\text{рп}}$ [134], які залежать від матеріалу електрода, температури та аніонного складу електроліту – концентрацій іонів активаторів c_{Cl^-} та інгібіторів $c_{\text{NO}_3^-}$ і $c_{\text{ClO}_4^-}$. При підвищенні концентрації хлорид-іонів та температури електроліту стаціонарний потенціал (E_c), $E_{\text{пу}}$ та $E_{\text{рп}}$ алюмінію зсуваються в бік негативних значень. Залежність $E_{\text{пу}} - \lg c_{\text{Cl}^-}$ має лінійний характер (рис.2.2), що свідчить про адсорбцію Cl^- -іонів на поверхні за ізотермою Фрейндліха. Водночас зі зростанням температури змінюється нахил залежності $E_{\text{пу}} - \lg c_{\text{Cl}^-}$, що пов'язано з гідратацією оксидної плівки і утворенням $\text{AlO}(\text{OH})$, вища електропровідність якого зумовлює зсув $E_{\text{пу}}$ у негативний бік [125].

Відомо, що Cl^- -іони утворюють на поверхні металу активовані комплекси, які сприяють розвитку пітингів, тоді як оксоаніони з високою окиснювальною здатністю (ClO_4^- , NO_3^-) обумовлюють пасивацію. Дійсно, при додаванні перхлорат-іонів спостерігали підвищення $E_{\text{пу}}$ (рис.2.3) порівняно з їх значеннями у хлоридних розчинах (див. рис.2.2) та зміну морфології поверхні підкладки: зростання кількості глибоких пітингів та мікроканалів на їх внутрішній поверхні з радіусами не більше 300 нм. На наш погляд, такий хід залежностей (рис.2.3) свідчить, що іони-інгібітори конкурентно адсорбуються на поверхні металу і пасивують її, за рахунок чого створюються умови для рівномірного розподілу зон травлення. Для розширення радіусу мікроканалів в електроліт рекомендують додавати нітрат-іони [124].

Аналіз перебігу стадій зародження та репасивації пітингу свідчить, що у нейтральних та слаболужних хлоридвмісних розчинах пітинги утворюються при потенціалах, більших за $E_{пу}$, а при потенціалах, негативніших $E_{пу}$, виникнення нових пітингів не відбувається, хоча вже існуючі пітинги здатні розвиватися. Відомо також [134], що зі зсувом потенціалу пітингоутворення у позитивний бік збільшується кількість пітингів на одиниці поверхні електрода, що приводить до зростання його питомої площі. Отже на підставі результатів досліджень можна обґрунтувати співвідношення концентрацій іонів активаторів та інгібіторів пітингоутворення в електроліті для створення необхідної морфології поверхні, якій притаманний рівномірний розподіл зон травлення оптимальної глибини при виключенні перфорації носія. Гнучке керування процесом пітингоутворення з метою збільшення ефективної поверхні потребує обґрунтування режимів зовнішньої поляризації, які забезпечили б програмовану зміну потенціалу електрода.

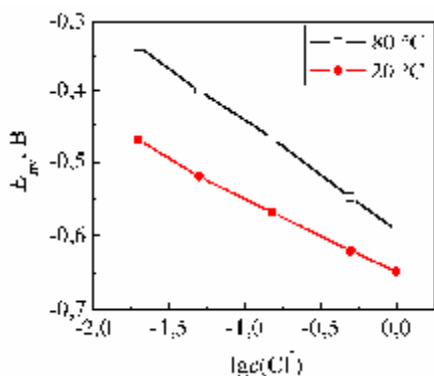


Рисунок 2.2 – Концентраційні залежності потенціалу пітингоутворення алюмінію у розчині складу, моль/дм³: NaCl – 0,2; NaClO₄ – 0,1; NaNO₃ – 0,04

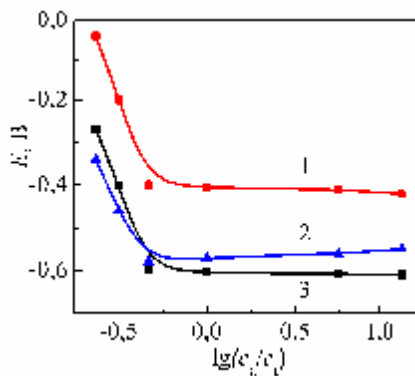


Рисунок 2.3 – Залежності потенціалів $E_{пу}$ (1), $E_{пр}$ (2) та E_c (3) алюмінію від співвідношення концентрацій іонів активаторів c_a та інгібіторів c_i при 20 °C

Для зародження найбільшої кількості пітингів доцільною вважали схему поляризації, що включає підвищення потенціалу до значень, дещо позитивніших за $E_{пу}$, експозицію при цьому потенціалі (який не повинен

перевищувати потенціал транспасивності, щоб перешкодити переходу $S_1 \rightarrow S_3$) для розвитку поверхні та наступне зниження до $E_{\text{пр}}$ для запобігання перфорації металу.

Такий підхід може бути ефективно реалізований з використанням нестационарного (імпульсного) режиму травлення. У попередніх роботах [135 – 137] доведено, що кількість пітингів на поверхні зростає від імпульсу до імпульсу, тому ми досліджували вплив режимів поляризації (тривалості імпульсу t_i та паузи t_n , шпаруватості імпульсів q , амплітуди I або густини j струму поляризації, питомої кількості електрики Q) на характер і морфологію поверхні. Оцінку здійснювали за питомою щільністю пітингів N та ступенем збільшення поверхні k_p , який розраховували за даними вимірювань ємнісної складової імпедансу зразків перед (C_0) та після (C) анодної обробки $k_p = C/C_0$. Питому кількість електрики Q за час електролізу $t_{\text{ел}}$ в імпульсному режимі розраховували як

$$Q = \int_0^{t_{\text{ел}}} \frac{j}{q} dt = \frac{jt_{\text{ел}}}{q}.$$

Позитивна реалізація процесу формоутворення поверхні $P\{S(t)\}$, що еквівалентна переходу $S_0 \rightarrow S_8$, вимагає одночасної оптимізації параметричних векторів A (склад розчину) та B (параметри електролізу)

$$P\{S(t)\} = k_p (A \cap B), \quad (2.1)$$

де $A \in \{c_a, c_i, c_a/c_i, c_a+c_i\}$, $B \in \{j, t_i, t_n, q, Q, t_{\text{ел}}\}$.

Кінцевий стан оброблюваної поверхні S_8 , крім означених, відбивають також параметри: δ – товщина шару, що обробляється (у багатьох випадках – функціонального покриття); R – середній радіус пітингів, h – їх середня глибина. Виходячи з відомих вимог до стану S_8 [138, 139], його геометричні параметри можна надати у вигляді інтервальних оцінок: $\delta \leq 30 \dots 50$ мкм; $R \approx 10 \dots 30$ мкм; $h \approx 10 \dots 30$ мкм. За таких умов результати застосування $P\{S(t)\}$ можна оцінити як $N \approx 10^5 \text{ см}^{-2}$, $k_p \approx 10$.

При варіюванні тривалості імпульсу та співвідношення t_i/t_n встановлено, що зменшення тривалості анодного імпульсу (збільшення шпаруватості імпульсів) зсуває потенціал електроду, що реєструють під час паузи, у позитивний бік (табл.2.1). При цьому спостерігали збільшення кількості

пітингів на поверхні та зростання k_p . Можна припустити, що під час імпульсу поляризації відбувається активація розчинення алюмінію за пітинговим механізмом, тобто зародження пітингів, а під час паузи на внутрішній поверхні пітингу створюються умови для репасивації, з одного боку, та наступної активації, з іншого. Тому при сталому співвідношенні компонентів електроліту зменшення t_i з 5 до 0,5 мс сприяє нуклеації пітингу та знижує імовірність розвитку глибоких пітингів і перфорації зразка. Наслідком цього буде утворення не одного глибокого пітингу, а багатьох дрібних на поверхні вже існуючого, що в решті решт приводить до більш рівномірного розтравлювання поверхні алюмінію. Встановлено, що пауза тривалістю 10 мс є достатньою для запобігання значному розтравлюванню поверхні, тоді як збільшення t_{II} призводить до зниження кількості пітингів, а зменшення t_{II} викликає утворення глибоких крупних пітингів, тобто ініціює перехід $S_6 \rightarrow S_7$, який погіршує механічні властивості носія.

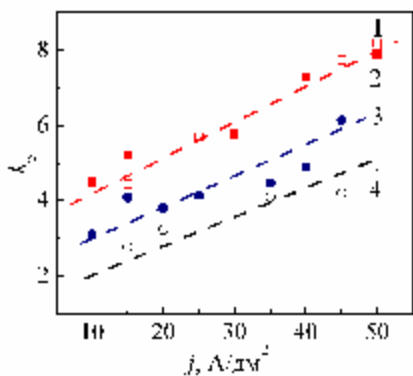
Таблиця 2.1 – Вплив часових параметрів імпульсного електролізу на питомі характеристики поверхні алюмінію при $j = 20 \text{ А/дм}^2$

Тривалість, мс		Потенціал електрода в паузі, В	Ступінь розвинення поверхні
t_i	t_{II}		
5	10	-0,465	10,5
0,5	10	-0,325	14,8
0,5	1	-0,542	11,2

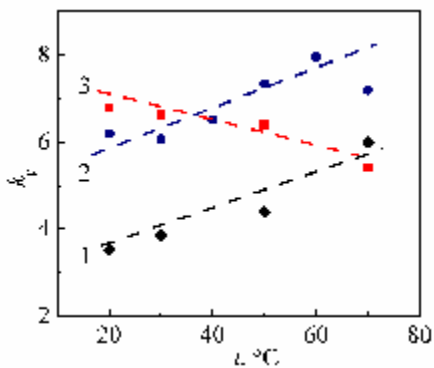
Амплітуда густини струму впливає на значення потенціалу, тобто є інструментом регулювання кількості та глибини зон травлення, як і швидкості процесу. З ростом j підвищується ступінь розвинення поверхні, але збільшення питомої кількості електрики, тобто часу обробки при сталій амплітуді струму, позитивно впливає на k_p алюмінію лише до $Q \leq 2000 \text{ Кл/дм}^2$ (рис. 2.4). Імовірно це пояснюється тим, що зі зростанням кількості електрики розширюється спектральний склад пор – на поверхні з'являються пори з більшими радіусами (табл.2.2), тому подальше підвищення часу поляризації щодо розвинення поверхні не має сенсу.

Температурні залежності параметра k_p мають екстремальний вигляд з максимумом при температурі $t \approx 60 \text{ }^\circ\text{C}$, при цьому зауважимо, що спосте-

рігається тенденція до зменшення k_p при зростанні температури, особливо при Q , вищих за 2000 Кл/дм^2 (рис.2.5).



**Рисунок 2.4 – Залежність ступеня розвитку поверхні від густини струму поляризації та питомої кількості електрики, Кл/дм²:
1 – 3000, 2 – 2000, 3 – 1500, 4 – 1000**



**Рисунок 2.5 – Залежність ступеня розвитку поверхні від температури електроліту при $j=30 \text{ А/дм}^2$ та значеннях питомої кількості електрики, Кл/дм²:
1 – 1000, 2 – 2000, 3 – 3000**

Таблиця 2.2 – Вплив енергетичних параметрів електролізу на морфологію поверхні алюмінію при $j=30 \text{ А/дм}^2$

Кількість електрики, Кл/дм ²	k_p	Питома щільність пітингів, см ⁻²	Характер пітингів
1000	3,5	4500	Дрібний, нерівномірно розподілений по поверхні
1500	4,2	6000	Середньої глибини, нерівномірно розподілений по поверхні
2000	7,5	14000	Дрібний та середньої глибини, рівномірно розподілений по поверхні
3000	6,4	15000	Середньої глибини та глибокий розгалужений, рівномірно розподілений по поверхні

Таку поведінку можна пояснити тим, що в інтервалі температур 20...60 °C підвищується швидкість пітингової корозії, яка і викликає зростання пи-

томої поверхні електроду, тоді як подальше підвищення температури сприяє більш рівномірному розчиненню металу по всій поверхні, тобто негативно впливає на величину k_p .

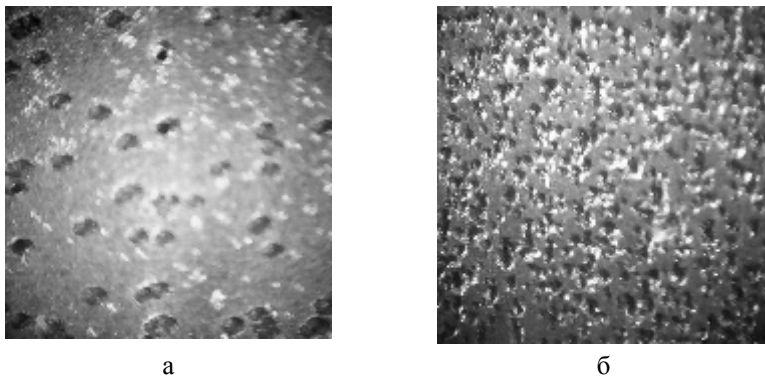


Рисунок – 2.6. Морфологія поверхні алюмінію після імпульсної обробки при $j = 30 \text{ А/дм}^2$; $t_1 = 5 \text{ мс}$ (а), $0,5 \text{ мс}$ (б); $t_n = 10 \text{ мс}$

2.3. Поверхнева обробка хромонікелевих сталей і сплавів

Потенціали E_{ny} легованих сталей суттєво залежать від c_{Cl^-} , тоді як на E_c та $E_{рп}$ ця величина впливає значно менше [140 – 142], подібно до поведінки сплавів алюмінію, що дозволяє на підставі єдиних передумов сформулювати методологію їх формотворної обробки. В той же час жаростійким сталям та хромонікелевим сплавам притаманний суттєво вищий опір пітингоутворенню порівняно з алюмінієм і його сплавами. Підвищення концентрації натрій хлориду у розчині на два порядки сприяє зсуву потенціалів E_{ny} у негативний бік (рис.2.7, а), але приводить до розвитку наскрізних пітингів. Додавання інгібіторів розвитку пітингів (ClO_4^- , NO_3^-), придатних для обробки алюмінію, як і інших речовин-окисників ($Cr_2O_7^{2-}$, WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , MnO_4^- тощо), викликає миттєву пасивацію металу [136, 141], тому застосування вищенаведених електролітів і режимів анодної обробки не дозволило здійснити достатньо швидке розвинення поверхні хромонікелевих сталей і сплавів.

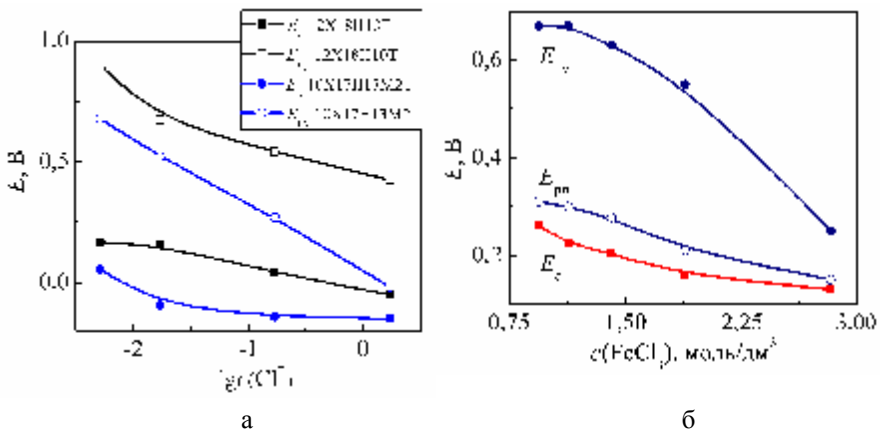


Рисунок 2.7 – Залежності потенціалів від концентрації розчинів: NaCl (а); FeCl₃ для сталі X18H10Т (б)

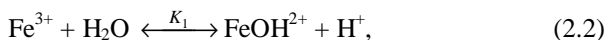
З огляду на попередні дослідження пітингостійкості нержавіючих сталей запропоновано електроліти на основі ферум (III) хлориду варійованої концентрації [135, 140], особливістю яких, на наш погляд, слід вважати наявність у складі однієї сполуки активаторів (Cl⁻) і інгібіторів (Fe³⁺) пітингоутворення. Означену роль іонів Fe³⁺ можна пояснити перебігом на поверхні сталі окисно-відновних реакцій за їх участю, внаслідок чого встановлюється позитивний окисно-відновний потенціал системи Fe³⁺/Fe²⁺

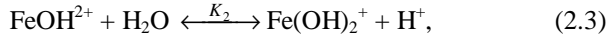
$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 + 0,059 \lg(c_{Fe^{3+}} / c_{Fe^{2+}}),$$

який і обумовлює репасивацію пітингів.

Дійсно, потенціали E_e , E_{nn} та E_{ny} сталей у розчинах ферум (III) хлориду значно зростають порівняно з розчинами натрій хлориду (рис.2.7 б), як і для алюмінію у присутності іонів-інгібіторів (див.рис.2.3). Виходячи з аналізу поведінки легованих сталей у розчині FeCl₃, можна припустити, що Fe³⁺-іони виконують роль інгібіторів пітингоутворення.

Певне співвідношення c_a/c_i в електроліті встановлюється завдяки здатності солей феруму (III) до гідролізу





де K_1 і K_2 – константи гідролізу за першим та другим ступенями відповідно, значення яких залежить від вихідної концентрації солі. До того ж перебіг реакцій гідролізу (2.2, 2.3) викликає зниження рН середовища, а отже, створює умови для ефективного розчинення навіть досить пасивних металів.

Залежності $\lg c(\text{Fe}^{3+}) - \lg c(\text{Cl}^-)$, отримані як за результатами обчислення іонних рівноваг з урахуванням гідролізу, так і за даними вимірювання рН розчинів FeCl_3 різної концентрації, мають лінійний характер і описуються рівнянням $\lg a_{\text{Cl}^-} = 0,97 \lg a_{\text{Fe}^{3+}} + 0,5$ (рис.2.8, а). Останнє відповідає відомому співвідношенню, яке пов'язує концентрацію інгібітору, необхідну для інгібування хлоридного пітингу на залізі та нержавіючій сталі [133], з концентрацією активатора $\lg c_a = b \lg c_i + \text{const}$. Цей факт, як і характер залежностей E_c та $E_{\text{пу}}$ від концентрації хлорид-іонів у розчинах FeCl_3 і NaCl підтверджують висновки про інгібування розвитку пітингів іонами Fe^{3+} .

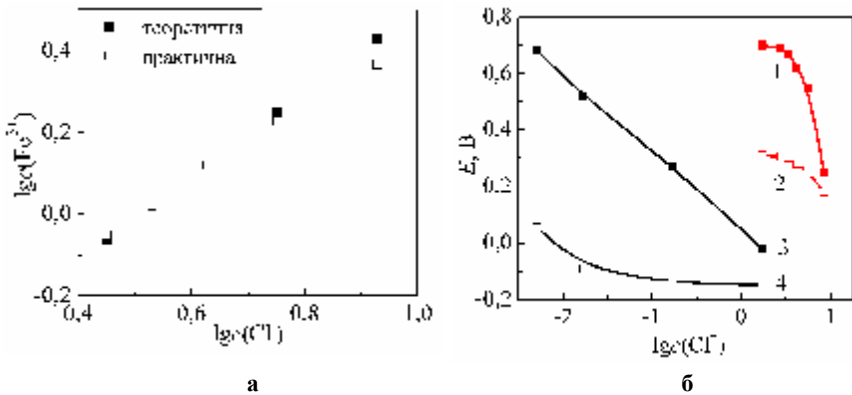


Рисунок 2.8 – Експериментальні та розраховані концентраційні залежності вмісту іонів-активаторів і інгібіторів пітингоутворення у розчині FeCl_3 (а) та співставлення потенціалів $E_{\text{пу}}$ (1, 3) і E_c (2, 4) сталі X18H10T у розчинах FeCl_3 (1, 2) і NaCl (3, 4) (б)

Отже, розчин FeCl_3 містить одночасно іони-активатори та інгібітори пітингоутворення, має низькі значення рН, тому ступінь розтравлювання поверхні можна регулювати шляхом варіювання його концентрації. Стационарні потенціали, потенціали пітингоутворення і репасивації пітингу сталі X18H10T зсуваються у негативний бік зі зниженням кислотності розчину і підвищенням співвідношення концентрацій хлорид-іонів і іонів Fe^{3+} (рис.2.9). Оскільки E_c сталі X18H10T у концентрованих (2,8...5,6 моль/л) розчинах позитивніший за $E_{рп}$, то репасивація пітингів не відбувається, а процес травлення за пітинговим механізмом є самодовільним і перебігає без додаткового впливу. Однак, за таких умов розподіл зон травлення носить хаотичний характер та спостерігають локальний розвиток глибоких пітингів.

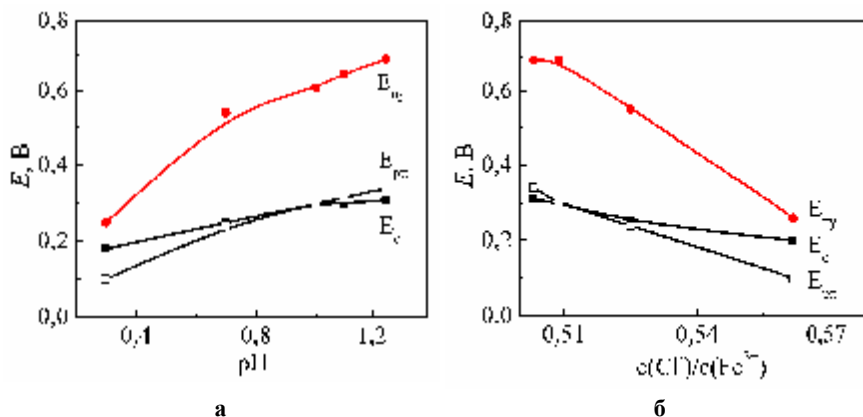


Рисунок 2.9 – Залежність стаціонарних потенціалів, пітингоутворення і репасивації пітингу сталі X18H10T від рН (а) і співвідношення концентрацій активатора та інгібітору пітингів (б) у розчинах FeCl_3

При розведенні розчину ферум (III) хлориду потенціали E_c , $E_{пн}$ і $E_{рп}$ закономірно зростають, причому E_c стає негативнішим за $E_{рп}$ і створюються умови для репасивації пітингу, тому для інтенсифікації травлення необхідно застосовувати зовнішню поляризацію. При анодній обробці легованих сталей в імпульсному режимі з підвищенням амплітуди густини струму в інтервалі 2,5...7 А/дм² (рис.2.10, а) за сталої частоти імпульсів спо-

стерігається тенденція до зростання кількості зон травлення, їх глибини і радіусів.

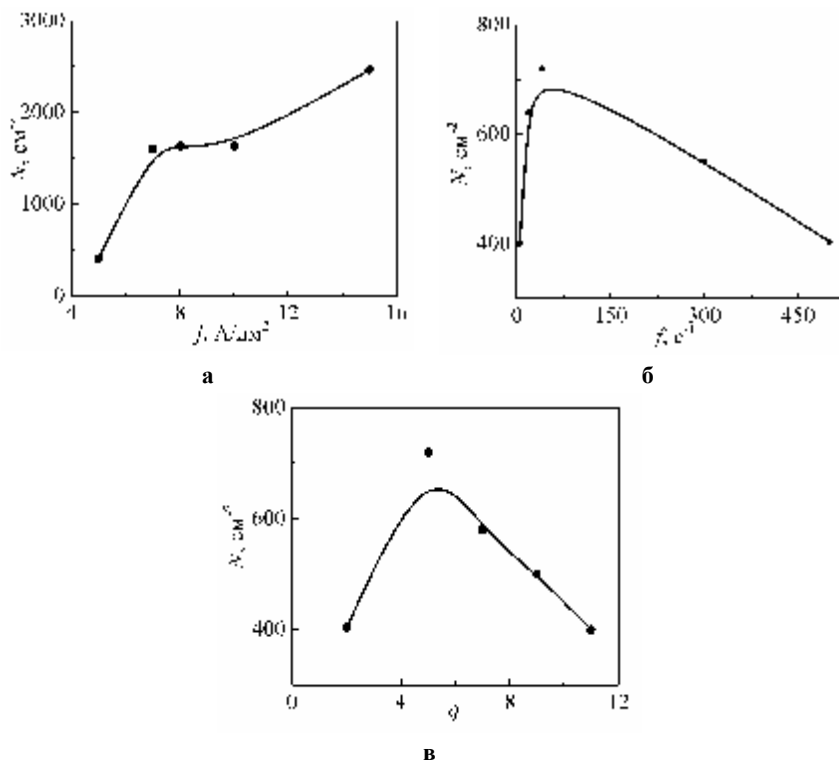


Рисунок 2.10 – Залежність кількості зон травлення на поверхні сталі X18H10T після поверхневої обробки у розчині 3 M FeCl₃ від густини струму (а) при $f = 50 \text{ с}^{-1}$; частоти (б) та шпаруватості (в) імпульсів при $j_i = 10 \text{ A}/\text{дм}^2$

В інтервалі 7...11 $\text{A}/\text{дм}^2$ процес пітингоутворення, а, відповідно, і поверхневої обробки, стабілізується за кількістю та розмірами зон травлення, а при подальшому підвищенні струму відбувається укрупнення пітингів і деяке зростання їх кількості. Із аналізу залежностей $N - f$ та $N - q$ (рис.2.10, б, в), яким притаманний екстремальний характер, встановлені тривалість імпульсів t_i (2,5...5 мс) та співвідношення $t_i/t_{\text{п}} = 3...7$, що відповідають максимальній щільності пітингів, а відповідно й найбільшому розвиненню

поверхні при збереженні тенденції до утворення неглибоких пітингів напівкульової форми (рис.2.11).

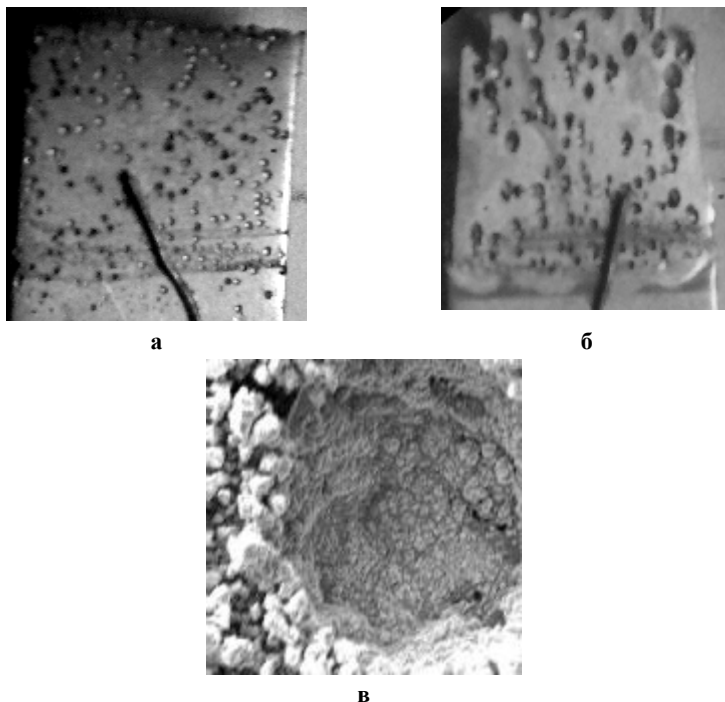


Рисунок 2.11 – Зразки сталі X18N10T після поверхневої обробки у розчині 3 М FeCl₃ при кількості пропущеної електрики, Кл/см²: а – 70 (x15), б – 140 (x15); в – після наступного нанесення покриття (x10000)

Отримані результати свідчать, що найбільший ступінь розвинення поверхні при сталому значенні питомої кількості електрики досягається за рахунок збільшення амплітуди струму поляризації при скороченні часу електролізу (рис.2.12). Наведений розв'язок є лише одним з прикладів реалізації $P\{S(t)\}$ за рівнянням (2.1) на підмножинах A та B , оптимізованих щодо поверхневої обробки сталі X18N10T. Проведені дослідження впливу енергетичних та часових параметрів імпульсної анодної поляризації на морфологію та ступінь розвинення поверхні досліджених матеріалів скла-

дають підґрунтя для оптимізації режимів поверхневої обробки хромонікелевих сталей і сплавів.

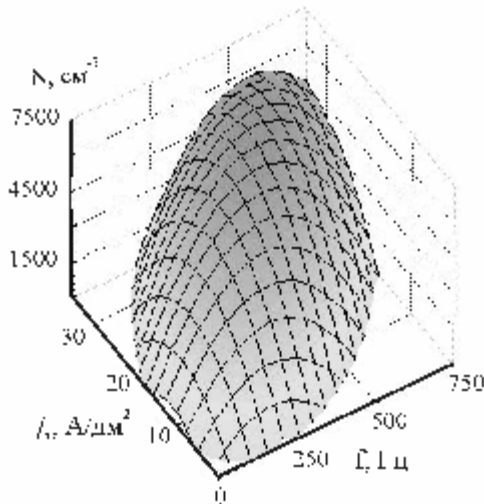
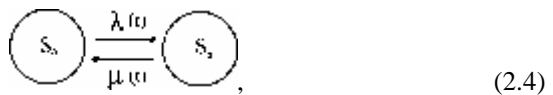


Рисунок 2.12 – Залежність щільності зон травлення поверхні сталі Х18Н10Т від параметрів імпульсного електролізу (площа 1 см²)

2.4. Імітаційне моделювання процесів поверхневої обробки пасивних металів і сплавів

Для опису динаміки перетворень у загальному вигляді (див. рис.2.1) згідно до розвинутих нами раніше підходів [126, 143, 144] граф $G(S,t)$ може бути згорнутий шляхом конденсації окремих станів і наданий у вигляді



що ілюструє перехід системи із стану S_0 у S_n з інтенсивністю $\lambda(t)$.

Величина $\lambda(t)$ за фізичним сенсом може бути надана співвідношенням

$$\lambda_i(t) = \frac{d\theta_i}{dt}, \quad (2.5)$$

в якому розмірність величин в обох частинах рівняння становить $[T^{-1}]$.

Аналіз впливу головних чинників на формування поверхні корозійностійкої сталі свідчить, що хронограмам, які відбивають кінетику процесу, та залежностям питомої кількості пітингів від часу $N(t)$ (рис.2.13, а) і кількості перенесеної електрики $N(Q)$ (рис.2.13, б), притаманний екстремальний характер.

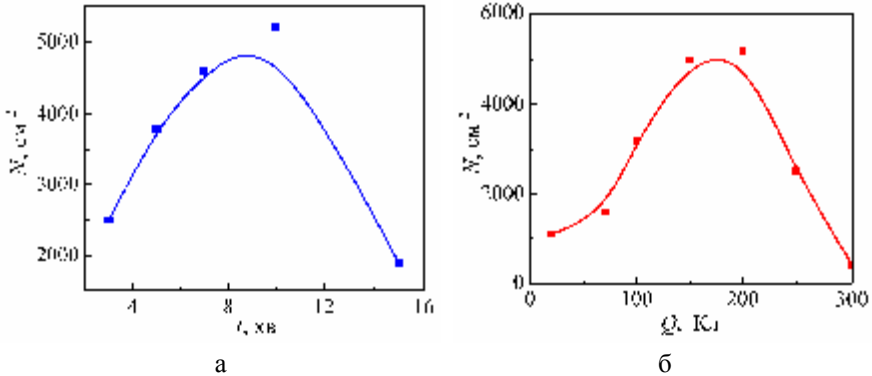


Рисунок 2.13 – Залежності питомої кількості зон травлення сталі X18H10T від тривалості обробки при $j_a = 15 \text{ А/дм}^2$ (а) та питомої кількості електрики (б) $t_i = 1 \text{ мс}, t_n = 1 \text{ мс}$.

Судячи з характеру зміни величин, залежність $\theta_n(Q)$ (табл..2.3) відповідає нормальному розподілу випадкових величин, тому з урахуванням фізико-хімічної природи, для їх опису можна застосувати розподіл Вейбула в трьохпараметровій формі

$$F_w = 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{t - t_0}{a} \right)^b \right\}, \quad (2.7)$$

де a, b, t_0 позитивні константи; b – параметр форми, a – параметр масштабу, t_0 – параметр локалізації. Геометрія залежності $\theta_n(Q)$ свідчить, що в умовах обробки поверхні значення t_0 (параметр локалізації або індукційний період) екстраполюється на нуль, на відміну від процесів пітингоутворення, в яких індукційний період – один з найзначущих параметрів. З цієї

причини функцію розподілу можна вважати двохпараметровою ($t_0=0$), а швидкість перетворень описати функцією ризику [146]

$$\lambda(Q) = k \cdot \lambda^k Q^{k-1}, \quad (2.8)$$

де λ і k – параметри розподілу.

Таблиця 2.3 – Залежність питомої площі поверхні електрода X18N10T після обробки імпульсами струму

Кількість електрики, Кл/см ²	20	40	60	80	100	120	140	160	180
θ_n , %	6	9	12	15	20	26	33	42	52

Стохастичні (λ_i) і кінетичні ($d\lambda_i/dQ$) параметри моделі процесу функціонально еквівалентні, тому припустимою є і еквівалентність таких параметрів, як перехідні імовірності (P_i) і питомі площі локалізації (λ_i)

$$P_i(Q) \sim \lambda_i(Q), \quad (2.9)$$

оскільки обидва мають тотожній фізичний сенс – є кількісною мірою реакційно-активної поверхні електрода при анодній поляризації. Характер цих змін під дією потоку відмов, тобто руйнування суцільності поверхні за рахунок локального розчинення, судячи з хронограм, ідентичний і підпорядковується умовам нормування ($\Sigma\theta = 1$). В цьому випадку система диференціальних рівнянь Колмогорова, що пов’язує перехідні імовірності окремих станів графу з інтенсивностями переходів між ними [130], для конденсованого графа $G(S)$ (2.4) має вигляд

$$\begin{cases} \frac{dP_0(Q)}{dQ} = -P_0 \cdot \lambda(Q) + P_n \cdot \mu(Q) \\ \frac{dP_n(Q)}{dQ} = P_0 \cdot \lambda(Q) - P_n \cdot \mu(Q) \end{cases} \quad (2.10)$$

Беручи до уваги, що інтенсивність відновлення $\mu(Q)$ близька до нуля, тобто $\mu(Q) = 0$, а λ описано рівнянням (2.8), маємо

$$\frac{dP_0}{dQ} = -P_0 \cdot k \cdot \lambda^k \cdot Q^{k-1}. \quad (2.11)$$

Розв'язок цього диференційного рівняння в зручній для користування формі запишемо як

$$P_0 = (1 - \theta_n^{(0)}) \exp\{-(\lambda \cdot Q)^k\}, \quad (2.12)$$

де $\theta_n^{(0)}$ початкове ($Q \rightarrow 0$) значення θ_n .

Хронограми $\theta(Q)$ чисельним диференціюванням були трансформовані в залежності $d\theta_n/dQ$, що дозволило визначити параметри розподілу Вейбула (k і λ) з лінеаризованих шляхом логарифмування експериментальних даних. За встановленими параметрами розподілу $k = 2,2$ і $\lambda = 0,005$ розраховано функції $\theta_n(Q)$ та $\theta_m(Q) = (1 - \theta_n)$ – додаткової до неї. Результати моделювання ПОМ та їх співставлення з масивом вихідних даних (рис.2.14) свідчать, що побудовані залежності адекватно відбивають зміну геометрії поверхні металів під дією анодної поляризації.

Адекватність одержаних результатів надає можливість формалізованого опису процесу поверхневої обробки сплавів, схильних до пасивації (рис. 2.15).

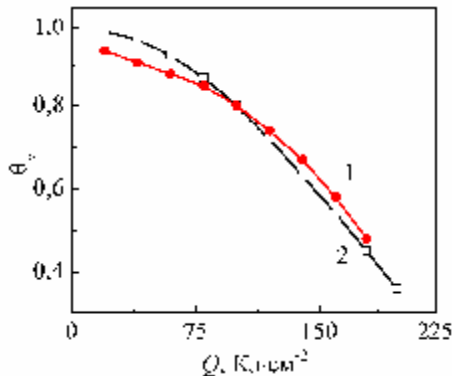


Рисунок 2.14 – Зіставлення експериментальних (1) та розрахованих (2) залежностей питомої площі розвиненої поверхні θ_m сталі X18H10T від кількості пропущеної електрики Q

Така поверхнева обробка може здійснюватись як шляхом керованої хімічної взаємодії матеріалу з компонентами розчинів електролітів $\mu(t)$ в умовах самодовільного розчинення за пітинговим механізмом ($\Delta G < 0$), так і під впливом зовнішньої поляризації $j(t)$ у корозивних розчинах ($\Delta G > 0$). Варіативну частину технології складають параметричні вектори $A1...A4$, що відбивають внесок складу і співвідношення компонентів розчину ($A1$), електричних і часових параметрів зовнішньої поляризації ($A2$), геометричних параметрів поверхневої обробки – глибини і розміру пітингів, їх питомої кількості та граничного рівня розвинення поверхні k_p ($A3$), а також хімічної природи металу або сплаву, що піддають обробці ($A4$).

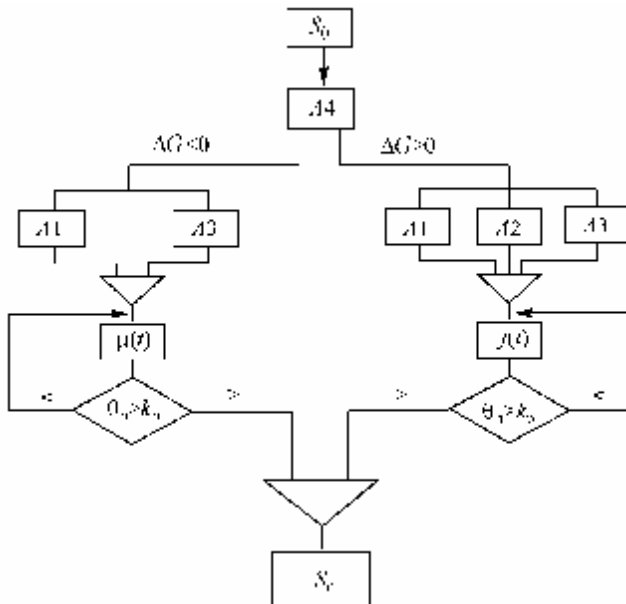


Рисунок 2.15 – Структурна схема процесу обробки поверхні пасивних металів і сплавів

РОЗДІЛ 3

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ СПЛАВІВ d^{4-9} МЕТАЛІВ

З огляду на дефіцитність та високу собівартість традиційних КМ на основі платиноїдів, значну кількість досліджень спрямовано на зниження вмісту останніх і навіть повну заміну. Важливу роль в цьому відіграють оксиди перехідних металів, змішані та складні оксиди, в той час як імовірно більш перспективні КМ, створені шляхом модифікування поверхні і сплавоутворення, ще не набули достатнього розповсюдження. Донедавна більшість сплавів виготовляли металургійним способом, але все частіше покриття певного складу і структури одержують гальванохімічно і наразі таким способом осаджено біля 270 сплавів, з яких більше 190 – бінарні, і для багатьох з них встановлено закономірності осадження, структуру та властивості. Електролітичне осадження сплавів має переваги перед нанесенням індивідуальних металів, тому що дозволяє змінювати їх фізико-хімічні властивості, надавати виробам із дешевих та доступних матеріалів і тих, що легко формуються, необхідні властивості. Так, підвищена твердість і опір зношуванню дає можливість замінити електролітичними сплавами чисті метали. Деякі метали легко утворюють сплави, тоді як окремо електролітично не осаджуються взагалі, наприклад, Ni-Mo, Ni-W, Ni-Re, один і той же технологічний процес дозволяє одержувати покриття заданого складу на деталях різної конфігурації. Осади електролітичних сплавів

відрізняються від металургійних дрібнозернистістю, наявністю в них текстури, а також фазовим складом і структурою. Склад електролітичних сплавів і фазова будова визначають їх основні властивості та, в свою чергу, залежать від умов електроосадження. Дослідження технологій нанесення сплавів із нетоксичних електролітів, наприклад, цитратних, пірофосфатних, сульфаматних, гліцератних і т.і. набуває особливого значення, хоча із значної кількості розроблених сплавів промислове застосування знаходить лише частина. Це пояснюється складністю технології осадження сплавів, зокрема частим, а іноді і безупинним коригуванням електроліту, необхідністю підтримувати в певних межах його рН і температуру, безперервним перемішуванням, використанням у ролі анодів металургійних сплавів або роздільних металів.

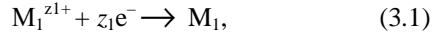
Серед найбільш поширених процесів – латунювання, покриття сплавами золота і срібла для технічних виробів і захисно-декоративного оздоблення, сплавами на основі олова для паяння і т.і. Широке застосування знайшли також сплави нікель-фосфор і кобальт-фосфор, що одержують хімічним осадженням. Деякі сплави мають особливу твердість і стійкість проти зношування. Сплави Fe-P, Co-P та Ni-Co застосовують для виготовлення деталей гальванопластичним методом, Pb-Sn і Pb-Zn використовують як антифрикційні, а Fe-Ni і Co-Ni, а перспективно – і сплави металів підгрупи феруму з W, як магнітні. Зауважимо, що електролітичне осадження магнітних плівок є майже єдиним способом їх одержання, а магнітні характеристики цілком визначаються умовами електролізу. Сплави Zn-Cd, Sn-Cd, Cd-Ni здатні забезпечити захист від корозії в умовах тропічного клімату, сплави хрому Cr-Mo, Cr-W, Cr-Re, Cr-Co, Cr-Ni, Cr-Fe, Cr-V мають високу механічну і корозійну стійкість в хімічно агресивних промислових середовищах, жаростійкі. Сплави Cd (40%)-In, In-Zn (80%), Zr-Cd, Zr-Zn мають високу корозійну стійкість у мастильних середовищах, дизельному паливі, органічних сполуках при високих температурах і тиску. Перспективним напрямком є одержання нових сплавів із заданими функціональними властивостями та пошук нових областей застосування відомих. Наприклад, сплави золота (Au-Ag, Au-Ni, Au-Sb, Au-Co, Au-As, Au-Pb, Au-Ag-Sb) можна застосовувати для покриття електричних контактів; сплави кобальту з вольфрамом, молібденом і ренієм – в космічних пристроях; молібдену і вольфраму – перспективні для конструкцій, що пра-

цюють із значним навантаженням при високих температурах. Перспективними вбачаються сплави рутенію з нікелем і кобальтом, здатні замінити покриття родієм і паладієм. Задача одержання матеріалів з заданими функціональними властивостями, наприклад, каталітичними або протикорозійними, визначає напрямки подальших досліджень по їх створенню, а також пошуку методів прогнозування каталітичної активності у певних реакціях і визначення ресурсу в умовах експлуатації.

Розмаїття вимог до покриттів визначає необхідність пошуку технологічних рішень щодо їх електрохімічного одержання, оскільки властивості сплавів залежать від багатьох чинників: природи співосаджуваних металів, складу, концентрації і рН розчинів, присутності в них спеціальних домішок, режимів електролізу і густини струму, температури, інтенсивності перемішування. Комплексні електроліти в більшості випадків надають змогу осаджувати компактні дрібнокристалічні покриття, виключити проміжний шар при нанесенні дорогоцінних металів на субстрати зі сплавів феруму, їх висока розсіювальна здатність дозволяє одержувати покриття рівномірної товщини на різних ділянках деталей складної конфігурації, забезпечити поліпшення окремих фізико-механічних і фізико-хімічних властивостей.

Значний внесок в розроблення технології гальванічних покриттів сплавами в Україні внесли представники різних наукових шкіл, зокрема Харківські школи Андрущенко Ф.К. (Орехова В.В., Байрачний Б.І., Сахненко М.Д., Якименко Г.Я.) та Каданера Л.І., Дніпропетровська школа Лошкарьова М.А. і Данилова Ф.Й., Київські – Городиського А.В. (Кублановський В.С., Панов Е.В.) та Антропова Л.І. (М.І.Донченко, Т.І.Мотронюк) та ряд інших. Теоретичні підстави сплавоутворення в достатній мірі висвітлені як у фундаментальних працях означених дослідників, зокрема [147 – 152], та їх попередників, так і періодичних публікаціях сьогодення.

Спільний розряд іонів металів відносять до суміщених катодних реакцій, що перебігають незалежно одна від одної, як і відновлення присутніх в електроліті органічних речовин, одночасне виділення основного металу і металу–домішки, але за умови, що ані вихідні речовини, ані продукти реакції не взаємодіють між собою або з електролітом. Зокрема, якщо на катоді реалізуються дві паралельні катодні суміщені реакції:



причому кожна з них перебігає так, начебто вона є єдиною реакцією, умовою співосадження металів M_1 і M_2 є виконання рівності:

$$E_{M_1}^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln a_{M_1}^{z_1+} + \eta_{M_1} = E_{M_2}^0 + \frac{RT}{z_2 F} \ln a_{M_2}^{z_2+} + \eta_{M_2}, \quad (3.3)$$

де $E_{M_1}^0$, $E_{M_2}^0$ – стандартні потенціали електродних реакцій (3.1) і (3.2),

z_i – зарядове число або кількість перенесених елементарних зарядів,

R – універсальна газова стала,

T – термодинамічна температура, F – стала Фарадея,

a_i – активність частинок у розчині,

η – перенапруга парціальної реакції.

Виконання умови (3.3) можливо в наступних випадках:

§ Стандартні потенціали металів близькі між собою. Якщо перенапруги при виділенні M_1 і M_2 приблизно однакові, то зближення потенціалів виділення досягається за рахунок варіювання концентрацій $M_1^{z_1+}$ і $M_2^{z_2+}$.

§ Стандартні потенціали настільки відрізняються, що зміна концентрацій простих гідратованих іонів не дозволяє зблизити рівноважні електродні потенціали. В цьому випадку зближення потенціалів виділення можна досягти підвищенням перенапруги реакції, що перебігає при більш негативних потенціалах. Аналогічний результат одержують при зміні концентрації іонів, що розряджаються, шляхом комплексоутворення, причому ліганди підбирають таким чином, щоб у більш міцний комплекс зв'язувався позитивніший компонент.

§ Стандартні потенціали відрізняються один від одного, але реакція, що має місце при більш позитивних потенціалах, перебігає в області граничного струму, однак зауважимо, що виділення металу на граничному струмі супроводжується утворенням порошкоподібних осадів.

Закономірності спільного розряду змінюються, якщо паралельні реакції впливають одна на одну. Таке явище спостерігається, коли при спільному виділенні металів утворюються не окремі фази, а сплав – твердий

розчин або інтерметалева сполука. Зменшення парціальної молярної енергії кожного з компонентів при сплавоутворенні викликає ефект деполаризації. Оскільки утворення сплаву супроводжується позитивною максимальною роботою при виділенні в сплав кожного з металів, то згідно термодинамічним даним, деполаризація повинна спостерігатися у обох металів. Однак зазвичай лише один з них виділяється з деполаризацією (як правило, електронегативніший), тоді як потенціал розряду іонів другого металу зсувається в негативному напрямку. Таке явище термодинамічно не пояснюється, і його пов'язують зі зміною кінетики парціальних реакцій за рахунок взаємного впливу. Наприклад, перебіг паралельних реакцій змінює будову подвійного електричного шару (ПЕШ), умови адсорбції поверхневоактивних речовин, схильність металу до пасивації, концентрацію іонів, що розряджаються, у прикатодному шарі і т.і., а появу гальмування процесу віддзеркалює надполаризація.

Якщо в катодній реакції при сплавоутворенні беруть участь електро-одноактивні частинки різної природи, зокрема один із металів відновлюється з гідратного або катіонного комплексу, а інший – з аніонного (що має місце при розряді оксометалатів), то закономірності реакції суттєво ускладнюються. Відомо, що у водних розчинах такі, перспективні з точки зору каталітичних властивостей, метали, як вольфрам, ванадій, молібден та ін. вирізняються рядом особливостей:

- вони присутні виключно у вигляді аніонів оксикислот [153];
- такі сполуки виявляють схильність до утворення полімерних форм – гекса-, окта-, декаметалатів та аніонів більшого ступеня агрегації [154];
- з водних розчинів вони у вигляді індивідуальних металів електрохімічно взагалі не відновлюються [149].

Але при цьому такі елементи досить легко співосаджуються у сплави, хоча майже виключно з металами підгрупи феруму [155–162]. Дослідженню цього феномену було присвячено значну кількість робіт як в Україні, так і за її кордоном, але однозначної відповіді на природу такої електрохімічної поведінки перелічених металів одержано не було. Імовірно, складності в інтерпретації, а відтак і керуванні процесами сплавоутворення і відтворюваності результатів значною мірою стримують і їхнє практичне застосування. Існують різні уявлення щодо природи та механізму сплавоу-

творення: А.Т. Васько [149] схиляється до 6 електронного відновлення оксометалатів; В.М. Кудрявцев [163–166], як і автори [167] надають перевагу утворенню сполук проміжних ступенів окиснення, тоді як інші [168, 169] вважають, що утворюється активований комплекс сполук вольфраму з кобальтом або нікелем. Відзначають також вплив поверхневої плівки, з якої імовірно відбувається розряд таких іонів, внесок парціальної реакції розряду гідроксоній-іонів, кислотності розчину та його іонного складу, параметрів електродної поляризації, аморфної природи одержуваних покриттів та значної кількості інших чинників [170 – 182].

Зокрема, при дослідженні трикомпонентних сплавів було встановлено, що осадки Co-Ni-Mo можна одержувати гальваностатично з хлоридних розчинів при додаванні цитратів або гліцину [183]. Цитратні розчини при низьких рН непридатні для отримання якісних покриттів, тоді як з гліцинатних при рН 7 формуються аморфні плівки, а з цитратних – містять кобальт з розміром зерна 11 нм. Коерцитивна сила таких магнітних плівок з гліцинатних електролітів нижча за 50 ерстед, а з цитратних – більше за 125 Е. Аморфний сплав Ni-W-B осаджують з цитратного електроліту [184] при густині струму 2 А/дм² з виходом за струмом (Вс) до 50 %. Після 2 годин термообробки при 400 °С мікротвердість сплавів з $\omega(W) = 43$ % мас. становить 919,8 кг/мм², $\omega(W) = 32,5$ % – 946,0 кг/мм². Визначено вплив густини струму, температури та рН амонійно-цитратного електроліту на структуру і корозійну стійкість сплаву Ni-W-B [185], Вс якого складав приблизно 38 %, а покриття оптимального складу (73 % мас. Ni) мають властивості, кращі ніж у сплаву Co-W-B, хоча сплав Co-Mo-B, осаджений з амонійно-цитратного електроліту [186], має мікротвердість 600...1100 МПа за шкалою Вікерса. Дослідження за допомогою скануючої електронної мікроскопії і рентгеноструктурного аналізу показали [187], що електроосаджений сплав Ni-Fe-Mo є частково аморфним та характеризується низькою перенапругою виділення водню навіть після довгострокових випробувань у 30 %-му розчині КОН. Каталітична активність чотирикомпонентного сплаву Ni-Fe-Mo-Co залежить від мольної частки сплавотвірних елементів та підвищується із додаванням кобальту [188] та попереднім частковим витравлюванням Мо та Fe у тартраті натрію / калію. Перенапруга виділення водню на сплаві складу Ni_{35,63}Fe_{24,67}Mo_{23,52}Co_{16,18} у 30 %-му розчині

КОН при 80 °С та 200 мА/см² становить 66,2 мВ, причому каталітична активність сплаву, отриманого в імпульсному режимі, вища.

Численна інформація щодо подвійних сплавів d⁴-металів з металами підгрупи феруму також досить картата, відбиває уявлення представників різних наукових шкіл та уподобання авторів. Зокрема, вольтамперометричні дослідження на скловуглецевому та платиновому електродах довели, що осадження сплаву Co-W супроводжується виділенням водню, а вихід за струмом сплаву не перевищує 20 % [189]. Аморфні та нанокристалічні сплави M-W (M=Fe, Ni) з розміром зерна 2,5 нм, отримані електроосадженням [190], мають у складі фазу Ni₄W, міжатомну відстань Ni-Ni у 2,49 Å, а Ni-W у 2,5 Å, при збільшенні вмісту вольфраму відстань зростає. Осадження сплаву Ni-W з кислого (рН 4,5) цитратного електроліту при варіюванні режимів з виходом за струмом близько 80...85 % довело [191], що V_c зростає з підвищенням концентрації іонів Ni²⁺ в електроліті, але вміст вольфраму залишається у межах 4...20 % мас.

Осадження порошкового покриття кобальт-вольфрам з амонійно-цитратного електроліту в умовах дифузійного контролю [192] при варіюванні густин струму, співвідношення концентрацій CoSO₄ і Na₂WO₄, рН і температури свідчить, що на вміст вольфраму (0...20 %) впливає співвідношення концентрацій, сплав є твердим розчином вольфраму в гексагональній та кубічній ґратці кобальту. Дослідження впливу частоти (0,67...333 Гц) імпульсного уніполярного струму [193] густиною 3 А/дм² на властивості, V_c, структуру та мікротвердість сплавів Co-W свідчать про зростання останньої з підвищенням вмісту вольфраму у сплаві, а визначення каталітичної активності такого сплаву дозволило запропонувати його [194] як анодний матеріал для окиснення метанолу.

Електролітичні сплави Ni-W [195] з високими пластичністю та міцністю одержані осадженням на мідні підкладки з амонійно-цитратних електролітів. Варіювання складу електролітів та режимів електролізу дозволило отримати нанокристалічні сплави з вмістом вольфраму 20,7 % ат. і розміром зерна 3 нм, а при варіюванні густини струму [196] в межах 5...20 А/дм² вміст вольфраму та V_c практично не змінюються (від 32 до 45 % мас.). При підвищенні рН V_c зростає, а ω(W) не змінюється, але при зростанні концентрації нікелю V_c зростає з одночасним зменшенням ω(W). Мікротвердість становить HV 560...712, але сягає 1447 для ω(W) = 50 % після термооброб-

ки при 650 °С. Розглянуто вплив умов електролізу на структуру покриттів Ni-W та Ni-Mo [176], описано наявність неповністю відновлених оксидів вольфраму, які переважно локалізуються по межах зерен сплаву, а також фази інтерметаліду Ni₄W. Аморфні сплави (28 % ат.) з щільною упаковкою та малими розмірами зерен (10...15 нм) кристалізуються при імпульсному електролізі. У роботі [197] вміст вольфраму у сплаві визначено як 5...12 % при осадженні на мідну підкладку, а у [198] – не перевищував 28 % мас. при 0,4 М нікелю сульфату та 0,2 М вольфраму у розчині електроліту. На думку авторів [199] осаджені з цитратного електроліту сплави Ni-W містять різні фази залежно від режимів електролізу. Об'ємноцентрована тетрагональна фаза Ni₄W формується тільки при високих температурах та низьких густинах струму. Дослідники звертають увагу і на складність осадження чистих металів з розміром зерна менше 10 нм [200], хоча відомо, що сплав Ni-W з вмістом W 13 % ат. має підвищену твердість та опір розтріскуванню порівняно з кращими чистими нанокристалічними сплавами Ni.

Наведений матеріал є відбитком перерізу науково-технічної інформації щодо проблеми одержання каталітично активних матеріалів на основі сплавів d⁴–d⁸ металів. З огляду на імовірність синергізму при формуванні ЕКА такими елементами та очікувану перспективу їх застосування необхідно визнати наявний рівень теоретичного підґрунтя явно недостатнім. В той же час зауважимо, що і застосування двохкомпонентних сплавів з адитивним характером формування КА для створення каталітичних матеріалів різноманітного призначення у поточний час не відповідає дійсному рівню можливостей технічної електрохімії. Так, наприклад, обмеження у використанні платиноїдів, зокрема паладію, для виробництва каталітичних систем зумовлено їх високою ціною, але в той же час не вичерпано можливості створення сплавів паладію із зниженим вмістом коштовного елемента, не обґрунтовані концентраційні межі складу таких сплавів і їх властивостей. Дослідники використовують обмежений спектр лігандів, залучають головним чином найрозповсюдженіші з них для керування перебігом електродних реакцій, недостатньо використовують переваги полілігандних систем. На нашу думку, ще одним обмеженням, що стримує розвиток наукових досліджень, є відсутність адекватних прогностичних поглядів на природу формування каталітичної активності матеріалів, внаслідок

чого емпіричні пошуки не приносять суттєвих наслідків, а цілеспрямований пошук не має позитивного вектора. На наш погляд, цілком імовірним виглядає створення на підставі матеріалів, відомих як адитивні, нових синергетичних сплавів екологічного призначення.

3.1. Закономірності електроосадження сплавів нікелю з міддю та паладієм

Закономірності електродних процесів у системі $\text{Cu}^{2+}-\text{Ni}^{2+}-\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.

Різниця стандартних окисно-відновних потенціалів нікелю та міді становить близько 0,6 В, тому як для сплавоутворення взагалі, так і змінення складу електроосадженого сплаву Ni-Cu зокрема, не достатньо лише варіювання співвідношень концентрацій солей сплавотвірних елементів на користь більш негативного металу. Єдиним способом співосадження цих металів у сплав із заданим вмістом компонентів є використання лігандів, з якими більш позитивний метал апріорі утворюватиме міцніші комплекси. До числа лігандів, як досліджено раніше [147, 148, 201], можна віднести дифосфат-іони, для яких $pK_{\text{H}}([\text{Ni}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-})$ майже на п'ять порядків величини більша за $pK_{\text{H}}([\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-})$, а $pK_{\text{H}}([\text{NiP}_2\text{O}_7]^{2-})$ на два порядки переважає $pK_{\text{H}}([\text{CuP}_2\text{O}_7]^{2-})$ (рис.3.1), за рахунок чого відбувається зближення потенціалів відновлення та створюються умови для співосадження металів у сплав.

Характер поляризаційних залежностей, отриманих у розчинах на основі 1 М $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (рН 8,8...9,0) при варіюванні співвідношення концентрацій іонів Ni^{2+} і Cu^{2+} (рис.3.2, залежності 2...4), відрізняється від вольтамперограм, зареєстрованих при відновленні купруму (рис.3.2, залежність 1) окремо від нікелю (рис.3.2, залежність 5) з дифосфатних комплексів. Слід відзначити, що як за відсутності іонів нікелю в електроліті, так і співвідношенні концентрацій $c(\text{Cu}^{2+}) : c(\text{Ni}^{2+}) \geq 3:1$ на вольтамперограмах наявна одна хвиля, причому граничний струм j_r природно знижується із зменшенням $c(\text{Cu}^{2+})$, а потенціал напівхвилі $E_{1/2}$ зсувається у негативний бік. При підвищенні концентрації іонів Ni^{2+} на залежностях з'являється друга хвиля при потенціалах, негативніших -0,8 В, яка відповідає співосадженню міді і нікелю в сплав. Такий висновок витікає з того факту, що потенціал першої хвилі не залежить від співвідношення концентрацій

сплавотвірних елементів у розчині, а другої – закономірно зростає з підвищенням $c(\text{Ni}^{2+})$. З рис.3.2 видно, що при утворенні сплаву за густини струму, які не перевищують граничні, розряд іонів нікелю відбувається з деполаризацією, а міді – з надполаризацією.

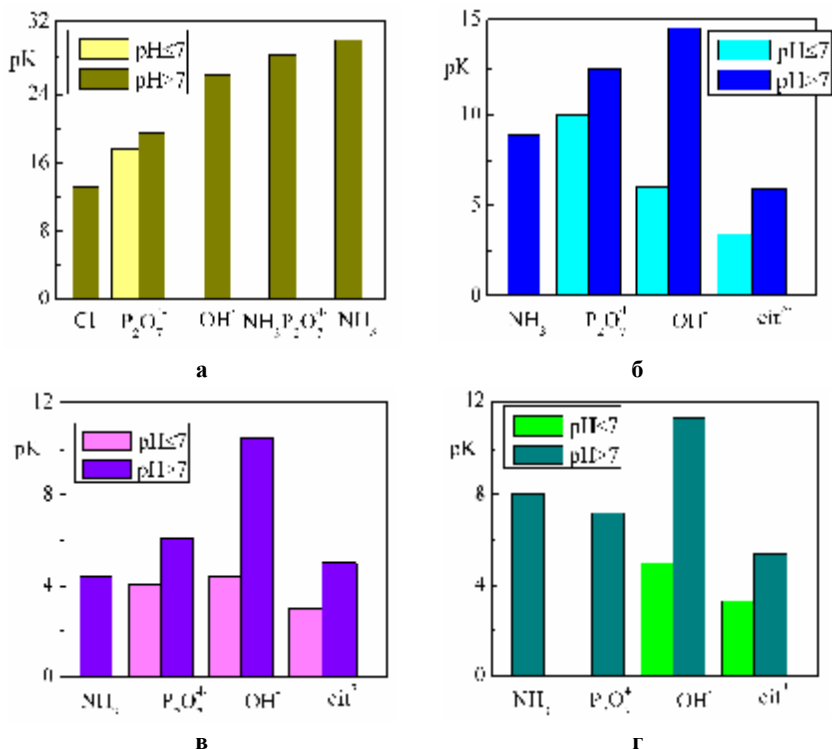
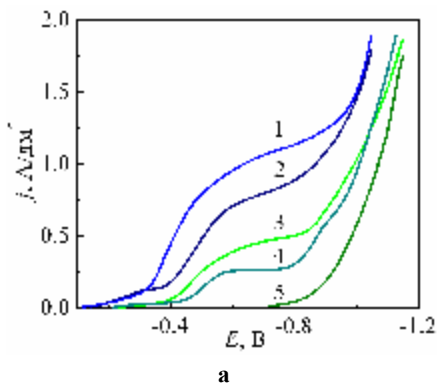


Рисунок 3.1 – Константи утворення комплексів катіонами Pd²⁺ (а), Cu²⁺ (б), Co²⁺ (в) і Ni²⁺ (г) з різними лігандами

Слід відзначити, що дрібнокристалічні покриття осаджуються при потенціалах, які відповідають напівлогарифмічним ділянкам поляризаційних залежностей, причому з підвищенням густини струму вихід за струмом падає [202]. В той же час, на ділянці, що відповідає граничному струму, утворюються покриття оксидами міді та нікелю. Це пояснюється зростанням рН приелектродного шару внаслідок паралельного перебігу реакції

виділення водню, що суттєво впливає як на стійкість комплексів, так і процес відновлення нікелю.



Параметр	Хвиля	$c(\text{Cu}^{2+})/c(\text{Ni}^{2+})$			
		1/-	3/1	1/1	1/3
$j_r, \text{A}/\text{дм}^2$	1	1,1	0,69	0,5	0,25
	2	–	–	0,3	0,4
$E_{1/2}, \text{В}$	1	-0,4	-0,5	-0,5	-0,5
	2	–	–	-0,92	-0,85

Рисунок 3.2 – Вольтамперограми (а) та характеристичні параметри реакції відновлення електродноактивних частинок (б) на Cu електроді з розчинів складу, моль/дм³: 0,3 CuSO₄ (1); 0,225 CuSO₄, 0,075 NiSO₄ (2); 0,15 CuSO₄, 0,15 NiSO₄ (3); 0,075 CuSO₄, 0,225 M NiSO₄ (4); 0,3 M NiSO₄ (5), на фоні 1 M K₄P₂O₇, $s = 0,005 \text{ В/с}$

Відомо [147], що дифосфатний комплекс нікелю руйнується при $\text{pH} > 10,5$ з утворенням гідроксиду нікелю, тому в процесі електролізу в прикатодному шарі відбувається розпад аніонного дифосфатного комплексу з утворенням більш стійких гідроксокомплексів, які стабілізують дрібнодисперсний золь у вигляді $x[\text{Ni}(\text{OH})_2] \cdot y(\text{NiOH})^+$. Останній викликає пасивування поверхні електрода та зниження виходу за струмом. З іншого боку, осадження міді приводить до зростання перенапруги виділення водню, що і сприяє стабілізації рН приелектродного шару та включенню нікелю до сплаву.

Закономірності електродних процесів у системі $\text{Pd}^{2+}-\text{Ni}^{2+}-\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.

Істотно, ще складніше досягти співосадження нікелю в сплав з паладієм через більш суттєву різницю їх стандартних потенціалів (~1,24 В), для подолання якої недостатньо лише координації катіонів, а необхідно застосовувати полілігандні системи і нестационарні режими електролізу. Як показали дослідження іонних рівноваг і потенціометричні вимірювання, велика різниця констант нестійкості полілігандних дифосфатно–

аміакатних комплексів паладію [203] $K_n(\text{PdNH}_3\text{P}_2\text{O}_7^{2-}) = 5 \cdot 10^{-29}$ і нікелю [204] $K_n(\text{NiNH}_3\text{P}_2\text{O}_7^{2-}) = 5,6 \cdot 10^{-9}$ сприяє зближенню потенціалів і створює умови для сумісного відновлення паладію з нікелем у сплав [205–207]. Потенціодинамічні вольтамперограми відновлення паладію (рис. 3.3, залежність 1) і нікелю (рис.3.3, залежність 3) з дифосфатно–аміакатних комплексів свідчать, що співосадження металів у сплав стає можливим в інтервалі потенціалів -0,6...-0,8 В (рис.3.3, залежність 2), оскільки виділення паладію відбувається з надполяризацією, а нікелю – з деполяризацією.

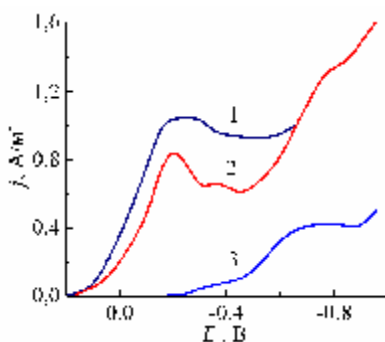


Рисунок 3.3 – Потенціодинамічні вольтамперограми відновлення паладію (1), сплаву Ni-Pd (2) і нікелю (3) з дифосфатно–аміакатних комплексів при pH=9,5...10,5, $s = 0,01$ В/с

З підвищенням швидкості розгортання потенціалу (s) на вольтамперограмах візуалізуються два катодних піки, потенціали яких зсуваються у негативний бік, а струми зростають (табл.3.1). З парціальних гальваностатичних залежностей (рис.3.4) витікає, що при низьких густинах струму і потенціалах до -0,8 В швидкість відновлення паладію суттєво переважає швидкість відновлення нікелю до сплаву, тому останній збагачується більш позитивним металом. При підвищенні густини струму поляризації, а, відповідно, і зсуванні потенціалу в негативному напрямку, відновлення нікелю прискорюється, а паладію – стабілізується. Отже в інтервалі потенціалів -0,85...-1,0 сплав збагачується нікелем, але одночасно знижується вихід за струмом, оскільки інтенсифікується також і реакція виділення водню (рис.3.4, залежність 2).

Таблиця 3.1 – Кінетичні параметри реакції осадження сплаву паладій–нікель з розчину складу, моль/дм³:
0,002 Pd²⁺, 0,04 Ni²⁺, 0,5 K₄P₂O₇, 0,5 NH₄OH, 1,0 KCl

<i>s</i> , В/с	<i>E</i> _с , В	<i>E</i> _п ¹ , В	<i>E</i> _{п/2} ¹ , В	<i>J</i> _п ¹ , А/м ²	<i>E</i> _п ² , В	<i>E</i> _{п/2} ² , В	<i>J</i> _п ² , А/м ²
0,002	0,248	-0,20	-0,01	1,12	-0,82	-0,77	1,0
0,005	0,253	-0,19	-0,02	1,25	-0,83	-0,77	1,1
0,01	0,263	-0,19	-0,02	1,31	-0,83	-0,78	2,1
0,02	0,250	-0,20	-0,07	1,75	-0,85	-0,81	3,1
0,05	0,260	-0,22	-0,01	2,75	-0,87	-0,84	5,6

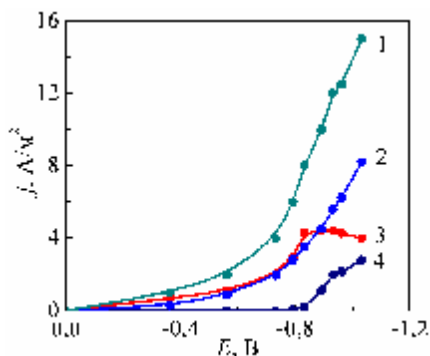


Рисунок 3.4 – Сумарна (1) і парціальні гальваностатичні залежності виділення водню (2), паладію (3) і нікелю (4) з розчину складу, моль/дм³: Pd²⁺ – 0,002, Ni²⁺ – 0,04, K₄P₂O₇ – 0,5, NH₄OH – 0,5, KCl – 1,0 при *t* = 20 °С

Лінеаризація обох хвиль вольтамперограм у координатах змішаної кінетики $E - \lg[j \cdot j_{\text{п}} / (j_{\text{п}} - j)]$ з кутовим коефіцієнтом, більшим 59 мВ, свідчить про необоротність процесів [208]. Співвідношення струмів прямого та зворотного піків становить $j_{\text{па}} / j_{\text{нк}} > 1$ і змінюється антибатно швидкості сканування потенціалу. Значення ефективної енергії активації, розраховані із застосуванням температурно-кінетичного методу [107] для другої хвилі, струм якої, на відміну від першої, залежить від температури, становить 30 кДж/моль. Крім того, перша катодна хвиля вольтамперограм характеризується антибатною залежністю $j_{\text{п}}/s^{1/2}$ від *s*, причому з підвищенням швидко-

сті розгортання потенціалу $s \geq 0,01$ В/с перша хвиля вироджується. Для другої катодної хвилі $j_{н}/s^{1/2}$ зростає симбатно s . Аналіз перелічених характеристикних критеріїв кінетики та залежностей струмів піків від концентрації дифосфат-іонів [203, 209, 210], як і значення порядків реакцій за $P_2O_7^{4-}$ -іонами $p = -1$, свідчать, що стадії розряду передуює хімічна реакція дисоціації полілігандних комплексів сплавотвірних металів



де $M = Pd, Ni$.

Таким чином, за рахунок змінення співвідношення концентрацій солей сплавотвірних елементів або застосування відповідних лігандів, можна зблизити потенціали відновлення металів різної природи. Однак, слід звернути увагу на той факт, що механізм відновлення цих металів в переважній більшості випадків є подібним: хімічна реакція дисоціації комплексних іонів, що передуює стадії розряду (зокрема, дифосфатних) [204], або безпосереднє катодне відновлення позитивно заряджених комплексів (зокрема, аміакатних) [148]. Таким чином відбувається співосадження нікелю з міддю та паладієм, оскільки вони утворюють з однаковими лігандами комплекси, константи нестійкості яких відрізняються на декілька порядків величини (рис.5.1). Ідентичність природи окремих стадій, як і закономірностей їх перебігу [103], дозволяє надати механізм сплавоутворення узагальненою схемою (рис.5.5), яка враховує швидкості об'ємної v_d та поверхневої v_{ds} дифузії компонентів з об'єму розчину ($x=\infty$) до поверхні електрода ($x=0$) або реакційного шару ($x=\delta_p$); електрохімічні k_{si} , прямі k_{fi} і зворотні k_{bi} хімічні реакції; іонні рівноваги в електроліті за участю лігандів (L) та іонний добуток води K_w ; суміщену реакцію катодного виділення водню; утворення ад-атомів $(\)_{ад}$ або атомів кристалічної ґратки $(\)_{кр}$. До того ж, процеси відновлення нікелю та міді або нікелю та паладію, на наш погляд, відбуваються паралельно і не є взаємообумовленими, оскільки метали здатні утворювати катодні осади окремо (рис.3.5, напрямки **a** або **b**).

Але серед відомих подвійних і потрійних сплавів значне місце посідають такі, що утворюються за рахунок відновлення електродноактивних частинок різної природи [211], або такі, окремі складові яких індивідуально з водних розчинів не відновлюються [212, 213]. За таких обставин для

керування процесом сплавоутворення не достатньо варіювати тільки склад електроліту, а необхідно теоретичне обґрунтування режимів електросинтезу на підставі уявлень про механізм та кінетику процесу в цілому.

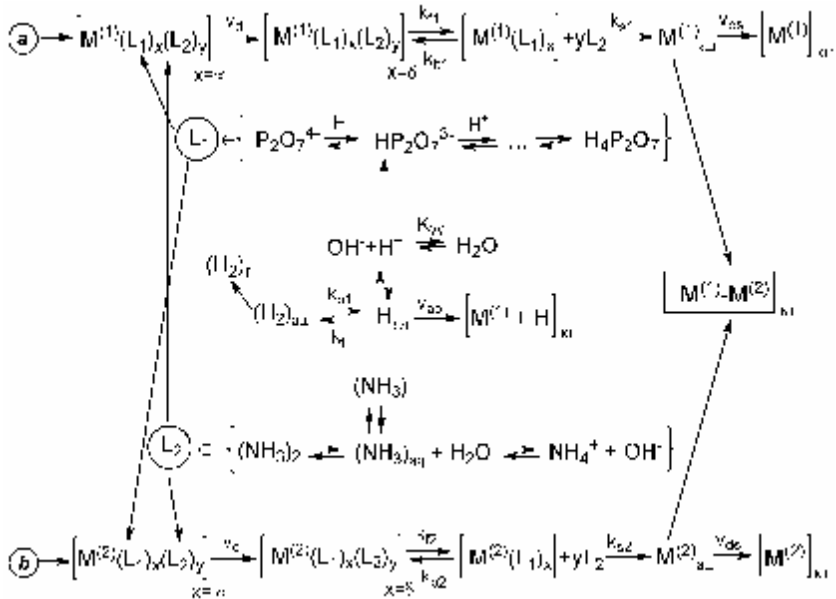


Рисунок 3.5 – Узагальнена схема співосадження металів у сплави із моно- і полілігандних комплексних електролітів

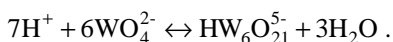
3.2. Кінетика і механізм електроосадження сплавів вольфраму з кобальтом та нікелем

Механізм відновлення оксметалатів, зокрема, вольфраматів, і включення продуктів відновлення до складу сплавів відрізняється від закономірностей процесів електрохімічного осадження металів з електролітів, які містять гідратовані або комплексні іони, навіть, полілігандні та змішані системи [148, 149, 151, 166, 168]. Основними ознаками цієї відмінності є наступні:

- Відновлення вольфраматів до металевого стану з водних розчинів практично не відбувається внаслідок перебігу конкуруючої реакції виділення

водню, при цьому утворюються оксидні сполуки проміжного ступеня окиснення з невисокою електричною провідністю, які блокують поверхню електрода. Але з металами родини феруму вольфрам співосаджується у сплави, до складу яких тугоплавкий компонент входить у повністю відновленому стані.

- Гідратовані катіони розряджаються безпосередньо на поверхні підкладки, а комплексні можуть попередньо дисоціювати з вивільненням ліганду, особливо, якщо він негативно заряджений. В той же час, вольфрамати, як і інші оксоаніони, які можна вважати різновидом комплексних систем з лігандом $[O^{2-}]$, до попередньої дисоціації не здатні. Навпаки, форма існування оксометалатів і, зокрема, вольфраматів, у розчині залежить від рН середовища внаслідок їх схильності до конденсації та дезоксигенації за схемою:



Тому за будь-якої кислотності середовища на катоді відбуватиметься відновлення негативної частинки, що обумовлює додаткове гальмування стадії розряду при подоланні енергетичного бар'єру.

- Вольфрам в оксоаніоні має максимальний ступінь окиснення (+6), тому бруто-процес його відновлення вимагає перенесення 6 електронів і суттєво, як термодинамічно, так і кінетично, залежить від рН середовища (табл.3.2), а перебіг цих реакцій завжди приводить до залуження розчинів.
- Оксовольфрамати є прикладом оксигенвмісних лігандів, які можуть залучатися до внутрішньої сфери комплексів, при цьому схильність до утворення таких сполук виявляють не тільки метали родини феруму, які, як відомо [214–216], не є найбільш потужними комплексоутворювачами. З іншого боку, вольфрам (VI) має вільні орбіталі для координації з іншими електронодонорними сполуками (чим, зокрема і пояснюється схильність до утворення поліаніонів), тобто здатний до формування гетероядерних комплексів [154, 217].

Таким чином, поліваріантність шляхів впливу на процеси співосадження вольфраму з металами родини феруму зумовлює необхідність визначення їх механізму та встановлення кінетичних закономірностей, сукупність яких, в свою чергу, складає підґрунтя для керування процесом сплавоутворення з високим виходом за струмом та забезпечує одержання

покриттів заданого складу і певною морфологією, структурою і функціональними властивостями. Сплави вольфраму з металами родини феруму напередзаданого складу неможливо отримати лише шляхом варіювання складу електроліту, як це зазвичай здійснюють при осадженні сплавів з моно- та полілігандних електролітів або простих катіонів. Розв'язання цього завдання передбачає наявність суттєво інших відомостей про досліджувану систему.

Реакції відновлення вольфраму з нікелем або кобальтом при їх співосадженні в сплав є спряженими та взаємообумовленими. Враховуючи, що означені процеси відбуваються паралельно з реакцією відновлення гідроген-іонів, можна очікувати суттєвого впливу останньої на процес сплавоутворення, особливо з огляду на зміну кислотності приелектродного реакційного шару. Дійсно, залуження середовища зсуває рівноваги у приелектродному шарі в бік утворення моновольфраматів та депротонованих форм лігандів (рис.3.6). Зменшення розміру та негативного заряду електродноактивної частинки вольфрамату знижуватиме гальмування стадії перенесення заряду. Водночас відбуватиметься зміцнення комплексів співосаджуваних металів, зокрема, цитратних комплексів кобальту та нікелю, оскільки в цьому випадку до координації залучаються депротоновані ліганди. Вищенаведені чинники сприяють співосадженню у сплав з вольфрамом означених металів, однак, необхідно враховувати і зростання із залуженням середовища імовірності утворення гідроксидів або гідроксокомплексів, внаслідок чого до складу покриття можуть включатись відповідні оксигенвмісні сполуки.

Стійкість цитратних комплексів кобальту, особливо у нейтральному та лужному середовищах, ненабагато переважає стійкість амонійних (див. рис.3.1 в), тому за присутності у розчині згаданих лігандів близької концентрації практично однаковою є імовірність існування як монолігандних $[\text{Co}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ або $[\text{CoCit}]^-$, так і змішаних $[\text{Co}(\text{NH}_3)_y\text{Cit}]^-$ комплексів. В той же час аміакатні комплекси нікелю на два порядки величини стійкіші за цитратні (рис.3.1 г), тому у розчині переважатимуть іонні форми $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$ та $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_y\text{Cit}]^-$.

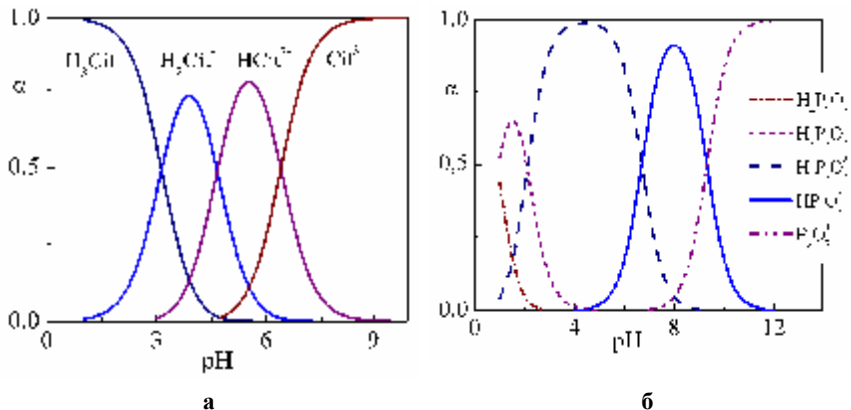


Рисунок 3.6 – Іонні рівноваги у розчинах, що містять цитрат- (а) та дифосфат-іони (б) при варіюванні рН

З таблиці 3.2 видно, що зближення потенціалів відновлення вольфраматів з потенціалами виділення кобальту та нікелю можна досягти шляхом координації катіонів у комплексні сполуки. Термодинамічний аналіз стандартних і рівноважних потенціалів при концентрації вольфрамат-іонів $c(WO_4^{2-})=0,001$ моль/дм³ при рН 7 доводить, найбільш імовірним є процес двостадійного відновлення в умовах послідовного перебігу реакцій 8 та 3 (табл.3.2).

Системне дослідження парціальних реакцій за участю сплавотвірних елементів загалом свідчить про адекватність висунутих робочих гіпотез. Так, характер катодних вольтамперограм, отриманих на сталевому електроді (сталь 20) при концентрації сульфату кобальту 0,005 М у розчинах на фоні 1 М Na_2SO_4 (рН 6) (рис.3.7 а), як і значення кутового нахилу (b_k) у координатах $\Delta E - \lg j$ (0,029 В) (рис.3.7 б) свідчать про квазіоборотний перебіг стадії переносу двох електронів при відновленні металу. Наявність на вольтамперограмах у 0,005 М розчині $NiSO_4$ на такому самому фоні хвилі відновлення нікелю (рис.3.8 а), а також зростання нахилу напівлогарифмічних залежностей (рис.3.8 б) можна пояснити гальмуванням стадії перенесення заряду. В присутності цитратів у розчині 0,005 М $CoSO_4$ на фоні 1 М Na_2SO_4 стаціонарні потенціали зсуваються у негативний бік (рис.3.7 а), а кутовий нахил залежностей $\Delta E - \lg j$ зростає (рис.3.7 б) при

одночасному зниженні густини граничного струму (струму піків або хвиль). При швидкостях розгортання потенціалу до 20 мВ/с на вольтамперограмах візуалізуються хвилі, які з підвищенням s набувають форму піків. Додавання вольфрамату до розчину 1 М Na₂SO₄, 0,005 М CoSO₄, 0,02 М Cit (рН 6) приводить до зсуву не тільки стаціонарних, але й потенціалів напівхвиль та піків у негативний бік, зростання нахилу $\Delta E - \lg j$ залежностей та депресії хвилі (рис.3.7 а).

Таблиця 3.2 – Стандартні та рівноважні потенціали електродних реакцій

№	Реакція	Електродний потенціал E, В [272]	E ⁰ , В [273]	E, В* (рН 7)
1	[CoW ₁₂ O ₄₀] ⁶⁻ + 2H ⁺ + 2e = = [H ₂ CoW ₁₂ O ₄₀] ⁶⁻		-0,287	
2	WO + 2H ⁺ + 2e = W + H ₂ O	-0,13 - 0,059 рН	-0,13	
3	WO ₂ + 4H ⁺ + 4e = W + 2H ₂ O	-0,119 - 0,059 рН	-0,1	-0,532
4	WO ₂ + 2H ⁺ + 2e = WO + H ₂ O	-0,09 - 0,059 рН	-0,09	
5	W ₂ O ₅ + 2H ⁺ + 2e = 2WO ₂ + H ₂ O	-0,031 - 0,059 рН	-0,043	-0,444
6	WO ₄ ²⁻ + 8H ⁺ + 6e = W + 4H ₂ O	0,049 - 0,0788 рН + + 0,0098 lgс(WO ₄ ²⁻)	0,049	-0,532
7	WO ₄ ²⁻ + 6H ⁺ + 4e = WO + 3H ₂ O	0,07 - 0,0885 рН + + 0,01475 lgс(WO ₄ ²⁻)	0,07	-0,594
8	WO ₄ ²⁻ + 4H ⁺ + 2e = WO ₂ + 2H ₂ O	0,386 - 0,1182 рН + + 0,0295 lgс(WO ₄ ²⁻)	0,386	-0,53
9	2WO ₄ ²⁻ + 6H ⁺ + 2e = W ₂ O ₅ + +3H ₂ O	0,801 - 0,1773 рН + + 0,059 lgс(WO ₄ ²⁻)	0,801	-0,617
10	Co(NH ₃) ₆ ²⁺ + 2e = Co + 6NH ₃		-0,422	
11	Co ²⁺ + 2e = Co	-0,277 - 0,0295lgс(Co ²⁺)	-0,277	
12	Co(OH) ₂ + 2H ⁺ + 2e = Co + 2H ₂ O	0,095 - 0,059рН	0,095	
13	Ni(NH ₃) ₆ ²⁺ + 2e = Ni + 6NH ₃		-0,49	
14	Ni ²⁺ + 2e = Ni	-0,25 - 0,0295lgс(Ni ²⁺)	-0,25	
15	Ni(OH) ₂ + 2e = Ni + 2OH ⁻		-0,72	

* с(WO₄²⁻)=0,001 моль/дм³

В той же час при додаванні Na₂WO₄, наприклад, до розчину 1 М Na₂SO₄, 0,005 М NiSO₄ за відсутності цитрату, стаціонарний потенціал природно зсувається у позитивний бік, а потенціали напівхвиль та піків – у негативний (рис.3.8 а). Вцілому слід відзначити, що системам, які містять сіль

нікелю / кобальту, вольфрамат- та цитрат-іони притаманна тотожність електрохімічної поведінки:

§ стаціонарні потенціали, потенціали піків та напівхвиль є негативнішими за відповідні потенціали у розчинах за відсутності вольфрамат-іонів;

§ густина струму хвиль зменшується, а нахил у координатах $\Delta E - \lg j$ зростає при додаванні WO_4^{2-} ;

§ значення потенціалів ($E_{1/2}$), які відповідають реакції співосадження нікелю або кобальту у сплав з вольфрамом, знаходяться у досить вузькому інтервалі $E_{1/2}(\text{Ni-W}) \approx E_{1/2}(\text{Co-W}) \approx -0,68 \dots -0,78 \text{ В}$.

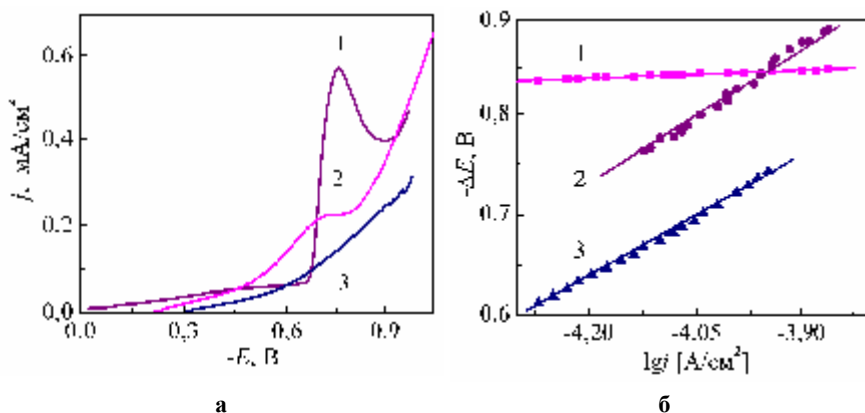


Рисунок 3.7 – Вольтамперограми (а) та тафельські залежності (б) на сталевому електроді на фоні 1 М Na_2SO_4 у присутності, моль/дм³:
1 – 0,005 CoSO_4 ; 2 – 0,005 CoSO_4 , 0,02 Cit;
3 – 0,005 CoSO_4 , 0,02 Cit, 0,005 Na_2WO_4 , $s = 10 \text{ мВ/с}$, pH 6

Сукупність перелічених факторів, як і додаткова інформація, одержана з аналізу парціальних поляризаційних залежностей (рис.3.9), дають підстави вважати аналогічними не тільки загальні тенденції поведінки, а й механізм співосадження кобальту і нікелю з вольфрамом у сплав [103].

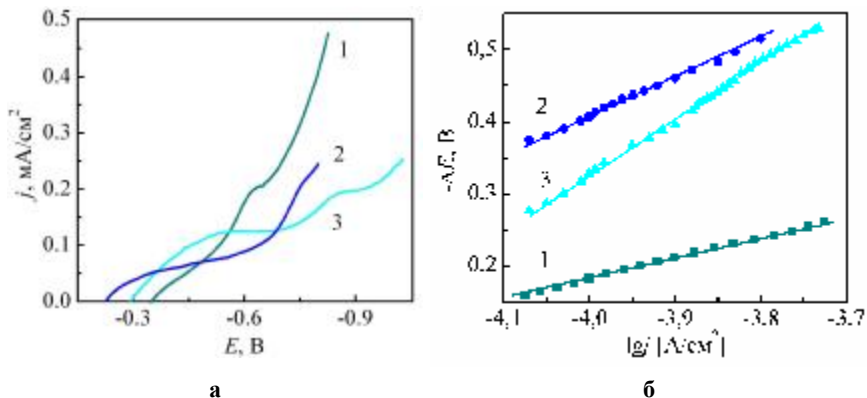


Рисунок 3.8 – Вольтамперограми (а) та тафельські залежності (б) на сталевому електроді на фоні 1 М Na_2SO_4 у присутності, моль/дм³:
 1 – 0,005 NiSO_4 ; 2 – 0,005 NiSO_4 , 0,005 Na_2WO_4 ;
 3 – 0,005 NiSO_4 , 0,015 Cit , 0,005 Na_2WO_4
 $s = 10 \text{ мВ/с}$, pH 6

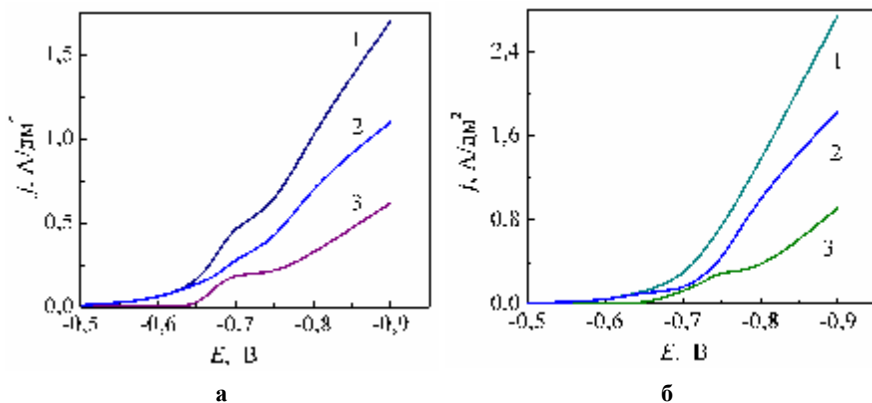


Рисунок 3.9 – Сумарна (1) та парціальні вольтамперограми відновлення водню (2) і сплаву (3) з електролітів складу, моль/дм³:
 $\text{H}_3\text{BO}_3 - 0,4$; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 - 0,375$; $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 0,1$; CoSO_4 (а) або NiSO_4 (б) – 0,25.

Електрохімічна поведінка системи Co^{2+} – Cit^{3-} . Більш детальний аналіз кінетики електродних процесів проведено із застосуванням характеристичних критеріїв, визначених за результатами лінійної та циклічної вольтамперометрії при варіюванні швидкості сканування потенціалу і концентрації електродноактивних речовин (0,001...0,01 моль/дм³) на фоні 1 М Na_2SO_4 .

Для визначення числа лігандів x_L у комплексі, розряд якого на катоді ускладнений стадією переносу заряду, скористались наближеним рівнянням, яке запропоновано в [220]:

$$x_L = - \frac{\Delta E_{\text{п}}}{\Delta \lg c_L} \frac{\alpha z F}{2,303 RT}, \quad (3.4)$$

де α – коефіцієнт перенесення заряду,
 z – кількість елементарних зарядів стадії перенесення;
 c_L – концентрація ліганду, моль/дм³.

Порядки електродних реакцій за індивідуальними компонентами p_i визначали з рівняння [107]

$$\frac{\Delta \lg j_E}{\Delta \lg c_i} = p_i - v_i \frac{\alpha z}{n}, \quad (3.5)$$

де j_E – густина струму при даному потенціалі;
 c_i – концентрація i -го сорту іонів у розчині;
 v_i – стехіометричний коефіцієнт, з яким i -ий сорт іонів входить до сумарного електродного процесу;
 n – сумарна кількість електронів, які беруть участь у електродному процесі.

Значення критерію Семерано X_s визначали за стандартною методикою із залежностей $\lg j_{\text{п}}^i - \lg s$ при сталому значенні концентрації електродноактивних частинок [221].

Характеристичні кінетичні критерії (табл.3.3), розраховані за результатами аналізу лінійних вольтамперограм на електродах зі сталі 20 (Ст) та 12Х18Н10Т (НС) на фоні 1 М Na_2SO_4 при варіюванні концентрації сульфату кобальту (рис.3.10 – 3.13), вказують на двохстадійний процес віднов-

лення металу: перенесення двох електронів та наступну хімічну реакцію [221].

Таблиця 3.3 – Кінетичні параметри відновлення кобальту на фоні 1 М Na₂SO₄ на підкладках зі сталі 20 (Ст) та 12Х18Н10Т (НС)

c(Co ²⁺), моль/дм ³	X _s		αz при швидкостях сканування потенціалу, мВ/с							
	Ст	НС	Ст				НС			
			5	10	20	50	5	10	20	50
0,001	0,59	0,56	0,91	0,73	0,73	0,6	1,58	1,22	1,19	0,82
0,005	0,36	0,35	1,23	1,22	0,99	–	1,22	0,88	0,68	0,66
0,008	0,33	0,32	1,06	–	0,83	0,86	0,75	0,74	0,54	0,40
0,01	0,33	0,42	1,58	1,53	0,97	0,95	0,68	0,59	0,45	0,61
0,02	0,45	–	1,1	0,65	0,53	0,53	–	–	–	–
0,05	0,33	–	0,79	0,62	0,5	–	–	–	–	–

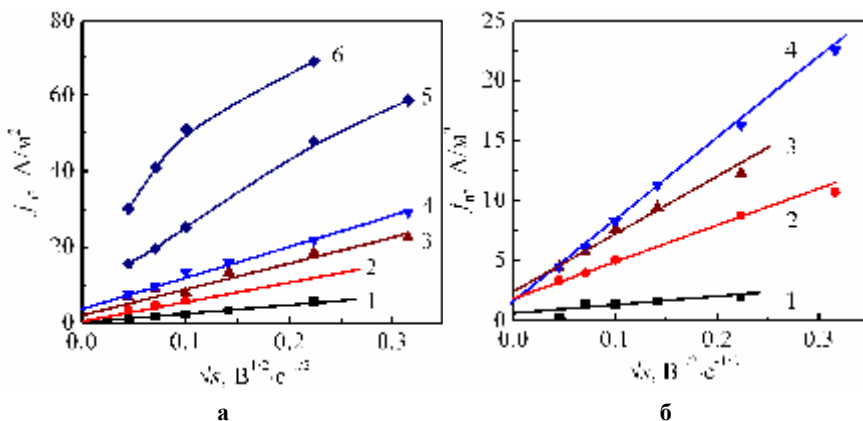


Рисунок 3.10 – Залежність струму катодного піку від швидкості розгортання потенціалу на електродах Ст (а) та НС (б) на фоні 1 М Na₂SO₄ при c(CoSO₄), моль/дм³: 0,001 (1), 0,005 (2), 0,008 (3), 0,01 (4), 0,02 (5), 0,05 (6)

При цьому до уваги не взято той факт, що при відновленні нікелю / кобальту з водних розчинів можливе утворення сполук зі ступенем окиснення (+1) [222, 223], оскільки імовірність такої реакції вельми незначна. Вплив хімічної реакції зростає при підвищенні концентрації кобальту у розчині та зменшенні швидкості розгортання потенціалу, а механізм і кінетичні критерії процесу практично не залежать від природи підкладки.

Отже, загальну реакцію, з урахуванням схильності іонів Co^{2+} до гідролізу, можна надати як послідовність стадій

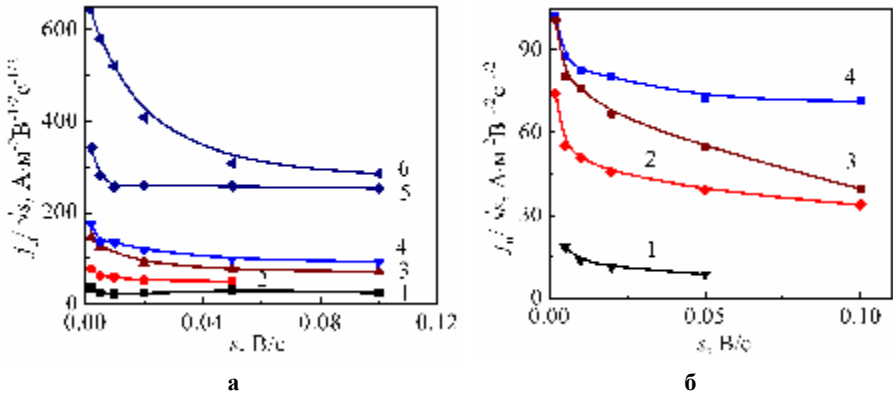
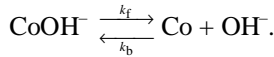


Рисунок 3.11 – Характеристичні критерії реакції відновлення кобальту з 1 М розчину Na_2SO_4 на електродах Ст (а) та НС (б) при $c(\text{CoSO}_4)$, моль/дм³: 0,001 (1), 0,005 (2), 0,008 (3), 0,01 (4), 0,02 (5), 0,05 (6)

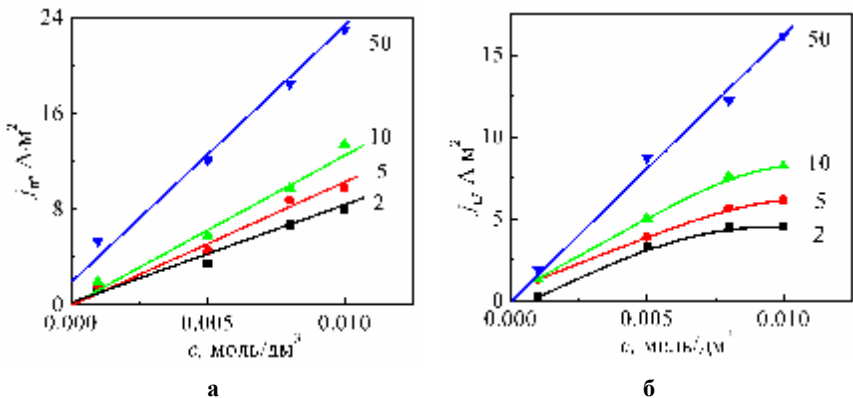


Рисунок 3.12 – Залежності струмів піків на електродах Ст (а) та НС (б) від концентрації CoSO_4 на фоні 1 М Na_2SO_4 (рН 6). Цифри на залежностях відповідають швидкості розгортання потенціалу, мВ/с

При додаванні цитрат-іонів (Cit^{3-}) до розчину $0,005 \text{ M CoSO}_4$ у нейтральному середовищі ($\text{pH } 6$) на фоні $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ утворюються комплекси з депротонованими лігандами (див. рис.3.1, 3.6.) складу $[\text{Co}(\text{Cit})_x]^{2-3x}$, причому кількість лігандів (x_L) залежить від співвідношення концентрацій комплексоутворювача та цитрат-іонів. Характер залежності співвідношення піків прямої та зворотної хвиль циклічних вольтамперограм (ЦВАГ) від швидкості сканування потенціалу (рис.3.14) також свідчать на користь механізму ЕОХО.

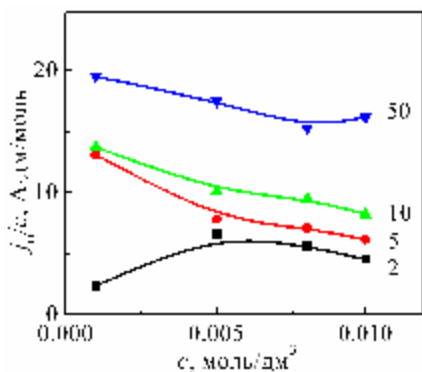


Рисунок 3.13 – Концентраційні критерії кінетики відновлення кобальту на електроді НС
Цифри відповідають швидкості розгортання потенціалу, мВ/с ($\text{pH } 6$)

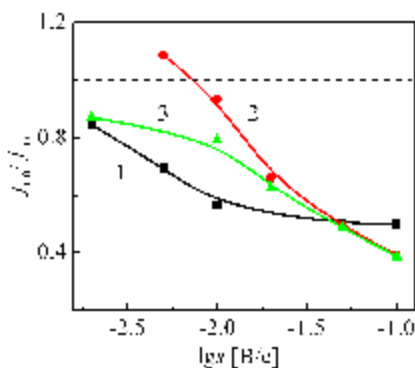
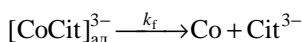
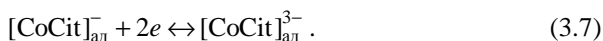
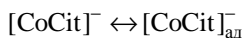


Рисунок 3.14 – Залежність співвідношення струмів прямої $j_{\text{пр}}$ та зворотної $j_{\text{оз}}$ хвиль ЦВАГ на електроді НС у $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ при концентраціях CoSO_4 , моль/дм³: 0,005 (1), 0,01 (2), 0,02 (3)

З розрахункових залежностей іонних рівноваг, що збігаються з літературними даними [157, 224], витікає, що при $c(\text{Cit})/c(\text{Co}^{2+}) < 4$ кількість лігандів у складі комплексного іону дорівнює 1 та зростає до 2 при підвищенні концентрації ліганду. Але, як свідчать розрахунки за (3.4), незалежно від складу комплексів у об'ємі електроліту, в електродній реакції беруть участь монолігандні частинки $[\text{CoCit}]^-$. Добуток коефіцієнту перенесення на кількість електронів αz при відновленні $[\text{CoCit}]^-$ майже удвічі менший порівняно з реакцією розряду CoOH^+ (табл.3.4). Характеристичні кінетичні критерії (табл.3.4, рис.3.15), як і характер концентраційних зале-

жностей струмів піків (рис.3.16 а, 3.17 а) і функції $j_{па}/j_{пк} - \lg s$ (рис.3.18 а), свідчать про гальмування стадії перенесення заряду, ускладненої адсорбцією реагенту та наступною хімічною реакцією [225]. Дійсно, при підвищенні швидкості сканування потенціалу співвідношення $j_{па}/j_{пк}$ зменшується (рис.3.18 а, залежність 1), оскільки у зв'язку з витрачанням продукту відновлення в наступній хімічній реакції спостерігається незначне зростання зворотного піку на ЦВАГ ($j_{па}$) у порівнянні з прямим ($j_{пк}$). Отже, при співвідношенні концентрацій комплексоутворювача і ліганду $c(\text{Cit})/c(\text{Co}^{2+}) \leq 1$ відновлення відбувається за механізмом ЕОХО (електрохімічна оборотна, хімічна оборотна), подібним до наведеного раніше відновлення CoOH^+ . Але при підвищенні концентрації ліганду співвідношення $j_{па}/j_{пк}$ починає збільшуватись із зростанням s (рис.3.18 а, залежності 2–4), тобто механізм процесу змінюється на ЕОХН, причому для залежностей 2...4 (рис.3.18 а) константа швидкості зростає з $k \approx 1 \text{ с}^{-1}$ до $k \approx 100 \text{ с}^{-1}$. На підставі аналізу сукупності експериментальних даних механізм відновлення кобальту з цитратних комплексів можна надати сукупністю стадій



Таблиця 3.4 – Кінетичні параметри відновлення кобальту з цитратних комплексів на сталевому електроді

Склад електроліту, моль/дм ³	s, В/с	X _s	Потенціали, В		αz		x _L	p _i
			E _n	E _{n/2}	(2.13)	(2.12)		
Na ₂ SO ₄ – 1; CoSO ₄ – 0,01; Cit ³⁻ – 0,01	0,002	0,35	-0,699	-0,636	0,76	0,62	1	-1
	0,005		-0,706	-0,638	0,70			
	0,01		-0,747	-0,679	0,70			
	0,05		-0,88	-0,799	0,59			
Na ₂ SO ₄ – 1; CoSO ₄ – 0,01; Cit ³⁻ – 0,02	0,002	0,4	-0,794	-0,72	0,64	0,38	1	-1
	0,005		-0,9	-0,764	0,35			
	0,01		-1,055	-0,902	0,31			
	0,05		-1,13	-0,981	0,32			

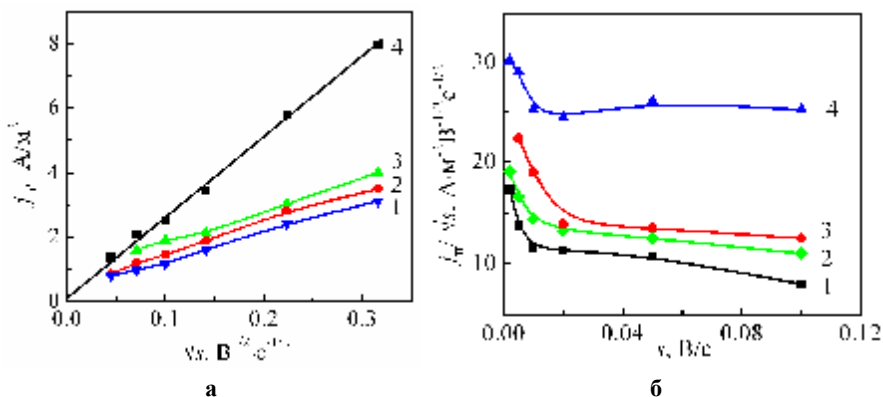


Рисунок 3.15 – Залежність густини струму піку (а) та характеристичного критерію (б) від швидкості розгортання потенціалу при відновленні кобальту на НС з 0,005 М CoSO_4 на фоні 1 М Na_2SO_4 при концентраціях Cit , моль/дм³: 0,005 (1), 0,01 (2) 0,02 (3), 0,05 (4)

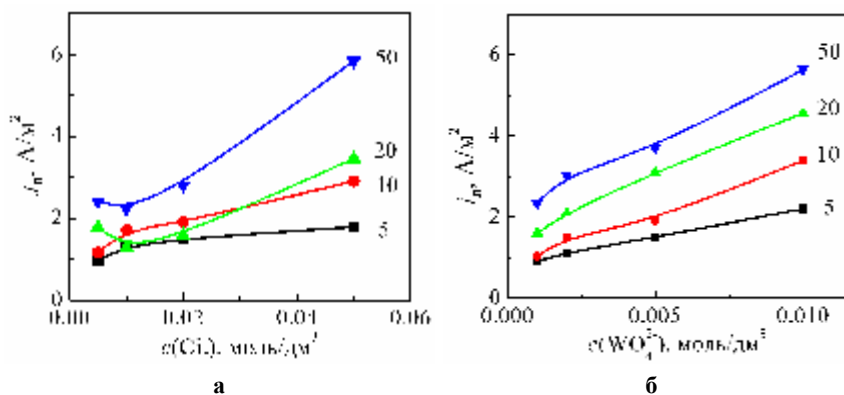


Рисунок 3.16 – Залежності струмів піків на НС 0,005 М CoSO_4 на фоні 1 М Na_2SO_4 (рН 6) від концентрації Cit (а); присутності 0,025 М Cit від концентрації Na_2WO_4 (б). Цифри відповідають швидкості розгортання потенціалу, мВ/с

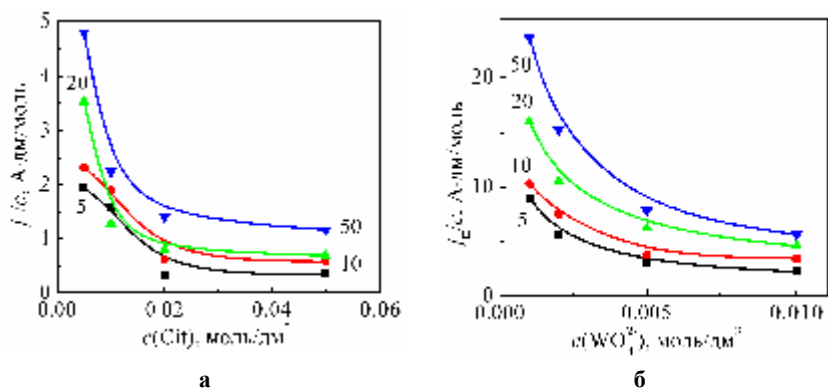


Рисунок 3.17 – Залежності критерію j_n/c на НС у 0,005 М CoSO_4 на фоні 1 М Na_2SO_4 (рН 6) від концентрації Cit (а); у присутності 0,025 М Cit від концентрації Na_2WO_4 (б). Цифри відповідають швидкості розгортання потенціалу, мВ/с

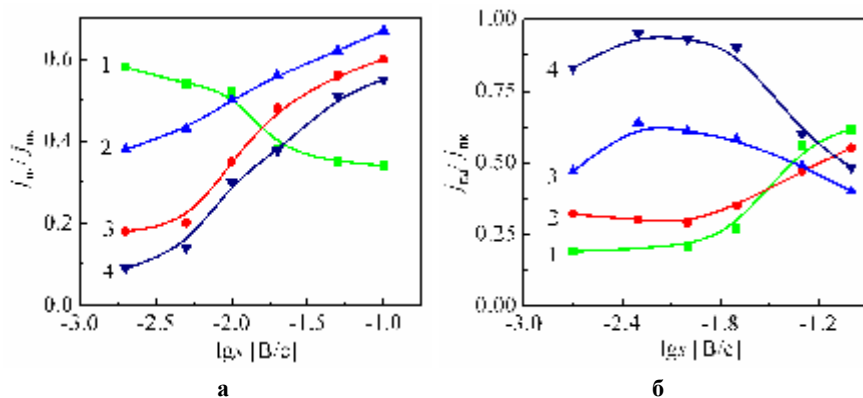


Рисунок 3.18 – Залежність співвідношення струмів прямої та зворотної хвиль ЦВАГ на НС у розчині 1 М Na_2SO_4 , 0,005 М CoSO_4 при додаванні, моль/дм³: а – Cit 0,005 (1), 0,01 (2), 0,02 (3), 0,05 (4); б – у присутності 0,025 М Cit при додаванні Na_2WO_4 0,001 (1), 0,002 (2), 0,005 (3), 0,01 (4)

Електрохімічна поведінка системи Co^{2+} -Cit- WO_4^{2-} . Суттєво відрізняється механізм електродних процесів у присутності вольфраматів, наслідком якого є утворення сплаву, тим більше, що вольфрамати здатні повністю відновлюватись саме одночасно з металами родини феруму. Аналіз характеристичних кінетичних критеріїв (рис.3.19, табл.3.5) та концентраційних залежностей (рис.3.16 б, 3.17 б) свідчать, що на катоді відбувається розряд змішаного комплексу кобальту з цитрат- та вольфрамат- іонами складу $[\text{CoCitWO}_4]^{3-}$. Зазначимо, що при співвідношенні концентрацій $c(\text{WO}_4^{2-})/c(\text{Co}^{2+}) \leq 1$, як видно з рис.3.18 б (залежності 1, 2), процес відновлення гальмується стадіями перенесення заряду та наступною хімічною реакцією, тоді як із зростанням $c(\text{WO}_4^{2-})/c(\text{Co}^{2+}) > 1$ більш суттєвим стає вплив кінетичних ускладнень та адсорбція. Адсорбція реагенту приводить до зростання катодного піку, особливо при підвищенні швидкості розгортання потенціалу та зменшенні концентрації вольфрамат-іонів. Отже, наявність максимуму в координатах $j_{\text{па}}/j_{\text{пк}} - \lg s$ при $j_{\text{па}}/j_{\text{пк}} < 1$ (рис.3.18 б, залежності 3,4), а також підвищення j/c при зниженні s (рис.3.17 б) свідчать про адсорбційні ускладнення катодного процесу. При зростанні концентрації вольфрамату до 0,01 моль/дм³, за сталої концентрації комплексоутворювача $c(\text{Co}^{2+})=0,005$ моль/дм³, відбувається суттєве зниження співвідношення $j_{\text{па}}/j_{\text{пк}}$ із зростанням s , що вказує на гальмування наступної хімічної реакції саме за участю вольфраматів. Отже, можна стверджувати, що вольфрамати або проміжні продукти їх електрохімічного відновлення беруть участь у наступній необоротній хімічній стадії.

Результати системних досліджень природи наступної хімічної стадії вимагають звернути увагу на деякі аспекти перетворень у розчинах та міжфазовій межі електрод / електроліт.

Кислотність електроліту суттєво впливає на вміст вольфраму $\omega(\text{W})$ у сплавах Ni-W і Co-W (рис.3.20 а), причому максимум залежності $\omega(\text{W}) - \text{pH}$ припадає на інтервал pH 6,5...7,5, який відповідає і найбільшій перенапрузі відновлення водню [102]. Відомо [18, 20], що саме на металах родини феруму відбувається зміна механізму відновлення гідрогену від гальмування стадії перенесення заряду при низькій густині струму поляризації j_i до гальмування стадії рекомбінації при її зростанні. Утворення сплавів

спостерігається при досить негативних потенціалах, які досягаються за високих j_i , отже у нейтральному середовищі за високих густин струму на металах родини феруму складаються умови для гальмування стадії рекомбінації атомів водню. Тому цілком природним виглядає припущення, що однією з імовірних стадій процесу сплавоутворення у системі $\text{Co}^{2+} (\text{Ni}^{2+}) - \text{WO}_4^{2-} - \text{Cit}$ буде хімічна взаємодія проміжних продуктів неповного електрохімічного відновлення вольфрамат-іонів з ад-атомами водню. Підтвердженням цілковитої імовірності такого припущення може бути той факт, що достеменно відомим є неодноразово спостережене відновлення схожого за природою оксометалату CrO_4^{2-} атомарним воднем [226]. Справа, скоріше за все, полягає в тому, що відновлення хромат(VI)-іонів привертає значно більше уваги дослідників через надзвичайну утилітарність процесу хромування.

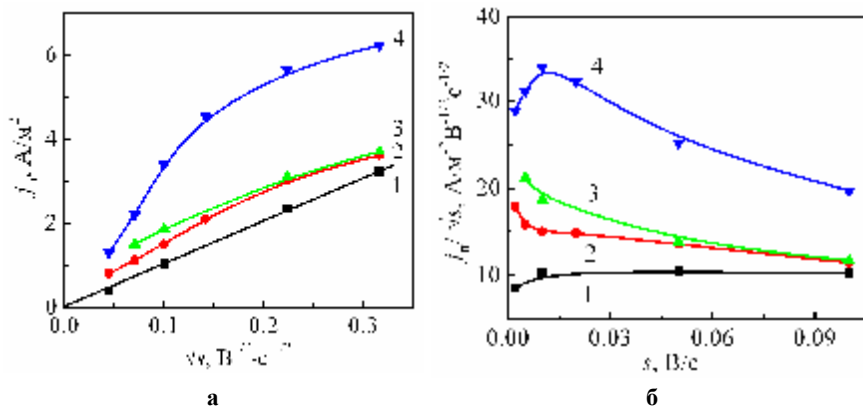


Рисунок 3.19 – Залежність від швидкості розгортання потенціалу густини струму катодного піку на НС (а) та характеристичного критерію $j_p/\sqrt{v_s}$ (б) в розчині 0,005 М CoSO_4 , 0,025 М Cit на фоні 1 М Na_2SO_4 при варіюванні концентрації Na_2WO_4 , моль/дм³: 0,001 (1), 0,002 (2) 0,005 (3), 0,01 (4)

Таблиця 3.5 – Кінетичні параметри відновлення кобальту та сплаву Co-W на підкладці сталь 12X18H10T з цитратних розчинів

Склад електроліту, моль/дм ³	s, В/с	Потенціали, В		αz		x_L
		$E_{н1}$	$E_{н2}$	[204]	[208]	
Na ₂ SO ₄ – 1; CoSO ₄ – 0,005; Cit ³⁻ – 0,005	0,002	-0,785	-0,717	0,71	0,65	1
	0,005	-0,793	-0,724	0,70		
	0,01	-0,817	-0,748	0,70		
	0,02	-0,871	-0,801	0,69		
Na ₂ SO ₄ – 1; CoSO ₄ – 0,005; Cit ³⁻ – 0,01	0,002	-0,798	-0,722	0,63	0,63	
	0,005	-0,845	-0,776	0,7		
	0,01	-0,88	-0,802	0,62		
	0,02	-0,92	-0,848	0,67		
Na ₂ SO ₄ – 1; CoSO ₄ – 0,005; Cit ³⁻ – 0,02	0,002	-0,78	-0,705	0,64	0,62	
	0,005	-0,815	-0,738	0,62		
	0,01	-0,837	-0,753	0,57		
	0,02	-0,89	-0,809	0,59		
Na ₂ SO ₄ – 1; CoSO ₄ – 0,005; Cit ³⁻ – 0,05	0,002	-0,759	-0,657	0,47	0,44	
	0,005	-0,772	-0,674	0,49		
Na ₂ SO ₄ – 1; CoSO ₄ – 0,005; Cit ³⁻ – 0,025; Na ₂ WO ₄ – 0,001	0,002	-0,711	-0,607	0,46	0,40	
	0,01	-0,787	-0,678	0,44		
Na ₂ SO ₄ – 1; CoSO ₄ – 0,005; Cit ³⁻ – 0,025; Na ₂ WO ₄ – 0,002	0,005	-0,752	-0,65	0,47	0,47	
	0,01	-0,805	-0,696	0,44		
Na ₂ SO ₄ – 1; CoSO ₄ – 0,005; Cit ³⁻ – 0,025; Na ₂ WO ₄ – 0,005	0,005	-0,77	-0,663	0,45	0,42	
	0,01	-0,817	-0,705	0,43		
Na ₂ SO ₄ – 1; CoSO ₄ – 0,005; Cit ³⁻ – 0,025; Na ₂ WO ₄ – 0,01	0,005	-0,85	-0,738	0,43	0,4	
	0,01	-0,877	-0,763	0,42		

Залежність вмісту вольфраму у сплавах від співвідношення концентрацій вольфрамат-іонів і катіонів металів-співосаджувачів в електроліті при сталому складі за іншими компонентами і рН 6 (рис.3.20 б) має максимум $\omega(W)$ при $c(WO_4^{2-})/c(M^{2+}) = 0,75...1,1$. Тобто при співвідношенні 1:1, або незначному надлишку катіонів у розчині забезпечується максимальне відновлення вольфраматів за інших рівних умов. Істотно, це дає підстави стверджувати, що в електродній реакції бере участь комплекс, до внутрішньої сфери якого входять згадані іони саме у співвідношенні 1:1, підтвердженням чому є розраховані за (3.4) значення $x_{WO_4} = 1$.

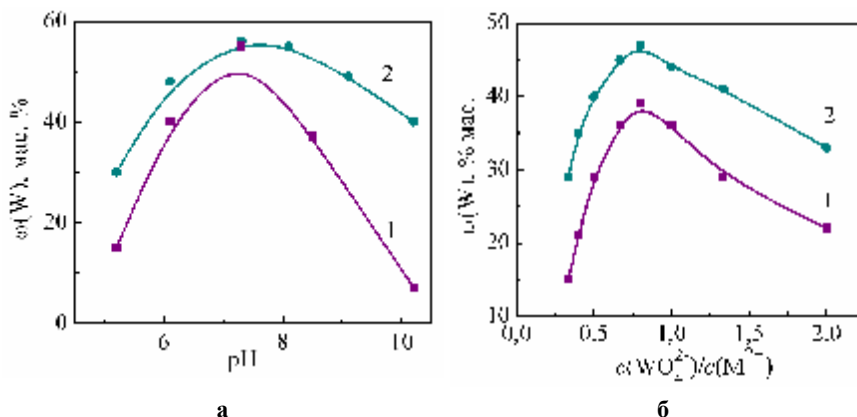


Рисунок 3.20 – Вплив рН (а) та співвідношення концентрацій вольфраматів і метала- співосаджувача M^{2+} (б) в електроліті складу 0,3 М Cit, 0,3 М ($M_2SO_4 + Na_2WO_4$) на вміст вольфраму у сплавах Co-W (1), Ni-W (2); M=Co, Ni

При аналізі наведеної інформації особливу увагу було звернуто на той факт, що вольфрамати можуть виконувати як роль лігандів за рахунок наявності у оксигену (-2) неподілених електронних пар, так і комплексоутворювача, завдяки наявності вільних орбіталей на d -підрівні вольфраму (+6). Таким чином, в досліджуваній системі за участю вольфрамат-іонів утворюються змішані поліядерні комплекси, в яких цитрат-іон є лігандом і для кобальту або нікелю, і для вольфраму (+6). Такі асоціати є досить стійкими, про це, зокрема, свідчить і той факт, що при їх відновленні порядок реакції за цитрат-іонами дорівнює нулю, а кількість цитрат-іонів у координ-

наційній сфері, розрахована за (3.4), становить $x_{Cit} = 1$ [227]. Суттєва залежність вмісту вольфраму у сплаві від концентрації цитратів в електроліті (рис.3.21), як і значення оптимальної концентрації на рівні 0,3...0,4 моль/дм³, яка відповідає співвідношенню $c(Cit^{3-})/c(M^{2+}) = 1,2 \dots 1,8$ підтверджують вищенаведене.

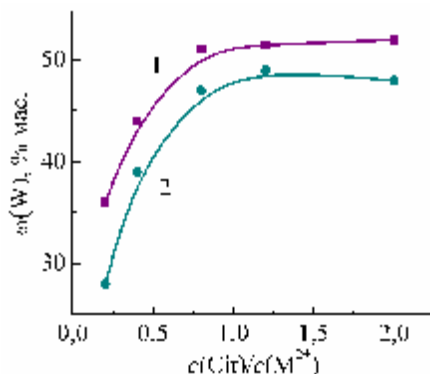
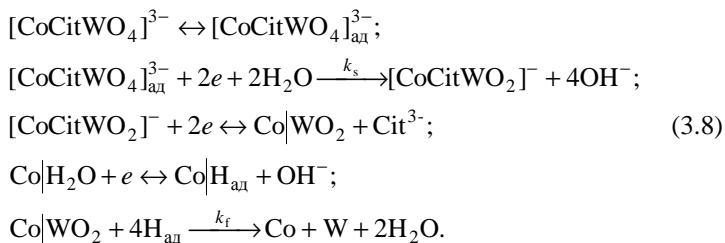


Рисунок 3.21 – Залежність вмісту вольфраму у сплавах Co-W (1), Ni-W (2) від співвідношення концентрації цитратів до катіонів співосаджувача в електроліті складу, моль/дм³: 0,25 М М₂SO₄ (М=Co, Ni), 0,1 М Na₂WO₄ $j=12,5$ А/дм², $t_i/t_{II} = 2/20$ мс, $T=323$ К

На підставі аналізу сукупності експериментальних даних з урахуванням значень порядків реакцій за різними електродноактивними реагентами (табл.3.7), можна вважати, що паралельно з реакціями (3.7) відбувається сумісне відновлення кобальту і вольфраму в сплав за наступним механізмом



Слід звернути увагу, що за формою залежності 1 та 2 (рис.3.18 б), для яких $c(\text{WO}_4^{2-})/c(\text{Co}^{2+}) \leq 0,5$, відповідають механізму ЕОХН (електрохімічна оборотна, хімічна необоротна), як і для процесу відновлення кобальту із цитратних комплексів (реакції 3.7), який імовірно, і домінує за вищенаведених умов. Істотно, що при такому співвідношенні концентрацій сплавотвірних елементів не слід очікувати значного вмісту вольфраму у сплаві, що цілком підтверджують дані рис.3.20 б. В той же час, при підвищенні концентрації вольфрамату (рис.3.18 б, залежності 3, 4) зростає гальмування стадії перенесення заряду (за механізмом ЕНХН – електрохімічна необоротна, хімічна необоротна) і внесок адсорбції реагенту, причому для залежності 3 формальна константа швидкості k приблизно дорівнює 100 c^{-1} , а для 4 – $k \approx 10 \text{ c}^{-1}$. Такі значення параметрів свідчать про доцільність застосування для осадження досліджуваних сплавів імпульсного струму частотою саме 10...100 Гц, яка сприятиме більш повному перебігу наступної хімічної реакції та зумовленому цим підвищенню вмісту вольфраму у сплаві. Дійсно, максимальний вміст вольфраму в сплавах залежно від частоти імпульсного струму f (рис.3.22) відповідає саме інтервалу $f = 10 \dots 100 \text{ Гц}$, що підтверджує висловлені вище припущення.

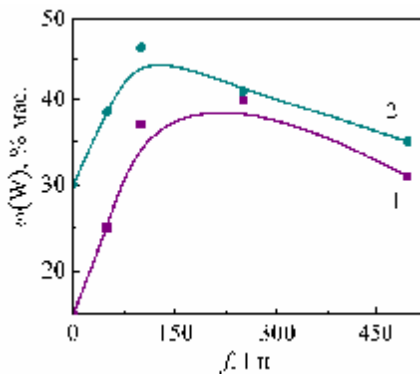
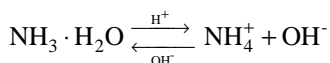


Рисунок 3.22 – Залежність вмісту вольфраму у сплавах Co-W (1) і Ni-W (2) від частоти імпульсного струму $j_i = 15 \text{ А/дм}^2$ при $t_i=t_n = 5 \text{ мс}$ при осадженні з електролітів складу 0,3 М Cit, 0,25 М M_2SO_4 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$), 0,15 М Na_2WO_4 .

Електрохімічна поведінка системи $Ni^{2+}-WO_4^{2-}$. Співставлення поляризаційних залежностей, отриманих для систем M^{2+} ($M=Co, Ni$), WO_4^{2-} , Cit^{3-} (рис.3.7 – 3.9), як і аналіз літературних даних [151, 159, 170, 222], свідчать про ідентичність механізмів співосадження металів з вольфрамом у сплав, тобто послідовність реакцій та характер гальмування окремих стадій є тотожними. Однак, слід звернути увагу на відмінності електрохімічної поведінки згаданих металів, які стосуються схильності до утворення комплексних сполук та стійкості останніх (табл.3.6). З таблиці 3.6 видно, що комплекси нікелю більш стійкі, ніж сполуки кобальту з такими саме лігандами, тоді як схильність до утворення гідроксо-катионів MOH^+ ($M=Co, Ni$) у металів практично однакова. Крім того, цитратні комплекси загального складу $MCit^-$ дещо міцніші за амікатні $M(NH_3)_2^{2+}$, але з підвищенням концентрації аміаку імовірність його координації нікелем суттєво зростає, як і координаційне число комплексу. Це означає, що залуження середовища, яке зсуває рівновагу реакції



у зворотному напрямку, сприятиме домінуванню в електроліті амікатних комплексів нікелю, на відміну від розчинів сполук кобальту, в яких переважатимуть залежно від рН гідроксо-катиони, гідроксиди або гідроксокомплекс.

Отже, додавання аміаку до електроліту, що містить Co^{2+} , Cit^{3-} , WO_4^{2-} , не приводить до зміни природи частинок, що утворюються у розчині (як свідчать значення $K_{\text{н}}$ відповідних комплексів), а лише сприяє стабілізації рН у об'ємі електроліту та, імовірно, приелектродному шарі. В той же час, у присутності аміаку в електроліті на основі Ni^{2+} , Cit^{3-} , WO_4^{2-} може відбуватись зміна складу комплексів. Виходячи з цього для дослідження впливу природи ліганду (NH_3 , Cit^{3-}) на механізм і кінетику процесу сплавоутворення доцільно як базову використати саме систему $Ni^{2+}-WO_4^{2-}$. Аналіз діагностичних критеріїв кінетики (рис.3.23, 3.24) свідчить, що додавання вольфраматів у розчин 1 M Na_2SO_4 , 0,005 M $NiSO_4$ змінює механізм реак-

ції: від квазіоборотного відновлення нікелю у нейтральному середовищі, ідентичного до (3.6), до гальмування стадії перенесення заряду.

Таблиця 3.6 – Ступінчасті константи нестійкості (K_n) комплексів кобальту та нікелю з різними лігандами [215]

Склад	K_n	Склад	K_n
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$			
CoNH_3^{2+}	$7,75 \cdot 10^{-3}$	NiNH_3^{2+}	$1,62 \cdot 10^{-3}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	$1,81 \cdot 10^{-4}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	$9,31 \cdot 10^{-6}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	$1,62 \cdot 10^{-5}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$	$1,62 \cdot 10^{-7}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$1,12 \cdot 10^{-8}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	$1,85 \cdot 10^{-6}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$	$2 \cdot 10^{-9}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$7,75 \cdot 10^{-6}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$1,86 \cdot 10^{-9}$
OH^-			
CoOH^+	$4 \cdot 10^{-5}$	NiOH^+	$2,5 \cdot 10^{-5}$
$\text{Co}(\text{OH})_2$	$633 \cdot 10^{-10}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$2,82 \cdot 10^{-9}$
$\text{Co}(\text{OH})_3^-$	$3,16 \cdot 10^{-11}$	$\text{Ni}(\text{OH})_3^-$	$4,57 \cdot 10^{-12}$
$^- \text{OOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})-(\text{COO}^-)-\text{CH}_2-\text{COO}^- (\text{Cit}^{3-})$			
CoCit^-	10^{-5}	NiCit^-	$3,98 \cdot 10^{-6}$
CoHCit	$9,55 \cdot 10^{-4}$	NiHCit	$5 \cdot 10^{-4}$
CoHCit^+	$5,62 \cdot 10^{-2}$	NiHCit^+	$1,78 \cdot 10^{-2}$

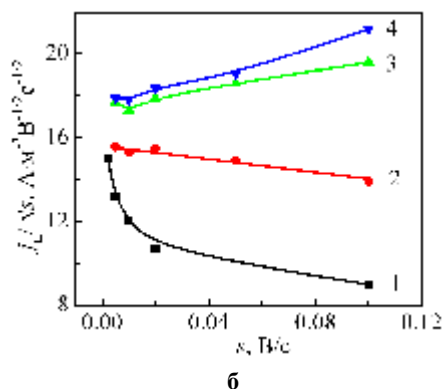
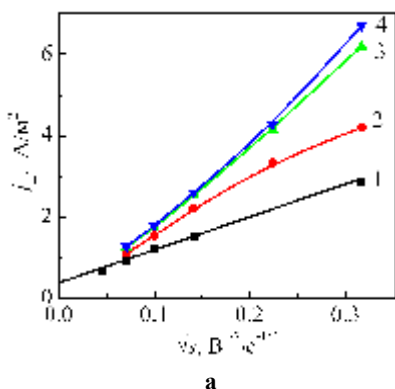


Рисунок 3.23 – Залежність густини струму піку (а) та характеристичного критерію реакції $j_p/\sqrt{v_s}$ (б) від швидкості розгортання потенціалу електродів у розчині 1 M Na_2SO_4 , 0,005 M NiSO_4 при варіюванні концентрації Na_2WO_4 , моль/дм³: 0 (1), 0,001 (2), 0,005 (3), 0,01 (4)

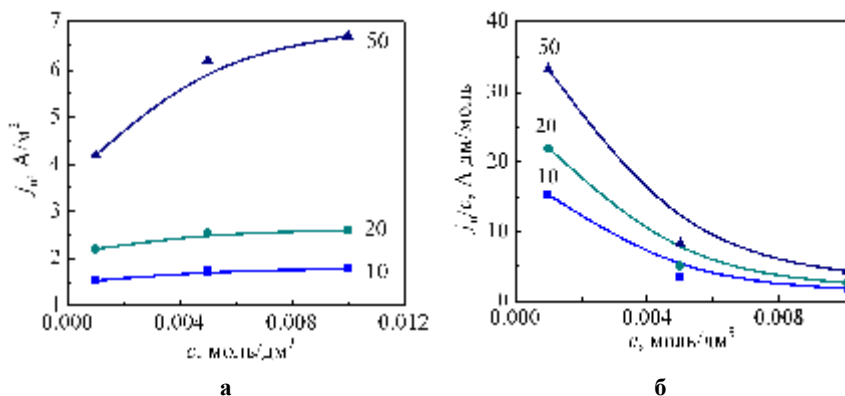


Рисунок 3.24 – Залежність густини струму піку (а) і характеристичного критерію реакції співвідношення нікелю з вольфрамом j_p/c (б) з розчину 1 M Na_2SO_4 , 0,005 M NiSO_4 від концентрації Na_2WO_4 .

Цифри відповідають швидкості розгортання потенціалу, мВ/с

Про це свідчить відсутність зворотних піків та хвиль на ЦВАГ при поляризації в зворотному напрямку. Вплив підвищення концентрації WO_4^{2-} -іонів віддзеркалюється появою адсорбційних ускладнень, оскільки із прискоренням сканування потенціалу електроду спостерігається тенденція до зростання j_p/\sqrt{v} . Така поведінка, як і характер концентраційних залежностей струму піків та критерію j_p/c , свідчать про слабку адсорбцію реагенту. Дробові значення порядку реакції за вольфрамат-іонами $p_{\text{WO}_4^{2-}}$ та число цих іонів $x_{\text{WO}_4^{2-}}$, що можуть входити до складу електродноактивного комплексу (табл.3.7), відрізняються від параметрів, отриманих для системи $\text{Ni}^{2+}\text{-Cit-}\text{WO}_4^{2-}$ [228], тобто в присутності цитрату. Оскільки $x_{\text{WO}_4^{2-}}$ суттєво менші за 1, можна стверджувати, що асоціація вольфраматів з нікелем відбувається лише за рахунок кулонівської взаємодії, яка не приводить, та, до речі, і не може приводити, до утворення стійких комплексних сполук. Порядки $p_{\text{WO}_4^{2-}}$, розраховані за (3.5) у припущенні про відновлення WO_4^{2-} до W^0 , також набагато менші 1, це дає підстави вважати припущення щодо повного відновлення вольфраматів не зовсім коректним. Дійсно, у розчині,

що містить лише Ni^{2+} та WO_4^{2-} , на електроді утворюються переважно продукти неповного відновлення адсорбованих вольфрамат-іонів – гідратовані оксиди змінного складу $\text{W}_x\text{O}_y \cdot m\text{H}_2\text{O}$, які блокують поверхню, а відновлення нікелю відбувається на вільних від адсорбованих частинок ділянках поверхні.

Таблиця 3.7 – Кінетичні параметри катодних реакцій на електроді зі сталі X18H10E на фоні 1 М Na_2SO_4 при варіюванні концентрації реагентів

Склад електроліту	Концентрація c_i , моль/дм ³	x_L	p_i	X_s
CoSO₄	0,005	–	1	0,36
Na₂SO₄; CoSO₄; Cit³⁻	0,005	1	0	0,4
	0,01			0,29
	0,02			0,47
	0,05			0,45
Na₂SO₄; CoSO₄; Cit³⁻; Na₂WO₄	0,001	1	0	0,55
	0,002			0,4
	0,005			0,34
	0,01			0,4
Na₂SO₄; NiSO₄	0,005	–	1	0,5
Na₂SO₄; NiSO₄; Na₂WO₄	0,001	0,3	0,1	0,45
	0,005			0,49
	0,01			0,5
Na₂SO₄; NiSO₄; Na₂WO₄; Cit³⁻	0,005	1	0	0,38
	0,015			0,33
	0,03			0,25
	0,05			0,23
Na₂SO₄; NiSO₄; Cit³⁻; Na₂WO₄	0,001	1	0	0,5
	0,005			0,4
	0,01			0,4
Na₂SO₄; NiSO₄; Na₂WO₄; NH₃ · H₂O	0,01	2	–1	0,54
	0,05			0,3
	0,1			0,4

Такі висновки узгоджуються з даними, наведеними у роботах [156 – 159, 163 – 166], але причини такої електрохімічної поведінки, на наш погляд, слід шукати в іншій, ніж у цитованих роботах, площині. Імовірно, в розчині саме у присутності цитрат-іонів утворюються електродноактивні проміжні сполуки $[\text{MCitWO}_4]^{3-}$, з яких метали здатні співосаджуватись у сплав. Отже, ми вважаємо, що цитрат-іони, які мають у своєму складі електрондонорні частинки O^{2-} , виконують роль зв'язуючого ланцюга між комплексоутворювачами $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ та вольфрамат-іонами, яким притаманні донорно-акцепторні властивості. Імовірно такий факт не знайшов достатньої кількості прихильників, оскільки, по-перше, потребує докладного висвітлення, а, по-друге, кожен (з небагатьох) дослідників, що працюють в цьому напрямку, є адептом своєї наукової школи, а істина завжди знаходиться десь посередині. Такі обставини вимагають проведення детального аналізу системи $\text{M}^{2+} - \text{WO}_4^{2-}$ та ролі, яку відіграє Cit^{3-} -іон.

Електрохімічна поведінка системи $\text{Ni}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{Cit}^{3-}$. Поляризаційні залежності, отримані на сталевому електроді у розчинах, які містять іони нікелю, вольфрамат- і цитрат-іони (рН 5...6), зсуваються у бік негативних потенціалів відносно $j - E$ залежностей, зареєстрованих у електроліті на основі $\text{Ni}^{2+} - \text{WO}_4^{2-}$ (див. рис.3.8). Характер змінення діагностичних критеріїв із зростанням швидкості розгортання потенціалу (рис.3.25) і геометрія концентраційних залежностей j_p та j_p/c (рис.3.26) ідентичні до тих, що наведені для системи $\text{Co}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{Cit}^{3-}$.

Порядок реакції за цитрат- і вольфрамат-іонами дорівнює 0, а $x_{\text{WO}_4^{2-}} = x_{\text{Cit}^{3-}} = 1$ (табл.3.7). На підставі аналізу отриманих результатів, а також виходячи з ідентичності залежностей вмісту вольфраму у сплавах Ni-W і Co-W від рН (див. рис.3.20 а), співвідношення концентрацій комплексоутворювача і лігандів (див. рис.3.20 б), концентрації цитратів (див. рис.3.21), можна заключити, що процес співосадження вольфраму з нікелем у сплав відбувається за механізмом, аналогічним до сплавоутворення у системі $\text{Co}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{Cit}^{3-}$, тобто через утворення електродноактивного комплексу $[\text{MCitWO}_4]^{3-}$.

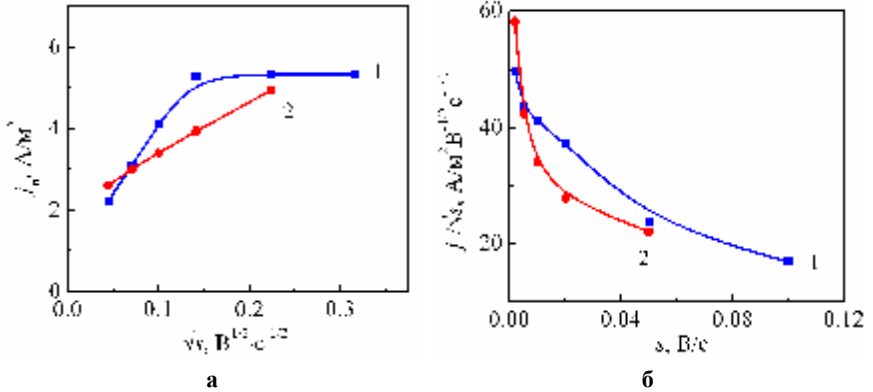


Рисунок 3.25 – Залежність густини струму піку (а) та характеристичного критерію реакції співвідновлення нікелю з вольфрамом j_p/\sqrt{v} (б) від швидкості розгортання потенціалу електродів у розчині 1 M Na₂SO₄, 0,005 M NiSO₄, 0,005 Na₂WO₄, Cit при концентраціях останнього, моль/дм³: 0,005 (1), 0,03 (2)

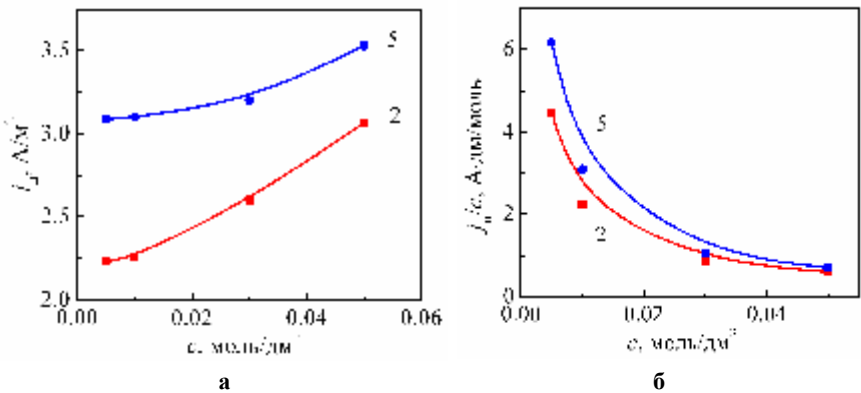


Рисунок 3.26 – Залежність густини струму піку (а) та характеристичного критерію реакції співвідновлення нікелю з вольфрамом j_p/c (б) з розчину 1 M Na₂SO₄, 0,005 M NiSO₄, 0,005 Na₂WO₄ від концентрації Cit. Цифри відповідають швидкості розгортання потенціалу, мВ/с

Той факт, що вольфрам повністю відновлюється з водних розчинів і утворює сплав саме з металами родини феруму ми пояснюємо не тільки здатністю означених металів до утворення гетероядерного полілігандного

комплексу $[\text{MCitWO}_4]^{3-}$. Обґрунтувати вплив природи метала-співосаджувача на процес сплавоутворення неможливо без урахування перебігу спряженої хімічної реакції відновлення проміжних оксидних сполук вольфраму атомами водню (3.8), рекомбінація яких гальмується за високих густин струму саме на металах родини феруму.

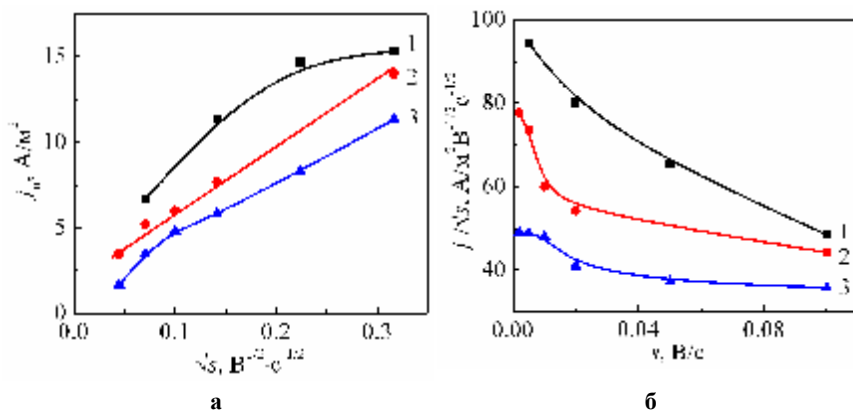


Рисунок 3.27 – Залежність густини струму піку (а) та характеристичного критерію реакції співвідновлення нікелю з вольфрамом j_p/v (б) від швидкості розгортання потенціалу у розчині 1 M Na_2SO_4 , 0,005 M NiSO_4 , 0,005 M Na_2WO_4 , NH_3 при концентраціях останнього, моль/дм³: 0,01 (1), 0,05 (2), 0,1 (3)

Електрохімічна поведінка системи $\text{Ni}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{NH}_3$. Особливістю динаміки характеристичних кінетичних критеріїв реакції відновлення у даній системі є зростання густини струму піку порівняно з системою $\text{Ni}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{Cit}^{3-}$ (рис.3.27), та в той же час зменшення j_p з підвищенням концентрації аміаку у розчині незалежно від швидкості сканування потенціалу (рис.3.28). При цьому спостерігається зсув потенціалів E_p та $E_{p/2}$ у позитивному напрямку.

Зменшення струму можна пояснити зростанням стійкості і координаційного числа аміакатних комплексів нікелю з підвищенням концентрації ліганду, особливо за 10 та 20 кратного їх надлишку, що і обумовлює зниження швидкості реакції відновлення нікелю. В той же час зсув потенціала

лів у позитивному напрямку, природно, не може бути пов'язаний з комплексоутворенням, навпаки, зі зростанням концентрації ліганду E_{II} та $E_{IV/2}$ мали б зменшуватись. Отже, такий феномен можна пояснити, на наш погляд, руйнуванням слабкої кулонівської взаємодії між катіонами Ni^{2+} та іонами WO_4^{2-} під впливом ліганду NH_3 з більшою донорною здатністю, внаслідок чого з асоціатів $Ni^{2+} \cdot WO_4^{2-}$ вивільнюються вольфрамат-іони. Неповне відновлення останніх з утворенням оксидних сполук за умови гальмування відновлення амонійних комплексів нікелю і викликає зростання характеристичних потенціалів. Природно, з аміакатних електролітів за відсутності цитратів не відбувається співвідновлення нікелю з вольфрамом, і, навіть за наявності Cit^{3-} в розчині, вміст вольфраму в сплаві Ni-W знижується порівняно з покриттями, отриманими з цитратного електроліту без амоніаку. Кінетичні параметри відновлення нікелю і сплаву Ni-W на електроді зі сталі Ст20 (табл.3.8) близьки до параметрів системи Co-W, що додатково свідчить на користь наведених висновків.

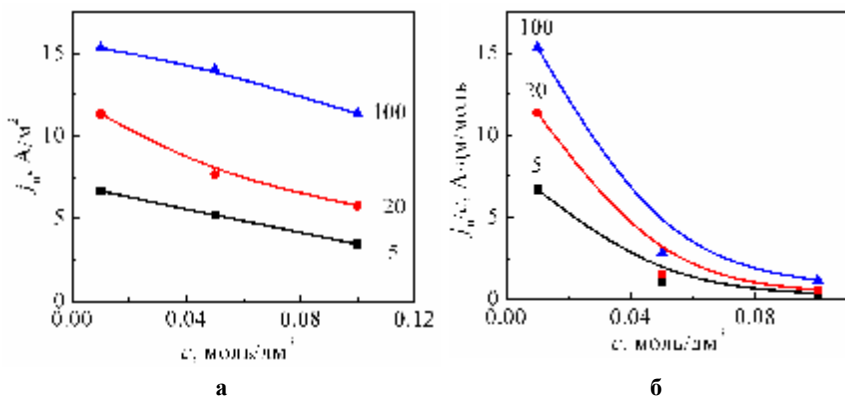


Рисунок 3.28 – Залежність густини струму піку (а) та характеристичного критерію реакції співвідновлення нікелю з вольфрамом j_p/c (б) з розчину 1 M Na_2SO_4 , 0,005 M $NiSO_4$, 0,005 Na_2WO_4 від концентрації $NH_3 \cdot H_2O$. Цифри відповідають швидкості розгортання потенціалу, мВ/с

Наведені результати дослідження кінетичних закономірностей реакцій, які перебігають у системах $M^{2+} - WO_4^{2-} - Cit^{3-} (NH_3 \cdot H_2O)$, склали підґрунтя для побудови узагальненої схеми процесу утворення сплавів M-W [103], яка

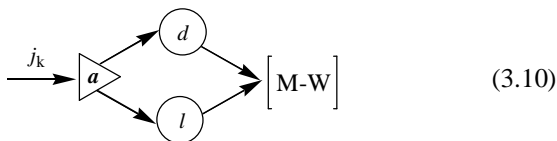
Таблиця 3.8 – Кінетичні параметри відновлення нікелю та сплаву Ni-W на сталевому електроді

Склад електроліту, моль/дм ³	s, В/с	Потенціали, В		αz		x_L	
		E_{II}	$E_{II/2}$	[204]	[208]		
Na ₂ SO ₄ – 1; NiSO ₄ – 0,005; Na ₂ WO ₄ – 0,001	0,01	-0,82	-0,747	0,66	0,63	0,3	
	0,02	-0,906	-0,819	0,55			
Na ₂ SO ₄ – 1; NiSO ₄ – 0,005; Na ₂ WO ₄ – 0,005	0,005	-0,8	-0,72	0,59	0,59		
	0,02	-0,84	-0,757	0,58			
Na ₂ SO ₄ – 1; NiSO ₄ – 0,005; Na ₂ WO ₄ – 0,01	0,01	-0,863	-0,782	0,59	0,59		
	0,02	-0,865	0,786	0,61			
Na ₂ SO ₄ – 1; NiSO ₄ – 0,005; Na ₂ WO ₄ – 0,005; Cit ³⁻ – 0,005	0,002	-0,725	-0,65	0,64	0,7		1
	0,01	-0,84	-0,77	0,69			
Na ₂ SO ₄ – 1; NiSO ₄ – 0,005; Na ₂ WO ₄ – 0,005; Cit ³⁻ – 0,015	0,002	-0,86	-0,76	0,48	0,59		
	0,01	-0,9	-0,806	0,51			
Na ₂ SO ₄ – 1; NiSO ₄ – 0,005; Na ₂ WO ₄ – 0,005; Cit ³⁻ – 0,03	0,002	-0,811	-0,725	0,56	0,54		
	0,01	-0,87	-0,786	0,57			
Na ₂ SO ₄ – 1; NiSO ₄ – 0,005; Na ₂ WO ₄ – 0,005; Cit ³⁻ – 0,05	0,005	-0,898	-0,802	0,51	0,48		
	0,01	-0,92	-0,818	0,47			
Na ₂ SO ₄ – 1; NiSO ₄ – 0,005; Na ₂ WO ₄ – 0,005; NH ₃ ·H ₂ O – 0,01	0,005	-0,711	-0,581	0,37	0,35	2	
	0,01	-0,788	-0,628	0,3			
Na ₂ SO ₄ – 1; NiSO ₄ – 0,005; Na ₂ WO ₄ – 0,005; NH ₃ ·H ₂ O – 0,05	0,005	-0,59	-0,5	0,53	0,46		
	0,01	-0,61	-0,515	0,5			
Na ₂ SO ₄ – 1; NiSO ₄ – 0,005; Na ₂ WO ₄ – 0,005; NH ₃ ·H ₂ O – 0,1	0,005	-0,546	-0,429	0,41	0,4		
	0,01	-0,614	-0,518	0,5			
Na ₂ SO ₄ – 1; NiSO ₄ – 0,005	0,01	-0,62	-0,569	0,94	0,87		–

враховує як відомі з літературних джерел [151, 159, 174, 222, 229] стадії перетворень, так і доведені в межах висунутих нами гіпотез. Якщо надати склад електроліту вектором концентрацій компонентів a

$$a \in \{M(L)_y, Kt^{z+}, A^{z-}, L, WO_4^{2-}, H_2O, \dots\} \quad (3.9)$$

де $M \in \{Ni, Co, \dots\}$, Kt^{z+} – катіон, A^{z-} – аніон, L – ліганд, $L \in \{OH^-, Cit^{3-}, NH_3, \dots\}$, то загальна схема перетворень при електрохімічному осадженні сплавів вольфраму [M-W] в конденсованій формі відбиває наявність як окремих стадій, так і парціальних реакцій $d \dots l$



Таку сукупність перетворень, перебіг яких приводить до сплавоутворення, з огляду на топологічні принципи формалізації електрохімічних систем і хіміко-технологічних процесів [13, 126, 230 – 233], на наш погляд можна надати маршрутним графом (рис.3.29), у вершинах якого знаходяться сполуки або реакційно-активні частинки, а напрямок перебігу позначений спрямованими дугами. Такий граф, як і раніше, враховує швидкості об'ємної v_d та поверхневої v_{ds} дифузії компонентів a з об'єму розчину ($x=\infty$) до поверхні електроду ($x=0$) або реакційного шару ($x=\delta_p$), електрохімічні k_{si} , прями k_f і зворотні k_b хімічні реакції, іонний добуток води K_w , утворення ад-атомів $(\)_{ад}$ або атомів кристалічної ґратки $(\)_{кр}$, імовірність реакцій за участю декількох частинок, що різняться зарядами і природою: комплексів ML_m , оксидів W_mO_n , аніонів WO_4^{2-} , атомів $H_{ад}$ та ін. Наявність процедури залучення декількох речовин до хімічних реакцій відбиває позначка \blacktriangleright , що використовується водночас із спрямованими дугами, які визначають напрямки реакцій.

Цей граф також враховує імовірність формування сплавів через утворення з металами родини феруму активованих комплексів $[ML_m - WO_4^{2-}]_{ак}$, гіпотеза про існування яких висунута для умов стаціонарного електролізу, хоча наявність окремих ланцюгів та замкнених циклів у схемі (рис.3.29),

згідно з уявленнями теорії випадкових процесів [130, 234], свідчить саме про відсутність стаціонарних станів, а, внаслідок цього, і недоцільність застосування стаціонарних режимів поляризації для керування процесом сплавоутворення. (Аналогічний до цього висновок був раніше одержаний нами [136] при розробці теоретичного підґрунтя технологічних процесів анодної поверхневої обробки схильних до пасивації сплавів, практична реалізація якого довела його цілковиту справедливість). Крім реакцій комплексоутворення наведена загальна схема відбиває і вплив інших складових вектора \mathbf{a} (3.9) на імовірність і швидкість парціальних реакцій при утворенні сплавів вольфраму, зокрема кислотності розчину. Дійсно, з огляду на вміст компонентів у \mathbf{a} (3.9) можна стверджувати про вплив рН на ступінь протонування лігандів, які входять до складу монолігандних або змішаних комплексів, форми існування поліоксоаніонів (оксоаніонів вольфраму), та найважливіше – механізм і перенапругу виділення атомарного водню, який відіграє важливу роль у хімічній стадії електродного процесу.

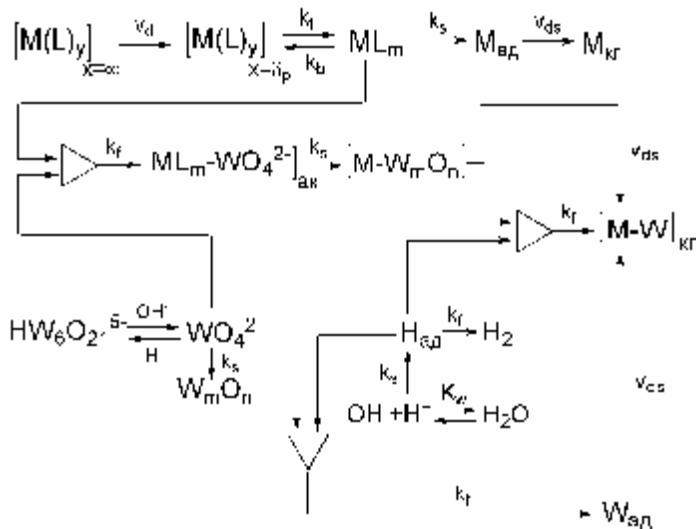


Рисунок 3.29 – Узагальнена схема процесу осадження сплавів М-В

Така схема візуалізує шляхи керування процесом сплавоутворення через свідомий вибір складу електроліту (співвідношення концентрацій сплавотвірних компонентів, комплексоутворювачів і лігандів, рН тощо) та режимів електролізу (густини струму поляризації, співвідношення тривалості імпульсів струму та пауз, частоти імпульсів та ін.), що сприятимуть більш повному перебігу реакцій при формуванні сплавів.

3.3. Технологічні режими електроосадження сплавів

Електроосадження сплаву Ni–Cu. Склади сплавів, що отримані із розчинів з мінімальним і максимальним вмістом купрум сульфату і значення виходу за струмом наведені в таблиці 3.9.

Таблиця 3.9 – Вплив режимів електролізу на склад покриття і вихід за струмом сплавів Ni-Cu

Електроліт	Склад, моль/дм ³	t , °C	j , А/дм ²	Вс, %	Вміст нікелю в сплаві $\omega(\text{Ni})$, % мас.
1	NiSO ₄ – 0,225 CuSO ₄ – 0,075 K ₄ P ₂ O ₇ – 1,0	20	0,2	70	19,8
			0,4	92	58,9
		40	0,2	95	23,8
			0,4	99	72,1
2	NiSO ₄ – 0,075 CuSO ₄ – 0,225 K ₄ P ₂ O ₇ – 1,0	20	0,2	97	7,4
			0,4	99	10,1
		40	0,2	100	8,3
			0,4	100	11,3

Підвищення густини струму до 0,4 А/дм² і температури до 40 °C приводить до симбатної зміни виходу за струмом і збагачення нікелем сплаву, осадженого з електроліту № 1. Причому більш суттєво температура впливає на склад покриття при низьких густинах струму, як і у відомих роботах [235, 236]. Природно, зростання температури прискорює попередню хімічну реакцію дисоціації дифосфатних комплексів, що виявляється особливо вагомим при низьких вихідних концентраціях купрум-іонів у розчині. Зростання струму поляризації зсуває потенціал електрода у негативний бік до початку відновлення нікелю в сплав. Зростання $c(\text{Cu}^{2+})$ та співвідно-

шення $c(\text{Cu}^{2+})/c(\text{Ni}^{2+})$ до 3/1 (електроліт № 2) викликає різке падіння вмісту нікелю в сплаві, що цілком співпадає з характером поляризаційних залежностей (див. рис.3.2), причому склад сплаву стабілізується на рівні $\omega(\text{Ni}) = 7,2...11,5$ % мас., практично незалежно від густини струму і температури [202].

Виходячи з результатів проведених досліджень, осадження сплаву з варійованим вмістом нікелю рекомендується проводити з електроліту № 1 [201] при густинах сталого струму в інтервалі $0,2...0,4$ А/дм², температурах в межах $20...40$ °С.

Електроосадження сплаву Ni–Pd. Склад сплаву, осадженого з полілігандного електроліту в гальваностатичному режимі, матиме залежати від співвідношення концентрацій сплавотвірних елементів, густини струму, температури. Дійсно, підвищення співвідношення концентрацій $c(\text{Ni}^{2+}):c(\text{Pd}^{2+})$ і катодної густини струму приводить до зростання $\omega(\text{Ni})$, яке досягає максимуму (42 % мас.) при $c(\text{Ni}^{2+}):c(\text{Pd}^{2+})=20:1$ та $j = 0,12...0,14$ А/дм² (рис.3.30 а), але при подальшому підвищенні j вміст нікелю стабілізується, а якість покриття погіршується. При $j > 0,2$ А/дм² формуються матові, шерхуваті, “підпалені” покриття, які відшаровуються від підкладки.

Залежність виходу сплаву за струмом від перелічених параметрів має аналогічний характер, максимальне значення $V_c = 50...55$ % досягається при $j = 0,08...0,1$ А/дм² та знижується майже на 10 % при $j = 0,18...0,2$ А/дм² (рис.3.30 б) внаслідок інтенсифікації суміщеної реакції виділення водню. Підвищення температури приводить до антибатної зміни $\omega(\text{Ni})$ в сплаві, як це спостерігалось і для сплаву Ni–Cu, і обумовлено тими самими причинами – прискоренням попередньої хімічної реакції дисоціації полілігандних комплексів паладію, особливо відчутних за високих $c(\text{Ni}^{2+}):c(\text{Pd}^{2+})$. Виходячи з таких температурних залежностей електроліз доцільно проводити без підігріву при $t = 20$ °С.

Саме співвідношення концентрацій головних сплавотвірних елементів в електроліті має найважливіше значення для керування складом сплаву та виходу за струмом [206, 207]. Дійсно при підвищенні співвідношення концентрацій від $c(\text{Ni}^{2+}):c(\text{Pd}^{2+})=5:1$ до $c(\text{Ni}^{2+}):c(\text{Pd}^{2+})=20:1$ вміст нікелю в сплаві зростає на $15...30$ % мас. (рис.3.31 а) при робочих густинах струму ($0,1...0,15$ А/дм²), а вихід за струмом – знижується (рис.3.31 б).

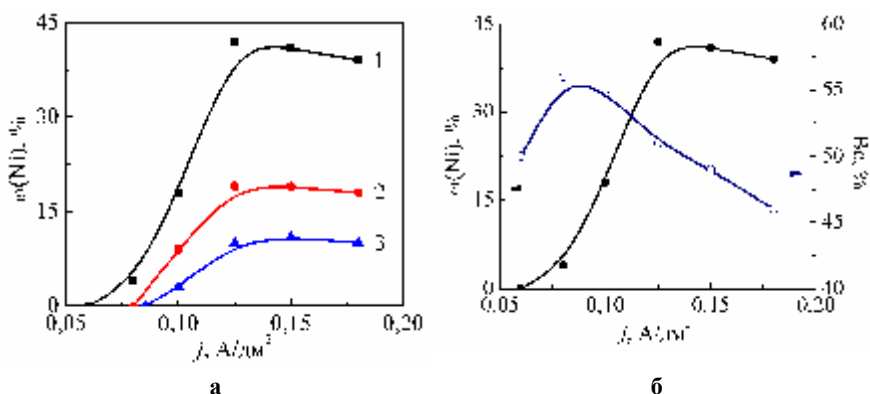


Рисунок 3.30 – Вплив густини струму на склад (а) і вихід за струмом (б) сплаву Ni-Pd при співвідношенні концентрацій $c(\text{Ni}^{2+})/c(\text{Pd}^{2+})$: 1 – 20:1; 2 – 10:1; 3 – 5:1

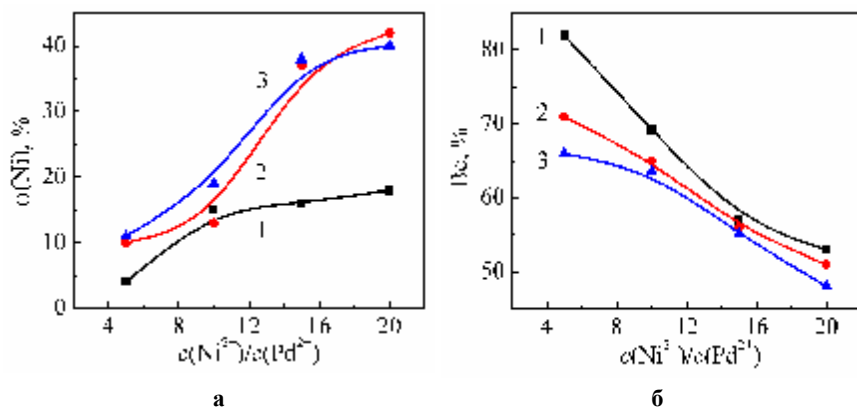


Рисунок 3.31 – Вплив співвідношення концентрацій сплавотвірних компонентів в електроліті на склад (а) і вихід за струмом (б) сплаву Ni-Pd, осадженого в гальваностатичному режимі при $j_{\text{к}}$, A/dm²: 1 – 0,10; 2 – 0,125; 3 – 0,15

Обмеження гальваностатичного режиму знаходяться у площині “густина струму – вміст нікелю в сплаві (гранична 45 %) – якість покриттів”, тоді як імпульсний електроліз дозволяє підвищити робочу густину струму,

а, отже і $\omega(\text{Ni})$, без втрати якості. Тобто керування складом покриття можна здійснювати за рахунок варіювання параметрів поляризації. Вміст нікелю в сплаві закономірно зростає при антибатному змінненні виходу за струмом при підвищенні амплітуди імпульсного струму j_i , та при досягненні $j_i = 12,5 \dots 15 \text{ A/дм}^2$ обидва показники стабілізуються на рівні $\omega(\text{Ni}) = 65 \dots 70 \text{ \% мас.}$, $\text{Вс} = 57 \dots 60 \text{ \%}$ (рис.3.32), який перевершує показники гальваностатичного електролізу.

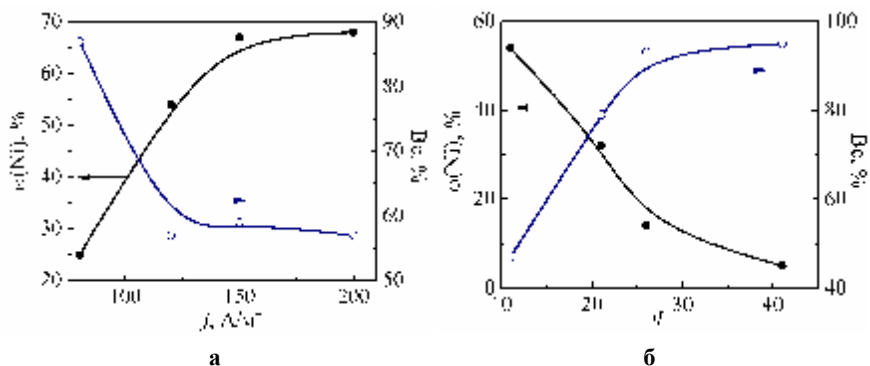


Рисунок 3.32 – Вплив амплітуди густини імпульсного струму ($q = 11, f = 9,1 \text{ Гц}$) (а) та шпаруватості імпульсів (при $j_i = 120 \text{ A/м}^2$) (б) на склад і вихід за струмом сплаву Ni-Pd

Часові параметри електролізу – тривалість імпульсу t_i і паузи t_n обмежуються рядом вимог: мінімальна межа t_i повинна бути достатньою для досягнення потенціалу співвідновлення металів у сплав, а максимальна – забезпечувати якість покриття і ефективність електролізу; t_n позитивно впливає на перебіг попередньої хімічної реакції, але надто тривала пауза суттєво знижує Вс сплаву, а час електролізу за інших рівних умов зростає. Дослідження показали, що $\omega(\text{Ni})$ зростає при $2 < t_i < 5 \text{ мс}$ та зниженні тривалості паузи в інтервалі $20 < t_n < 50 \text{ мс}$. Результати електролізу – Вс і $\omega(\text{Ni})$ – антибатно залежать від шпаруватості імпульсів q (рис.3.32 б), а при незмінній q та $j_i = \text{const}$ зниження частоти імпульсів f приводить до підвищення $\omega(\text{Ni})$. Таким чином, максимальний вміст нікелю в сплаві досягається при співвідношенні $t_i:t_n = 1:10 \dots 1:20$.

Візуалізація отриманих залежностей у 3-вимірному просторі (рис.3.33) дозволяє обґрунтовано обирати режими імпульсного електролізу для осадження покриття сплавом Ni-Pd заданого складу. Із рис.3.33 видно, що максимальний вміст нікелю в сплаві досягається при поляризації імпульсним струмом з амплітудою густини 1,1...1,4 А/дм² та частотою 10...15 Гц. Підвищення частоти при $j_i = \text{const}$ або вихід за означені межі j_i ($f = \text{const}$) приводить до різкого зниження $\omega(\text{Ni})$.

Вміст нікелю в покритті сплавом, осадженим в імпульсному режимі, зростає порівняно з гальваностатичним на 10...12 %, як і ступінь перекривання поверхні та рівномірність осаду (рис.3.34).

Таким чином, проведені дослідження дозволили оптимізувати склад електроліту і режими електролізу для осадження сплавів нікелю з паладієм широкого концентраційного діапазону, з високим виходом за струмом та якістю покриття.

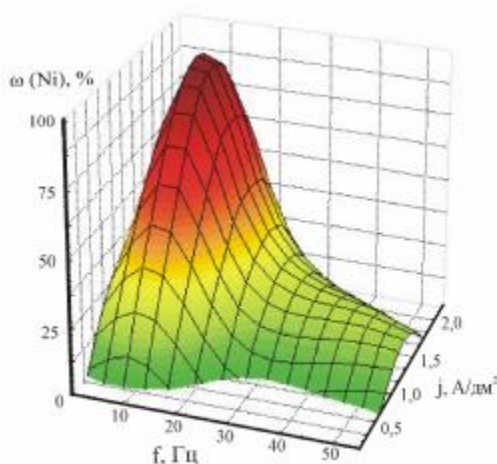
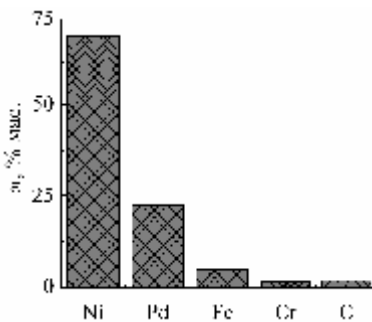
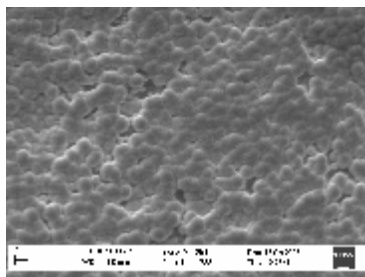
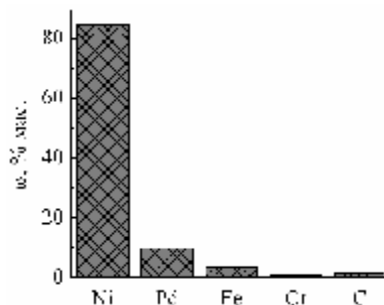
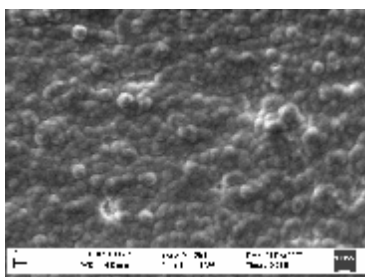


Рисунок 3.33 – Вплив амплітуди густини струму і частоти імпульсів на склад сплаву Ni-Pd



а



б

Рис.3.34. Мікрофотографії поверхні (x2000) і склад покриттів сплавом Ni-Pd, осаджених з полілігандних електролітів у гальваностатичному $j=0,11 \text{ A/дм}^2$ (а) та імпульсному $j_1=1,2 \text{ A/дм}^2$ (б) режимах, товщина 3 мкм

Закономірності електроосадження сплавів нікель (кобальт) – вольфрам. Тотожність механізму електрохімічного осадження сплавів на різних носіях обумовлює практично однаковий склад покриттів, отриманих на підкладках зі сталі 12Х18Н10Т і сталі 20 в імпульсному режимі (рис.3.35). В той час, як склад покриттів, осаджених на сталь 12Х18Н10Т, свідчить про відсутність внеску матеріалу підкладки, у покриттях на сталі 20 виявлено 4...5 % мас. заліза, що, імовірно, пов'язано з нерівномірністю покривного шару.

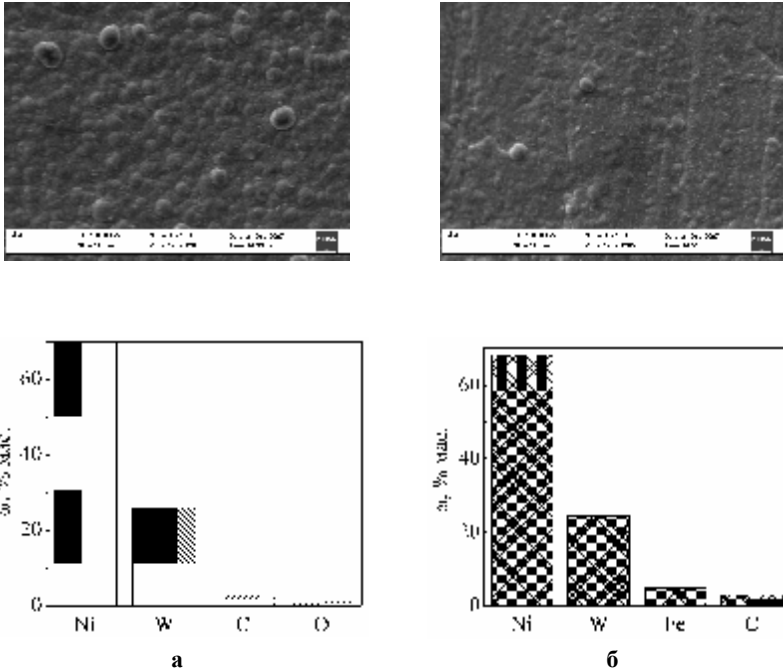


Рисунок 3.35 – Мікрофотографії поверхні (x2000) і склад покриття сплавом Ni-W (товщина 3 мкм), осадженого в імпульсному режимі при $j_i=15 \text{ A/дм}^2$, $t_i/t_n=1/5$, ($W=36...40 \%$) на підкладки: а – 12X18H10T, б – сталь 20

Покриття сплавами, осаджені в гальваностатичному режимі [237], характеризуються поруватістю, яка віддзеркалює наскрізні шляхи виділення водню, і макронеоднорідність поверхні (рис.3.36), про що свідчить суттєва різниця складу покриттів на виступах ω_{11} та в упадинах ω_{12} . Так, при густині струму $j = 0,5 \text{ A/дм}^2$ вміст вольфраму на виступах покриття перевищує ω_{12} (W) майже на 12 %, однак при зростанні j ця різниця нівелюється при загальному підвищенні $\omega(W)$. Концентрація нікелю на виступах також більша за ω_{12} (Ni), але, на відміну від вольфраму, ця різниця не змінюється при зростанні j , а загальний вміст $\omega(Ni)$ зменшується. Отже, можна зробити висновок, що підвищення густини струму сприяє відновленню вольфраму в сплав. Слід відзначити, що при $j = 0,5 \text{ A/дм}^2$ вміст заліза у впадинах покриття становить до 30 % мас., тоді як $\omega_{11}(Fe) < 4 \%$ мас., але з підвищенням j рівномірність шару зростає, а $\omega_{11}(Fe) \approx$

$\omega_{1, (Fe)} < 4...5 \%$ мас. Вміст карбону на виступах покриття дещо перевищує $\omega_{1, (C)}$ та зростає із збільшенням густини струму. В той же час покриття залишається поруватим, а при $j = 3,0 \text{ A/дм}^2$ відбувається розтріскування покривних шарів.

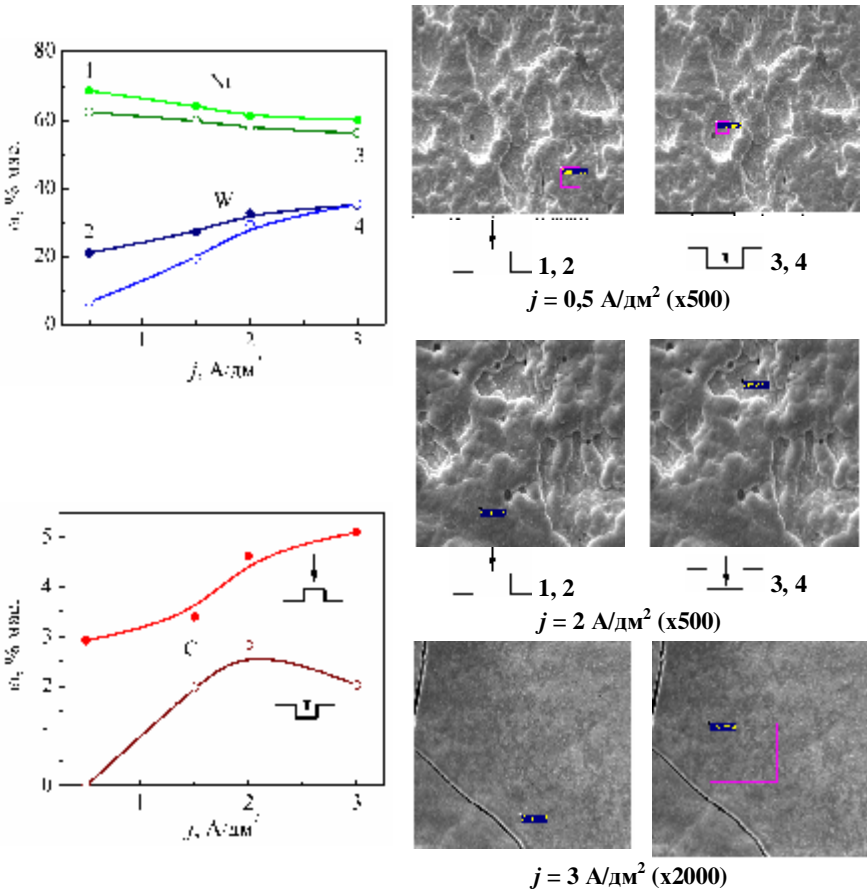


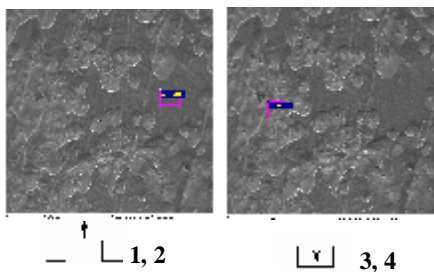
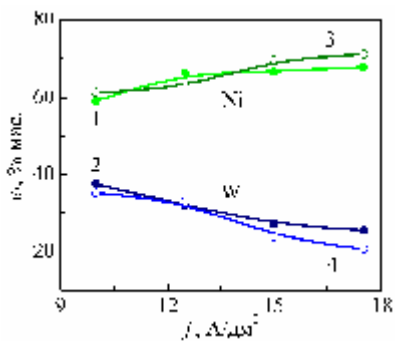
Рисунок 3.36 – Вплив густини струму на вміст елементів та морфологію поверхні сплаву Ni-W, осадженого з електроліту 0,3 M Cit, 0,2 M NiSO₄, 0,15 M Na₂WO₄, NH₄OH до pH 8, $V_c = 35...43 \%$

Застосування імпульсних режимів дозволило суттєво знизити поруватість і підвищити рівномірність осадження покриттів (рис.3.37), оскільки

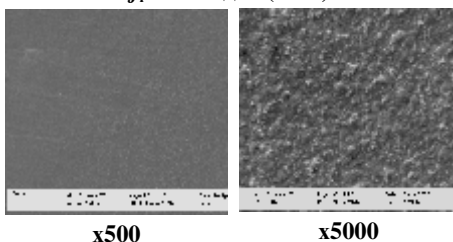
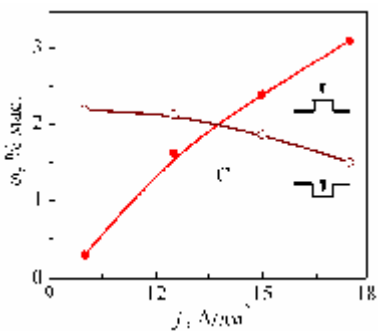
вміст сплавотвірних елементів є практично однаковим на виступах і впадинах в інтервалі амплітуд густин струму $j_i = 10...15 \text{ A/дм}^2$. При цьому суттєво знижується кількість карбону та заліза в сплавах, а вміст вольфраму зростає порівняно з гальваностатичним режимом поляризації на 15...20 %. Імпульсний режим позитивно відбивається і на виході сплаву за струмом, оскільки V_c підвищується на 10...15 %, але залежність має екстремальний характер, максимум якої відповідає інтервалу $j_i = 12,5...17,5 \text{ A/дм}^2$. Саме цей інтервал струмів поляризації забезпечує досягнення потенціалів (рис.3.38), при яких відбувається співосадження вольфраму з нікелем (і кобальтом) у сплав [238], тому зростає вихід за струмом і $\omega(W)$.

В інтервалі частот імпульсного струму $f = 45...450 \text{ Гц}$ осаджуються покриття сплавом Ni-W із вмістом вольфраму в межах 36...42 % мас. і виходом за струмом 45...52 % (рис.3.39). В цілому, варіювання режимів імпульсного електролізу дозволяє отримувати покриття широкого концентраційного діапазону сплавотвірних металів. Однак, слід відзначити, що зі зростанням вмісту вольфраму підвищуються внутрішні напруження в покриттях, а їх якість обмежується густиною струму поляризації. До того ж із збільшенням $\omega(W)$ закономірно зменшується вихід за струмом внаслідок того, що осаджуваному сплаву притаманні каталітичні властивості у реакції виділення водню. Ідентичні залежності вмісту вольфраму та виходу за струмом притаманні і сплаву Co-W, причому тривалість імпульсів і пауз обмежується стабілізацією значень $\omega(W)$ та зниженням V_c в інтервалі $t_i = 2...5 \text{ мс}$ і $t_n = 20...50 \text{ мс}$ (рис.3.40). Зниження V_c сплавів при зростанні $t_i > 5 \text{ мс}$ можна пояснити інтенсифікацією реакції виділення водню, а зростання $t_n > 50 \text{ мс}$ викликає загальне зниження ефективності електролізу.

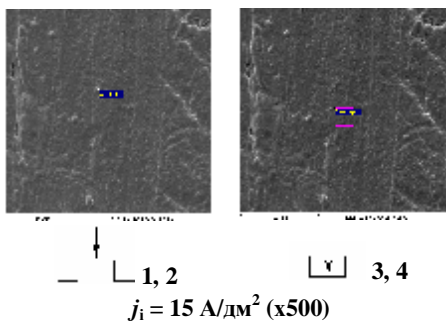
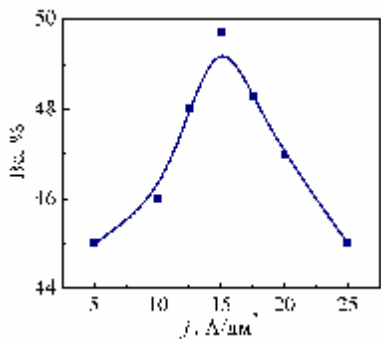
Суттєвим, але цілком прогнозованим в межах висунутих гіпотез, виявився вплив кислотності електроліту на процес співосадження вольфраму в сплав з кобальтом і нікелем. При підвищенні рН розчину електроліту в інтервалі 5,2...7,3 суттєво зростає вміст вольфраму в сплаві Co-W (від 8 до 55 % мас.) та змінюється морфологія поверхні від голкоподібного осаду (рис.3.41 а) до дрібнокристалічного (рис.3.41 б, в) і, навіть аморфного (рис.3.41 г).



$j_i = 10 \text{ A/dm}^2$ (x200)



$j_i = 12,5 \text{ A/dm}^2$



$j_i = 15 \text{ A/dm}^2$ (x500)

Рисунок 3.37 – Вплив амплітуди імпульсу на вміст елементів та морфологію поверхні сплаву NiW, осадженого з електроліту 0,3 M Cit, 0,2 M NiSO₄, 0,1 M Na₂WO₄, NH₄OH до pH 8, $t_i/t_n=1/5$

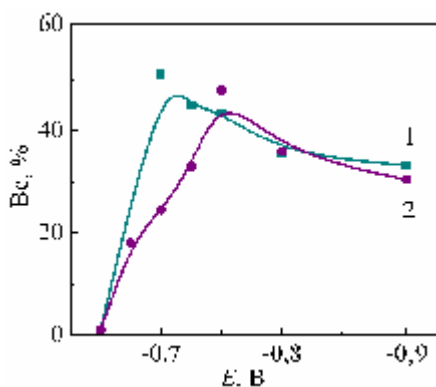


Рисунок 3.38 – Залежність виходу за струмом сплавів Ni-W (1), Co-W (2) від потенціалу осадження

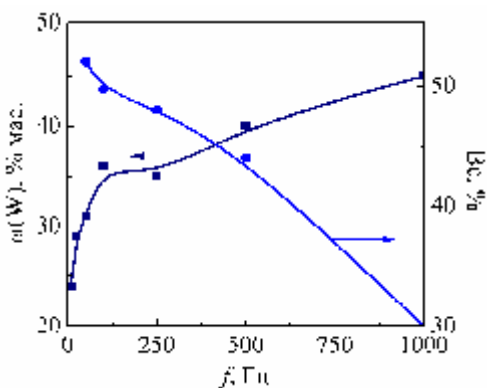


Рисунок 3.39 – Вплив частоти імпульсів на вміст вольфраму та вихід за струмом сплаву Ni-W

Така поведінка обумовлена впливом рН розчину на форму існування електродноактивних частинок і склад комплексу, що розряджається, а також складає підґрунтя керованого електролізу, зокрема регулювання вмісту вольфраму в сплаві за рахунок варіювання кислотності електроліту. Заданий рівень рН розчину можна встановити додаванням NaOH або NH_4OH , але введення до електроліту для осадження сплаву Co-W гідроксиду амонію приводить до укрупнення кристалів та зниження рівномір-

ності осаду (рис.3.42). Це відбувається, імовірно, за рахунок підвищення швидкості їх росту порівняно із зародженням центрів кристалізації. Водночас на склад покриття сплавом Co-W додавання NH_4OH практично не впливає, а в сплаві Ni-W вміст вольфраму знижується на 5 %, незважаючи на зростання рН (рис.3.43). Отже рН електроліту для нанесення сплаву Co-W, швидкість осадження якого перевищує швидкість осадження покриттів Ni-W, доцільно корегувати додаванням гідроксиду натрію. В той же час рН розчину для нанесення сплаву Ni-W доводять до 8...8,5 за допомогою амонію гідроксиду, оскільки в цьому випадку швидкість зародкоутворення не поступається швидкості росту кристалів.

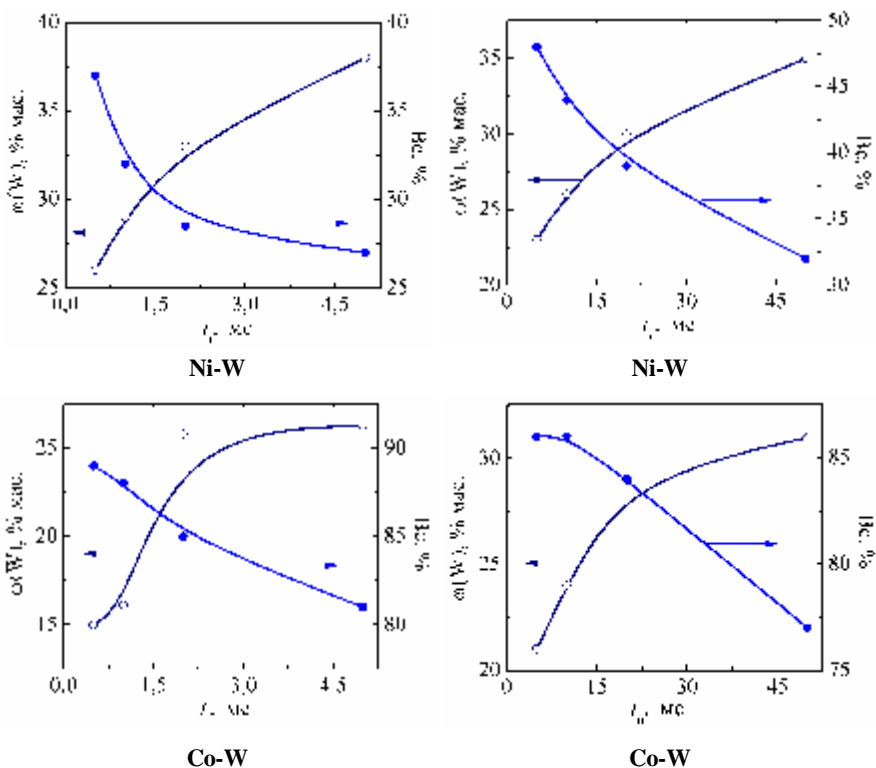
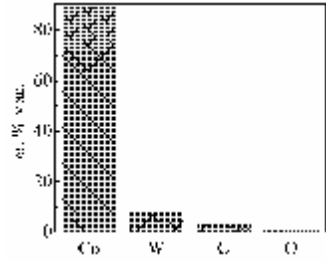
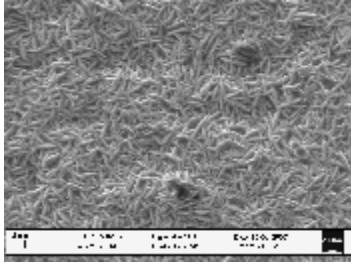
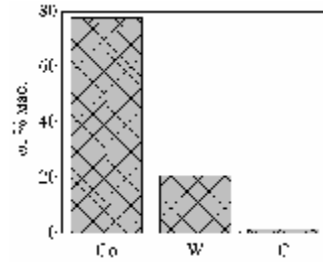
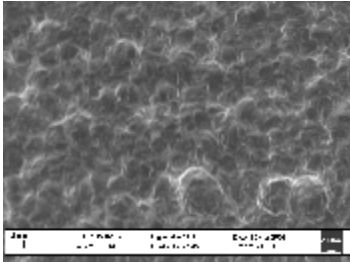


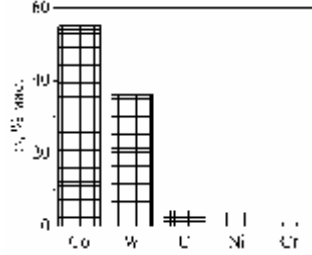
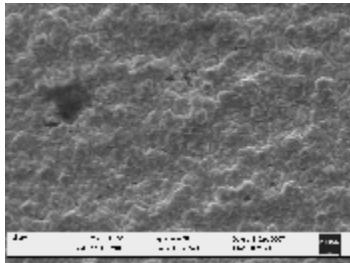
Рисунок 3.40 – Вплив тривалості імпульсів та пауз на вміст вольфраму та вихід за струмом сплавів



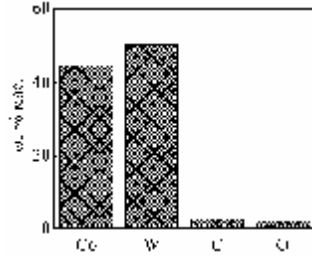
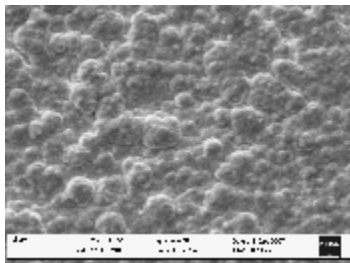
a



б

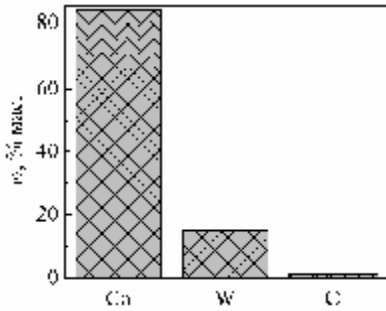
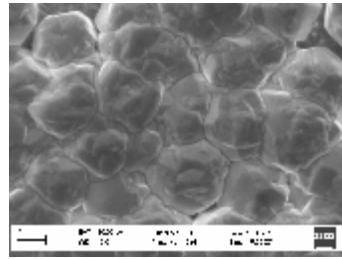
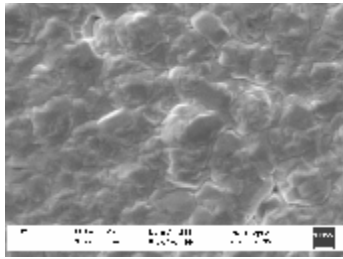


в

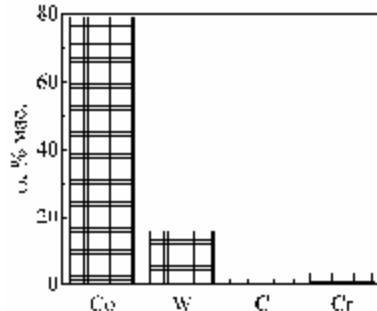


г

Рисунок 3.41 – Морфологія поверхні та склад покриття сплавом Co-W, нанесених на X20H80 з електроліту при $j_i=12,5 \text{ A/дм}^2$ 0,3 Cit, 0,25 CoSO₄, 0,1 Na₂WO₄ при pH: а – 5,3; б – 6,5; в – 7,03; г – 7,3; $t_i = 2 \text{ мс}$, $t_{ii} = 20 \text{ мс}$



а



б

Рисунок 3.42 – Мікрофотографії (x5000) поверхні покриттів сплавами Co-W, осадженими з електроліту 0,3 М Cit, 0,2 М CoSO₄, 0,1 М Na₂WO₄ pH 6,5 (а) та з додаванням 0,1 М NH₄OH (б) у гальваностатичному режимі $j = 0,5$ А/дм²

3.4. Функціональні властивості покриттів сплавами металів d⁴⁻⁹

Функціональні властивості покриттів сплавами, до числа яких відносять корозійну стійкість, мікротвердість, каталітичну активність в електрохімічних і газофазових окисно-відновних реакціях та інші, значною мірою залежать від складу, структури, морфології поверхні, які, в свою чергу, формуються під впливом складу і природи електролітів та режимів електролізу. Отже керування властивостями, а відповідно, і функціональним призначенням матеріалів здійснюється шляхом свідомого вибору умов електроосадження на основі результатів досліджень і узагальнень технологічного спрямування, одержаних у попередніх розділах.

Корозійна стійкість в агресивних середовищах. Корозійну стійкість матеріалів оцінювали за результатами волюмо- та гравіметрії, які реєстру-

вали за загальноприйнятими широко вживаними методиками [201]. Густи-
ну струму корозії $j_{кор}$ визначали екстраполяцією в точці перетину лінійних
ділянок парціальних анодних і катодних поляризаційних залежностей у
тафельських координатах $lgj-\Delta E$ при потенціалі корозії $E_{кор}$.

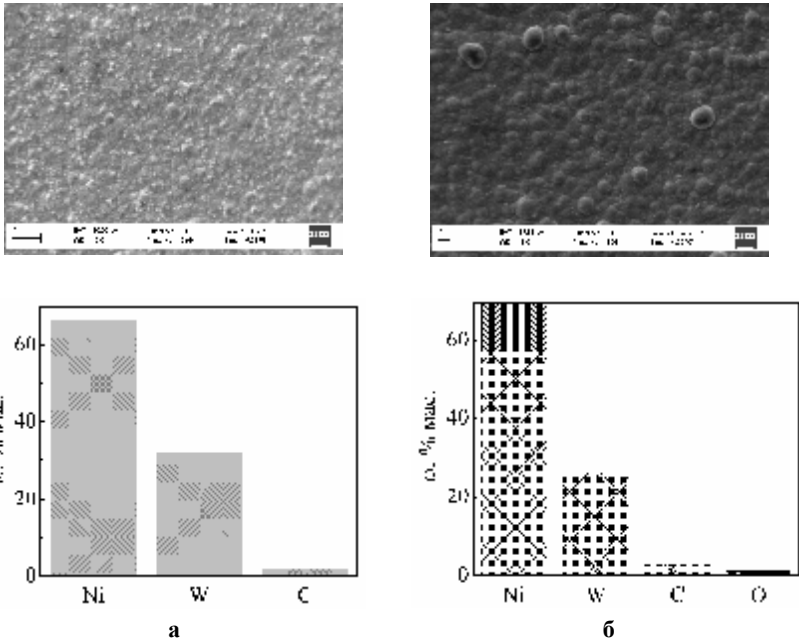


Рисунок 3.43 – Мікрофотографії (x2000) поверхні покриттів сплавами Ni-W, осадженими з електроліту 0,3 М Cit, 0,2 М NiSO₄, 0,1 М Na₂WO₄ pH 5,2 (а) та з додаванням 0,1 М NH₄OH pH 8,0 (б) в імпульсному режимі $j_i = 12,5 \text{ А/дм}^2$, $t_i = 2 \text{ мс}$, $t_n = 20 \text{ мс}$

Швидкість корозії визначали також методом поляризаційного опору, який базувався на використанні рівняння Штерна-Гірі [240]

$$j_{кор} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3 \cdot (b_a + b_c) \cdot R_{п}}, \quad (3.10)$$

в якому позначали

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3 \cdot (b_a + b_c)},$$

де $j_{\text{кор}}$ – густина струму корозії, A/m^2 ;
 b_a і b_c – сталі Тафеля анодної і катодної реакцій, відповідно;
 R_{Π} – питомий поляризаційний опір, $\text{Om}\cdot\text{m}^2$, який розраховували при потенціалі корозій як $R_{\Pi} = (\partial E / \partial I)_{E_{\text{кор}}}$.

Оскільки поляризаційний опір і сталі b_a і b_c визначались з початкових ділянок поляризаційних залежностей, для зниження рівня похибок у розрахунку зазначених параметрів проводили їх уточнення шляхом мінімізації цільової функції [241]:

$$F(R_{\Pi}, b_a, b_c) = \sum_{i=1}^n (j_{\text{екс}}^i - j_{\text{роз}}^i)^2, \quad (3.11)$$

де $j_{\text{екс}}^i$ – експериментальні, $j_{\text{роз}}^i$ – розрахункові густини струму для вектора значень потенціалів $E(i)$. Чисельну мінімізацію функції трьох змінних $F(R_{\Pi}, b_a, b_c)$ проводили методом найменших квадратів після її логарифмічної лінеаризації, як і в [242]. Уточнення елементів з варійованою точністю ϵ при кінцевій кількості кроків ($n < 100$) здійснювали методом ітерації аналогічно [243]. Для співставлення результатів тестування корозійної стійкості матеріалів застосовували найвживаніші кількісні показники: масовий k_m , глибинний k_h і струмовий k_j , співвідношення між якими визначається електрохімічним еквівалентом k_c і густиною металу або сплаву ρ і надано згідно [244].

Корозійна стійкість покриттів сплавами Ni-Pd в кислому середовищі з рН 3 (на основі 0,1 М Na_2SO_4), змінюється антибатно вмісту нікелю [245 – 247]. Це можна пояснити відмінністю як термодинамічних характеристик сплавотвірних металів, так і механізму катодної реакції корозійного процесу. Дійсно, паладій здатний окислюватись у кислому середовищі лише за участю кисню, тобто з кисневою деполяризацією, тоді як нікель за цих умов кородує зі змішаною киснево-водневою. При цьому швидкість реакції відновлення водню суттєво переважає як завдяки вищій концентрації деполяризатора, так і відсутності дифузійних обмежень та вищій розчинності утворюваних продуктів. За цих умов збільшення масової частки нікелю в сплаві $\omega(\text{Ni})$ викликає зсув потенціалу корозії $E_{\text{кор}}$ у негативному напрямку та зумовлює зниження поляризаційного опору R_{Π} анодної

реакції, тому густина струму корозії $j_{\text{кор}}$ зростає (табл.3.1). Крім того, розраховані за (3.10) значення коефіцієнту B у рівнянні Штерна-Гірі сплаву Ni-Pd близькі до B чистого нікелю, що свідчить про домінування реакції окиснення більш активного компонента сплаву. Значення глибинного показника швидкості корозії сплавів k_h (рис.3.44 а) майже лінійно залежать від масової частки нікелю в сплаві Ni-Pd при $\omega(\text{Ni}) \geq 15$ % мас., що відбиває адитивність властивостей електроосажденного покриття і збігається з висновками та припущеннями, сформульованими в розділі 1.

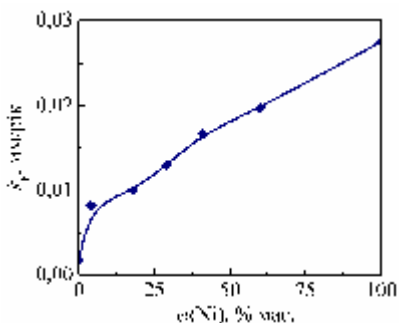
Таблиця 3.10 – Характеристики корозійної поведінки покриттів сплавом Ni-Pd залежно від вмісту нікелю $\omega(\text{Ni})$

$\omega(\text{Ni}), \%$ мас.	Показник			
	$E_{\text{кор}}, \text{В}$	$B, \text{В}$	$R_p, \text{кОм}\cdot\text{см}^2$	$j_{\text{кор}}\cdot 10^3, \text{А}/\text{м}^2$
0	0,458	0,015	117,0	1,3
5	0,335	0,017	23,0	7,0
20	0,315	0,019	21,4	9,2
40	0,300	0,020	15,1	13,0
100	-0,102	0,019	7,5	25,6

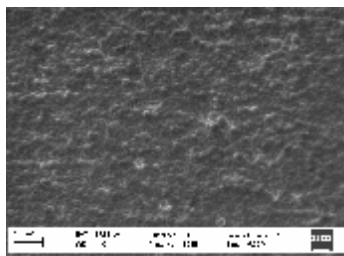
Корозійна стійкість зростає зі збільшенням товщини покриття, імовірно за рахунок зниження поруватості, але несуттєво залежить від режиму його осаження. Швидкість корозії покриттів сплавами з однаковим вмістом компонентів і товщиною, осаджених в імпульсному режимі, на 5...10 % нижча ніж для покриттів, отриманих на сталому струмі, завдяки більш рівномірному розподілу по поверхні та меншій поруватості (рис.3.44 б, в). Втім, у межах вмісту нікелю 5...20 % мас. сплави характеризуються незначною абсолютною швидкістю корозії на рівні $k_h \leq 0,01$ мм/рік [248], а в усьому дослідженому концентраційному інтервалі їх можна віднести до вельми стійких матеріалів, придатних до застосування у доволі агресивних середовищах.

Відмінність корозійної поведінки електролітичних сплавів Ni-Cu у кислому середовищі від покриттів Ni-Pd термодинамічно обумовлена вищою активністю міді порівняно з паладієм. Дійсно, корозійна стійкість покриття Ni-Cu знижується майже в 5 разів при однаковій масовій частці

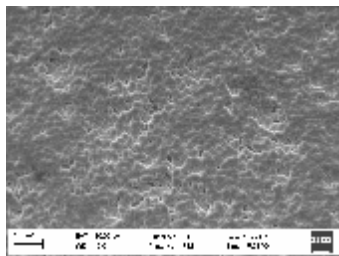
нікелю в сплаві, особливо в інтервалі $\omega(\text{Ni}) \leq 50$ % мас. Але в умовах експлуатації залежність швидкості корозії від складу сплаву (рис.3.45 а) виявляється екстремальною, причому k_h індивідуальних металів менший за k_h сплаву незалежно від вмісту компонентів, що жодним чином неможливо пов'язати зі здатністю сплавотвірних металів до окиснення [249]. Імовірно такий неадитивний характер залежностей можна пояснити зниженням перенапруги виділення водню на сплаві Ni-Cu, про що свідчить суттєве зниження коефіцієнту Тафеля катодної реакції b_k від 0,25 для нікелю до 0,12 для сплаву Ni-Cu. Наведені параметри підтверджують синергетичний характер властивостей сплаву та відбивають правочинність висунутих гіпотез у повній відповідності до висновків розділу 1.



а



б



в

Рисунок 3.44 – Залежність швидкості корозії покриття Ni-Pd від складу (а) та мікрофотографії поверхні сплаву ($\times 1000$) з $w(\text{Ni}) = 80$ % мас., $\delta = 3$ мкм, осадженого в імпульсному $j_i = 1,2$ А/дм² (б) і гальваностатичному $j = 0,11$ А/дм² (в) режимах з полілігандного електроліту на підкладку з 12X18H10T

Слід констатувати, що природа підкладки значним чином впливає на корозійну поведінку покриттів Ni-Cu (рис.3.45 б): сталь 20 є анодом по відношенню до сплаву, а Cu – катодом, тому в останньому випадку швидкість корозії покриття, особливо за незначних товщин, зростає. Це стає зрозумілим, якщо взяти до уваги той факт, що з дифосфатних електролітів осаджуються поруваті покриття, оскільки вихід за струмом сплаву менший 100 % [111, 113, 250]. Тому і стаціонарні потенціали покриттів сплавами, осадженими на підкладку зі сталі 20, на 0,1...0,15 В негативніші за стаціонарний потенціал нікелю або покриттів Ni-Cu на підкладці з міді. Особливо це помітно для покриттів, осаджених у гальваностатичному режимі, оскільки в цьому випадку неповне перекривання поверхні ініціює контактну корозію, наслідком якої і є нетиповий характер залежності швидкості корозії покриття від природи підкладки, що спостерігається на практиці (див. рис.3.45 б).

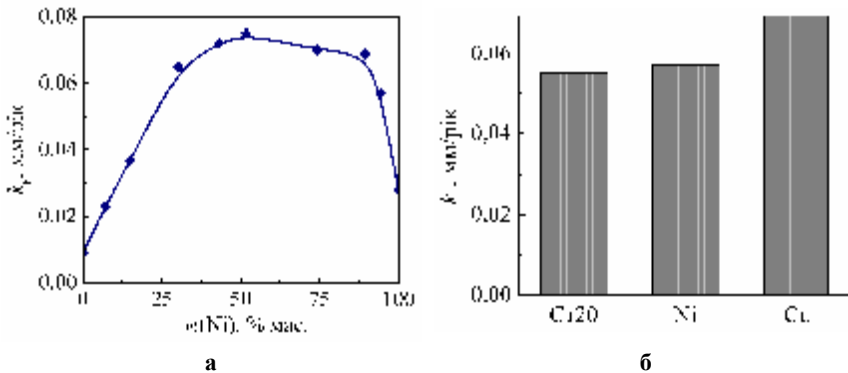


Рисунок 3.45 – Залежність швидкості корозії сплаву Ni-Cu від складу (а) та природи підкладки для $w(\text{Ni}) = 85\%$ мас. (б)

Для покриттів сплавами вольфраму (Co-W і Ni-W), на відміну від вищезгаданих, анодно-корозійна поведінка має залежати не тільки від складу матеріалу і морфології поверхні, а й від рН розчинів, у яких відбуваються випробування [248, 251]. Це обумовлено здатністю вольфраму під впливом окисника утворювати оксиди кислотного характеру (WO_2 або WO_3), які не розчиняються у кислих і нейтральних водних середовищах,

але хімічно взаємодіють з розчинами лугів, тоді як нікель або кобальт, навпаки, виявляють вищу хімічну стійкість у нейтральних і лужних, ніж кислих середовищах. Внаслідок таких відмінних хімічних властивостей сплавотвірних металів корозійну стійкість покриттів сплавами тестували у кислих середовищах на основі 0,1 М Na₂SO₄ (рН = 3 встановлювали додаванням розчину сульфатної кислоти), рН 7 та рН 10 (додаванням розчину натрію гідроксиду).

Загальні тенденції полягають в зниженні швидкості корозії електролітичних сплавів Co(Ni)-W у кислому середовищі (рН 3) зі зростанням вмісту тугоплавкого металу (рис.3.46) за рахунок підвищення схильності до пасивації [251]. Про це свідчать досить великі значення сталої Тафеля анодної реакції $b_a \approx 0,5...0,6$ для сплавів з вмістом вольфраму $\omega(W) > 35$ % мас. (табл.3.11).

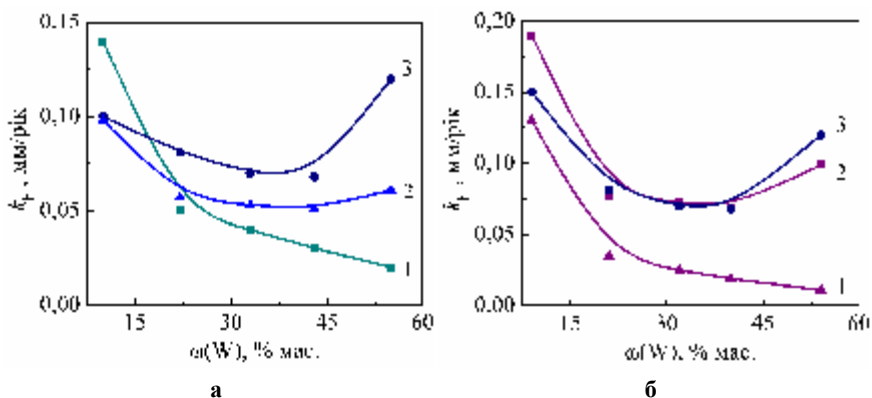


Рис.3.46. Залежність швидкості корозії від вмісту вольфраму $\omega(W)$ у сплаві Ni-W (а) і Co-W (б) в розчині 0,1 М Na₂SO₄ при рН: 3 (1); 7 (2); 11 (3)

Досить високою залишається корозійна стійкість сплавів вольфраму з оптимальним вмістом компонентів навіть у більш агресивних середовищах, наприклад, в 1 М H₂SO₄ вона значно переважає стійкість не тільки підкладки зі сталі 20, а й з 12Х18Н10Т (табл.3.12). Потенціал корозії сплавів Co(Ni)-W у кислих середовищах зростає симбатно концентрації тугоплавкого металу (табл.3.11, 3.12). Це є свідченням інтенсифікації виділення водню, з одного боку, та пасивації поверхні, з іншого. Глибинний показник

швидкості корозії сплаву знижується в 2...5 разів порівняно з компактним металічним нікелем [244] та на два порядки величини – порівняно з матеріалом підкладки (сталь 20).

Таблиця 3.11 – Характеристики анодної і катодної реакцій корозійного процесу покриттів сплавом Co-W залежно від вмісту вольфраму $\omega(W)$

$\omega(W)$, % мас.	pH 3			pH 7			pH 11		
	$E_{кор}$, В	b_a , В	b_k , В	$E_{кор}$, В	b_a , В	b_k , В	$E_{кор}$, В	b_a , В	b_k , В
10	-0,204	0,25	0,45	-0,257	0,069	0,33	-0,271	0,173	0,44
20	-0,192	0,29	0,41	-0,293	0,059	0,53	-0,313	0,117	0,45
30	-0,173	0,41	0,33	–	–	–	-0,329	0,087	0,19
40	-0,152	0,5	0,35	-0,335	0,047	0,205	-0,364	0,059	0,30
45	-0,133	0,57	0,45	-0,332	0,076	0,233	–	–	–
50	–	–	–	-0,352	0,236	0,226	–	–	–
55	-0,124	0,63	0,47	–	–	–	-0,377	0,116	0,45

Таблиця 3.12 – Характеристики анодної і катодної реакцій корозійного процесу металів у розчині 1 М H₂SO₄

Матеріал	b_a , В	b_k , В	$E_{кор}$, В	k_p , мм/рік
Ni	–	–	–	0,5...1,0
Ni-W(29)	0,105	0,118	-0,11	0,2
Ni-W(36)	0,076	0,063	-0,078	0,1
Сталь 20	0,11	0,106	-0,32	11,0
Сталь 12X18H10T	–	–	–	0,1...3,0

Втім, як і очікувалось, швидкість корозії сплавів у лужному середовищі (pH 11) зростає порівняно з кислим і нейтральним, а потенціали корозії при підвищенні вмісту вольфраму зсуваються у негативному напрямку. Зростання ж швидкості корозії сплавів у нейтральному середовищі пояснюється тією обставиною, що при відновленні гідрогену або кисню на поверхні металу відбувається залуження приелектродного шару, що й приводить до розчинення пасивних оксидних шарів кислотного характеру. В той же час, при значному вмісті вольфраму $\omega(W) \geq 50$ % мас. виникає небезпека розтріскування покриттів внаслідок високих внутрішніх напру-

жень [252 – 254], що також приводить до зростання струмів корозії зразків, але, імовірно, за рахунок внеску матеріалу підкладки.

Зниження показника k_h в інтервалі $\omega(W) = 15...40$ % мас. можна також пов'язати зі зміною фазового складу покриттів сплавами Co(Ni)-W, які при $\omega(W) < 47$ % мас. переважно містять інтерметаліди Co_3W з гексагональною кристалічною ґраткою або Ni_4W – з об'ємноцентрованою тетрагональною, а при $\omega(W) > 47$ % мас. – W_6Co_7 з ромбоедричною [112], оскільки відомо, що інтерметалічні сполуки різняться як за фізико-механічними [194], так і фізико-хімічними, зокрема – електрохімічними характеристиками [255 – 257]. Тому можна припустити, що синергетичний ефект, який спостерігається для сплавів вольфраму з нікелем і кобальтом, зумовлений наявністю у їх складі інтерметалідів, однак утворення пересиченого твердого розчину інтерметалідів приводить до зниження каталітичної активності матеріалу. Зниження k_h може також бути зумовлене підвищенням рівномірності розподілу по поверхні і аморфізацією осаду (див. рис.3.41, 3.43).

Проведене тестування корозійних властивостей сплавів вольфраму дозволяє віднести матеріали з вмістом $\omega(W) \geq 20$ % мас. до групи вельми стійких за десятибальною шкалою корозійної стійкості (бал 4) [244].

Мікротвердість покриттів сплавами вольфраму. Сплави на основі вольфраму відрізняються не тільки корозійною стійкістю, а й підвищеними механічними властивостями. В роботах [193, 194, 258 – 261] доведено зростання мікротвердості покриттів сплавами, зокрема Co-W, осадженими в гальваностатичному режимі, до $H_V=500...600$ за шкалою Віккерса порівняно з характеристиками вихідних металів $H_V(Co) = 130$ або $H_V(Ni) = 350$, $H_V(W) = 400$. Використання імпульсних режимів осадження дозволяє підвищити мікротвердість покриттів сплавами однакового складу [151]. Дійсно, H_V сплавів, осаджених з цитратних електролітів уніполярним імпульсним струмом, закономірно зростає з підвищенням вмісту вольфраму (рис.3.47) та суттєво переважає як H_V підкладки (185), так і сплавів, отриманих на сталому струмі. При цьому мікротвердість покриттів Ni-W переважає відповідні значення H_V для сплавів Co-W з однаковою масовою часткою вольфраму майже на 10...15 %. Імовірно це обумовлено характером і мікроструктурою осадів, розміром зерен тощо. Загальновідомо, що

зменшення розмірів кристалітів є передумовою зростання мікротвердості покриття [259].

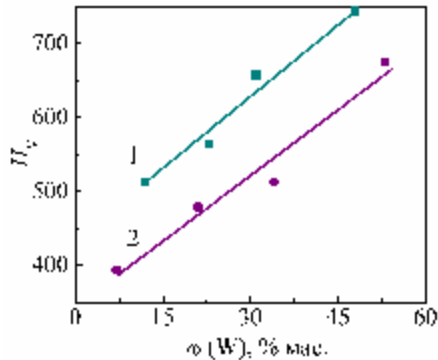


Рисунок 3.47 – Вплив складу покриттів сплавами Ni-W (1) і Co-W (2) на їх мікротвердість за Віккерсом

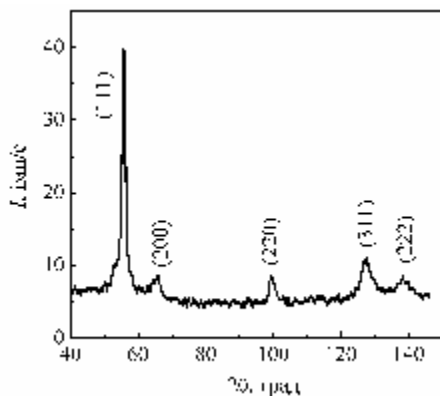
Дослідження фазового складу електролітичних сплавів на ДРОН-2.0 у випромінюванні залізного аноду довели, що покриття Ni-W з $\omega(W) = 35\%$ мас. є однофазовим твердим розчином вольфраму в нікелі (пік при $2\theta \approx 55,8$ град близький до нікелю) з гранецентрованою кубічною ґраткою (рис.3.48 а), період якої дорівнює 0,359 нм. Додаткові гало на рис.3.48 а вказують на наявність ділянок з аморфною структурою. Розмір областей когерентного розсіювання L , тобто розмір зерен, оцінку якого проведено за напівшириною відбивання (B) у площині (111) за формулою Селякова-Шерера

$$L = \lambda / (B \cdot \cos \theta),$$

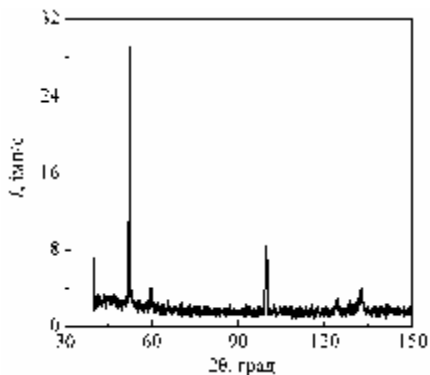
де λ – довжина хвилі використаного випромінювання, становить близько 10 нм.

Встановлено, що внутрішні розтягувальні напруження в таких покриттях досить значні і сягають 1 ГПа. Імовірно, всі ці характеристики і обумовлюють високу мікротвердість матеріалу. Втім, термічна обробка покриття при 773 К приводить, як і в [195, 261 – 264], до зростання мікротвердості на 20...25 %. Підвищення вмісту вольфраму в сплаві викликає

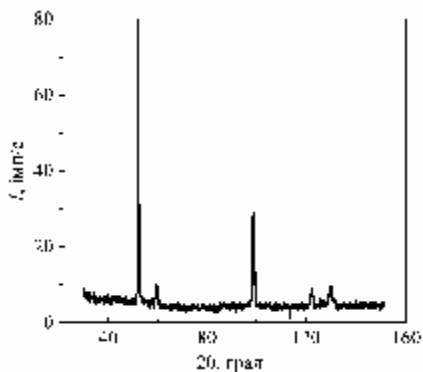
зменшення розмірів зерен, а при $\omega(W) \geq 50$ % мас. формується аморфна структура, внаслідок чого H_V зростає.



а



б



в

**Рисунок 3.48 – Дифрактограми зразків покриттів сплавами
а – Ni-W з $\omega(W) = 35$ % мас.; б – Co-W з $\omega(W)=20$ % мас.;
в – Co-W з $\omega(W)=35$ % мас.**

Характеристичні піки на дифрактограмах сплаву Co-W (рис.3.48 б, в) в інтервалі $2\theta \approx 52$ град відповідають твердим розчинам карбідів кобальту і вольфраму нестехіометричного складу M_xC_y в кобальті, а не твердому розчину металів, оскільки міжатомна відстань для кобальту становить $d(\text{Co}) = 2,501 \text{ \AA}$, вольфраму – $2,734 \text{ \AA}$. При цьому з підвищенням $\omega(W)$

спостерігається тенденція до зростання міжатомних відстаней (табл.3.13) та зменшення розміру зерен, як і в [252, 265].

Таблиця 3.13 – Характеристики дифрактограм сплаву Co-W

Вміст вольфраму в сплаві Co-W $\omega(W)$, % мас.	Пік (2θ , град)	Міжатомна відстань d , Å
20	52,26	2,19941
	59,83	1,94227
	99,73	1,26698
	124,30	1,09553
	132,50	1,05826
35	52,10	2,20569
	59,66	1,94730
	98,70	1,27670
	122,39	1,10542
	130,07	1,06848

Використання атомно-силової мікроскопії (АСМ) дозволило оцінити розмір зерен, асоціатів і ступінь розвинення поверхні покриттів сплавами (рис.3.49 – 3.51). АСМ–фото поверхні сплаву Co–W з $\omega(W)=13$ % мас. (рис.3.49), ідентичні до СЕМ–фото покриттів аналогічного складу (рис.3.41 а), свідчать про голкоподібну структуру з розміром зерен близько 1,2 мкм. З підвищенням вмісту вольфраму розмір зерна зменшується, але при цьому утворюються асоціати, що в цілому приводить до гомогенізації поверхні. На початкових стадіях електролізу (рис.3.50) утворюються великі кристаліти (1,5 мкм), після чого між ними зароджуються структури меншого діаметру (600 нм). Структура поверхні сплаву Ni–W з $\omega(W)=44$ % мас. відрізняється однорідністю і відсутністю чітких контурів. Така морфологія поверхні і обумовлює високі значення мікротвердості покриттів Ni–W з вмістом вольфраму більш 40 % мас.

Отже, покриття сплавами Co-W і Ni-W за фізико-механічними характеристиками можна рекомендувати для використання замість електролітичних покриттів хромом з $H_V = 700...800$ [151].

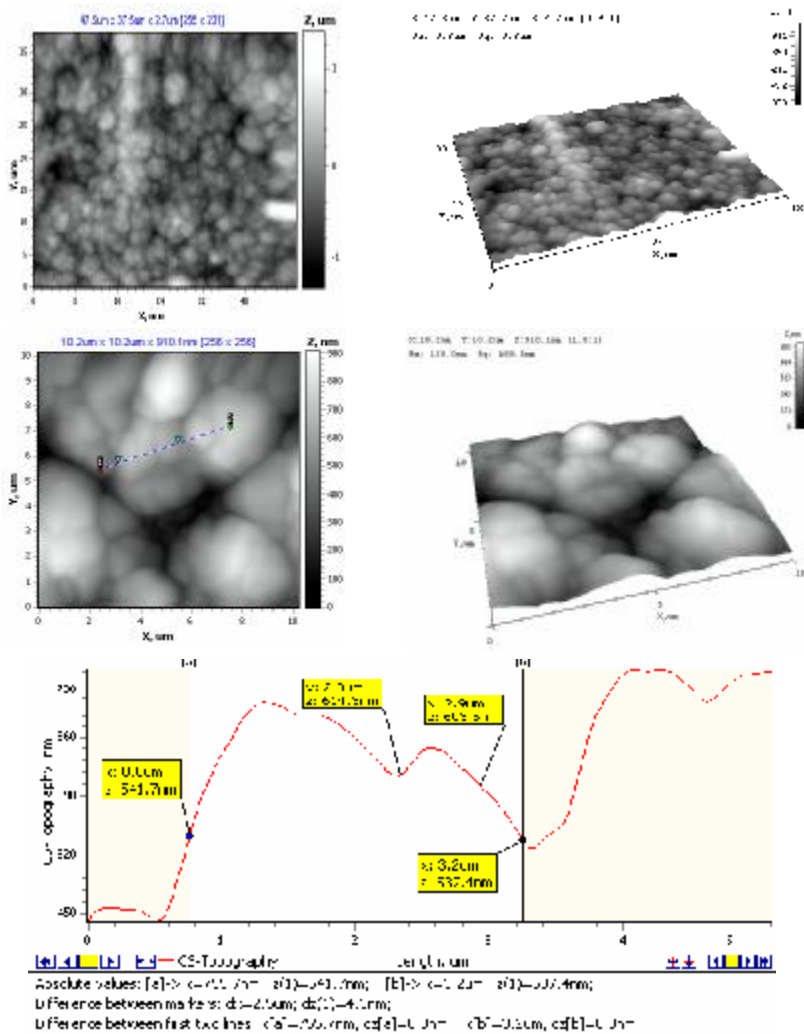


Рисунок 3.50 – АСМ-фото поверхні сплаву Co-W з $\omega(\text{W})=36$ % мас.

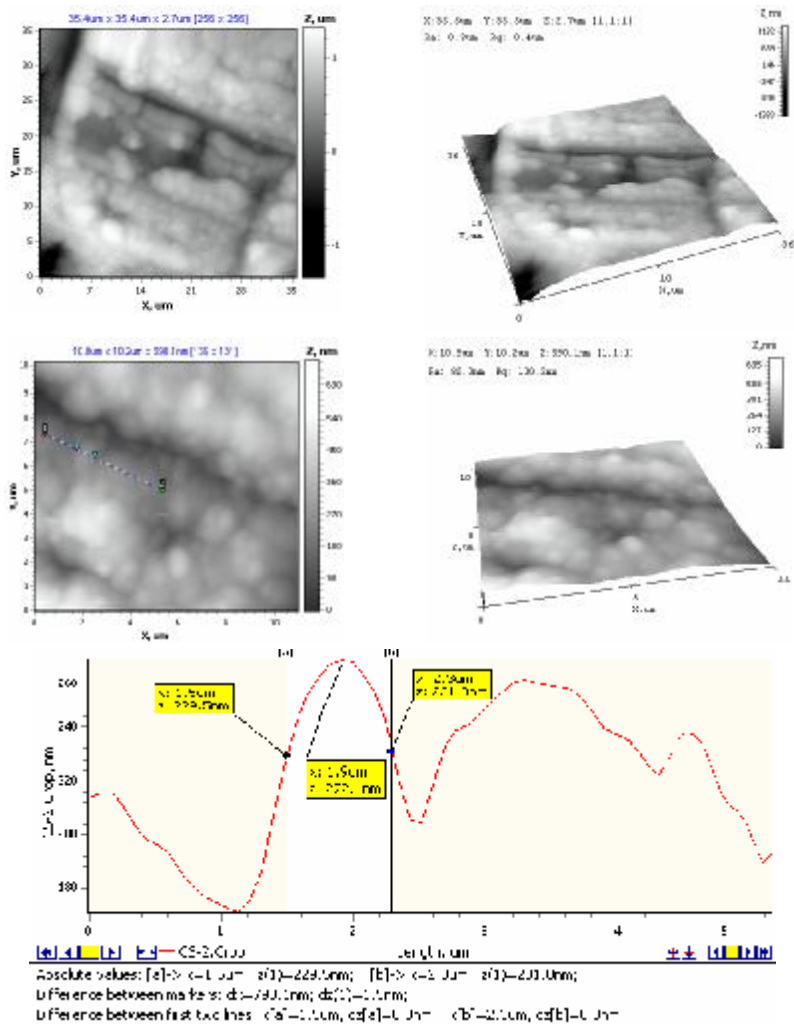


Рисунок 3.51 – АСМ-фото поверхні сплаву Ni-W з $\omega(W)=44\%$ мас.

Каталітичні властивості покриттів у реакції виділення водню.

Найвища каталітична активність синтезованих сплавів, як катодних матеріалів для електролітичного виділення водню, притаманна сплавам Ni-W з $\omega(W)$ у межах 25...45 % мас. (рис.3.52 а), причому для сплаву складу

75 % мас. Ni та 25 % мас. W значення $\lg j_{\text{H}}^0 = -3,5$ [A/cm²] близькі до струму обміну водню на платиновому електроді (див. табл.1.4).

Цей інтервал цілком збігається з даними теоретичних розрахунків, наведених у розділі 1, що є зайвим свідченням коректності і доцільності запропонованих підходів. Крім того, відзначимо, що максимальну активність мають покриття, осаджені на нікелеву підкладку. Цей факт, імовірно обумовлений зменшенням внутрішніх напруг та формуванням покриттів більш досконалої структури на підкладках близької природи та кристалографічних параметрів ґраток. Деякі розбіжності значень $\lg j_{\text{H}}^0$, отриманих для сплаву Ni-W, осадженому на підкладках з інших матеріалів (табл.3.14), можна пояснити різною поруватістю покриттів. Ця характеристика зменшується із зростанням перенапруги виділення водню та його абсорбції при осадженні сплаву на підкладки в ряду Ni > Fe > Cu. Отже, на близькому за природою до покриття і більш каталітично активному нікелі значення струмів обміну водню трохи вищі порівняно з іншими підкладками.

Перенапруга виділення водню η_{H} на сплавах Ni-W однакового складу $\omega(\text{W}) = 35$ % мас., сформованих на різних підкладках (рис.3.62 а), змінюється антибатно густині струму обміну реакції виділення водню на цих металах, але, незважаючи на нижчі значення η_{H} для сплавів на мідній підкладці, різниця є незначною (менш 0,05 В). Проведені дослідження довели, що каталітична активність сплавів в електрохімічних реакціях вища за активність індивідуальних сплавотвірних металів, що є проявом синергетичного характеру їх властивостей, але все ж дещо нижча за активність платини.

Синергетичні електролітичні сплави Co-W відрізняються дещо меншою каталітичною активністю, порівняно зі сплавами Ni-W, але більш широким діапазоном концентрацій вольфраму, в межах якого густина струму обміну реакції виділення водню залишається максимальною (рис.3.52 б). Імовірно це пояснюється, як і для сплавів Ni-W, не тільки зміненням морфології і структури поверхні, а й зміною лімітуючої стадії реакції виділення водню від уповільненого розряду до уповільненої рекомбінації (табл.3.15).

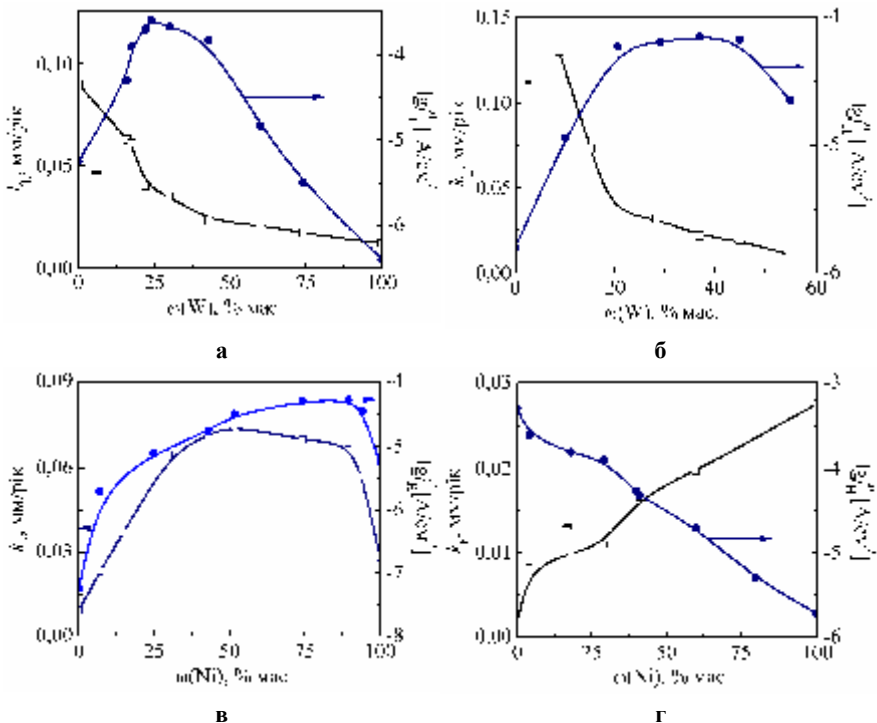


Рисунок 3.52 – Вплив складу покриттів сплавами Ni-W (а), Co-W (б), Ni-Cu (в) і Ni-Pd (г) на корозійну стійкість і густина струму обміну j_0^0 реакції електролітичного виділення водню в кислих середовищах

Сплави Ni-Cu, незалежно від складу та матеріалу підкладки, мають меншу, порівняно із сплавами Ni-W, каталітичну активність [202, 249], але вищу за активність окремих сплавотвірних компонентів, яка наближається до рівня, притаманного нікелю. Тому інтервал максимальних значень $\lg j_0^0$ (рис.3.52 в) для покриттів із вмістом нікелю 85-95 % дає підстави вважати, що домінантою в формування загальних властивостей сплаву є внесок саме цього металу. Значення величини $\lg j_0^0$ на сплавах Ni-Cu також залежать від матеріалу підкладки, але різниця є незначною, тому на рис.3.52 б наведено тільки результати, отримані на більш доцільний для практичного застосування сталевій підкладці. Оптимальним за значеннями струму об-

міну є сплав складу 85 % нікелю й 15 % міді, для якого $\lg j_{\text{H}}^0 = -3,9$. Перенапряга виділення водню на сплавах Ni-Cu значно нижча за відповідне значення η_{H} на міді та практично не залежить від матеріалу підкладки, хоча перевищує перенапрягу реакції на сплавах Ni-W майже на 0,15 В (рис.3.53 б).

Таблиця 3.14 – Кінетичні параметри електролітичного виділення водню на сплавах Ni-W

Матеріал підкладки	$\omega(\text{W})$, % мас.	$-a$, В	$-b$, В	$-\lg j_{\text{H}}^0$ [A/cm ²]	α
Cu	30	0,689	0,075	3,98	0,34
Ni		0,628	0,073	3,72	0,35
Сталь 20		0,587	0,058	4,36	0,44
Cu	24	0,648	0,077	3,67	0,34
Ni		0,549	0,067	3,57	0,38
Сталь 20		0,743	0,077	4,20	0,33
Cu	22	0,615	0,071	3,77	0,36
Ni		0,698	0,07	4,32	0,37
Cu	18	0,654	0,075	3,81	0,34
Ni		0,65	0,065	4,32	0,39
Cu	16	0,577	0,058	4,30	0,44
Ni		0,730	0,077	4,14	0,33

Використання електродів, на поверхню яких нанесено покриття сплавами означеного складу, дозволяє знизити напругу на електрохімічному генераторі водню порівняно з використовуваними в промисловості матеріалами за рахунок зменшення перенапруги виділення водню. Так, при використанні катода з електролітичним покриттям сплавом Ni-W ($\omega_{\text{W}} = 30$ % мас.) загальна напруга становить $U_{\text{я}} = 1,91$ В, а з покриттям Co-W ($\omega_{\text{W}} = 35$ % мас.) – $U_{\text{я}} = 1,79$ В, що у порівнянні з загально відомими електродами з нікелю ($U_{\text{я}} = 2,14$ В) або зі сталі 8ХН9Т ($U_{\text{я}} = 2,16$ В) дає зниження енергоємності на 10...15 %.

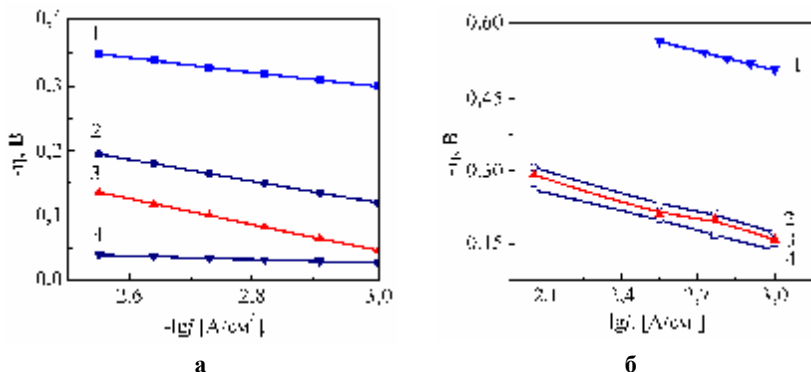


Рисунок 3.53 – Перенапряга виділення водню на: а – нікелі (1), сплавах Ni-W з $\omega(W) = 35\%$ мас., осаджених на підкладки зі сталі 20 (2) та міді (3) порівняно з платиною (4); б – міді (1), сплави Ni-Cu $\omega(Ni) = 25\%$ мас. на підкладках зі сталі 20 (2), міді (3), нікелю (4)

Таблиця 3.15 – Кінетичні параметри реакції виділення водню на покриттях сплавами Co-W

$\omega(W)$, % мас.	$-a$, В	$-b$, В	$-\lg j_0$ [A/cm ²]	Гальмування стадії
0	0,7 (0,62)*	0,15 (0,14)*	4,67 (4,43)*	розряд
10	0,62	0,14	4,43	розряд
13	0,65	0,15	4,33	розряд
21	0,54	0,12	4,2	розряд
26	0,5	0,12	3,9	розряд
100	0,23*	0,04*	5,75*	рекомбінація

* значення в дужках наведено за [20].

Тестування каталітичної активності у газофазових реакціях. Синтезовані покриття сплавами Co-W, Ni-W та Pd-Ni тестували в реакції безполум'яного окиснення бензолу на лабораторному стенді в проточному реакторі за атмосферного тиску при варіюванні швидкості газового потоку w : 20 000 і 40 000 год⁻¹, а також температури в інтервалі 20...650 °С. На вхід реактора подавали суміш повітря і бензолу в співвідношенні 1:6 та 1:12, а склад газів на виході з реактору аналізували хроматографом

ОКСІ 5М-4. Глибину окиснення бензолу оцінювали за зміненням об'ємної частки діоксиду карбону $\varphi(\text{CO}_2)$ у суміші на виході з реактору. Ефективна температура реакції T_3 , так звана “температура запалення”, відповідає температурі, при якій $\varphi(\text{CO}_2)$ на виході реактору досягає 1 % об. Ступінь перетворення або доокиснення монооксиду карбону у діоксид $X(\text{CO})$ (яку позиціонують як ступінь конверсії) визначали за [106]:

$$X(\text{CO}) = \frac{\varphi(\text{CO}_2) - \varphi(\text{CO})}{\varphi(\text{CO}_2)},$$

де $\varphi(\text{CO}_2)$ і $\varphi(\text{CO})$ – об'ємні поточні концентрації відповідних оксидів у суміші газів на виході з реактору (рис.3.54).

Результати тестування довели, що при використанні електролітичних сплавів температура запалення реакції окиснення бензолу знижується, а ступінь доокиснення CO зростає (табл.3.16), причому у вихідних газах повністю відсутні оксиди азоту на відміну від традиційних паладій-вмісних каталізаторів на керамічному носії (Pd-шамот). Найвища каталітична активність визначена для електролітичному сплаву Ni–W, використання якого забезпечує максимальну в розглянутому ряду кількість CO_2 , а, відповідно, й найповніше окиснення бензолу, що досягає $\varphi_{\text{max}}(\text{CO}_2)=5,3$ % об. при температурі 500 °С. Ступінь перетворення $X(\text{CO})$ на електролітичних сплавах Co–W, Ni–W і Ni–Pd досягає 98...99 % при об'ємній швидкості потоку $w = 20\,000$ год⁻¹, але цілком закономірно знижується до 94...96 % при $w = 40\,000$ год⁻¹ при температурах від 250 °С (табл.3.16).

Слід відзначити високий ступінь кореляції між каталітичною активністю електролітичних сплавів в реакції виділення водню і температурою запалювання реакції окиснення бензолу. Імовірно, синтезовані матеріали полегшують руйнування зв'язку „гідроген – карбон” по аналогії з їх впливом на зв'язок „гідроген–окисген” при електрохімічному відновленні водню. В той же час, вищий ступінь перетворення монооксиду вуглецю на вольфрамвмісних сплавах, імовірно, обумовлений більшою спорідненістю цього металу до кисню.

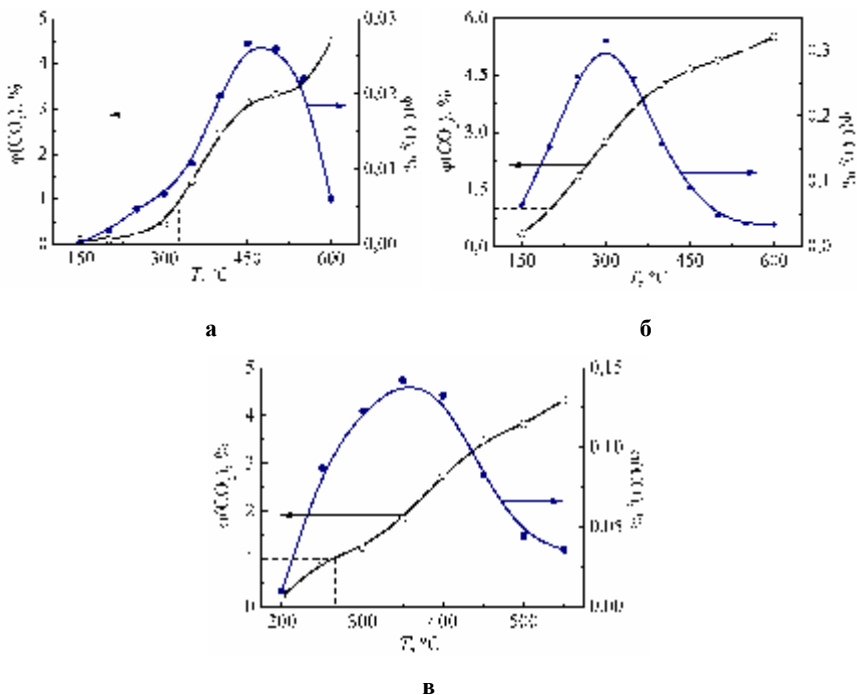


Рисунок 3.54 – Залежність об’ємних концентрацій ді- $\phi(\text{CO}_2)$ й монооксиду карбону $\phi(\text{CO})$ у вихідних газах реактору окиснення бензолу на сплавах Co-W (а), Ni-W (б) і Pd-Ni (в) від вмісту сплавотвірних елементів

Таблиця 3.16 – Каталітичні властивості покриттів сплавами

Покриття сплавом	Температура запалювання T_3 , °C	Ступінь перетворення CO , % при $T=400$ °C та w , год ⁻¹	
		20 000	40 000
Pd-шамот	380	80	73
Ni-W	180	89	83
Co-W	320	98	93
Pd-Ni	270	91	92

Аналіз результатів дозволяє дійти висновку, що найбільш перспективними каталітичними матеріалами неплатинової групи для знешкодження газоподібних викидів дослідженого складу слід вважати сплави нікель-

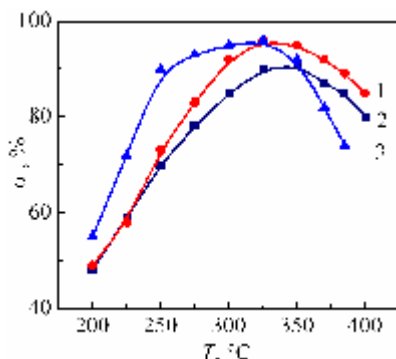
вольфрам із вмістом вольфраму 15-35 %, нанесені на підкладки з нікелю або його сплавів. Підвищення вмісту вольфраму в означених межах сприяє аморфізації покриття [261], внаслідок чого воно стає менш напруженим і набуває корозійної стійкості, зберігаючи при цьому досить високу каталітичну активність.

Відзначимо, що запропоновані КМ дозволяють проводити знешкодження газових викидів двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ), але при цьому у вихідному тракті відсутні оксиди нітрогену, який не піддається конверсії через пониженою температуру реакції, що значною мірою вирізняє синтезовані каталітичні матеріали від великої групи відомих. Але одним із надто актуальних, та не надто вирішених завдань сьогодення є знешкодження оксидів нітрогену в разі їх присутності у газових емісіях. Враховуючи численні експериментальні підтвердження висунутих нами гіпотез щодо прогнозування каталітичної активності матеріалів, як адитивного, так і синергетичного характеру, було проведено тестування електрохімічно синтезованих сплавів варійованого складу: Cu-Ni, Cu-Fe, Ni-Fe в реакції неселективного відновлення NO_x гідрогеном. Випробування проводили на лабораторному стенді, до складу якого входили відділення для синтезу оксидів нітрогену, реактор для каталітичної конверсії, електролізер для синтезу відновника – водню, компресор подачі газу-носія, блок вимірювання та регулювання температури в зоні реакції та систему аналітичного контролю складу газів на виході з реактора [249]. Співвідношення газу-відновника та оксидів нітрогену варіювали в межах від 1:1 до 4:1, об'ємну швидкість газового потоку від 6000 до 12000 год⁻¹. Вибір водню обумовлений тим, що в ряду відновників він посідає проміжне за активністю місце, має низьку температуру початку взаємодії з NO_x та є достатньо поширеною промисловою сировиною. Кількість NO_x у газовому потоці на виході реактора визначали шляхом електрохімічних вимірювань з іоноселективним електродом EM- NO_3 -01 та іономіром EB-74 за методикою [267].

Було встановлено, що залежність ступеня відновлення оксидів нітрогену α від температури на всіх КМ має екстремальний характер (рис.3.55), за формою ідентичний до одержаних раніше для реакції відновлення NO_x амоніаком [268, 269]. В даному випадку екстремальний характер залежностей пояснюється тим, що в присутності синтезованих КМ у надлишку водню перебігає реакція утворення амоніаку, який при температурі вище

350 °C окиснюється до NO. Дослідження залежності ступеня перетворення від об'ємної швидкості газового потоку w і співвідношення концентрацій відновник – NO_x свідчить, що підвищення об'ємної швидкості потоку і зменшення співвідношення концентрацій H₂ : NO_x знижує ступінь відновлення на всіх каталітичних матеріалах.

Механізм впливу означених чинників не відрізняється від розглянутих в роботі [268], однак по відношенню до амоніаку необхідне використання більших надлишків водню.



**Рисунок 3.55 – Залежність ступеня відновлення оксиду нітрогену від температури реакції при об'ємній швидкості газового потоку 6000 год⁻¹ для систем каталітичних покриттів сплавами:
1 – Cu-Ni, 2 – Ni-Fe, 3 – Cu-Fe.**

Істотно, каталітична активність досліджених сплавів залежала від їх складу, тому з урахуванням прийнятих позначень для апроксимації масивів одержаних даних M_i

$$M_i \subset \{ c_i, a_i, T_i, w_i \} \quad \forall i \in \{1, n\}, \quad (3.13)$$

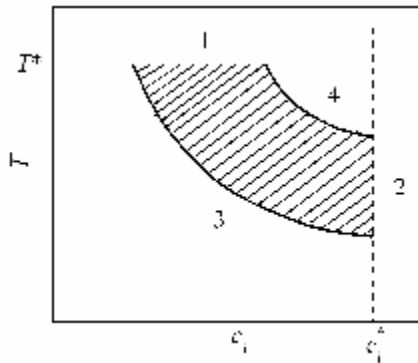
можна застосувати розрахункові процедури для побудови математичної моделі процесу, якщо зафіксувати частину параметрів на окремому сталому рівні. Дійсно, частина змінних, що входить до (3.13) або підпорядковується умовам нормування

$$\sum a_{ij} x_i = b_i, \quad (3.14)$$

або складає систему обмежень типу нерівностей

$$\sum d_{ij}x_i = g_i, \quad (3.15)$$

де a_{ij} , d_{ij} – елементи векторів вагових коефіцієнтів, b_i – елементи вектора умов, g_i – елементи вектора обмежень. В такому формулюванні задача передбачає пошук області припустимих рішень (ОПР), як розв’язка задачі нелінійного програмування [270]. Зокрема, у двовимірному просторі $T - c_i$, де c_i – вміст варійованого сплавотвірного компонента у складі каталітично активного покриття, за умови, що ступінь перетворення $\alpha \geq 0,9$, а об’ємна швидкість w змінюється в межах $w \in \{ w_{\min}, w_{\max} \}$, елементи M_i утворюють ОПР, вигляд якої наведено на рис.3.56.



**Рисунок 3.56 – Схема визначення області припустимих рішень.
T – температура, c_i – концентрація.**

Наявність обмежень у факторному просторі $T - c_i$ зумовлена рядом обставин. Область **1**, що відповідає умові $T > T^*$, обмежує інтервал припустимих температур у реакторі, і виходячи з доцільності, обрано $T^* \leq 350$ °С. Область **2**, яка відповідає вмісту окремого сплавотвірного елемента в КА покритті $c_i \leq c_i^*$, в більшості практично реалізованих випадків обмежується умовою $c_i^* \leq 80$ %. Відповідно, область **3** відокремлюється криволінійною залежністю $w = w_{\min}$, а область **4** – відповідно для $w = w_{\max}$. При зниженні величини α межі ОПР можуть бути розширені, але це навряд чи доцільно. Оскільки вигляд і значення двох обмежень апріорі відомі: $T \leq T^*$ та $c \leq c^*$, задача побудови ОПР зведена до апроксимації $T - c_i$ залежнос-

тей при варіюваному значенні w . Аналіз характеру і фізичного сенсу криволінійних залежностей, що обмежують ОПР, дозволяє дійти висновку, що вони належать до одного класу функцій і можуть бути апроксимовані, зокрема розподілом, придатним для опису фізико-хімічних процесів, що дозволяв би за параметрами розподілу визначати особливості кінетики та механізму процесів. На наш погляд найбільш доречним для такого завдання буде застосування функції ризику розподілу Вейбула:

$$\lambda(x) = k \lambda^k x^{k-1}, \quad (3.16)$$

де k та λ – параметри розподілу (параметр форми та масштабу, відповідно), x – змінна стану. Визначення параметрів проводили, як і раніше графоаналітичним методом. Виявилось, що для всіх систем покриття реалізується залежність $\lambda = f(w)$, а величина k або залишається сталою в усьому інтервалі варіювання w , або підкоряється рівнянню

$$k = a_{01} + a_{11}w. \quad (3.17)$$

Зроблено припущення, що залежність типу (3.16) справедлива і для $\lambda = f(w)$, тобто

$$\lambda = a_{02} + a_{12}w. \quad (3.18)$$

В цьому випадку загальне рівняння для визначення ОПР має вигляд

$$T = k \lambda^k c_i^{k-1}, \quad (3.19)$$

з урахуванням (3.17) та (3.18).

Визначені в такий спосіб параметри розподілу (табл.3.18) використано для розрахунків ОПР в залежності від складу каталітично активного матеріалу. Аналіз одержаних результатів свідчить про ідентичний характер геометрії ОПР незалежно від природи КМ і дозволяє стверджувати, що апроксимація проведена доволі коректно, а одержані рівняння адекватно описують відгук системи. Той факт, що значення k_i (або коефіцієнти a_{01} в табл. 3.18) мало залежать від складу осаджуваних сплавів, дозволяє припустити, що одержані результати належать до однієї генеральної сукупності і описують ідентичні за природою фізико-хімічні процеси.

Таблиця 3.18 – Коефіцієнти рівнянь лінійної апроксимації параметрів ОПР

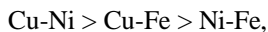
Склад матеріалу	a_{01}	$a_{11} \cdot 10^6$	$a_{02} \cdot 10^{-3}$	a_{12}
Cu-Ni	0,75	-12,5	-15,5	3,33
Cu-Fe	0,69	1,67	1,85	0,16
Ni-Fe	0,56	0	24,5	1,90

Аналіз $T - c_i$ залежностей свідчить, що найбільшу ОПР мають каталітичні матеріали на основі сплаву Cu-Ni з оптимальним вмістом нікелю 35...45 % мас., оскільки вони забезпечують $\alpha = 90\%$ в інтервалі температур 250...350 °С. Підвищення $\omega(\text{Ni})$ збільшує початкову робочу температуру і призводить до виходу за межі ОПР при $\omega(\text{Ni}) \geq 60\%$ внаслідок невисокої каталітичної активності індивідуального нікелю. Збільшення вмісту міді до максимального (65 % мас.) зменшує початкову робочу температуру до 200 °С, але ініціює вихід за межі ОПР вже при температурах 300...320 °С, оскільки такий КМ не перешкоджає перебігу реакції окиснення $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$, тому його використання доцільне лише за низьких температур газового потоку.

Для каталітичних матеріалів складу Cu-Fe оптимальним вбачається вміст феруму на рівні 50...55 % мас., що забезпечує 90 %-вий ступінь перетворення оксидів нітрогену в інтервалі температур 270...350 °С. Подібно до сплаву Cu-Ni, підвищення $\omega(\text{Cu})$ сприяє зниженню максимальної робочої температури, а підвищення вмісту феруму до 70 % мас. викликає зсув стану реакційної системи за межі ОПР. В цілому величина ОПР для системи Cu-Fe менше, ніж для Cu-Ni.

Каталітично активна система Ni-Fe в ряду синтезованих має найменшу ОПР в реакції неселективного відновлення оксидів нітрогену. При оптимальному співвідношенні компонентів сплаву ($\text{Ni} \approx 35\%$ мас.) за його допомогою можна досягти заданого ступеня перетворення в інтервалі температур 290...350 °С. Зростання вмісту нікелю призводить до виходу за межі ОПР через його низьку каталітичну активність щодо даної реакції. Підвищення вмісту феруму обмежує максимальну робочу температуру, оскільки КМ з високим вмістом не здатні перешкоджати реакції $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$.

Таким чином, враховуючи сукупність експериментальних даних щодо визначення розмірів ОПР реакції відновлення NO_x досліджені сплави можна розташувати у вигляді ранжованого ряду



а одержані прогностичні співвідношення дозволяють керувати перебігом хімічних перетворень за будь-якого складу КМ і визначати температуру, при якій реакція знешкодження оксидів нітрогену буде перебігати зі ступенем перетворення $\alpha \geq 90\%$.

Таким чином, дослідження каталітичної активності сплавів у газофазових окисно-відновних реакціях довели їх здатність знешкоджувати шкідливі викиди та дозволяють рекомендувати їх як активний матеріал для каталітичних конверторів токсичних газових емісій у різних галузях промисловості.

РОЗДІЛ 4

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ПОКРИТТІВ ЗМІШАНИМИ ОКСИДАМИ

Відомо, що при високотемпературному каталітичному горінні (ВТКГ) отруювання каталізатора не відіграє важливої ролі, оскільки звичайні каталітичні отрути, такі, як сполуки сульфуру, арсену або свинцю, мають високу пружність пари і не можуть залишатися в адсорбованому стані або накопичуватися на поверхні каталізатора. Більш значущі проблеми дезактивації каталізатора при ВТКГ пов'язані з сублімацією і спіканням його активного компонента. Якщо носій нестійкий або схильний до спікання, то він здатен капсулювати або повністю ізолювати активний компонент каталізатора. З огляду на означене до каталізаторів горіння висувають такі вимоги, як висока активність при температурі на вході до реактора; висока активність, що забезпечує повне згорання; висока термостабільність при температурі, що створюється на виході з реактора (стабільна питома поверхня, відсутність твердофазових реакцій між носієм і вторинним носієм або активним матеріалом); високий опір до імпульсних теплових навантажень (значна механічна міцність і низький коефіцієнт теплового розширення); низький перепад тиску. З урахуванням цих вимог метали, подібні до Pt і Pd, не можуть застосовуватись при температурах вище 700...800 °C і єдиними матеріалами, що задовольняють переліченим суворим вимогам, є змішані оксиди, шпінелі та перовскіти. Серед відомих

способів нанесення оксидних каталізаторів, що застосовують для виготовлення активної маси, найбільш розповсюдженими вважають [271] вакуумний, намазування, занурювання, електрохімічне окиснення, осадження з розплаву, просочення носія з наступним термічним розкладанням.

Металеві моноблоки є оптимальними носіями для каталізаторів ВТКГ, головними перевагами яких є технологічність виготовлення, нездатність до розтріскування, механічна міцність, стійкість до імпульсних теплових навантажень та висока теплопровідність, і, як наслідок, відсутність великих перепадів температури і локального перегрівання [272]. Але невирішеними залишаються проблеми, пов'язані з нанесенням на металевий блок шару вторинного носія і просочування каталізатора: одержання рівномірного шару вторинного носія; досягнення необхідної питомої поверхні і поруватості; регулювання кількості вторинного носія і товщини його шару; розтріскування, здуття і відшаровування вторинного носія при температурі реакції; технологічність способу виготовлення каталізатора ВТКГ на металевих підкладках. Взагалі високу окиснювальну активність виявляють іони металів змінної валентності, тобто типові окисно-відновні системи. Так, хоча найефективнішим каталізатором горіння є Co_3O_4 , але подвійні та потрійні суміші оксидів часто мають вищу активність, ніж у окремих індивідуальних оксидів. В цілому, до числа перспективних каталізаторів слід віднести оксиди Cu , Cr , Mn , Fe , Co і Ni , як індивідуальні так і змішані.

З 70-х років почалось інтенсивне дослідження механізму реакцій на змішаних оксидах зі структурою перовскіта ABO_3 та окремих аспектів їх практичного застосування. Так, наприклад, кобальтат лантану LaCoO_3 має майже таку активність, як платина, що нанесена на оксид алюмінію. Лантан може бути замінений іншими металами, подібними стронцію, а кобальт – манганом. Більшість перовскітів виявляють досить високу термостабільність [273], але слід пам'ятати, що значна частина оксидів здатна до спікання при температурі, що становить від половини до двох третин температури плавлення (температура Тамманна). Особливо цікавим є використання як каталізаторів горіння гексаалюмінатів і заміщених гексаалюмінатів [115], для яких, як виявилось, барій є найбільш перспективним стабілізатором. Застосування гексаалюмінату барію $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ і його заміщених форм стало проривом в напрямку каталітичного горіння, оскільки при

90 %-вій конверсії різниця температур реакцій спалювання метану на ряді заміщених гексаалюмінатів барію і у відсутності каталізатора може сягати 100...140 °С. При цьому питома поверхня означених каталізаторів навіть після прожарювання при 1300 °С становить 11...15 м²/г.

З огляду на вищенаведені факти досить перспективною, на наш погляд, вбачається ідея поєднання в одному фізико-хімічному процесі нанесення вторинного носія на поверхню металевого носія-підкладки і формування каталітично активного шару. Нам вбачається, що такого ефекту можна досягти при формуванні оксидного покриття матеріалу підкладки у високоенергетичних полях при використанні технологій мікродугового або мікроплазмового оксидування (МДО).

Сучасний етап досліджень в галузі МДО і його практичного застосування припадає на 70-і роки, коли з'явилась велика кількість публікацій і патентів дослідників різних наукових шкіл, число яких невинно зростає і сьогодні. Серед них роботи Брауна [274] і новосибірської групи Маркова Г.А. [275, 276], дніпропетровської школи Черненко В.І. і Сніжко Л.О. [277, 278] та владивостокської школи Гордієнка П.С. і Руднева В.С. [279–281], а також ряд інших робіт [282 – 286]. Численні публікації, авторські свідоцтва і патенти наших співвітчизників з кінця 80-х років в основному носять дослідно-прикладний характер, а теоретичних розробок з механізму процесу МДО поки явно недостатньо, не узгоджено навіть єдину термінологію. В цілому ж кількість публікацій зростає, опубліковано ряд монографій з даної проблематики [287 – 291], що є свідченням активного розвитку напрямку.

Багатофункціональність МДО-покриттів сприяє їх застосуванню в різних галузях промисловості (аерокосмічній, приладобудуванні, електроні 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 і т.і.) для підвищення зносостійкості, протикорозійних властивостей, діелектричних, теплозахисних та інших характеристик (рис.4.1).

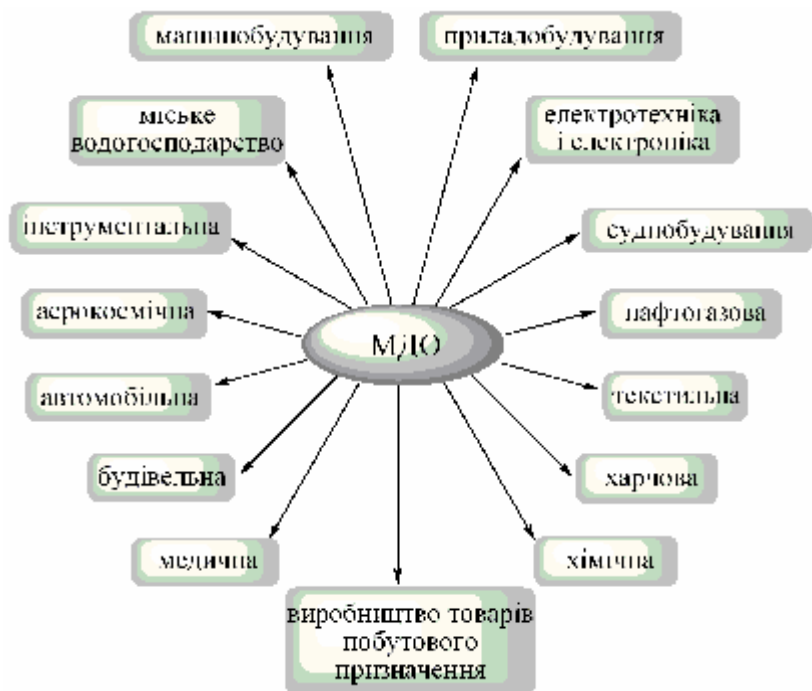


Рисунок 4.1 – Галузі застосування МДЮ-технологій

В авіаційному і автомобільному двигунобудуванні нанесення покриттів на циліндро-поршневу групу дозволяє захистити її від високотемпературної газової ерозії і знизити температуру метала основи приблизно в 1,5 рази. В приборобудуванні, електротехнічній і електронній промисловості МДЮ-покриття застосовують як антидифузійні шари нагрівальних систем у виробництві чіпів, діелектричних шарів для тепловідведення та при виготовленні окисно-поруватих анодів електролітичних конденсаторів. В нафтохімічній і газовій промисловості МДЮ-покриття на алюмінії застосовують як корозійно-зносостійкі для плунжерів насосів, торцевих ущільнень, шиберів та ін., де, крім підвищення терміну служби, використання алюмінієвих сплавів з МДЮ-покриттями суттєво полегшує роботу партертя [292], оскільки сприяє підвищенню зносостійкості, теплостійкості та визначеному ступеню шерхуватості.

Визначальною ознакою МДО-технологій, що зумовила як застосування одержаних таким чином покриттів, так і їх функціональні властивості, є висока температура в розрядних каналах при анодному формуванні покриттів, яка приводить до випаровування розчинів електролітів і переплавлення їх мінеральної складової. Саме за рахунок цього створюються умови для інкорпорації до складу покриттів не тільки сполук, утворених матеріалом основи, а й компонентів розчину та продуктів їх перетворення [293 – 296]. Оскільки МДО-технології застосовують для створення покриттів на поверхні вентиляльних металів (Ti, Al, Nb, Ta, Zr, Mg та ін.), цілком істотними виявилась спроба виготовлення блочних каталізаторів на алюмінієвій основі шляхом формування шарів оксиду алюмінію, як носія КА композицій, на поверхні алюмінієвих стрічок. Однак, можливість керування напрямком перебігу процесу і його швидкістю, а також інкорпорації компонентів електроліту в оксидні шари металів-підкладок становить значний інтерес для створення не тільки носіїв, а й каталітично активних шарів, оскільки при цьому формуються оксидні системи – індивідуальні і змішані оксиди, шпінелі, фосфати, борати дво- і полівалентних металів та інші сполуки. До переваг метода слід віднести можливість формування в одну стадію носіїв і каталітично активного шару; відносну простоту технології; керування фазовим і хімічним складом поверхневих шарів за рахунок режимів МДО і складу електролітів; нанесення покриттів на вироби складної форми і достатньо нескладну регенерацію поверхневих оксидних шарів. До недоліків метода слід віднести обмеження матеріалу підкладок, оскільки на сьогодні це лише вентиляльні метали, хоча при цьому підкреслимо, що саме оксиди алюмінію, титану і цирконію є найрозповсюдженішими носіями в каталізі, однак не виключено нанесення оксидних структур і на інші струмопровідні матеріали. З іншого боку технологія МДО є найбільш доцільною при використанні як носіїв каталітичного шару тонких металевих сот, які дозволяють підвищити площу робочої поверхні, знизити протиопір, прискорити розігрів каталітичної системи до робочої температури і, головне, розширити температурний діапазон дії каталізаторів до 1000 °C і пікових температур до 1300 °C.

В поточний час відомі роботи, у яких одержано покриття, що містять індивідуальні і змішані оксиди, в тому числі сполуки нікелю, мангану, рідкісноземельних елементів, а також метали платинової групи [297, 298].

Показано каталітичну активність в реакції конверсії $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ для покриттів з Mn_2O_3 , Mn_3O_4 на оксиді титану, каталітичні властивості інших оксидів і їх композицій, сформовані у МДО-режимах, вивчаються [299–301]. Разом з тим, метод МДО може дозволити наносити на поверхні поршнів і циліндрів не тільки захисні, а й каталітично активні шари. Хоча на деяких композиціях, наприклад, $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ /сполуки нікелю і міді, $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ і Mn_3O_4 , в тому числі модифікованих сріблом досягнута досить висока каталітична активність в реакції конверсії $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$, але через низьку температуру плавлення алюмінію, як метала-носія, системи на основі композиції титан – оксид титану вбачаються більш перспективними для каталітичного допалювання газових викидів ДВЗ, однак такі каталітичні системи досліджені недостатньо [302 – 305]. Дослідження високотемпературних каталітичних систем, призначених для забезпечення більш повного згоряння палива та зниження нагару, що містили змішані композиції сполук нікелю і міді на підкладках $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, дозволило авторам [271], встановити, що температура 50 %-вої конверсії $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ становить 400...450 °С.

Втім, з огляду на результати аналізу літературних джерел, можна дійти висновку, що стан технології нанесення каталітично активних покриттів з високим опором до корозійного руйнування ще далекий від оптимістичного. Зокрема, не враховано той факт, що корозійна стійкість матеріалу підкладки, як і конструкційних матеріалів взагалі, значним чином залежить від гомогенності і однорідності її поверхні, тому найбільший опір до впливу агресивних компонентів буде притаманний алюмінію з мінімальним вмістом домішок. В той же час зрозуміло, що такий матеріал ніяким чином не може бути використаний як конструкційний через надто низькі механічні властивості, тоді як найбільш поширений конструкційний матеріал – дуралумін має досить гетерогенну поверхню, для протикорозійної стабілізації якої застосовують операцію хроматування у розчинах токсичних сполук хрому (VI). Іншим, не надто опрацьованим питанням, навіть зважаючи на деяку кількість публікацій, залишається завдання зі створення низькотемпературних каталітично активних матеріалів, їх тестування в процесах конверсії карбон (II) оксиду і широкого спектру вуглеводнів. Іншим аспектом проблеми є створення каталітично активних електродних

матеріалів, міцно зчеплених з підкладкою, оскільки хоча електроди системи $Ti/TiO_2/Mn_2O_3$ відомі досить давно, але їх одержують просочуванням поруватого титану в розчині манган (II) нітрату з наступним термічним розкладанням (тобто утворенням значної кількості нітроген оксиду, який емітують у довкілля), а на монолітних поверхнях для закріплення оксиду роблять отвори шляхом свердлення [306].

4.1. Закономірності формування оксидних плівок на алюмінії та його сплавах

Гомогенізація поверхні сплавів алюмінію. Фізико-механічні і фізико-хімічні властивості сплавів алюмінію (СА) суттєво залежать від складу та співвідношення сплавотвірних і домішкових елементів. Як зміцнюючі фази в конструкційних СА, зокрема дуралюмінах (табл.4.1), присутні інтерметалічні сполуки (ІМС), склад і кількість яких в досліджуваних сплавах [307] досить різноманітні (табл.4.2), а властивості багато в чому відмінні від характеристик основного металу, що веде до зміни корозійно-електрохімічних властивостей сплавів в цілому.

Не зважаючи на значну кількість досліджень щодо шляхів стабілізації таких гетерорезистивних з корозійної точки зору металічних систем [255, 256, 308 – 311], проблема залишається далекою від розв'язання. З цієї причини стратегія обробки означених сплавів для одержання поліфункціональних оксидних покриттів, особливо у агресивних середовищах, повинна бути адаптована до наявності на їх поверхні значної кількості локальних структур – від нано- до мезорозмірних.

Таблиця 4.1 – Склад сплавів алюмінію, % мас.

Марка сплаву	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Ti	Інші
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	–	–
А99 (Al)	–	–	–	0,5	0,5	–	–	–

Таблиця 4.2 – Інтерметалічні сполуки, що входять до складу дуралюмінів

Марка	Інтерметаліди	Література
-------	---------------	------------

сплаву		
Д16	Зміцнюючі фази θ (Al_2Cu) і S (Al_2CuMg), інтерметаліди (Fe , Mn)	307, 312
АА 2024	Al_2Cu , $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2(\text{MnFe})_3$, Al-Cu-Mg , Al-Cu-Mn-Fe	256, 257
АМц	MnAl_6 , в присутності Fe і Si - $\text{Al}_6(\text{Fe}, \text{Mn})$, α (AlFeSi) та AlFeSiMn	307

Наявність означених ІМС в приповерхневому шарі СА можна врахувати за допомогою параметра θ_i – питомої площі поверхні електрода, на якій локалізовано відповідний структурний елемент. Наприклад, відомо [255], що на інтерметалід Al-Cu-Mg припадає значна частина поверхні сплаву Д16, тому в першому наближенні стан такої поверхні можна надати [313, 314] як

$$(\text{Д16})_s \approx \theta_1(\text{Al}) + \theta_2(\text{Al-Cu-Mg}) + \dots + \theta_i(\text{ІМС}),$$

або в граничному варіанті

$$\theta(\text{ІМС}) \gg 0, \theta(\text{Al}) > 0, \theta(\text{Cu}) \rightarrow 0, \theta(\text{Mg}) \rightarrow 0,$$

при незмінному виконанні умов нормування $\sum \theta_i = 1$.

Стосовно наявності мангану у СА, то зазначимо, що він позитивно впливає на корозійно-електрохімічну поведінку сплаву АМц, оскільки утворює інтерметалічні сполуки з ферумом $\text{Al}_6(\text{Fe}, \text{Mn})$ і AlFeSiMn та інші, з достатньо від'ємними електродними потенціалами, які нівелюють внесок катодних ділянок корозійного процесу, що локалізуються, головним чином, на ферумі. Однак, при загальному зниженні гетерорезистивності поверхні зростає її реакційна здатність, тому викликану цим зміну електродних потенціалів СА і ІМС, що можуть варіюватись в достатньо широких межах (табл.4.3), необхідно враховувати як при обґрунтуванні складу розчинів електролітів та технологічних режимів анодного оксидування сплавів, так і визначенні умов експлуатації.

Зокрема, при оксидуванні сплавів типу Д1 та Д16 підвищений вміст міді негативно впливає на швидкість нарощування товщини і мікротвердість оксидів, тому на таких сплавах можна одержати плівки товщиною не більше 30...50 мкм.

Таблиця 4.3 – Потенціали корозії у водних розчинах

Система	- $E_{кор}$, В, у розчинах		Література
	0,5 М NaCl	0,9 М NaCl, 0,09 М H ₂ O ₂	
Д16Т, Д1Г	0,37...0,39	0,47...0,48	307
АА 2024 –ТЗ	–	0,35...0,37	256
АМц	0,62...0,69	–	312
Al ₂ Cu	0,37...0,42	–	307
Al ₂ CuMg	0,67...0,69	0,69	307, 308
Al ₆ Mn	0,58...0,61	–	307
Al ₃ Mg ₂	0,93...1,00	1,02	307
Al ₂ MgSi	1,15	–	307
Al ₃ Fe	0,14...0,33	0,34	307
Al ₃ Ni	0,21...0,49	0,30	307
Mn (Fe, Si)	0,52	–	255, 308

Якщо концентрація міді перевищує 5%, товстошарове оксидування у стандартних електролітах застосовувати недоцільно через складність формування та низькі електрофізичні параметри оксидів [315]. При необхідності одержання товстих (до 100 мкм) плівок на сплавах типу Д16 застосовують електроліти, в яких час нанесення оксидного покриття зростає до 4 годин. Отже гетерорезистивність поверхні не дозволяє ефективно обробляти СА, до складу яких входять елементи різної хімічної природи.

Можна припустити, що ефективність анодної обробки сплавів алюмінію, що містять інтерметаліди Al-Cu-Mg та Al-Cu-Mn-Fe, і корозійна стійкість сплавів буде значно вищою, якщо під час оксидування створити умови для паралельного перебігу парціальних реакцій [314]. Таку процедуру можна надати схемою (рис.4.2), що враховує одночасний перебіг двох реакцій: перша – анодне оксидування алюмінію з основної матриці сплаву (Al)_s, яке супроводжується формуванням Al₂O₃, друга – окиснення його інтерметаліду (Al-Cu-Mg)_s та іонізація легуючих компонентів сплаву з утворенням комплексів, що здатні розчинятися в об'ємі електроліту, тобто видалятися з поверхні оброблюваного сплаву.

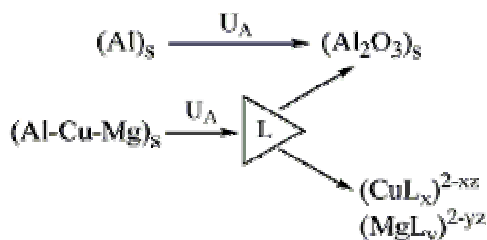


Рисунок 4.2 – Схема перетворень поверхневих шарів основної матриці сплавів алюмінію $(\text{Al})_s$ та інтерметаліду $(\text{Al-Cu-Mg})_s$ при анодній поляризації напругою U_A в розчині ліганду L .

Для цього до складу електроліту необхідно ввести ліганд L , що задовольняв би ряду вимог, найважливішими серед яких є такі:

- § здатність до утворення достатньо міцних комплексів $(M_xL_y)_L$ з елементами ІМС, такими як Cu , Mn і Mg ;
- § висока розчинність як самого ліганду, так і утворених комплексів;
- § нетоксичність частинок ліганду та продуктів імовірних перетворень за його участю;
- § сумісність з компонентами електроліту окисидування;
- § термічна і хімічна стабільність, зокрема стійкість проти окиснення киснем повітря;
- § бажано невисока собівартість.

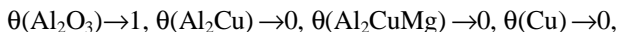
Серед обмеженої кількості імовірних лігандів, що задовольняли б означеному переліку висунутих суперечливих вимог, нами обрано [316 – 318] дифосфат-іон різних ступенів протонування $L \in \{ \text{P}_2\text{O}_7^{4-}, \text{HP}_2\text{O}_7^{3-}, \dots \}$. На користь правочинності такого вибору свідчить і той факт, що константи нестійкості дифосфатних комплексів головних компонентів СА (табл.4.4) знаходяться практично в одному інтервалі значень [215] і відбивають їх достатньо високу міцність. Високий рівень рН розчинів дифосфату ($\text{pH} > 9$), що встановлюється внаслідок гідролізу останнього, сприяє окисненню таких елементів, як силіцій і манган, які у лужних середовищах виявляють здатність до утворення оксоаніонів.

Таблиця 4.4 – Константи нестійкості дифосфатних комплексів легуючих елементів сплаву Д16

Центральний іон-комплексоутворювач	pK ₁	pK _{1,2}
Cu ²⁺	7,6	12,45
Mg ²⁺	7,2	–
Ni ²⁺	5,82	7,19
Zn ²⁺	8,7	11,0
Fe ³⁺	–	5,55

Міцність дифосфатних комплексів, як правило, знижується по мірі їх протонування, тому для досягнення запропонованої в роботі мети необхідно проводити обробку сплавів при достатньо високих значеннях рН, коли цей аніон присутній у повністю депротонованій формі (рН ≥ 8,5). Отже, для анодної обробки сплавів алюмінію, що різняться складом легуючих компонентів від розглянутих, керувати міцністю утворюваних комплексів можна шляхом варіювання рН розчину.

В цих умовах найбільш інформативною та об'єктивною оцінкою динаміки і ефективності процесу формування оксидного покриття з високими захисними властивостями буде зміна співвідношень питомої площі поверхонь, на яких локалізовані відповідні структурні елементи СА і оксиди алюмінію, що формуються, зокрема хронограми θ_t (ІМС):

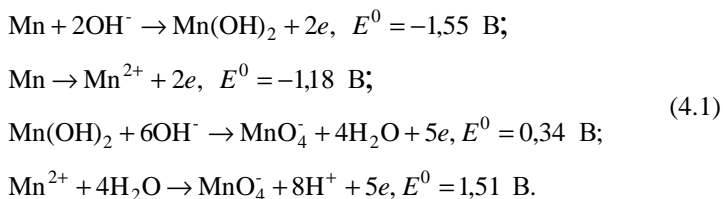


або, у першому наближенні, їх оцінка у вигляді ω_t (ІМС).

Електрохімічна поведінка сплавів алюмінію у розчинах дифосфатів. Справедливість висунутих гіпотез повністю підтверджується характером анодних поляризаційних залежностей (АПЗ) досліджуваних сплавів алюмінію. На АПЗ сплавів АМц і Д16 у присутності дифосфату калію на фоні 1 М Na₂SO₄ з'являються додаткові, порівняно з чистим алюмінієм, хвилі та піки (рис.4.3 а), а стаціонарні потенціали зсуваються у негативний бік. На вольтамперограмах сплаву Д16 у фоновому розчині наявний пік в інтервалі потенціалів 2,0...2,1 В, струм якого зростає з підвищенням концентрації дифосфат-іонів, при цьому з'являється додаткова хвиля при потенціалах 1,46...1,50 В, відсутня у фоновому розчині (рис.4.3 б). Істотно, що такий характер АПЗ сплавів обумовлений участю в анодних реакціях

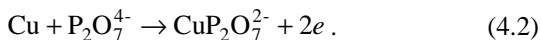
саме легуючих елементів і інтерметалідів, яких не містить чистий алюміній.

Одночасно з окисненням алюмінію і формуванням його оксиду (див. рис.4.2), якому відповідає перша хвиля, на всіх вольтамперограмах відбивається перехід компонентів сплаву в розчин, причому хвилі в інтервалі потенціалів 1,46...1,50 В і 1,90...2,05 В можуть бути приписані реакціям глибокого окиснення мангану (до манганату VI або манганату VII), яке перебігає у будь-якому розчині, але прискорюється при залуженні середовища:



На користь такого припущення свідчить і той факт, що на поверхні зразків, окисдованих у розчинах і сульфатної кислоти, і дифосфату калію, за результатами аналізу рентгенівських спектрів слідів мангану не виявлено (рис. 4.5).

Поява на АПЗ сплавів Д16 і АМц у розчині дифосфату калію при потенціалах 0,29...0,33 В хвилі, відсутньої для алюмінію А99, на наш погляд, є наслідком розчинення і виходу в електроліт іонів міді зі зв'язуванням у досить міцний дифосфатний комплекс



Це припущення підтверджується зростанням струму хвилі з підвищенням концентрації ліганду (див. рис.4.4) та відсутністю характеристичних ділянок на АПЗ алюмінію та сплаву АМц, як і у фоновому розчині. Дійсно, при мікродуговому окисдуванні Д16 у розчині сульфатної кислоти в складі поверхневих шарів залишається до 1,9 % мас. міді, тоді як після аналогічної обробки в розчині дифосфату калію мікрорентгеноспектальним аналізом не виявлено жодних слідів Cu (див. рис.4.5). Імовірно, це пов'язано з тим фактом, що за відсутності лігандів мідь утворює на поверхні оброблю-

ваного металу оксиди, тоді як у присутності $K_4P_2O_7$ – розчиняється за реакцією (4.2). Наявність у складі поверхневої плівки оксидів міді, які мають менший електричний опір порівняно з оксидами алюмінію, унеможлиблює формування покриттів значної товщини в мікродуговому режимі, оскільки за таких умов напруга не досягає необхідного рівня, який відповідає напрузі іскріння U_i .

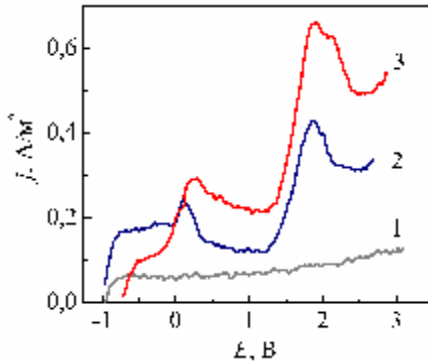


Рисунок 4.3 – Анодні поляризаційні залежності алюмінію (1), сплавів АМц (2) і Д16 (3) у розчині 1 М Na_2SO_4 , 0,005 М $K_4P_2O_7$; $s = 0,002$ В/с

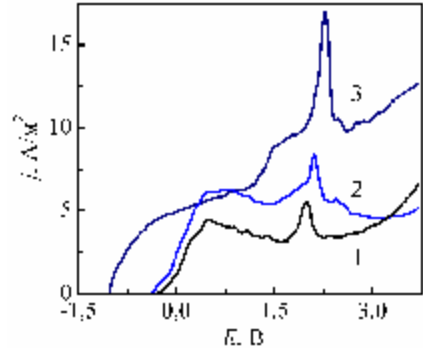


Рисунок 4.4 – Анодні поляризаційні залежності сплаву Д16 у розчинах: 1 М Na_2SO_4 (1), 1 М Na_2SO_4 , 0,05 М $K_4P_2O_7$ (2), 1 М $K_4P_2O_7$ (3); $s = 0,002$ В/с

Природно змінюється і морфологія поверхні зразків від фазової оксидної плівки (рис.4.6 а) до мікропоруватої глобулярної структури (рис.4.6 б, в), в якій мікропори часто сполучені між собою. Можна вважати, що на поверхні конверсійного шару утворюється тривимірна порувата структура – сітка, яка далі в глибину шару стає менш явною. За оцінкою авторів [319], загальна поруватість такого конверсійного шару є відносно низькою (біля 5 %) та виникає внаслідок виділення кисню під час МДО, а високі локальні температури та тиски зумовлюють значний вміст розчиненого кисню в переплавлених оксидах та в закритих порах. Це, в свою чергу, створює умови для “заліковування” дефектів при контакті з електролітом та забезпечує підвищення корозійного опору. З іншого боку, поруватість сприяє одержанню конверсійного покриття більш значної товщини завдяки поліпшенню електричного розряду між електролітом та субстратом. При дода-

ванні до електроліту дифосфат-іонів структура оксидних покриттів стає більш глобулярною та більш поруватою, що дозволяє значно підвищити їх товщину.

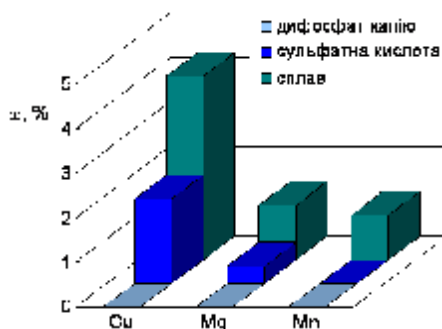


Рисунок 4.5 – Вмісту легуючих компонентів (% мас.) у поверхневому шарі сплаву Д16 у вихідному стані та після МДО протягом 30 хвилин у розчинах 1М $K_4P_2O_7$ і 1,75 М H_2SO_4

Залежності діагностичних критеріїв кінетики електродних реакцій від швидкості розгортання потенціалу (рис.4.7 а – в, залежність 1) вказують на формування адсорбційної плівки Al_2O_3 , яка залишається на поверхні металу, та гальмування стадії розряду міді з наступною хімічною стадією, імовірно, саме комплексоутворенням, на другій хвилі (рис.4.7 а – в, залежність 2). На користь цього свідчать і значення критерію Семерано $X_s \approx 0,5$, характер залежності струму хвилі, що відповідає реакції іонізації міді, від концентрації дифосфат-іонів (рис.4.7 г), а також порядок реакції за $P_2O_7^{4-}$ - іонами, близький до 1. В той же час, струм першої хвилі, яка відповідає окисненню алюмінію, майже не залежить від концентрації $P_2O_7^{4-}$, оскільки вони не беруть участь у цій парціальній реакції, а лише забезпечують лужний характер середовища.

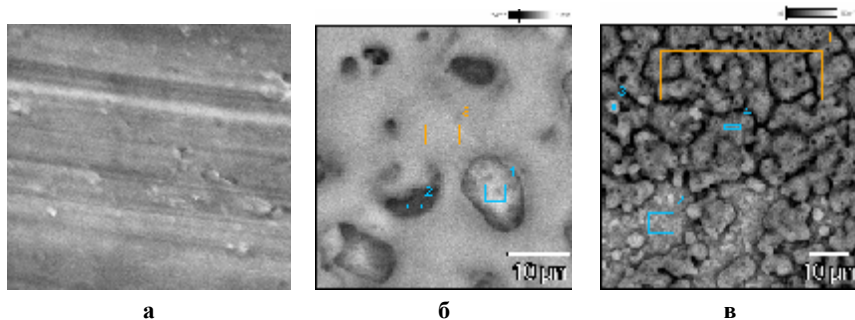


Рисунок 4.6 – Мікрофотографії поверхні сплаву Д16 до обробки (а) і після 30 хв МДО у розчинах 1 М H_2SO_4 (б), 1 М $K_4P_2O_7$ (в) (x500)

Таким чином, у розчині дифосфату можна реалізувати умови для паралельного перебігу парціальних реакцій окиснення компонентів сплаву і досягти гомогенізації поверхні за якісним складом. Сукупність одержаних даних складає підґрунтя для розробки наукових підстав керування процесом анодного окисдування сплавів системи алюміній-мідь типу Д16 в межах запропонованої схеми (рис.4.2) і дозволяє свідомо підійти до вибору складу робочих розчинів і технологічних режимів електролізу.

Закономірності формування оксидних покриттів у мікродуговому режимі. Застосування високоенергетичних режимів мікродугового окисдування загальновідоме для одержання оксидних покриттів значної товщини з розвинутою поверхнею, міцно адгезованих до підкладки. МДО сплаву Д16 дозволяє формувати багатофункціональні покриття з широким спектром властивостей: міцних і зносостійких, каталітично-активних і електроізоляційних, термо- і корозійностійких. Застосування запропонованих нами дифосфатів лужних металів, як основних компонентів у складі електролітів для МДО [317, 318], дозволило наносити оксидні покриття значної товщини на сплави алюмінію різного складу і природи.

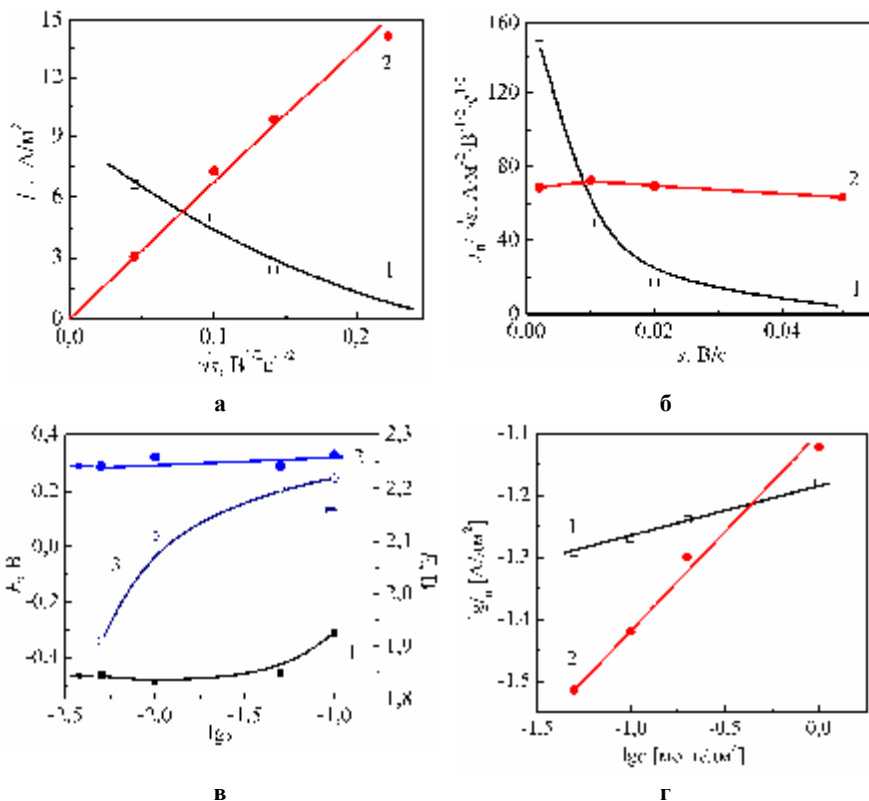


Рисунок 4.7 – Залежності струму (а), характеристичного критерію j_n/\sqrt{s} (б) та потенціалу піку E_n (в) сплаву Д16 від швидкості розгортання потенціалу в розчині 1М Na_2SO_4 , 0,05 М $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ для хвиль, що відповідають окисненню алюмінію (1), міді (2) і мангану (3), а також від концентрації $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (г).

Порівняльний аналіз формувальних залежностей (рис.4.8) свідчить, що найшвидше бар'єрний шар формується на чистому алюмінії, тоді як вихід на режим мікродугового окисдування для сплавів (АМц і Д16) відбувається в продовж більш значних проміжків часу. Таке явище пояснюється наявністю в їх поверхневому шарі інтерметалічних сполук різної природи (див.табл.4.2), в присутності яких частина анодного струму витрачається на вищерозглянуті парціальні процеси (рис.4.2), які і приводять, в решті решт, до формування гомогенних за якісним складом еквіпотенціальних

поверхневих структур оброблюваних матеріалів. Відбитком цього є зміна хімічного складу поверхні за даними характеристичних рентгенівських спектрів (рис.4.9).

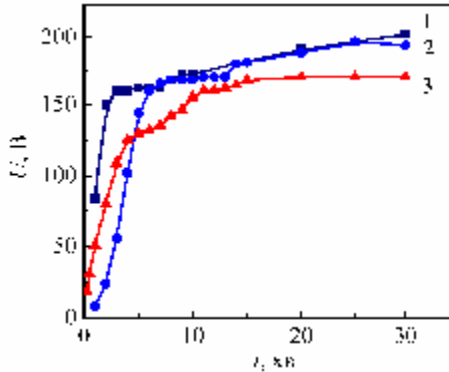


Рисунок 4.8 – Формувальні залежності МДО алюмінію (1), сплавів АМц (2) і Д16 (3) у 1М розчині $K_4P_2O_7$ при $j = 500 \text{ А/м}^2$

Топограми досліджуваних зразків відбивають перехід від майже ювенільної поверхні (рис.4.10 а) до локального анодного розчинення легуючих елементів і оксидування алюмінію (рис.4.10 б, в) з формуванням бар'єрної оксидної плівки на початкових стадіях (до 10 хв) та утворенням товстощарового покриття мікропорувато-глобулярної структури в режимі МДО (рис.4.10 г).

Описати динаміку вмісту головних легуючих компонентів $\omega(t)$ у поверхневому шарі сплаву Д16 в процесі МДО можна із застосуванням хронограм безрозмірної координати $\chi = \omega(t)/\omega_s$, тобто відношення поточного значення вмісту легуючого компонента у поверхневому шарі сплаву $\omega(t)$ до початкового (максимального) значення ω_s . Аналіз експериментально одержаних залежностей розподілу легуючих компонентів від часу електролізу (рис.4.11, а), свідчить про їх ідентичну геометрію, що адекватно відбиває зміну стану поверхні електрода, а деяке статистичне розсіювання, наприклад для мангану (рис.4.11, б), обумовлено застосуванням результатів вимірювань $\omega(t)$ на локальних, відмінних за станом і хімічним складом, ділянках поверхні зразків при її скануванні.

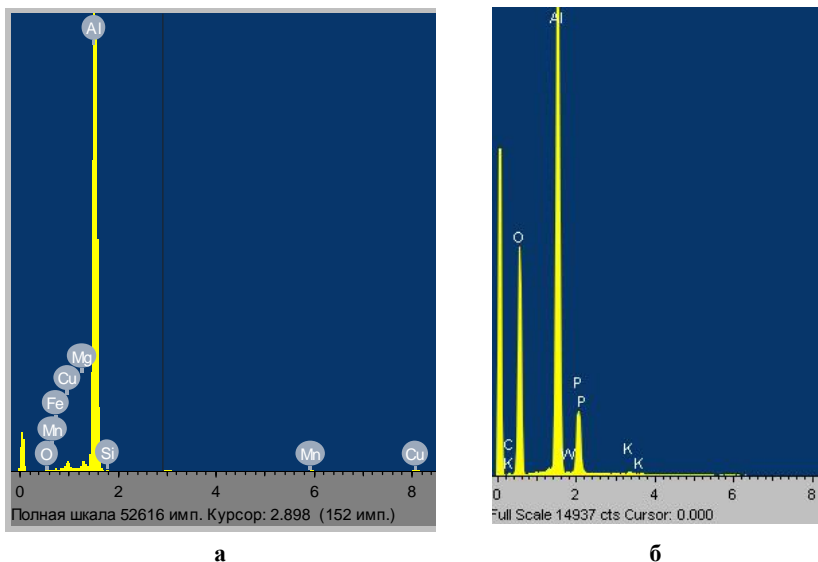


Рисунок 4.9 – Рентгенівські спектри поверхні сплаву Д16 у вихідному стані (а) та після МДО у 1М розчині $K_4P_2O_7$ при $j = 500 \text{ A/m}^2$ (б).

На хронограмах можна виділити три незалежних ділянки (рис.4.12): лінійну – на початку експозиції, наступний спад (за формою близький до експоненційного) та лінійну ділянку при значній тривалості електролізу. Таку геометрію хронограм елементного складу поверхні за окремими компонентами $\omega(t)$ надано формалізованою асимптотикою

$$\chi(t) \in \begin{cases} 1, & 0 \leq t \leq t_0 \\ \lambda(t), & t_0 \leq t < \infty \end{cases} \quad (4.3)$$

де $\lambda(t)$ – функція, яку відповідно до [130, 234] можна назвати “функцією відмови”, що характеризує видалення легуючих компонентів сплаву з поверхневого шару під впливом МДО;

t_0 – параметр локалізації, тобто час імунного стану електрода до початку зміни складу поверхневого шару під час МДО.

Істотно, що обидва параметри $\lambda(t)$ та t_0 залежать від значної кількості чинників і для об’єктивного опису системи повинні бути визначені попередньо. Формалізований опис стану поверхні (4.3) відбиває той факт, що

термін завершення МДО співпадає з майже повним розчиненням вихідних легуючих компонентів з поверхневого шару Д16 (рис.4.5), тобто граничний рівень цих величин при $t \rightarrow \infty$ становить $\omega(t)=0$. В той же час відомо, що при окисдуванні сплаву Д16 в електролітах, відмінних за складом від дифосфатних, навіть в режимі МДО вміст легуючих елементів в поверхневому шарі покриття зменшується незначно [320], наприклад, вміст Mn зменшується до 0,25 %, Fe – до 0,2%, а Cu – лише до 3,0 % мас.

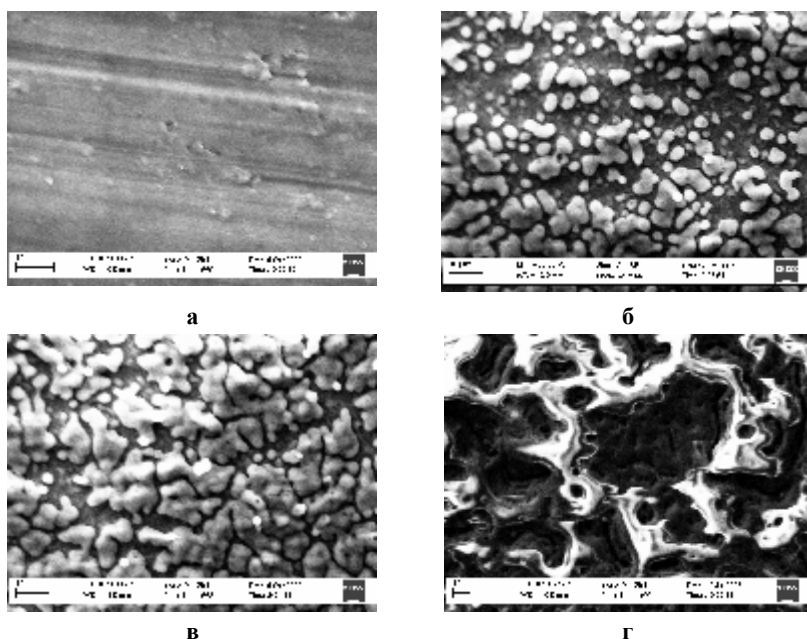


Рисунок 4.10 – Топографія поверхні сплаву Д16 під час МДО у розчині дифосфату протягом 5 (а), 7 (б), 10 (в) та 30 (г) хвилин (x1000)

Завдання опису динамічної ділянки хронограм $\chi(t)$ полягає у визначенні аналітичного вигляду функції $\lambda(t)$. Таку задачу розв'язано методом вирівнювання, вважаючи, що в найпростішому випадку залежність $\lambda(t)$ може бути описана рівнянням

$$\lambda(t) = a \cdot t^b \quad (4.4)$$

де a – параметр масштабу, b – параметр форми.

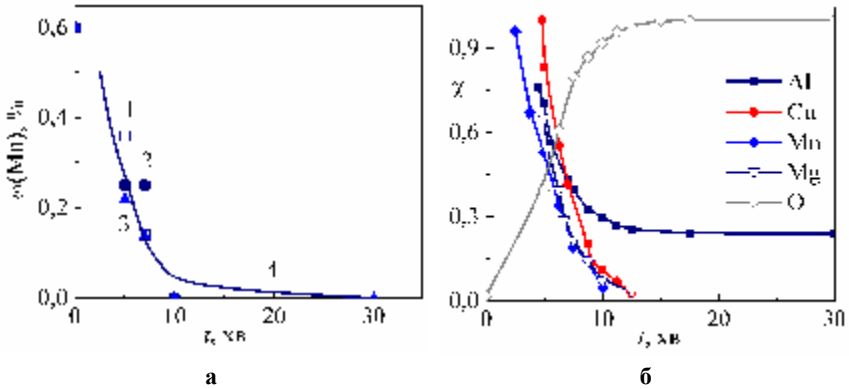


Рисунок 4.11 – Експериментальна (а) та формалізована (б) хронограми вмісту легуючих компонентів у поверхневому шарі сплаву Д16 при МДО у розчинах дифосфатів. Цифри відповідають результатам вимірювання на виступах (1); упадинах (2) та усередненим значенням (3). Суцільна лінія (4) – результат розрахунків за рівнянням (6.3).

Після логарифмування (4.4) лінеаризується в координатах

$$Y = A + b X$$

з урахуванням заміни $Y = \ln \lambda(t)$, $A = \ln a$, $X = \ln t$.

Експериментальні дані $\omega(t)$ лінеаризуються (рис.4.13) з параметрами, значення яких наведені у табл.4.5. Розраховані за рівнянням (4.4) хронограми $\omega(t)$ аналогічні до експерименту (рис.4.11 а, залежність 4). Існує залежність параметрів форми та масштабу від природи легуючих компонентів ІМС (табл.4.5), а також технологічних параметрів електролізу і складу електроліту, що надає підстави для їх оптимізації.

Так, з аналізу рис.4.8 та рис.4.12, впливає, що параметру локалізації t_0 можна поставити у відповідність тривалість кінетичної ділянки формувальних залежностей $U(t)$ - час виходу на рівень напруги, який відповідає запалюванню мікродугових розрядів. Дійсно, значення цієї характеристики переважно обумовлено технологічними параметрами електролізу і складом компонентів електроліту оксидування. Визначити t_0 можна з хроно-

грам $\omega(t)$, оскільки t_0 зменшується із зростанням густини струму гальваностатичного окиснення, але в цих умовах результати характеризуються значним розсіюванням щодо середнього, тому як тренд обрано лінійний відрізок $\omega(t) = \omega_0$, при $0 \leq t \leq t_0$.

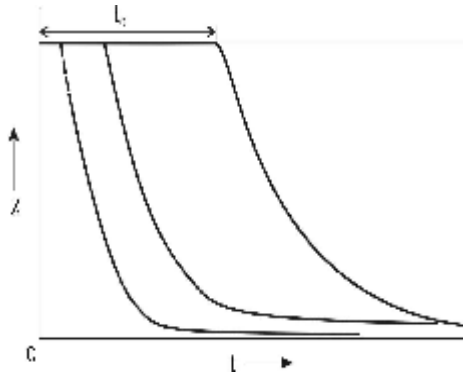


Рисунок 4.12 – Формалізовані хронограми вмісту легуючих компонентів у поверхневому шарі сплаву Д16 під час МДО у розчинах дифосфатів

Досить цікавим виявились результати аналізу інших параметрів функції $\lambda(t)$. Так, значення параметрів масштабу для окремих елементів ІМС утворюють декілька груп: близько $4 \cdot 10^2$ для алюмінію і купруму; $1,2 \cdot 10^2$ – для магнію та 5,0 – для мангану. За фізичним сенсом параметра a можна вважати, що швидкість реакцій за участю перших двох сплавотвірних елементів суттєво вища, ніж останніх, що цілком збігається з результатами кінетичних досліджень.

Але найцікавіших висновків можна дійти на підставі аналізу параметру форми b , який, на наш погляд, характеризує особливості механізму реакцій. Дійсно, близькі значення параметра форми для купруму та магнію відповідають їх розчиненню до двохзарядних катіонів M^{2+} з наступним утворенням аніонних комплексів, тоді як відмінне значення b для мангану відбиває утворення оксоаніонів MnO_4^- або MnO_4^{2-} . Більш глибоке окиснення мангану, імовірно, і зумовлює низьку швидкість процесу, тобто величину a . Алюміній окиснюється з утворенням оксидної плівки – відби-

тком цього є значно нижча величина b , а іммобілізацію кисню до складу плівки відбиває позитивне дробове значення параметру форми. За таких обставин створюються умови до безперервного моніторингу стану поверхні і розробки на цих засадах інструментальних засобів керування процесом окисдування, а, як наслідок, і корозійного стану об'єктів.

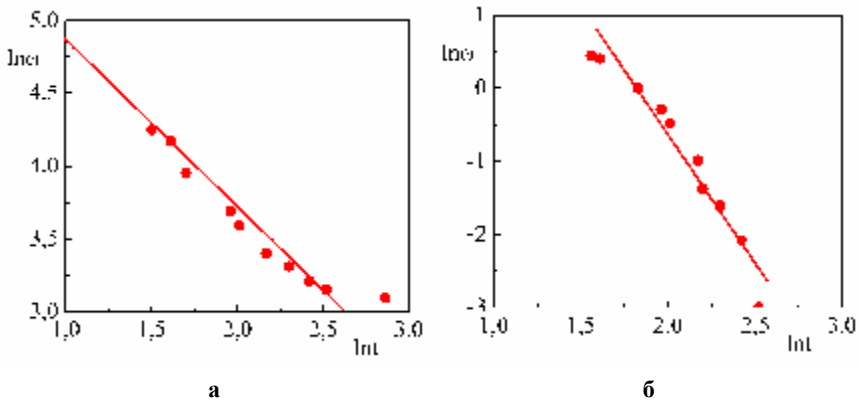


Рисунок 4.13 – Визначення параметрів функції відмови сплаву Д16 під впливом МДО у розчинах дифосфатів за окремими компонентами: **Al (а) та Cu(б)**

Таблиця 4.5 – Параметри функції відмови для МДО сплаву Д16 у розчинах дифосфатів

Елемент у поверхневому шарі	a	b	t_0 , хвилин
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

Оптимізація складів розчинів і режимів для мікродугового окисдування сплавів алюмінію. Напряга окисдування сплавів алюмінію залежить від концентрації дифосфату калію і природно зростає з розведенням розчину внаслідок підвищення його омичного опору (рис.4.14 а). З іншого

боку, зростання напруги забезпечує проведення процесу саме у мікродуговому режимі, який сприяє формуванню покриттів значної товщини [321]. За результатами досліджень встановлено (див. рис.4.8), що напруга початку іскріння U_i становить для алюмінію близько 100..105 В, сплаву АМц – 90...95 В, Д16 – 80...85 В, а мікродуговий режим встановлюється в інтервалі напруг 150...200 В. Напруга формування, як і товщина оксидного шару, зростають з густиною струму, причому U стабілізується при $j > 6$ А/дм² в інтервалі, який відповідає мікродуговому режиму, при $c(\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7) = 0,5...1,0$ моль/дм³.

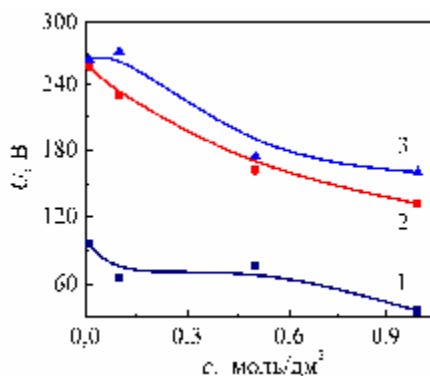
Таким чином, гомогенізація поверхні купрум- та манган-вмісних сплавів алюмінію, зокрема Д16, та формування склоподібних оксидних покриттів товщиною до 200 мкм здійснюється у розчині 0,5...1,5 М $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ при густинах струму 5...15 А/дм² до напруги 180...220 В протягом 20...30 хв [317, 318].

4.2. Закономірності формування оксидних систем $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3$, Mn_xO_y на сплавах алюмінію

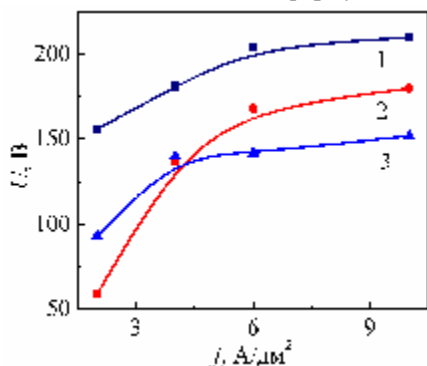
Важливою особливістю досліджуваних СА є імовірність електрохімічного формування на їх поверхні багатокомпонентних систем [322], які поряд з оксидами алюмінію, включають оксиди перехідних металів. На підставі аналізу каталітичних властивостей (розділ 1) як об'єкти дослідження обрані системи $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3$, Mn_xO_y та $\text{Al} | \text{Al}_2\text{O}_3$, Co_xO_y .

Виходячи з існуючих уявлень щодо механізму електрохімічного оксидування сплавів алюмінію у високоенергетичних полях, вирізняють [289, 290] 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 мікродугових розрядів);
- § конденсація та поліморфні перетворення оксидних фаз (перехід мікродугового розряду в дуговий).

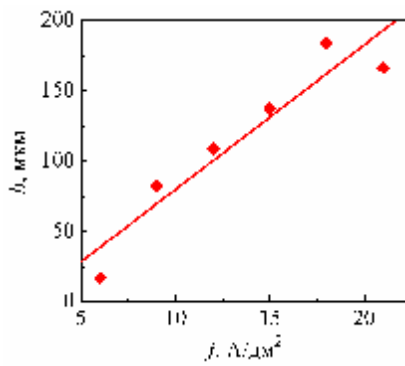


а – час формування, хв.: 1 (1), 5 (2), 10 (3)



б

$c(\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7)$, моль/дм³:
0,5 (1); 1,0 (2); 2,0 (3)



в

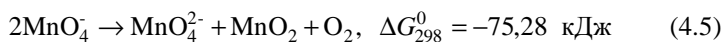
$c(\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7) = 1,0$ моль/дм³

Рисунок 4.14 – Вплив концентрації дифосфату калію (а) і густини струму поляризації на напругу формування (б) і товщину оксидного покриття сплаву Д16 (в) $t = 10$ хв

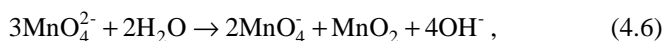
Істотно, що участь компонентів електроліту в електрохімічних і хімічних перетвореннях на перших трьох етапах обумовлюється їх природою і формою існування електродноактивних частинок. Ми вважаємо, що в залежності від природи частинок їх можна класифікувати в окремі групи. Так, катіони полівалентних металів здатні безпосередньо окиснюватись, утворюючи катіони або оксосполуки з вищим ступенем окиснення, які беруть участь у наступних термохімічних перетвореннях. Оксоаніони не-

металів (наприклад, SiO_3^{2-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) не окиснюються, але виявляють схильність до дезоксигенації та дегідратації, особливо за високих температур, а деякі оксометалати (MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) – до внутрішньомолекулярних окисно-відновних реакцій. Нами висунуто гіпотезу, що при МДО сплавів алюмінію в присутності оксоаніонів та/або катіонів різної природи створюються умови для перебігу електрохімічних і термохімічних реакцій та перетворень, внаслідок яких і відбувається формування міцно зчеплених з підкладкою покриттів змішаними оксидами [323–325].

Найбільш схильним до утворення сполук різного ступеню окиснення і реакцій диспропорціонування і внутрішньомолекулярного окиснення – відновлення, особливо у лужному середовищі, виявляється манган [326, 327]. Причому, як свідчать результати попередніх досліджень [328], з розчину, що містить солі Mn (II), неможливо отримати оксидні покриття зі значним вмістом оксидів мангану, тому в ролі електродноактивної речовини запропоновано використовувати манганат (VII) калію. На підставі термодинамічного аналізу імовірних високотемпературних хімічних реакцій у розрядному каналі [321], приелектродному шарі електроліту та на межі оксид / електроліт сукупність процесів, що перебігають у лужному розчині в присутності оксоаніону – перманганату, можна надати схемою (рис.4.15). Згідно з нею електрохімічне окиснення алюмінію і кисню супроводжується термолізом води у високотемпературній зоні розрядного каналу з утворенням радикалів $\text{OH}\cdot$ і молекул O_2 . Останні, з урахуванням можливості резонансного захвату електрона [288], дисоціюють з утворенням частинок O і O^- , що дифундують у фазовому оксиді та окиснюють метал. Одночасно перебігають реакції термічного внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення перманганат-іонів

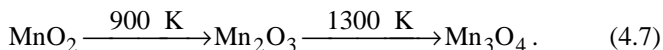


та диспропорціонування нестійких аніонів MnO_4^{2-} :



схему перетворень за участю яких наведено на рис.4.15.

Манган (IV) оксид, що утворюється в обох випадках, може включатися до складу гратки Al_2O_3 , якщо прийняти до уваги близькість іонних радіусів Al^{+3} та Mn^{+4} (табл.4.6), або зазначати, згідно [317], подальших високотемпературних перетворень:



Таблиця 4.6 – Фізико-хімічні характеристики металів та їх стабільних оксидів

Речовина	Густина, г/см ³	Колір	Кристалічна гратка	Питомий електричний опір, Ом·см	Характер провідності	Радіус атома, нм	Радіус іонів, нм
Al	2,7	Сріблястий	кубічна		електронна	0,143	
Al ₂ O ₃	3,5-3,9	Безкольоровий	Гексагональна (α) або кубічна (γ)	10 ¹⁴	діелектрик (іонна)		Al ³⁺ 0,0535
Mn	7,2-7,4	Сірий	кубічна		електронна	0,132	
Mn ₃ O ₄	4,7-4,9	Чорний	тетрагональна або ромбоєдрична	10 ⁴ -10 ⁶	н/п p-типу		Mn ²⁺ 0,083
MnO ₂	5,026	Чорний або коричневий	ромбоєдрична або гексагональна	0,12-0,15 10 ⁻¹ -2,8·10 ^{-3*}	н/п n-типу, електронна і іонна, вакансії O ⁻²		Mn ⁴⁺ 0,053
Co	8,8-8,9	Сріблястий	кубічна		електронна	0,125	
CoO	5,7-6,7	Коричневий	кубічна	10 ⁸ 10 ⁶ -10 ^{10*}	н/п p-типу з вакансіями катіонів (діркова)		Co ²⁺ 0,076
Co ₃ O ₄	6,07	Чорний	кубічна (гратка шпінелі)	(1,05-1,6)·10 ⁴ 4·10 ³ -10 ^{5*}	н/п p-типу з вакансіями катіонів		Co ³⁺ 0,061
Co ₂ O ₃	5,18	Чорно-сірий	кубічна	–	–		
CoO ₂			нестійкий				

* за даними [330]

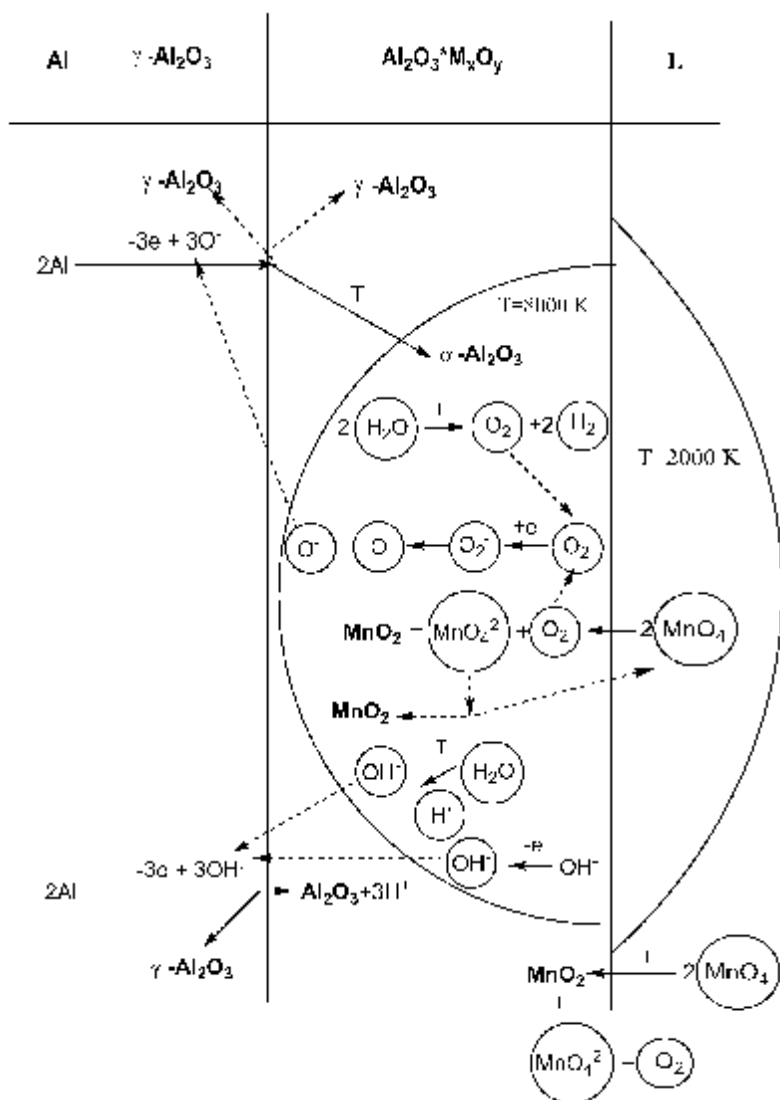
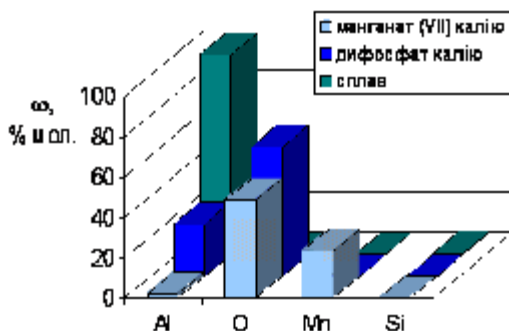
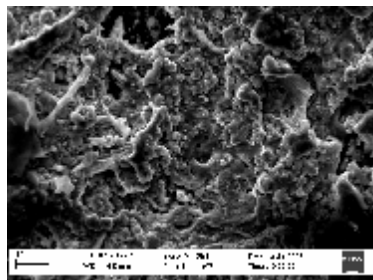


Рисунок 4.15 – Схема перетворень при мікродуговому окисдуванні алюмінію в розчині манганату (VII) калію

Таким чином, в низькотемпературній зоні і на межі оксид / електроліт, на наш погляд, утворюється головним чином манган (IV) оксид (рис.4.16 а), а у високотемпературній зоні розрядного каналу імовірно є формування подвійного оксиду мангану змінних ступенів окиснення, що кристалізується в ґратці шпінелі. За рахунок кристалізації обох оксидів одночасно з оксидом алюмінію, що зазнає високотемпературних фазових перетворень, забезпечується міцне зчеплення МОС з підкладкою, рівномірний розподіл та суттєве підвищення питомої площі поверхні (рис.4.16 б, в).

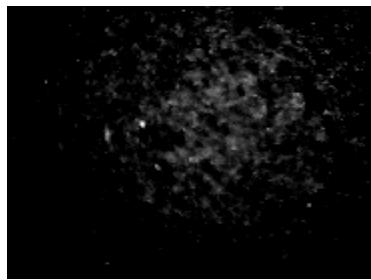


а



б

x1000



в

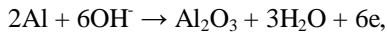
x20

Рисунок 4.16 –Склад та морфологія поверхні МДЮ покриттів системи $Al|Al_2O_3, Mn_xO_y$

Анодна поведінка алюмінію та його сплавів у лужних розчинах, що містять манганат(VII)-іони, відрізняється від процесів анодного окиснення у розчинах КОН (рис.6.16). Характер вольтамперограм свідчить про пасива-

цію алюмінію і сплаву Д16 у присутності KMnO_4 : стаціонарні потенціали зсуваються у позитивний бік, а струм пасивного стану знижується (рис.4.17 б). В той же час, піки на АПЗ, що відповідають окисненню інтерметалідів і компонентів сплаву АМц (зокрема, мангану), навпаки, зростають.

Означена поведінка пояснюється як особливостями взаємодії металу з компонентами розчину, так і здатністю останніх брати участь у електродному процесі. Так, початкові ділянки АПЗ систем Al (АМц, Д16) | KOH відповідають перебігу необоротної реакції окиснення алюмінію з утворенням алюмінат-іонів AlO_2^- і гідроксокомплексів варійованого складу $\text{Al}(\text{OH})_x^{3-x}$ до досягнення потенціалу пасивації, при якому починає формуватись тонкий шар фазового оксиду



а при високих напругах на поверхні утворюється товста анодна плівка.

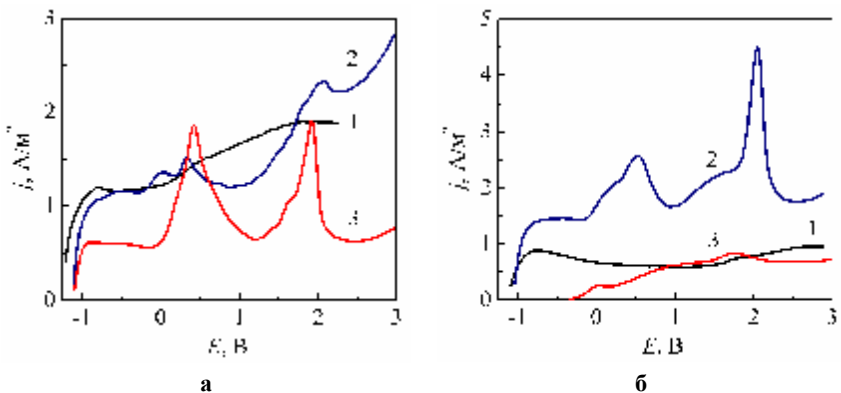
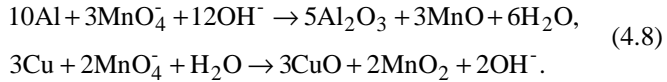


Рисунок 4.17 – Вольтамперограми електродів з алюмінію (1), сплавів АМц (2) і Д16 (3) у розчинах на основі 1М Na_2SO_4 у присутності 0,01 М KOH (а); 0,01 М KOH , 0,01 KMnO_4 (б); $s=0,05 \text{ В/с}$

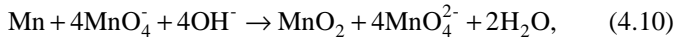
Іони MnO_4^- , як потужні окисники, сприяють зсуву потенціалу у позитивний бік та утворенню пасивуючих оксидів за рахунок хімічної взаємодії з алюмінієм або компонентами сплаву, наприклад:



Формування на поверхні металу оксидів з низькою електричною провідністю (Al_2O_3 , CuO), на відміну від електропровідних систем (MnO_2), гальмує анодне розчинення та створює умови для переходу анодного оксидування у режим іскріння та мікродугових розрядів. Оскільки сплави АМц відрізняються найбільшим серед досліджуваних сплавів вмістом мангану, їх анодна поведінка у лужних розчинах манганатів (VII) обумовлюється утворенням провідних

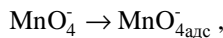


або, навіть, розчинних сполук



які жодним чином не сприяють пасивації сплаву. Саме тому у присутності MnO_4^- -іонів поведінка АМц відрізняється від такої для алюмінію і Д16.

Утворення фазового оксиду підтверджуються лінеаризацією залежностей потенціалів першого піку АПЗ алюмінію і сплаву АМц від швидкості сканування потенціалу в координатах $E_{\text{п}} - \sqrt{s}$ (рис.4.18 а). Залежності $E_{\text{п}}$ і струмів піків $j_{\text{п}}$ системи $\text{Al} | \text{KOH}$, KMnO_4 (рис.4.18 б) і $\text{AMc} | \text{KOH}$, KMnO_4 (рис.4.19) від s , як і діагностичні критерії механізму та кінетики електродних процесів (рис.4.18 б, в), вказують також на адсорбцію реагенту



та хімічну реакцію за його участю (4.5).

Лінійний характер залежності $E_{\text{п}} - \lg s$ для піку, який відповідає окисненню мангану зі сплаву АМц, вказує, що пасивація відбувається за рахунок адсорбції MnO_4^- -іонів (а не утворення фазового оксиду, як у випадку лінійності $E_{\text{п}} - \sqrt{s}$) і супроводжується необоротним окисненням складових сплаву.

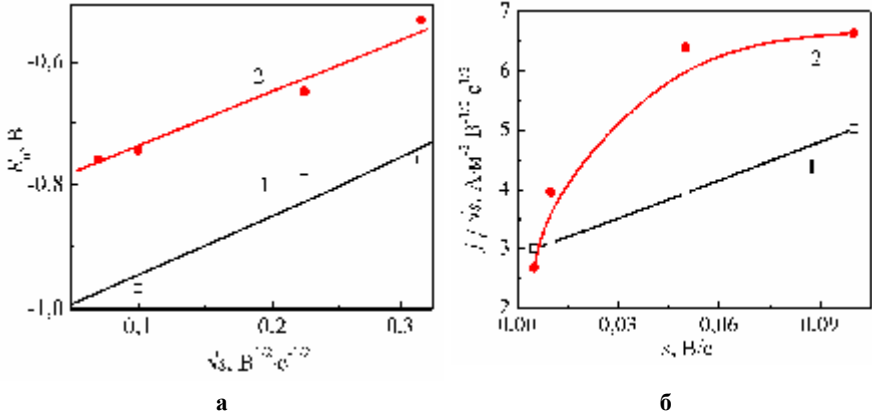


Рисунок 4.18 – Залежність потенціалів першого піку АПЗ (а) алюмінію (1) і сплаву АМц (2), та струмового критерію (б) від швидкості розгортання потенціалу в розчині 1М Na₂SO₄, 0,01М KOH, 0,01М KMnO₄

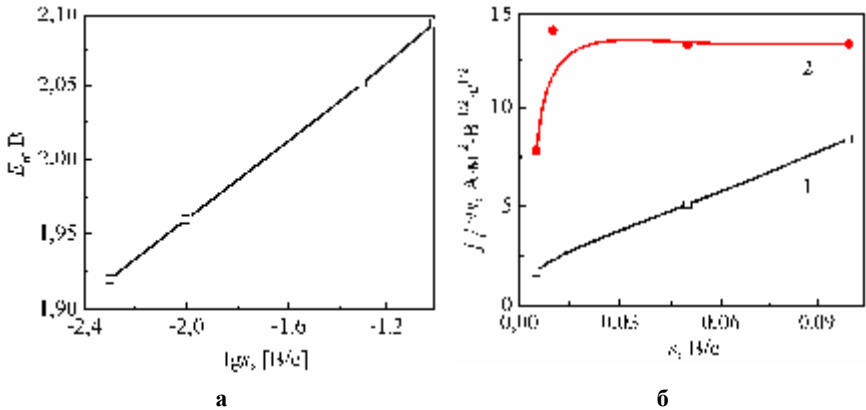


Рисунок 4.19 – Залежність потенціалів третього піку (а) та струмового критерію другого (1) і третього (2) піків (б) АПЗ сплаву АМц від швидкості розгортання потенціалу в розчині 1М Na₂SO₄, 0,01М KOH, 0,01М KMnO₄
 Незалежність струму першого піку АПЗ алюмінію і сплаву АМц від концентрації MnO₄⁻-іонів (рис.4.20 а) в області низьких концентрацій, як і зниження j_n з підвищенням c (MnO₄⁻), підтверджують той факт, що вони не беруть участь у анодній реакції, але хімічно окиснюють поверхневі шари

алюмінію, за рахунок чого і відбувається депресія струму. Утворені продукти хімічної взаємодії (Mn_xO_y) беруть участь у подальшому анодному окисненні, що і обумовлює зростання струму третього піку АПЗ з підвищенням $c(MnO_4^-)$, на відміну від другої хвилі, яка відповідає окисненню магнію або міді, що входять до складу сплаву АМц (рис.4.20).

Таким чином, для забезпечення формування міцно зчеплених з підкладкою покриттів змішаними складними оксидами алюмінію та мангану значної товщини необхідно визначити оптимальні склади електролітів і режими мікродугового оксидування.

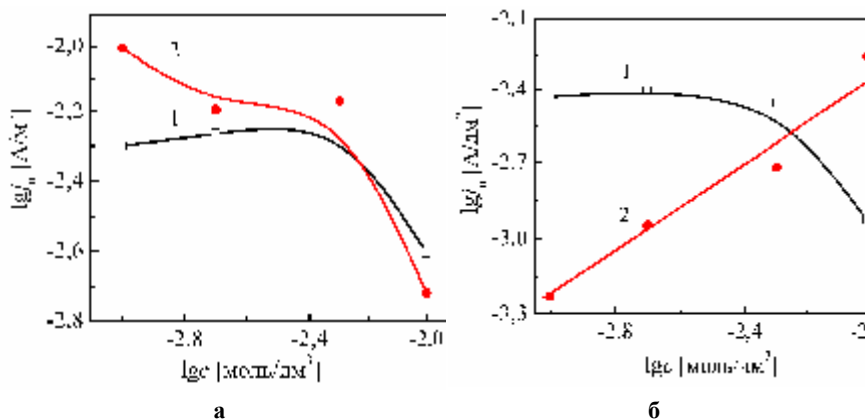


Рисунок 4.20 – Залежність струму першого піку (а) АПЗ алюмінію (1) і сплаву АМц (2), струму другого (1) і третього (2) піків (б) АПЗ сплаву АМц від концентрації $KMnO_4$ у розчині $1M Na_2SO_4$, $0,01M KOH$

Вплив складу електроліту і режимів мікродугового оксидування на склад і товщину покриттів складними оксидами Al_2O_3 , Mn_xO_y . Геометрія і кількісні характеристики залежностей швидкості змінення напруги (dU/dt) від напруги формування залежать від складу електроліту і густини струму поляризації. З їх аналізу можна визначити напругу іскріння U_i . Швидкість змінення напруги при гальваностатичній поляризації алюмінію струмом густиною до $500 A/m^2$ у лужному електроліті (рН 12,8) є практично сталою в широкому діапазоні напруг, що не складає підстав для переходу до режиму іскріння при низьких густинах струму (рис.4.21 а, залеж-

ність 1). При підвищенні струму поляризації характер залежностей змінюється: в інтервалі напруг 160...200 В спостерігається зростання dU/dt , яке досягає максимуму при $U_{\max} = 200...215$ В, причому максимум стає більш вираженим зі зростанням струму (рис.4.21 а, залежності 2, 3).

На $dU/dt - U$ залежностях (рис.4.21) візуалізуються три характеристичних ділянки: 1 – доіскрова ($dU/dt = \text{const}$), обмежена появою перших іскрових розрядів; 2 – окисдування в іскровому режимі ($U_i \geq U_{\max}$); 3 – мікродугові розряди, перехід до яких визначають як початок стабілізації значень dU/dt при високих напругах. Зростання товщини оксиду алюмінію (dh/dt) і швидкість змінення напруги (dU/dt) при формуванні Al_2O_3 в гальваностатичному режимі в доіскровій області описуються співвідношеннями [331]:

$$\frac{dh}{dt} = \eta \frac{M}{z\rho F} j, \quad (4.8)$$

$$\frac{dU}{dt} = \eta \frac{M}{z\rho F} E_{\text{ox}} j, \quad (4.9)$$

де η – ефективність формування або вихід за струмом оксиду, яку визначають як відношення іонного струму до повного струму, що протікає через систему;

M – молярна маса оксиду, кг/моль;

ρ – густина оксиду, кг/м³; z – кількість електронів;

F – число Фарадея;

E_{ox} – напруженість поля в оксиді, В/м;

j – густина струму формування, А/м².

Додавання $KMnO_4$ до розчину лугу викликає трансформацію форми $dU/dt - U$ залежностей: швидкість змінення напруги зростає порівняно з розчином 0,01 М КОН, причому тим суттєвіше, чим вище струм поляризації; максимум стає більш явним вже при напругах 80...95 В, а падіння напруги після максимуму відбувається більш стрімко (рис.4.21 б). Напруга іскріння і формування виявляється нижчою у порівнянні з поширеним лужним електролітом, у якому формується лише оксид алюмінію, оскільки питомі електричні провідності MnO_2 і Mn_3O_4 на декілька порядків величини перевищують провідність Al_2O_3 .

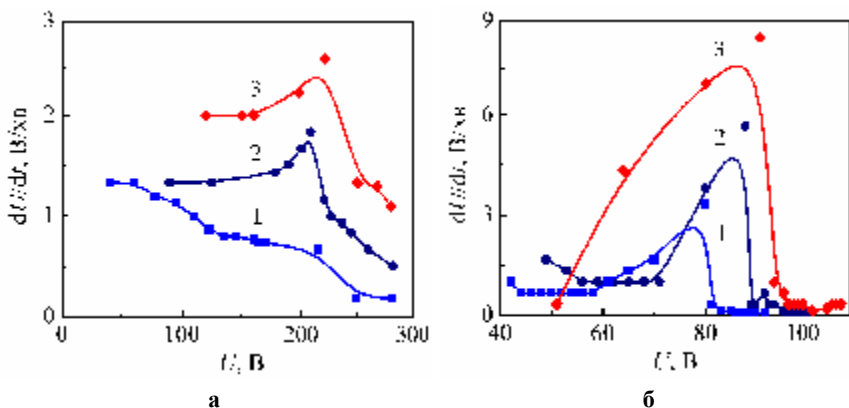
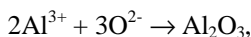


Рисунок 4.21 – Швидкість змінення напруги при оксидуванні алюмінію у розчинах: а – 0,01 М КОН; б – 0,01 М КОН, 0,5 М KMnO_4 при густинах струму, A/m^2 : 500 (1); 1000 (2); 2000 (3)

Швидкість змінення напруги для досліджених систем лінійно залежить від густини струму поляризації з кутовими коефіцієнтами 0,88...5,26 (рис.4.22). Якщо взяти до уваги, що в області доіскрового оксидування реакція перебігає за класичною схемою [289]



а характеристики утвореного оксиду: $M = 102 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, $\rho = 3,4 \cdot 10^3$ кг/м³, то в припущенні $\eta \approx 100\%$, значення напруженості поля в покриттях оксидами алюмінію Al_2O_3 , отриманих в системі $\text{Al} | \text{KOH}$, можна оцінити як $2,49 \cdot 10^8$ В/м.

Ця величина співпадає з оцінками для анодування сплавів алюмінію в доіскровій області з лужних розчинів при $\text{pH} > 10$ [332]. Значення E_{ox} у складних покриттях Al_2O_3 , Mn_xO_y , синтезованих у системі $\text{Al} | \text{KOH}$, KMnO_4 , на два порядки величини менші за $E_{\text{ox}}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ та знижуються зі зростанням концентрації KMnO_4 (табл.4.7). Така поведінка, як відомо [332], обумовлена появою в структурі оксидного покриття об'ємних зарядів, ділянок з різними типами провідності та значеннями опору внаслідок включення до її складу компонентів електроліту або утво-

рення оксидів іншої природи. Це додатково свідчить на користь висновку про включення оксидів мангану до складу покриттів.

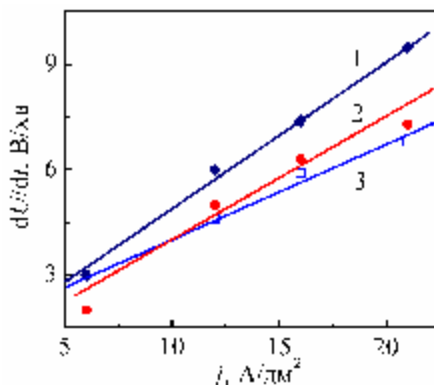


Рисунок 4.22 – Залежність швидкості змінення напруги від густини струму поляризації системи $\text{Al} | \text{KOH}, \text{KMnO}_4$ при концентраціях KMnO_4 , моль/дм³: 0,01 (3); 0,1 (2); 0,5 (1)

Товщина покриттів h , як і кінцева напруга формування U_k , зростає симбатно густині струму поляризації (рис.4.23), але в інтервалі $j = 15 \dots 18 \text{ А/дм}^2$ зростання h майже припиняється, тому наступне підвищення струму не має сенсу. В той же час, напруга іскріння U_i , особливо при високих концентраціях $c(\text{KMnO}_4) \geq 0,5 \text{ М}$, знижується із зростанням j внаслідок впливу манганату (VII) на процес формування більш досконалих фазових плівок на поверхні алюмінію.

При низьких густинах струму $j \leq 9 \text{ А/дм}^2$ іскріння майже відсутнє, тобто пробую фазового оксиду не відбувається, тому і товщина покриття змінюється повільно, а вміст мангану незначний. Слід відзначити, що збільшення концентрації манганату (VII) калію в електроліті сприяє збагаченню останнього манганом (що підтверджується даними рентгенофлуоресцентного аналізу, наведеними в табл.4.7), але на товщину покриття практично не впливає. Це цілком узгоджується із запропонованим механізмом формування покриттів у лужному розчині, згідно з яким струм витрачається переважно на окисдування алюмінію, а утворення оксидів ман-

гану відбувається у термохімічних і хімічних окисно-відновних реакціях, умови для яких створюються у зонах іскрових і мікродугових розрядів.

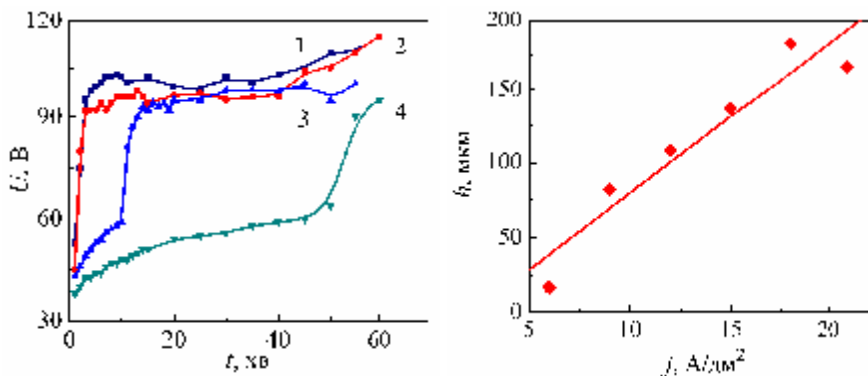


Рисунок 4.23 – Формувальна залежність (а) при густинах струму поляризації j , А/дм²: 1 – 15, 2 – 12, 3 – 9, 4 – 6; та вплив j на товщину покриття в системі Al | КОН (0,035 М), КМnО₄ (0,5 М)

Для одержання покриттів з максимальним, відносно алюмінію, вмістом мангану рекомендований електроліт складу, моль/дм³: КОН – 0,01...0,05; КМnО₄ – 0,1...0,5 [333, 334], густина струму поляризації становить 15...20 А/дм². Час мікродугового оксидування обирається, виходячи із залежності товщини покриттів і напруги формування від часу електролізу (рис.4.24). З наведених залежностей витікає, що з підвищенням густини струму зростає порядок функції, що апроксимує залежність товщини від часу з майже лінійної при $j = 9$ А/дм² (рис.4.24 а) до параболічної $j = 12$ А/дм² (рис.4.24 б) і гіперболічної $j = 15$ А/дм² (рис.4.24 в), тобто в двох останніх випадках швидкість змінення товщини покриття з часом зменшується. При цьому залежності напруги від часу формування для різних густин струму відрізняються несуттєво. Якщо провести аналогію з процесами формування оксидних покриттів у хімічних високотемпературних реакціях, можна припустити, що змінюється закон росту оксидних плівок, а, як наслідок, зменшується і поруватість покриттів.

Таблиця 4.7 – Кількісні параметри процесу формування покриттів на алюмінії у розчинах на основі 0,01 М КОН при різних концентраціях (c) KMnO_4

$c(\text{KMnO}_4)$, моль/дм ³	j , А/дм ²	Напруга іскріння U_i , В	Кінцева напруга формування U_k , В	Напруженість поля в оксиді $E_{\text{ox}} \cdot 10^{-6}$, В/м	Масова частка мангану* $\omega(\text{Mn})$, % мас.
0	21	100	254	249	0
0,05	6	100	123	3,0...3,6	71
	9	105	135		
	12	100	168		
	15	100	200		
	18	105	210		
	21	105	213		
0,1	6	–	120	1,2...2,5	96,4
	9	105	130		
	12	100	202		
	15	100	180		
	18	102	185		
	21	100	204		
0,5	6	–	90	0,8...1,0	98,4
	9	96	98		
	12	96	105		
	15	90	110		
	18	84	112		
	21	64	108		

* $\omega(\text{Mn})$ визначена за результатами рентгенофлуоресцентного аналізу, виходячи з припущення, що в оксидному покритті $\omega(\text{Mn}) + \omega(\text{Al}) = 100\%$.

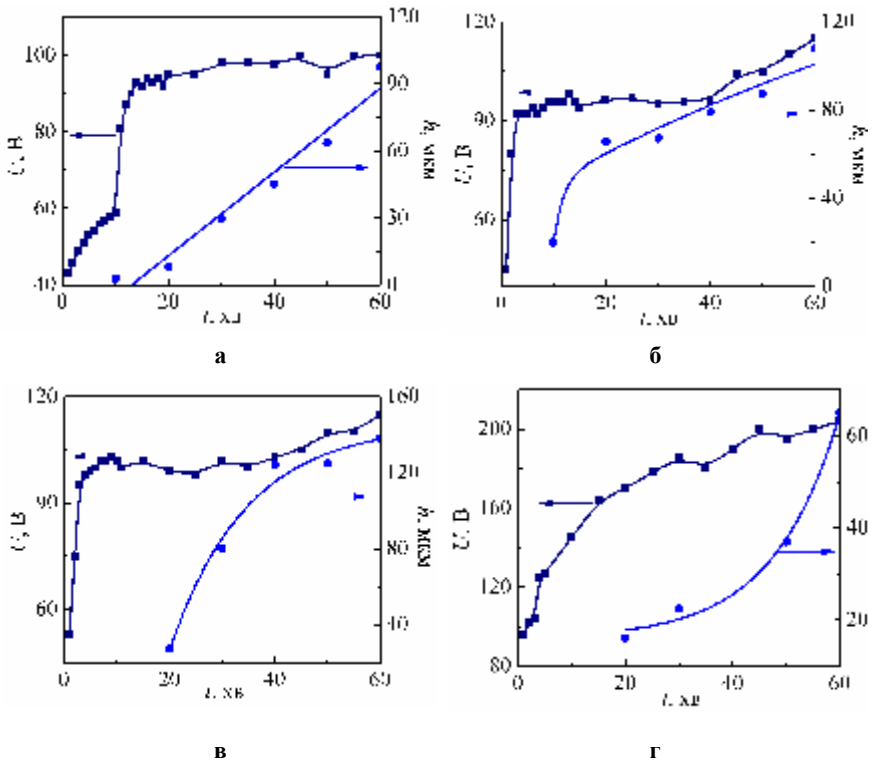


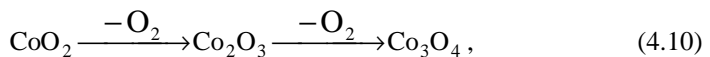
Рисунок 4.24 – Хронограми напруги формування (U) і товщини покриттів (h), сформованих у розчині $0,035 \text{ M KOH}$, $0,5 \text{ M KMnO}_4$ при j , A/dm^2 : 9 (а); 12 (б); 15 (в) та у розчині $0,035 \text{ M KOH}$, $0,1 \text{ M KMnO}_4$ при $j = 15 \text{ A/dm}^2$ (г)

У розчинах з меншою концентрацією KMnO_4 характер $h - t$ залежностей наближається до експоненційного, але товщина покриттів менша порівняно з концентрованими розчинами (рис.4.24 г). Проведений аналіз сукупності процесів при мікродуговому окисдуванні алюмінію та його сплавів у лужному розчині в присутності манганату (VII) калію дозволяє сформулювати передумови керування складом і морфологією оксидних покриттів [335] шляхом обґрунтованого вибору відповідних компонентів електроліту і варіювання режимів електросинтезу.

4.3. Закономірності формування оксидних систем Al | Al₂O₃, Co_xO_y на сплавах алюмінію

Процес формування змішаних оксидних систем на поверхні алюмінію та його сплавів при мікродуговому окисдуванні у лужних електролітах, що містять катіони змінного ступеню окиснення, наприклад, кобальту, природно відрізняється від механізму реакцій, які перебігають при МДО цих сплавів у розчинах манганатів (VII). Причина цього полягає у відмінності анодної поведінки електрохімічних систем, що включають схильні до окиснення анодні матеріали в розчинах, які містять катіони перехідних полівалентних металів (Co²⁺) та оксометалати, особливо з максимальним ступенем окиснення центрального атому, як у MnO₄⁻, оскільки перші схильні, а останні не здатні до подальшого окиснення.

Термодинамічні передумови анодних реакцій. У кобальт (II)-вмісних електролітах при анодній поляризації СА в доіскровому режимі одночасно можуть перебігати парціальні реакції окиснення алюмінію, кисню і Со (II), причому останні, залежно від потенціалу, відбуваються багатостадійно за різними маршрутами (табл.4.8). Слід відзначити, що оксиди Co₂O₃ і CoO₂ не є термодинамічно стійкими сполуками, тому існують на поверхні металу лише в гідратованій формі та при анодній поляризації або за присутності сильних окисників. Вони схильні самодовільно розпадатися з виділенням кисню вже за стандартних умов



в результаті чого утворюється стабільний оксид кобальту Co₃O₄ змінного ступеню окиснення (CoO·Co₂O₃), який кристалізується в ґратці шпінелі. Питомий електричний опір такого змішаного оксиду становить (1,05...1,6)·10⁴ Ом·см.

Природно, що характер анодних процесів має залежати і від аніонного складу електроліту, компоненти якого, як і співвідношення між ними, слід обирати з урахуванням того факту, що перехід до іскрового і мікродугового режиму окисдування алюмінію та його сплавів відбувається у лужних розчинах. Стабільними у таких електролітах, як відомо [214, 215], виявляються дифосфатні комплекси кобальту (II). Істотно, змішані оксидні

покриття Al_2O_3 , Co_xO_y можна сформувати і шляхом оксидування алюмінію у кислих розчинах, але такі покриття не матимуть тієї міцності зчеплення з підкладкою, у порівнянні з тим, яке досягається в мікродуговому режимі. Так, зокрема, в тетраборатному електроліті, в якому формування оксидних покриттів на алюмінії та його сплавах відбувається при напругах до 60 В у доіскровій області вольтамперної залежності, було отримано рівномірно розподіленні по поверхні носія покриття Co_3O_4 чорного кольору (рис.4.25 а), які не мають міцного зчеплення з підкладкою і руйнуються при механічному впливові та у агресивних середовищах з досить високою швидкістю [322, 336].

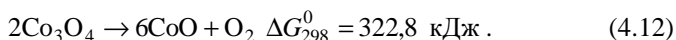
Таблиця 4.8 – Анодні реакції за участю сполук кобальту

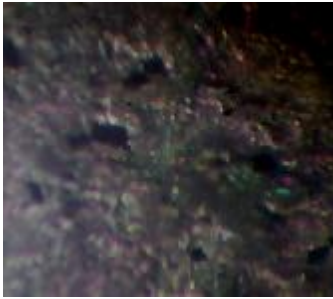
№	Реакція	E , В
1	$3\text{Co}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Co}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2e$	$2,112 - 0,2364 \text{ pH} + 0,0886 \lg[\text{Co}^{2+}]$
2	$2\text{Co}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Co}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e$	$1,746 - 0,1773 \text{ pH} + 0,059 \lg[\text{Co}^{2+}]$
3	$\text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CoO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e$	$1,612 - 0,1182 \text{ pH} + 0,059 \lg[\text{Co}^{2+}]$
4	$2\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{Co}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e$	$1,018 - 0,059 \text{ pH}$
5	$\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CoO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e$	$1,477 - 0,059 \text{ pH}$

Процес анодування алюмінію у кобальтвмісному дифосфатному електроліті відбувається в режимі іскріння, який приводить до змінення характеру утворюваних оксидів і морфології поверхні електроду (рис.4.25 б). Яскраво сині крапління, рівномірно розподілені по поверхні носія з щільністю до 10^4 см^{-2} , імовірно є продуктами високотемпературної взаємодії оксидів [329]

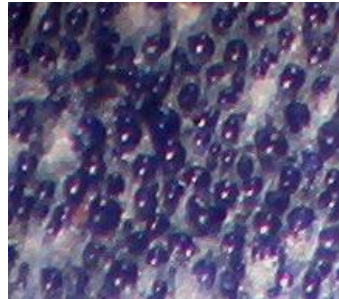


які мають структуру шпінелі та відрізняються високими діелектричними властивостями. Вочевидь оксид CoO , питомий електричний опір якого становить $\rho = 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, утворюється у розрядному каналі при температурах, вищих 1230 К за ендотермічною реакцією





а



б

Рисунок 4.25 – Покриття складними оксидами Al_2O_3 , Co_xO_y , одержані з тетраборатного рН 5...6 (а) і дифосфатного рН 9 (б) електролітів у присутності солей Co (II) (x50)

Цілком природно припустити, що розташування вкрапель CoAl_2O_4 відбиває характер розподілення іскрових і траєкторії мікродугових розрядів, які формують морфологію поверхні окисдованого алюмінію.

Сукупність розглянутих процесів, що реалізуються під час МДО на поверхні алюмінію у кобальтвмісних розчинах дифосфатів, можна надати узагальненою схемою, яка відбиває також і реакції за участю аніонів (рис.4.26). Така схема враховує електрохімічні реакції за участю підкладки та катіонів або комплексів кобальту (II), а також термохімічні реакції і високотемпературні фазові перетворення, тому становить методологічну основу керування процесом електролізу. В той же час обґрунтування складів електролітів і режимів анодування з метою отримання покриттів змішаними складними оксидами Al_2O_3 , Co_xO_y із заданим вмістом елементів потребує дослідження анодної поведінки алюмінію в електролітах, що містять дифосфатні аніонні комплекси кобальту (II).

Анодна поведінка алюмінію в дифосфатно-кобальтвмісному розчині. Аналіз анодних поляризаційних залежностей (рис.4.27) алюмінію А99 в електролітах різного складу дозволяє стверджувати, що додавання до фонового розчину 1 М Na_2SO_4 дифосфату калію приводить до зростання струму піку, який відповідає окисненню алюмінію з утворенням фазового оксиду (рис.4.27, залежність 2). Така поведінка пояснюється залуженням середовища внаслідок гідролізу дифосфат-іонів, в розчинах яких рН змінюється залежно від концентрації в інтервалі 9...11. За присутності в

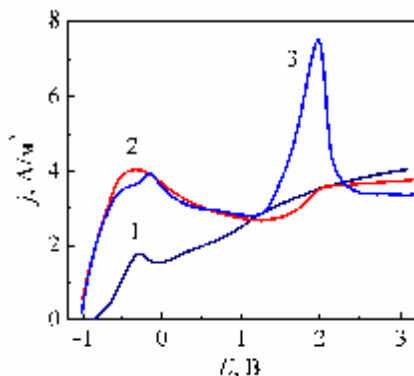


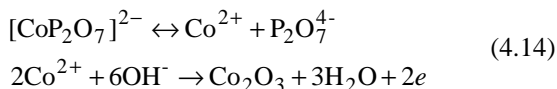
Рисунок 4.27 – Анодні поляризаційні залежності алюмінію А99 ($s = 0,1$ В/с) у розчинах фону 1 М Na₂SO₄ (1) та при додаванні: 0,01 М K₄P₂O₇ (2); 0,01 М K₄P₂O₇, 0,0005 М CoSO₄ (3)

Виходячи з характеристик реакцій, наведених у табл.4.8, можна припустити, що пік відповідає саме процесу окиснення кобальту (II). Характеристичні критерії ($X_s \approx 0,55 \dots 0,6$; $X_c \approx 0,87 \dots 0,9$) та залежності струму і потенціалу другої хвилі вольтамперограм від швидкості розгортання потенціалу (рис.4.28) свідчать, що перебігає реакція необоротного окиснення, порядок якої за іонами кобальту (II) становить $p(\text{Co}^{2+}) \approx 0,9 \dots 1,0$.

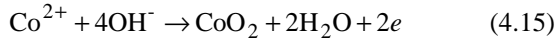
Лінеаризація залежностей потенціалів у координатах $E - \sqrt{t}$ (рис.4.28 б) вказує на формування фазового оксиду на поверхні електроду, на відміну від процесів, що мають місце у присутності MnO_4^- -іонів, коли лінійна залежність $E - \lg s$ є свідченням гальмування процесу внаслідок адсорбції реакційноактивних частинок [337]. Виявилось, що лінійні залежності потенціалів напівпіків $E_{n/2}$ від концентрації іонів Co^{2+} описуються рівнянням

$$E = 1,65 + 0,0571 \lg c(\text{Co}^{2+}), \quad (4.13)$$

яке певною мірою можна співвіднести з реакціями 2 і 3 з таблиці 4.8 та з урахуванням рН середовища надати наступне окиснення рівняннями



або



та наступну трансформацію нестійкого оксиду кобальту (IV) за схемою (рис.4.26).

Таким чином, дослідження анодної поведінки системи $\text{Al}|\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Co^{2+} підтверджує факт окиснення катіонів з утворенням оксидів кобальту одночасно з формуванням оксиду алюмінію.

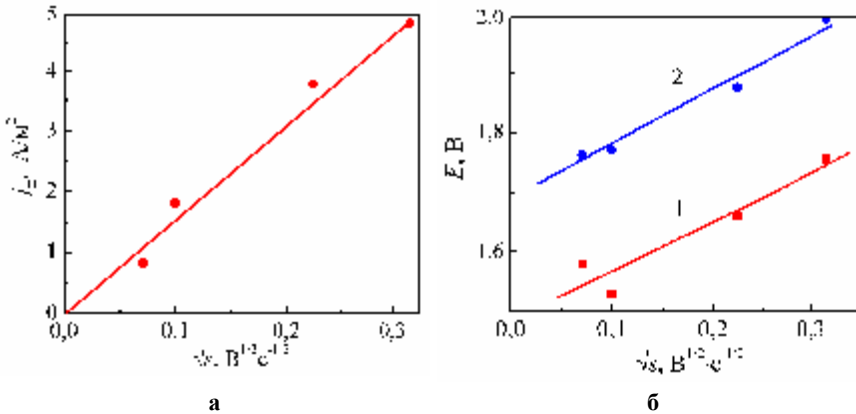


Рисунок 4.28 – Залежності струму другого піку (а) і потенціалів напівпіку (1) та піку (2) (б) на електродах з алюмінію А99 від швидкості розгоргання потенціалу в розчині 1 М Na_2SO_4 , 0,01 М $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 0,0005 М CoSO_4

Вплив складу електроліту і режимів мікродугового оксидування на склад і товщину покриттів складними оксидами Al_2O_3 , Co_xO_y . Геометрія початкових ділянок формувальних залежностей алюмінію в електролітах на основі 1 М $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Co^{2+} відрізняється від $U - t$ залежностей в 1 М розчині $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ суттєво нижчими значеннями напруги та наявністю двох хвилеподібних ділянок (рис.4.29 а), аналогічно до залежностей у лужних розчинах манганатів (VII). Причому напруга першої ділянки знижується при зростанні концентрації іонів Co^{2+} в електроліті, тоді як параметри другої концентраційної залежності не виявляють. З підвищенням концент-

рації кобальту (II) в електроліті на основі 0,5...1 М $K_4P_2O_7$ зростає час виходу на напругу іскріння і подальшої її стабілізації.

Всі перелічені особливості пояснюються перебігом на одній і тій самій поверхні двох паралельних електрохімічних процесів: окиснення алюмінію з утворенням фазового оксиду та окиснення кобальту (II), оксиди якого є більш провідними сполуками (див. табл.4.6). Збіднення приповерхневого шару іонами Co^{2+} сприяє зростанню частки загального струму, який витрачається на формування Al_2O_3 , що викликає зростання напруги і перехід процесу в іскровий та мікродуговий режим. В результаті цього ініціюються термохімічні реакції утворення CoO і $CoAl_2O_4$ з високим питомим електричним опором, що приводить до подальшого зростання напруги. Дійсно, характер $dU/dt-U$ залежностей для системи $Al|K_4P_2O_7, Co^{2+}$ відрізняється від таких для системи $Al|KOH, KMnO_4$ більш повільним змінням похідної dU/dt після досягнення її максимального значення, а також меншим значенням напруги максимуму (див. рис.4.21 б, рис.4.29 б).

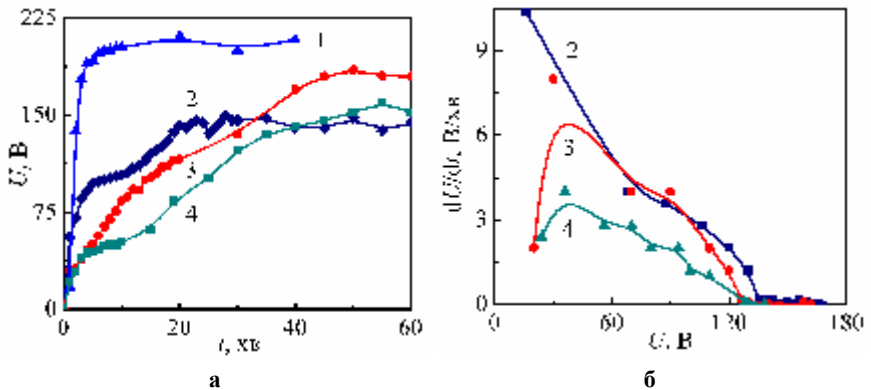


Рисунок 4.29 – Формувальна залежність алюмінію у розчинах 0,1 М $K_4P_2O_7$ (1) та при додаванні $CoSO_4$, моль/дм³: 0,025 (2); 0,05 (3); 0,1 (4)

Отже, відмінності механізму утворення оксидів Mn_xO_y і Co_xO_y обумовлюють різний характер формувальних залежностей, а, відповідно, і швидкість утворення і товщину оксидних покриттів на алюмінії. Аналіз впливу складу електроліту і режимів формування на характер та товщину покриттів (табл.4.9) свідчать, що напруга іскріння несуттєво залежить від

концентрації іонів Co^{2+} , тоді як вплив дифосфат-іонів вагомий. Вміст кобальту в оксидному покритті, кваліметрично визначений за результатами рентгенофлуоресцентного аналізу як інтенсивність випромінювання (кількість імпульсів за секунду), закономірно зростає з підвищенням концентрації однойменних іонів у розчині [338].

Таблиця 4.9 – Кількісні параметри формування покриттів на алюмінії А99 у розчинах $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ при варіюванні концентрацій, термін – 30 хвилин

Склад електроду, моль/дм ³	j , А/дм ²	Напруга іскріння U_i , В	Кінцева напруга формування U_k , В	Товщина покриття h , мкм	Напруженість поля в оксиді $E_{ox} \cdot 10^{-8}$, В/м	Вміст Co , імп./с
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - 0,5$	1	205	250	8	3,54	–
	2	165	265	10	2,2	
	3	150	245	10,5	1,8	
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - 1$	1	140	180	15	0,92	–
	2	140	196	10	0,7	
	3	140	196	9,5	1,02	
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - 0,5$ $\text{CoSO}_4 - 0,05$	1	160	160	–	3,54	–
	2	170	160	10,5	2,26	
	3	170	180	6	1,76	
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - 0,5$ $\text{CoSO}_4 - 0,1$	1	144	138	4,5	3,6	–
	2	150	135	5,0	3,0	
	3	140	130	7,0	2,3	
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - 1,0$ $\text{CoSO}_4 - 0,05$	1	120	150	15	4,0	140
	2	120	158	10	2,66	
	3	120	156	7	2,64	
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - 1,0$ $\text{CoSO}_4 - 0,1$	1	110	130	10	3,66	290
	2	110	130	7	2,74	
	3	116	135	7	3,82	
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - 1,0$ $\text{CoSO}_4 - 0,2$	1	90	120	10	3,0	995
	2	100	125	7	2,0	
	3	100	135	8	3,3	

Слід відзначити, що більш досконалі бездефектні покриття формуються при менших густинах струму [339] з розчинів з вищим співвідношенням $c(\text{P}_2\text{O}_7^{4-})/c(\text{Co}^{2+})$, при цьому товщина шарів Al_2O_3 , Co_xO_y не зрос-

тає з підвищенням струму поляризації на відміну від покриттів складними оксидами Al_2O_3 , Mn_xO_y . Напруженість поля в оксидних покриттях Al_2O_3 , Co_xO_y наближається до величин, характерних для покриттів Al_2O_3 , оскільки діелектричні характеристики оксидів більш близькі між собою порівняно з системою Al_2O_3 , Mn_xO_y . Підвищення густини струму поляризації і часу анодування істотно приводить до зростання товщини покриття, але вміст кобальту в ньому майже не змінюється.

При мікродуговому оксидуванні алюмінію А99 в електроліті на основі 1 М дифосфату калію з концентрацією $c(Co^{2+}) \leq 0,05$ М при густині струму $j = 2$ А/дм² спостерігається іскріння по всій поверхні електроду, внаслідок чого утворюється матове, дрібнокристалічне покриття з високою адгезією до підкладки світлого сіро-блакитного кольору. При підвищенні вмісту кобальту в електроліті морфологія покриття змінюється і воно набуває вигляду, наведеного на рис.4.25 б. При цьому протягом всього процесу МДО відбувається зростання газовиділення.

З аналізу процесів, які перебігають на поверхні алюмінію при мікродуговому оксидуванні, можна зробити два важливих висновки. По-перше, ефективність оксидування (товщина покриття, швидкість його формування, вміст співосадженого елементу) у розчинах оксометалатів вища порівняно з електролітами, що містять катіони полівалентних перехідних металів у проміжному ступені окиснення, оскільки перші не здатні, а другі беруть участь у електрохімічних реакціях, на які витрачається струм. По-друге, підвищення газовиділення при формуванні покриттів складними оксидами Al_2O_3 , Co_xO_y , порівняно з процесом формування монооксидних шарів Al_2O_3 і, навіть, систем Al_2O_3 , Mn_xO_y , є непрямим доказом зростання їх каталітичної активності щодо реакції окиснення кисню (-2) до O_2 .

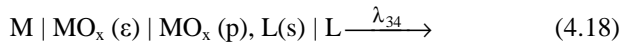
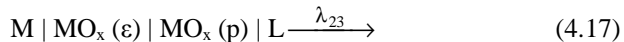
Таким чином, оксидування сплавів алюмінію у лужних розчинах оксометалатів сприяє формуванню складних систем, що містять змішані оксиди алюмінію (або іншого металу, фазові оксиди якого мають високий питомий електричний опір, і тим забезпечують перехід процесу у мікродуговий режим), які переважно утворюються в електрохімічній реакції, та оксиди, утворені термохімічними перетвореннями компонентів електроліту та інкорпоровані в основну матрицю, що і обумовлює міцне зчеплення з підкладкою і значну товщину. В той же час, анодування в електролітах, до складу яких входять полівалентні катіони перехідних металів, процеси

оксидування матриці і окиснення катіонів перебігають майже паралельно, тому частина струму витрачається саме на суміщений парціальний процес.

4.4. Функціональні властивості покриттів складними оксидами

Корозійна стійкість в агресивних середовищах. Протикорозійні властивості оксидних покриттів на алюмінії та його сплавах, а також корозійну стійкість складних оксидних систем $Al|Al_2O_3$, Mn_xO_y ; $Al|Al_2O_3$, Co_xO_y ($CoAl_2O_4$), синтезованих у мікродуговому режимі та отриманих традиційним оксидуванням, визначали за результатами потенціометрії та імпедансометрії електродів, експонованих у середовищах варійованої кислотності. Широкі можливості для діагностики матеріалів та прогнозування їхніх функціональних властивостей, як і аналізу та інтерпретації даних імпедансометрії, надає застосування системного підходу до формалізованого опису електродів. Топологію досліджуваних електрохімічних систем можна візуалізувати з застосуванням запропонованого [41] підходу.

Введемо позначення: M – метал (підкладка або носій); MO_x – оксид металу; $MO_x(\epsilon)$ – фазовий (бар’єрний) оксид з високими діелектричними властивостями; $MO_x(p)$ – поруватий оксид; L – електроліт; $L(s)$ – твердофазовий плав електроліту або продуктів його перетворень у розрядному каналі. За таких позначень топологію переходів між станом рівноваги (1), доіскрового оксидування (2), мікродугового оксидування (3) і синтезу багатокомпонентних систем (4) відбиває послідовність дискретних станів з інтенсивностями переходів λ_{ij}



Реалізації окремих станів (4.16)...(4.19) досліджуваних електрохімічних систем відповідають характеристичні ділянки формувальних залежностей, як це описано (див. рис.4.8, 4.21, 4.29). Істотно, що інтенсивності переходів між окремими станами λ_{ij} є багатопараметровими функціями

електродного (E) та хімічного (μ_i) потенціалів, тривалості (t) і температури (T) електролізу, густини струму поляризації (j) і ряду інших чинників

$$\lambda_{ij} = f(E, T, t, \mu_i, j, \dots). \quad (4.20)$$

Встановлення природи та інтервалів варіювання інтенсивностей керуючих впливів λ_{ij} є вихідною передумовою не тільки для оптимізації режимів формування багатофункціональних систем, а й реалізації переходів (4.16)...(4.19) в цілому. З урахуванням відмінності фізичних властивостей компонентів металоксидних систем і ступеня локалізації на поверхні можна очікувати диференціації їх відгуків на зміннострумовий сигнал в широкому діапазоні частот, тобто відмінності геометрії годографів електродного імпедансу. Внаслідок цього будь-якому зі станів (4.16)...(4.19) можна поставити у відповідність еквівалентну електричну схему заміщення, за зміною елементів якої скласти об'єктивне уявлення про рівень і динаміку функціональних властивостей, а також хімічної та термічної стабільності матеріалу. З аналізу впливу природи підкладки і тривалості експозиції в агресивних середовищах на форму і динаміку годографів встановлено, що часовою домінантою відгуку МОС є трансформація еквівалентної схеми заміщення.

Годографи імпедансу багатокомпонентних оксидних систем $Al|Al_2O_3$, Mn_xO_y та $Al|Al_2O_3$, Co_xO_y ($CoAl_2O_4$), сформованих у мікродуговому режимі, мають ідентичний характер як у початковий період, так і після 30 діб експозиції у нейтральному середовищі (рис.4.30 а, 4.31 а). Геометрію годографів відбиває узагальнена модель Войта [340], за якою еквівалентну схему електрода можна надати послідовністю R - C ланцюгів (рис.4.32 а), що різняться природою фізико-хімічних процесів і явищ, яким відповідають окремі елементи, та, істотно, сталими часу R - C ланцюгів. Перший з них відбиває властивості оксидного покриття (R_1 , C_1), а другий – кінетику корозійних процесів (R_2 , C_2) [336].

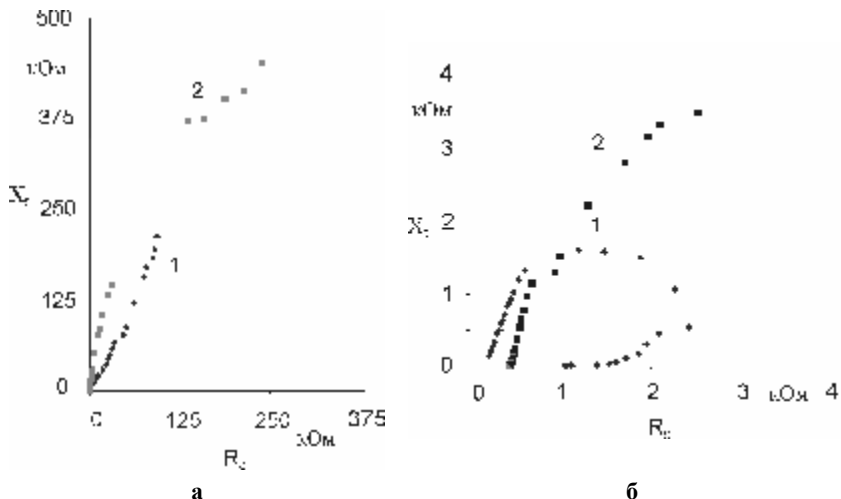


Рисунок 4.30 – Годографи імпедансу системи $Al|Al_2O_3, CoO (CoAl_2O_4)$ при експозиції у нейтральному (а) та лужному (б) середовищах протягом 1 (1) та 30 (2) діб. Площа робочої поверхні зразка 2 см^2

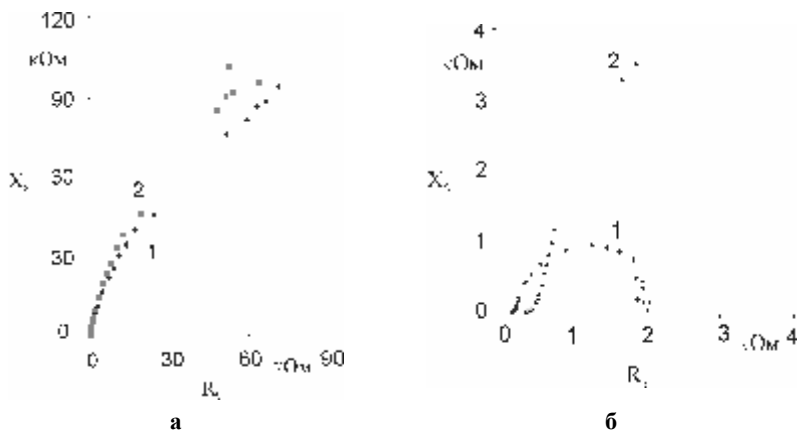


Рисунок 4.31 – Годографи імпедансу системи $Al|Al_2O_3, Mn_2O_y$ при експозиції у нейтральному (а) та лужному (б) середовищах протягом 1 (1) та 30 (2) діб. Площа робочої поверхні зразка 2 см^2

Розраховані з використанням параметру R_2 еквівалентної схеми заміщення МОС значення струмів та глибинних показників корозії зразків зі

складними оксидними покриттями (табл.4.10, системи 2, 3) на 2...3 порядки величини менші порівняно з традиційно окисдованими у розчині сульфатної кислоти зразками (табл.4.10, система 1). За цих умов потенціали корозії електродів зі складними оксидними покриттями (рис.4.33 а) значно позитивніші, ніж відповідні значення для електродів, окисдованих за класичною технологією. Зниження швидкості корозії систем 2 і 3 при зростанні терміну експозиції у вільно аерованих середовищах (табл.4.10) обумовлено як більшою товщиною покриттів систем 2 і 3 (табл.4.11), так і тим фактом, що загальна поруватість сформованих в мікродуговому режимі оксидів не перевищує 5 %. Крім того необхідно зауважити, що в об'ємі матеріалу пори сполучені між собою і, до того ж, містять надлишкову кількість кисню, який сприяє “заліковуванню” дефектів. Суттєве зниження j_k системи 3 у порівнянні з 2 обумовлене, імовірно, більш високим електричним опором сполук кобальту CoO і CoAl_2O_4 порівняно з оксидами мангану, особливо MnO_2 .

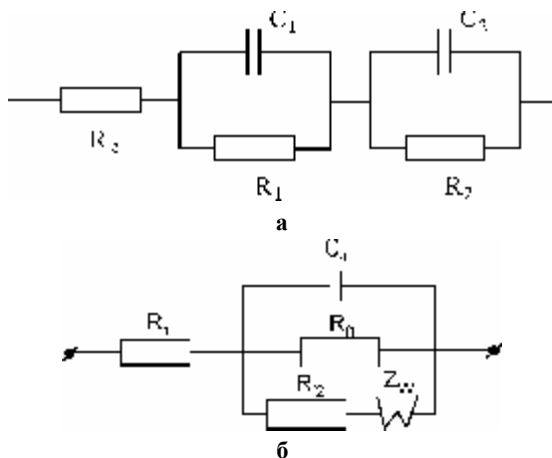


Рисунок 4.32 – Еквівалентні схеми заміщення МОС: Войта (а), Ершлера-Рендлса (б)

Таблиця 4.10 – Струмівий j_k і глибинний k_n показники корозії МОС

Корозивне середовище	МОС		$j_k \cdot 10^6, A/cm^2$		$k_f \cdot 10^3, mm/рік$	
	№	Склад	1 доба	30 діб	1 доба	30 діб
0,1 моль/л Na ₂ SO ₄	1	Al Al ₂ O ₃ *	3,4	0,39	37,03	4,25
	2	Al Al ₂ O ₃ , Mn _x O _y	0,03	0,02	0,32	0,22
	3	Al Al ₂ O ₃ , Co _x O _y	0,04	0,004	0,44	0,04
0,01 моль/л NaOH	1	Al Al ₂ O ₃ *	3,54	10,36	38,55	112,8
	2	Al Al ₂ O ₃ , Mn _x O _y	2,12	0,52	23,09	5,66
	3	Al Al ₂ O ₃ , Co _x O _y	1,93	0,70	21,02	7,62
	4	Al Al ₂ O ₃	0, 11	0,043	1,19	0,47

* оксидне покриття, одержане за традиційною технологією оксидування з електроліту на основі сульфатної кислоти.

Таблиця 4.11 – Характеристики МДО покриттів

Склад електроліту	Товщина покриття, мкм	Склад металевої фази покриття, %	Фазовий склад покриття
K ₄ P ₂ O ₇	240	Al – 98,7	γ-Al ₂ O ₃ , α-Al ₂ O ₃
KOH; c(KMnO ₄), моль/дм ³ : 0,01	200	Mn – 71,8; Al – 28,2	γ-Mn ₂ O ₃ , MnO, Mn ₃ O ₄ , γ-MnO ₂
0,10	100	Mn – 96,4; Al – 3,6	γ-Mn ₂ O ₃ , MnO
0,50	110	Mn – 98,3; Al – 1,7	γ-Mn ₂ O ₃ , MnO
K ₄ P ₂ O ₇ ; CoSO ₄	150	Co – 70 %, Al – 30 %	CoO, CoAl ₂ O ₄ , Co ₃ O ₄

Омічна складова імпедансу (рис.4.30 б, 4.31 б) і потенціали корозії (рис.4.33 б) електродів з покриттями 2 і 3 у лужному середовищі зменшуються, а ємнісна складова і швидкість руйнування зростають порівняно з характеристиками досліджуваних систем у нейтральному (табл.4.10). Така поведінка МОС, природно, пов'язана з процесами хімічного розчинення амфотерних оксидів алюмінію, завдяки чому на годографах у початковий період експозиції в області низьких частот з'являється індуктивна петля (рис.4.30 б, 4.31 б). Відгук таких МОС можна моделювати модифікованою схемою Ершлера-Рендліса, що описує активно-пасивний стан системи з частково заблокованою поверхнею, на локальних ділянках якої (наприклад,

у порах покриття) перебігає корозійне руйнування металу (якому відповідають елементи еквівалентної схеми R_{12} , C_d , Z_w), стимульоване хімічним розчиненням оксидних сполук на дефектних ділянках (елемент R_{f1}) (рис.4.32 б).

Сформовані у анодно-іскровому режимі у розчинах лугу або дифосфату калію зразки системи $Al|Al_2O_3$ (система 4), на відміну від попередньо розглянутих, вирізняються більш високим опором. Незалежність ємнісної складової імпедансу електродів від частоти змінного струму відбиває стабільні захисні властивості такого оксидного покриття у нейтральному середовищі. Зразки з покриттям системи 4 характеризуються найпозитивнішими потенціалами та виявляють високу корозійну стійкість також і у лужному середовищі (рис.4.33 б).

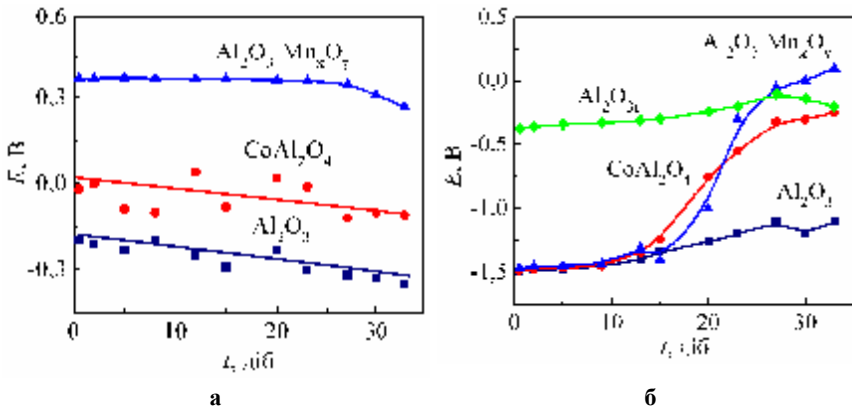


Рисунок 4.33 – Хронопотенціограми електродів з оксидними покриттями при експозиції у нейтральному (а) та лужному (б) середовищах. Потенціали наведено за аргентум-хлоридним електродом

Хімічний опір електрода $Al|Al_2O_3$ (система 4) перевищує опір системи 1 з традиційним оксидним покриттям майже на три порядки величини та суттєво зростає з часом експозиції (табл.4.10), що можна пояснити утворенням при мікродуговому оксидуванні склоподібної низькопоруватої плівки з високою адгезією до підкладки. Існуючі ж пори не дозволяють розчину лугу суттєво розчиняти Al_2O_3 , а продукти, що утворюються, додатково блокують доступ середовища до поверхні підкладки.

Тестування корозійної поведінки сплаву Д16 з оксидним покриттям, нанесеним у мікродуговому режимі з розчину дифосфату калію, свідчить про зростання потенціалів корозії електродів з часом оксидування, а відповідно, і товщиною покриття (рис.4.34). Достатньо позитивні значення потенціалів окисдованих зразків (зростання їх майже на 1,5 В порівняно з традиційно окисдованим електродом), як і ємнісний характер годографів електродного імпедансу, свідчать про високі та стабільні захисні властивості покриттів і тривалу корозійну стійкість системи Д16|Al₂O₃. Такий факт є визначальним для технології протикорозійного захисту сплавів системи алюміній – мідь, як конструкційних матеріалів багатьох галузей виробництва, зокрема, аерокосмічної, будівельної, машинобудівної, хімічної та ін.

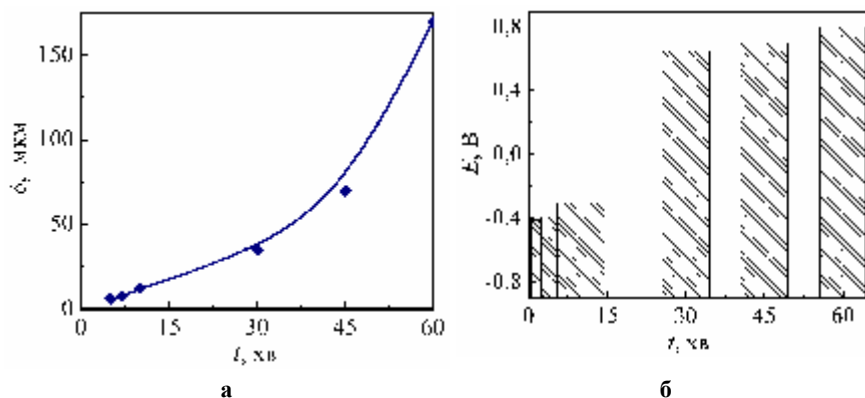


Рисунок 4.34 – Залежність товщини оксидного покриття (а) і потенціалу корозії (б) сплаву Д16 від часу мікродугового оксидування. Потенціали наведено за НВЕ. Тестування проводили протягом 90 діб в аерованому розчині складу, моль/дм³: 0,5 NaCl, 0,5 Na₂SO₄ (рН 3)

Істотно, що причину такої поведінки можна пов'язати не стільки зі значною товщиною покриття, скільки з гомогенізацією поверхні сплаву під час мікродугового оксидування у розчині дифосфату калію, внаслідок чого формується досконала оксидна плівка, яка складається переважно з оксидів алюмінію модифікацій γ -Al₂O₃ і α -Al₂O₃. Значний омичний опір електродів, який несуттєво знижується протягом 90 діб експозиції в аерованому розчині 0,5 М NaCl + 0,5 М Na₂SO₄ (рН 3), унеможливорює корект-

не і достовірне визначення швидкості корозії згаданих систем за даними поляризаційних вимірювань і, навіть, імпедансної спектроскопії.

Таким чином, анодування сплавів алюмінію, зокрема сплавів системи алюміній – мідь, при високих напругах в мікродуговому або мікроплазмовому режимі дозволяє суттєво підвищити корозійну стійкість у порівнянні з традиційними оксидними покриттями. Оптимізація складів електролітів і електричних режимів процесу МДО може бути здійснена за одним з функціональних параметрів, які відбивають або корозійну стійкість металоксидних систем, або товщину нанесених покриттів.

Опір абразивному зношуванню оксидних покриттів. Здатність оксидних покриттів на алюмінії та його сплавах протистояти абразивному зношуванню є однією з їх найважливіших технологічних механічних характеристик. Істотно, що вона залежить як від властивостей матеріалу підкладки, так і складу, товщини та властивостей покриття. Оцінювання мікротвердості оксидних покриттів є складним з методичної точки зору внаслідок особливостей їх рельєфу та значного ступеню розвинення поверхні. Тому механічні властивості, зокрема, швидкість абразивного зношування матеріалів $\Delta l/\Delta t$ визначали методом Callotte [341] за глибиною пошкодження покриття l за період t , протягом якого на поверхні зразків залишається відбиток, так зване кільце Callotte. Методика тестування ґрунтується на безперервному прокочуванні по поверхні зразка зі сталем навантаженою сферичної сталеві кульки діаметром d 30 мм (рис.4.35), яку додатково покривають абразивною алмазною пастою для випробувань твердих і стійких матеріалів. Глибину пошкодження визначають за геометричними розмірами a та b кільця, як показано на рис.4.35:

$$l = (a-b)/d.$$

Аналіз результатів тестування (табл.4.12) свідчить, що найвищий опір абразивному зношуванню притаманний оксидним покриттям, нанесеним на сплав Д16 в мікродуговому режимі з електролітів на основі дифосфату калію. Значення $\Delta l/\Delta t$ для таких покриттів на порядок переважає характеристики МДО покриттів складними оксидами Al_2O_3 , Mn_xO_y на аналогічному сплаві і на два порядки – покриття, нанесені на сплав А99.

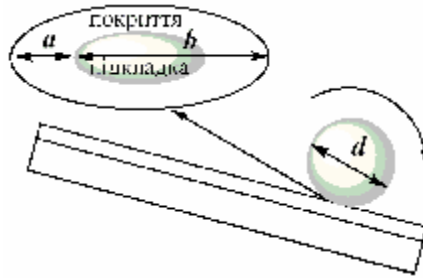


Рисунок 7.16 – Схема визначення глибини пошкодження покриття за методом Callotte

Наведені дані відбивають природну залежність трибологічних властивостей покриття від матеріалу підкладки, але не можуть бути пояснені не тільки впливом останньої, а й з огляду на варіативність товщини покриття, яка симбатно пов'язана з кінцевою напругою формування. Імовірно опір зношуванню переважно забезпечується наявністю на поверхні саме оксидів алюмінію модифікацій $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, тому з підвищенням вмісту оксидів алюмінію у складі покриттів складними МОС швидкість $\Delta l/\Delta t$ знижується (див. табл.4.12). Це цілком очікуваний результат, оскільки відомо, що саме фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, яка формується у високотемпературній зоні розрядного каналу, відрізняється найбільшою густиною (3,9...4,0 г/см³), твердістю (до 24 Гпа) і найменшою здатністю до гідратації (до 1 % води) [342]. Крім того, вона може включати до свого складу і переплавлені компоненти електроліту (оксиди калію та фосфору), які утворюють склоподібну субстанцію. Слід також відзначити, що однозначної залежності між вмістом мангану в покриттях і їх механічними властивостями не встановлено, оскільки покриттям 2 та 4 різного складу мають майже однакову швидкість зношування $\Delta l/\Delta t$. В той же час, системи 2 і 3 з практично однаковим вмістом мангану хоча і руйнуються з однаковою швидкістю, але їх не можна вважати ідентичними за трибологічними властивостями, оскільки для системи 2 використано більш жорсткі умови випробувань – на поверхню кульки нанесений додатковий шар абразивного матеріалу.

Таблиця 4.12 – Залежність швидкості абразивного зношування ($\Delta l/\Delta t$) МДО покриттів від їх складу та режимів формування. Вміст елементів виміряно на виступах \neg та в упадинах \cup покриття.

Матеріал електроду	№	Склад електроліту	Струм поляризації, А/дм ²	Кінцева напруга, В	Склад покриття*, % мол.	$\Delta l/\Delta t$, мкм/год
A99	1	0,035 М КОН 0,4 М КМnO ₄	3,0	120	Al \neg – 7,4 Mn \neg – 90,6; Al \cup – 16,4 Mn \cup – 83,2	1,0**
Д16	2	0,035 М КОН 0,4 М КМnO ₄	10,0	85	Al \neg – 16,4 Mn \neg – 53,3; Al \cup – 38,0 Mn \cup – 37,2	0,53...0,61
	3	0,017 М КОН 0,2 М КМnO ₄		90	Al \neg – 11,8 Mn \neg – 74,0; Al \cup – 74,6 Mn \cup – 20,0	0,35...0,5**
	4	0,187 М КОН 0,04 М КМnO ₄		140	Al \neg – 50,6 Mn \neg – 42,7; Al \cup – 69,2 Mn \cup – 28,5	0,55
Д16	5	1 М K ₄ P ₂ O ₇	5,0	200	Al \neg – 82,8; Al \cup – 27,2	0,05

Примітки: * без урахування кисню, що входить до складу покриття; до 100 % – домішкові елементи P, K;

** покриття на А99 тестували з використанням сталеві кульки, а для окисованого сплаву Д16 використовували кульку з нанесеним шаром алмазної пасти.

Можна припустити, що одним з головних чинників, які забезпечують високий рівень механічних властивостей покриттів, крім їхньої природи та структури, є морфологія поверхні (рис.4.36). Вона, в свою чергу, залежить від складу електролітів і електричних режимів формування (табл.4.12). Істотно, притаманна покриттям системи 5 більш глобулярна структура

поверхні (рис.4.36 д) характеризується наявністю мікрозерен оксиду навіть у порах (наприклад, склад покриття в точках 1...3 майже не відрізняється) і забезпечує максимальний в дослідженому ряду опір абразивному зношуванню (див. табл.4.12). Формування більш поруватої структури покриттів та зменшення розмірів зерен (див. рис.4.36 б та в), до яких приводить зниження концентрації луку в електроліті (системи 2 та 3 табл.4.12), погіршує механічні властивості. Саме тому такі покриття швидше піддаються руйнуванню (див. рис.4.36 е, на якому світла ділянка – підкладка) навіть під дією сталеві кульки без абразивного шару.

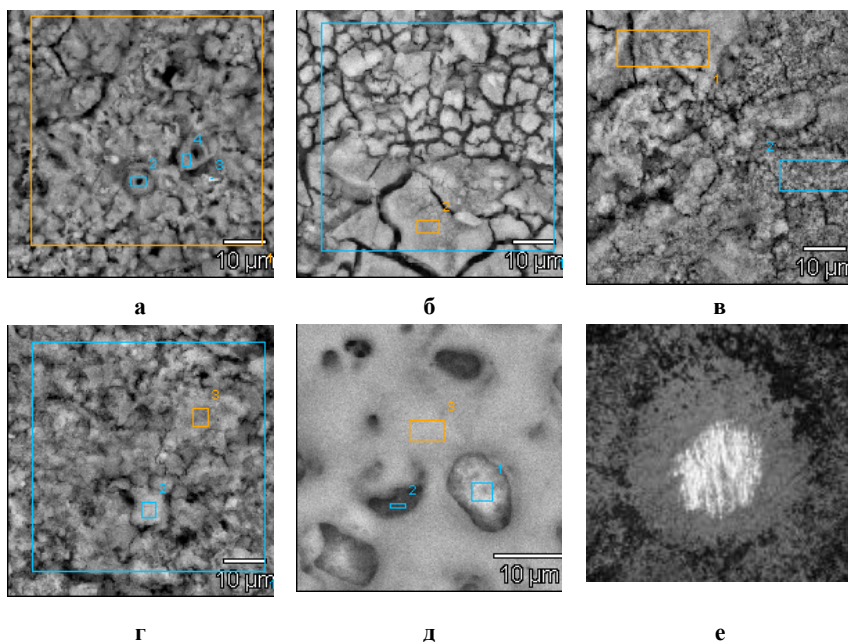


Рисунок 4.36 – Мікрофотографії поверхні зразків 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г), 5 (д) та зони наскрізного руйнування покриття (е) після трибологічного тестування за методом Callotte (x2500)

Слід також відзначити, що рівномірність як самого оксидного покриття, так і розподілу елементів по його товщині (або нівелювання їх відмінності на виступах та в упадинах) зростає зі зменшенням концентрації перманганат-іонів у розчині, а й, відповідно, і зниженням вмісту манга-

ну в покритті. Цей результат є цілком очікуваним, оскільки в такому випадку відбувається формування оксидних покриттів більш досконалої структури, зменшується локальна гетерорезистивність поверхні до перебігу електрохімічних реакцій, тобто зменшується λ_{34} – інтенсивність переходу між станом (4.18) та (4.19), що еквівалентно зсуву динамічної рівноваги вліво, а також зростає кінцева напруга формування в режимі МДО. Імовірно, такий шлях керування властивостями покриттів прийнятний при формуванні захисних, протикорозійних покриттів, шарів з високими трибологічними характеристиками. В той же час завдання по створенню поруватих, придатних для просочування різноманітними композиціями покриттів, поверхневих шарів іншого функціонального призначення – провідних, каталітичних, електродно-активних матеріалів та ін., вимагає залучення якомога більшої кількості легуючих оксидів до складу основної оксидотвірної матриці, тобто підвищення інтенсивності λ_{34} у рівнянні (4.18).

Результати Callotte-тестування довели також високий рівень адгезії МДО покриттів до підкладки. Свідченням цього можна вважати відсутність відшаровування покриття як в процесі абразивного зношування поверхні (рис.4.37 а), так і в зоні його наскрізного руйнування (рис.4.37 б).

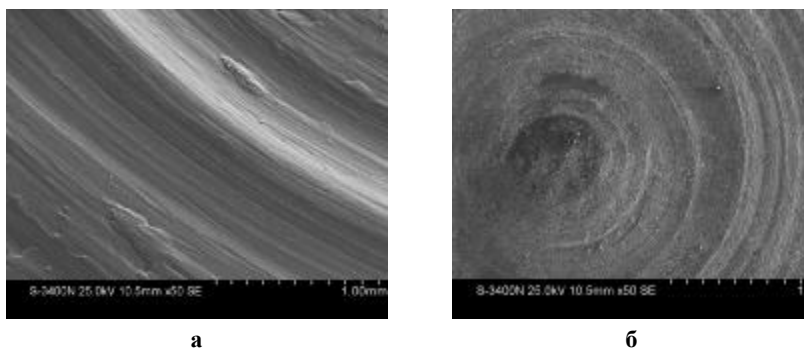


Рисунок 4.37 – Мікрофотографії поверхні зразків в зоні абразивного зношування (а) та наскрізного руйнування покриття (б) при тестуванні за методом Callotte

Таким чином, механічні та трибологічні властивості МДО-покриттів на сплавах алюмінію різних систем обумовлюються їх складом і морфоло-

гією поверхні. В свою чергу, варіювання складу електролітів та режимів електролізу надає можливість керувати вмістом оксидотвірних елементів та структурою складних МОС, а отже і рівнем їх функціональних властивостей.

Каталітичні властивості складних оксидних систем. Каталітичну активність покриттів складними оксидами $Al|Al_2O_3$, Mn_xO_y і $Al|Al_2O_3, Co_xO_y$ було попередньо оцінено в модельній реакції виділення кисню з розчинів 0,1 М сульфатної кислоти (рН 1,1) та 0,1 М натрію сульфату (рН 7,0), тобто в достатньо жорстких умовах, що вирізняються високими агресивністю середовища та перенапругою електродної реакції. Для доведення коректності підходів та порівняльного аналізу результатів визначали також кінетичні параметри вищезгаданої електродної реакції (коефіцієнти рівняння Тафеля a і b) на платиновому електроді за тих самих умов.

Було встановлено, що оксидні покриття $Al|Al_2O_3, Co_xO_y$ характеризуються значною омичною складовою опору електродної реакції, зумовленою фізико-хімічними та резистивними властивостями складових покриття [343, 344], тому, незважаючи на наявність каталітично активного шару, анодної активності не виявляють. В той же час анодні поляризаційні залежності у напівлогарифмічних координатах в кислих і нейтральних розчинах як на покриттях складними оксидами мангану, так і платиновому аноді містять декілька лінійних ділянок, що свідчить про наявність очікуваних властивостей, але значно ускладнює коректне визначення критеріальних параметрів. Наразі така поведінка манганвмісних покриттів складними оксидами, як перспективних електродних матеріалів для розв'язання завдань екотехнологій [17, 345], електролізу водних розчинів [346] та електрохімічної енергетики [347 – 349], не є випадковою, а навпроти, виявилась вельми очікуваною. Підтвердження цього факту можна знайти як в періодичних публікаціях [350 – 353], так і оглядових статтях [354 – 357], що правда присвячених, головним чином, визначенню механізму та особливостей перебігу катодної реакції відновлення кисню. Так, наявність декількох лінійних ділянок на анодних тафелівських залежностях при виділенні кисню пояснюють рядом чинників, серед яких до числа найбільш значущих, зокрема, віднесено: розряд електродноактивних частинок на ділянках поверхні, що різняться ступенем окиснення електродного матеріалу і сте-

хіометрією оксидів; перебіг електродної реакції виділення кисню за різними механізмами в залежності від густини струму [354]; висока імовірність окиснення поверхневих сполук мангану до більш стабільних і трансформація поверхні оксидних електродів з часом експозиції внаслідок низької оборотності електрохімічної стадії (або стадій – залежно від маршруту реакції) [355], особливо в контакті з кислими розчинами. Крім того, визначення тафелівської константи a , а внаслідок цього і густини струму обміну електродної реакції, за таких умов не є доцільним для співставлення каталітичної активності електродних матеріалів, тому з цією метою переважна більшість дослідників обмежується лише визначенням похідної $dE/d(\ln j_A)$, тобто константи b .

За таких обставин можна вважати, що параметри реакції виділення кисню на електроді з каталітичним МДО покриттям системи $Al|Al_2O_3$, Mn_xO_y (табл.4.13) близькі до одержаних на Pt, а останні – добре узгоджуються з літературними даними [102, 354 – 357].

Таблиця 4.13 – Кінетичні параметри модельної реакції виділення кисню

Електрод	a , В	$dE/d(\ln j_A)$, В
pH 1,1		
$Al Al_2O_3, Mn_xO_y$	1,15	0,084
Pt	0,92	0,24
pH 7,0		
$Al Al_2O_3, Mn_xO_y$	0,94	0,096
Pt	0,81	0,19

Цілком очікуваним виявилась симбатна залежність каталітичної активності покриттів від співвідношення вмісту мангану і алюмінію в покритті $\omega(Mn)/\omega(Al)$. Але цей чинник не є визначальним, оскільки в інтервалі $1,2 < \omega(Mn)/\omega(Al) < 57,8$ густина струму обміну реакції виділення кисню зростає, а, відповідно, перенапряга за рівних інших умов зменшується в межах 10 %. Таким чином, найвагомим чинником впливу на перебіг розглянутих процесів можна вважати саме наявність манганвмісного активного шару на поверхні металевого носія, а наукові підстави формування таких каталітично-активних шарів, сформульовані в роботі,

цілком підпорядкованим світовим тенденціям розвитку технічної електрoхімії [349, 358 – 361].

Системи $Al|Al_2O_3$, Mn_xO_y і $Al|Al_2O_3$, Co_xO_y були протестовані також і в процесі гетерофазового безполум'яного окиснення бензолу повітрям у проточному реакторі при варіюванні температури і питомої об'ємної швидкості газового потоку w . Встановлено, що вміст діоксиду карбону в газах на виході з реактору монотонно зростає (рис.4.38 а), досягаючи межі $\varphi(CO_2) = 1\%$, що відповідає так званій „температурі запалювання” T_3 , при 150...170 °С, та набуває майже сталого значення при 300...320 °С (рис.4.38 в). Значення температури запалювання реакції на $Al|Al_2O_3$, Mn_xO_y в 2...3 рази нижче за T_3 на традиційному каталітичному контактi на основі шамоту $SiO_2 \cdot Al_2O_3|Pd$ з вмістом паладію до 5 % (рис.4.38 б), а ефективність реакції, що визначається за рівних інших умов кількістю утвореного CO_2 , при $T = 300\text{ °C}$ в 5,5 разів вища. При зростанні температури реакції різниця ефективності матеріалів нівелюється і при $T = 500\text{ °C}$ активність $Al|Al_2O_3$, Mn_xO_y переважає характеристики $SiO_2 \cdot Al_2O_3|Pd$ лише вдвічі.

Температурні залежності вмісту монооксиду карбону $\varphi(CO)$ в газах на виході з реактору носять екстремальний характер, максимум яких припадає на температури 300 °С для $Al|Al_2O_3$, Mn_xO_y і 470 °С – $SiO_2 \cdot Al_2O_3|Pd$. Отримані результати (табл.4.14) свідчать, що синтезовані складні оксидні покриття є більш ефективними каталізаторами окиснення бензолу порівняно з матеріалами на основі коштовних металів. При цьому, на наш погляд, дуже важливим виявляється той експериментально встановлений факт, що при використанні каталітичних матеріалів на основі складних оксидів у випускних газах повністю відсутні оксиди нітрогену, імовірно, через низьку температуру перебігу реакції, внаслідок чого азот, який міститься у повітрі, не окиснюється. Температурні залежності системи $Al|Al_2O_3$, Co_xO_y мають аналогічний до вищерозглянутих характер, але за головними характеристиками ці покриття поступаються манганвмісним оксидам (табл.4.14).

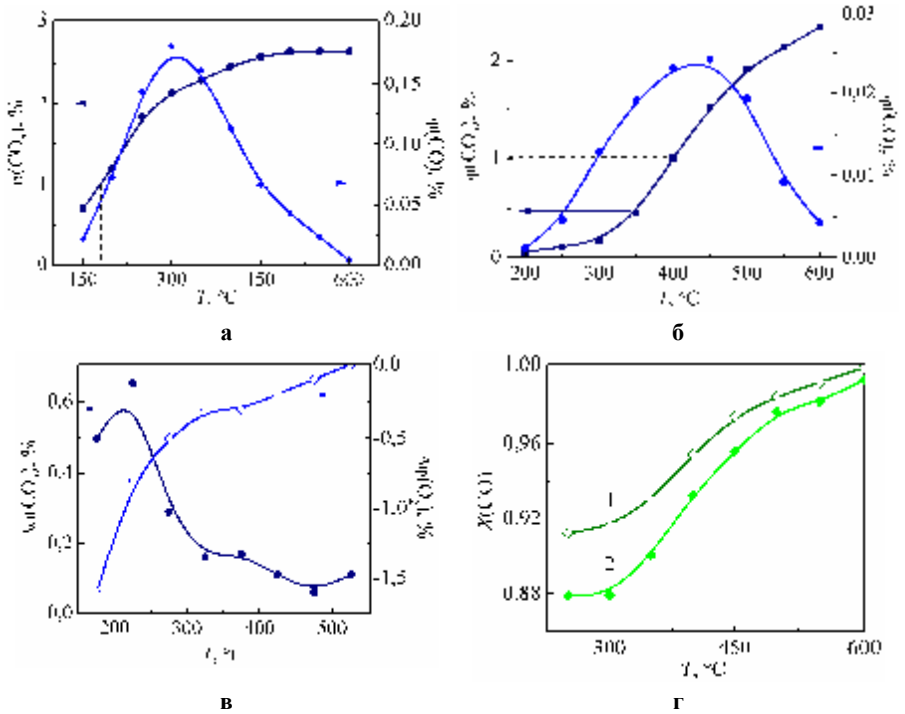


Рисунок 4.38 – Температурні залежності об’ємних часток CO_2 і CO у випускних газах процесу окиснення бензолу на каталітичних системах $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3$, Mn_xO_y (а) та $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3|\text{Pd}$ (б) при об’ємній швидкості потоку 20000 год^{-1} ; швидкості змінення вмісту CO_2 та O_2 на $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3$, Mn_xO_y (в); ступеня перетворення $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ $X(\text{CO})$ на $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3$, Mn_xO_y при об’ємних швидкостях потоку 20000 (1) і 40000 (2) год^{-1} (г).

Слід відзначити, що залежності $\Delta\varphi(\text{CO}_2) - T$ та $\Delta\varphi(\text{O}_2) - T$ на виході з реактору носять дзеркально-антибатний характер (рис.4.38 в), але швидкість витрачання кисню вища за швидкість зростання концентрації діоксиду карбону, особливо при температурах нижче $250 \text{ }^\circ\text{C}$, що можна пояснити перебігом реакції окиснення з утворенням монооксиду карбону. При температурах вище за $300 \text{ }^\circ\text{C}$ вміст CO у газовій суміші стрімко зменшується і при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ не переважає гранично припустимої концентрації ($\text{ГПК}_{\text{CO}} = 12 \dots 20 \text{ мг/м}^3$), а процес окиснення стабілізується. При зростанні питомої об’ємної швидкості потоку ефективність роботи матеріалів на

основі складних оксидів дещо знижується (рис.4.38 г), як це спостерігалось і для покриттів сплавами, та взагалі характерно для гетерофазових перетворень.

Таблиця 4.14 – Характеристики процесу окиснення бензолу при $w = 20000 \text{ год}^{-1}$

Матеріал	Вміст активного компонента, % мас.	Температура запалювання $T_3, \text{ }^\circ\text{C}$	$T=500 \text{ }^\circ\text{C}$	
			Вихід CO_2 , %	Вміст NO_x , мг/м^3
$\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 \text{Pd}$	5	400	72	6,7
$\text{Al} \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Mn}_x\text{O}_y$	95	150	85	–
$\text{Al} \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Mn}_x\text{O}_y$	75	170	81	–
$\text{Al} \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Mn}_x\text{O}_y$	55	180	78	–
$\text{Al} \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Co}_x\text{O}_y$	75	215	73	–
$\text{Al} \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Co}_x\text{O}_y$	60	230	70	–
$\text{Al} \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Co}_x\text{O}_y$	50	250	68	0,2

Втім підвищення каталітичної активності розроблених матеріалів не можна пов'язувати виключно зі зростанням їх питомої поверхні, оскільки матеріал на керамічному носії $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3|\text{Pd}$ відрізняється, як відомо [45, 49], більш розвиненою поверхнею та вищими питомими показниками, зокрема такими як співвідношення “площа поверхні / маса носія” та “істинна поверхня / геометрична поверхня”. В будь якому разі необхідно звернути увагу на наявність кореляції між каталітичною активністю в реакції окиснення бензолу і електрохімічного окиснення кисню, що підтверджує гіпотези та припущення, висунуті в розділі 1.

Тестування каталітичної активності покриттів у гетерогенних окисно-відновних реакціях за участю оксидів нітрогену проводили за методикою, що не відрізнялась від наведеної раніше, при $w=10^3 \text{ год}^{-1}$ у присутності O_2 . Результати випробувань (табл.4.15) свідчать, що не залежно від природи газу-відновника, вищий ступінь перетворення NO досягається у разі застосування як каталітично-активної системи манганвмісного оксидного покриття на металевому носії $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Mn}_x\text{O}_y$, порівняно із системою $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Co}_x\text{O}_y$, при дещо нижчій температурі реакції. При цьому складні

оксидні покриття $Al|Al_2O_3$, Mn_xO_y за ступенем як селективного, так і неселективного відновлення NO_x виявляють каталітичну активність, близьку до платинових каталізаторів, що дозволяє очікувати застосування досліджених оксидних систем як перспективних каталітичних матеріалів для ефективного відновлення оксидів нітрогену.

Таким чином, експериментально встановлений факт незначної відмінності каталітичної активності в модельних окисно-відновних реакціях платини і покриттів, нанесених в режимі мікродугового оксидування на поверхню сплавів алюмінію, свідчить про перспективність розробок і може бути використаний при створенні нових матеріалів для гетерогенного каталізу і в екотехнологіях.

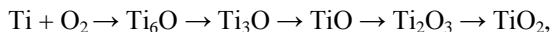
Таблиця 4.15 – Співставлення результатів тестування каталітичних матеріалів в реакціях неселективного (H_2) і селективного (NH_3) відновлення оксидів нітрогену

Покриття	Ступінь відновлення NO_x , %		Інтервал робочих температур, К	
	H_2	NH_3	H_2	NH_3
$Al_2O_3 Pt$ (0,1 %)	98	98	373...423	423
$Al Al_2O_3, Mn_xO_y$ (95 %)	96	92	393...433	473
$Al Al_2O_3, Co_xO_y$ (75 %)	93	75	403...453	473

4.5. Покриття складними оксидами на сплавах титану

Особливості мікродугового оксидування титану. Розроблені методи МДО сплавів алюмінію були розповсюджені для інших матеріалів, зокрема титану марки ВТ1-0 складу, % мас.: $Ti - 98,8...99,0$; $Al - 0,44...0,79$; $Si - 0,16...0,55$; $Fe - 0,007...0,18$; $C - 0,07$. Відмінність процесу оксидування титану, порівняно з алюмінієм, визначається можливістю утворення оксидів варійованого складу загальною формулою Ti_nO_{2n-1} [343] таких, як монооксид TiO_x ($0,75 \leq x < 1,3$), Ti_2O_3 , TiO_2 , Ti_3O_5 та інших, а при взаємодії з металічним титаном – надструктур Ti_2O , Ti_3O , Ti_6O , які відрізняються хімічними та фізичними властивостями.

Послідовність стадій окиснення титану можна надати схемою:



згідно якої, на відміну від сталого за складом оксиду алюмінію – типового діелектрика, при мікродуговому оксидуванні титану утворюється низка оксидів, величина питомого електричного опору і характер провідності яких можуть змінюватись при змінненні ступеню окиснення та температури в широкому діапазоні, Ом·см: $\text{TiO}_2 - 10^{13}$; TiO_x ($0,75 \leq x < 1,3$) – $3 \cdot 10^{-3}$; чистий стехіометричний оксид $\text{Ti}_2\text{O}_3 - 10^5$ (4,2 К), з домішками – 20...60 (4,2 К) або $10^{-2} \dots 10^{-3}$ (400...470 К). Так, при підвищенні температури (за різними даними 440...640 К [343, 344]) питомий електричний опір оксиду Ti_2O_3 , який за стандартних умов є напівпровідником з шириною забороненої зони 0,04...0,3 еВ, зменшується на три порядки. Крім того, наявність у складі TiO_2 навіть невеликої кількості Ti_2O_3 зменшує значення питомого електричного опору на 4...10 порядків. Саме внаслідок перелічених обставин мікродугове оксидування титану супроводжується більш значними осциляціями напруги, порівняно з процесом на алюмінії [282, 301, 302].

За цих умов для формування стабільних за складом покриттів на сплавах титану було застосовано обґрунтований в роботі для МДО сплавів алюмінію підхід щодо вибору компонентів електроліту. Варіюванням вмісту головних компонентів розчину для мікродугового оксидування і струму поляризації, а відповідно – і напруги, можна створити умови для керованого формування на поверхні титану покриттів різного складу і морфології [362 – 364]. З підвищенням концентрації дифосфату калію в електроліті знижується напруга формування, при цьому розмір зерна зростає (табл.4.16, режими 1, 3, 4, 6), а мікрорельєф поверхні оксидних шарів змінюється – формуються тороподібні структури. До того ж, з розведених по $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ розчинів за однаковий час оксидування (30 хв) формуються покриття більшої товщини. Підвищення концентрації катіонів-допантів (Co^{2+} , Mn^{2+}) в електроліті природно приводить до збагачення оксидних покриттів за цими елементами та впливає на морфологію поверхні, яка за рівних інших умов стає більш розвиненою (табл.4.16, режими 1 та 2, 6 та 7).

Функціональні властивості оксидних покриттів на титані. До кола найважливіших функціональних властивостей покриттів відносять протикорозійні та трибологічні, а останнім часом, для сплавів титану звер-

тають увагу на можливість використання матеріалів у біологічних об'єктах.

Максимальну корозійну стійкість серед зразків титану з оксидним покриттям виявляють кобальтвмісні, потенціали корозії яких у вільноаерованому 2 М розчині NaOH та у розчині Рінджера (0,15 М NaCl; 0,004 М KCl; 0,004 М CaCl₂) є найпозитивнішими (табл.4.17). Це, безсумнівно, пов'язано з властивостями допанту, оскільки ступінь поруватості та морфологія поверхні систем 5 і 6 (табл.4.17) відрізняється несуттєво. В той же час, за присутності в покритті мангану корозійна стійкість дещо знижується, але залишається вищою, ніж у систем без допантів (див. табл.4.17, покриття 1 та 5...7).

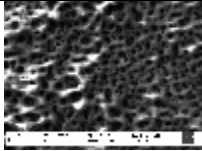
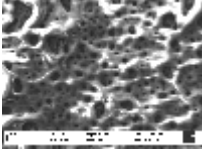
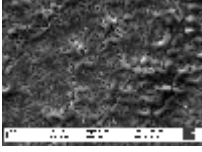
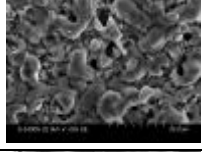
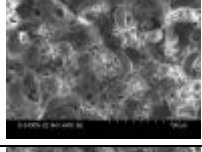
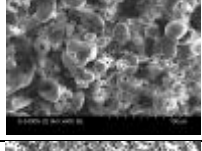

Трибологічні характеристики покриттів, навпаки, значною мірою залежать від морфології поверхні. Так, зменшення розмірів зерен оксидних систем приводить до зростання стійкості до абразивного зношування (табл.4.17, покриття 1...3).

Таким чином, оксидування титану в мікродугових режимах дозволяє формувати покриття складними оксидами, які містять також і компоненти електроліту, зокрема фосфор і калій. Керування хімічним, фазовим складом покриттів, як і морфологією поверхні та розміром зерен здійснюють за рахунок варіювання складу електролітів і режимів електролізу. Перелічені чинники обумовлюють можливість нанесення покриттів з високими корозійною стійкістю в агресивних середовищах та трибологічними характеристиками.

4.6. Техніко-економічні характеристики розроблених технологій

Узагальнена схема електрохімічного дизайну функціональних покриттів металами, сплавами і складними оксидами (рис.4.39), відбиває спільні риси, притаманні кожному з процесів, а також і варіативність запропонованих технологій. Технічні характеристики процесів (табл.4.17) відповідають вимогам, що висуваються до сучасних гальванохімічних технологій з огляду на продуктивність, швидкість осадження, застосування прогресивних режимів поляризації та нетоксичність розчинів електролітів.

Таблиця 4.16 – Характеристики МДО покриттів на титані

Склад електроліту, моль/дм ³	Напруга <i>U</i> , В	Товщина покриття δ , мкм	Склад покриття*, % мас.	Мікрофотографія поверхні x1000
1 K ₄ P ₂ O ₇ – 0,1 MnSO ₄ – 0,1	270	50	Ti – 24,90 Mn – 8,38 O – 46,09 P – 12,73	
2 K ₄ P ₂ O ₇ – 0,1 MnSO ₄ – 0,05	280	55	Ti – 22,40 Mn – 7,49 O – 47,09 P – 12,84	
3 K ₄ P ₂ O ₇ – 0,05 MnSO ₄ – 0,05	250	40	Ti – 39,02 Mn – 2,11 O – 48,22 P – 7,95	
4 K ₄ P ₂ O ₇ – 1	110	20	Ti – 31,28 O – 53,40 P – 11,53	
5 K ₄ P ₂ O ₇ – 1 CoSO ₄ – 0,1	120	26	Ti – 39,02 Co – 2,11 O – 48,22 P – 7,95	
6 K ₄ P ₂ O ₇ – 1 MnSO ₄ – 0,05	125	30	Ti – 40,11 Mn – 1,00 O – 48,75 P – 8,42	
7 K ₄ P ₂ O ₇ – 1 MnSO ₄ – 0,1	130	28	Ti – 40,73 Mn – 3,17 O – 47,42 P – 8,05	

* до 100 % вмісту в покритті – калій

Економічна привабливість розробок зумовлена декількома обставинами, серед яких відзначимо високий рівень функціональних властивостей покриттів сплавами і металоксидними системами, який дозволяє знижувати їх товщину без втрати надійності.

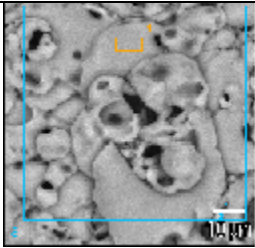
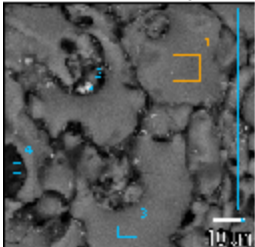
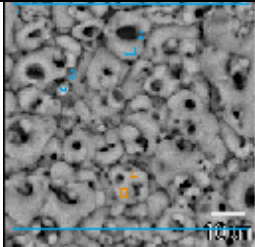
Інший позитивний техніко-економічний аспект запропонованих технологій полягає в широкому залученні нестационарних режимів електролізу для нанесення сплавів, використання яких дозволяє суттєво (майже на порядок величини) підвищити робочу густину струму, а отже і скоротити термін обробки виробів. Це за значної товщини покриттів є суттєвим чинником інтенсифікації виробництва у порівнянні з розповсюдженими гальваностатичними режимами електролізу. Ще більш значущим є зниження терміну виготовлення КА матеріалів на основі оксидних систем у порівнянні з традиційними хімічними технологіями.

Так, поліфункціональні покриття змішаними оксидами алюмінію і мангану (кобальту), як і захисні зносостійкі покриття оксидами алюмінію, наносили на поверхню носіїв зі сплавів алюмінію різного складу – АМц, Д16 та АЛ 25. Специфіку обробки відмінних за складом і властивостями сплавів, зумовлену різноманітністю легуючих елементів у складі СА, враховували застосуванням відповідних розчинів у технологічних операціях. При цьому послідовність операцій, режими і параметри електролізу залишались незмінними.

При традиційному виготовленні схожих за призначенням і вмістом КМ систем [55], активним компонентом яких є манган (IV) оксид, технологічний процес виявляється суттєво складнішим, а послідовність операцій, навіть з огляду на їх зовнішню простоту, вирізняється суттєвим зростанням тривалості технологічного процесу, порівняно з запропонованим електрохімічним, а технологічний процес – достатньо енергоємним. Але навіть за таких обставин одержаний на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ та $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ носії каталізатор досить швидко втрачає свою активність головним чином через недостатню тривкість низькотемпературних γ - та χ - фаз оксиду алюмінію до перегрівання. Крім того, при модифікуванні його паладієм виявлено, що виготовлений за такою технологією Mn-Pd каталізатор відрізняється рівномірністю розподілу коштовного металу по товщині гранул носія, в той час як окиснення СО відбувається, головним чином, в поверхневих шарах, що приводить до надмірного витрачання

приводить до надмірного витрачання паладію через складність молекулярного дизайну таких КА систем.

Таблиця 4.17 – Корозійна стійкість та швидкість абразивного зношування ($\Delta l/\Delta t$) МДО систем на титані (термін формування 30 хв)

№	Морфологія поверхні	$\Delta l/\Delta t$, мкм/год	Потенціал корозії у розчинах, В	
			NaOH	Рінджера
1*		2,50	0,39	0,06
2*		1,05	0,41	0,07
3*		0,45	0,43	0,12
4	Покриття 5 (табл.7.16)	0,75	0,6	0,9
5	Покриття 6 (табл.7.16)	1,85	0,42	0,5
6	Покриття 7 (табл.7.16)	0,81	0,4	0,18

*покриття осаджено з розчинів дифосфату калію варійованої концентрації без допантів

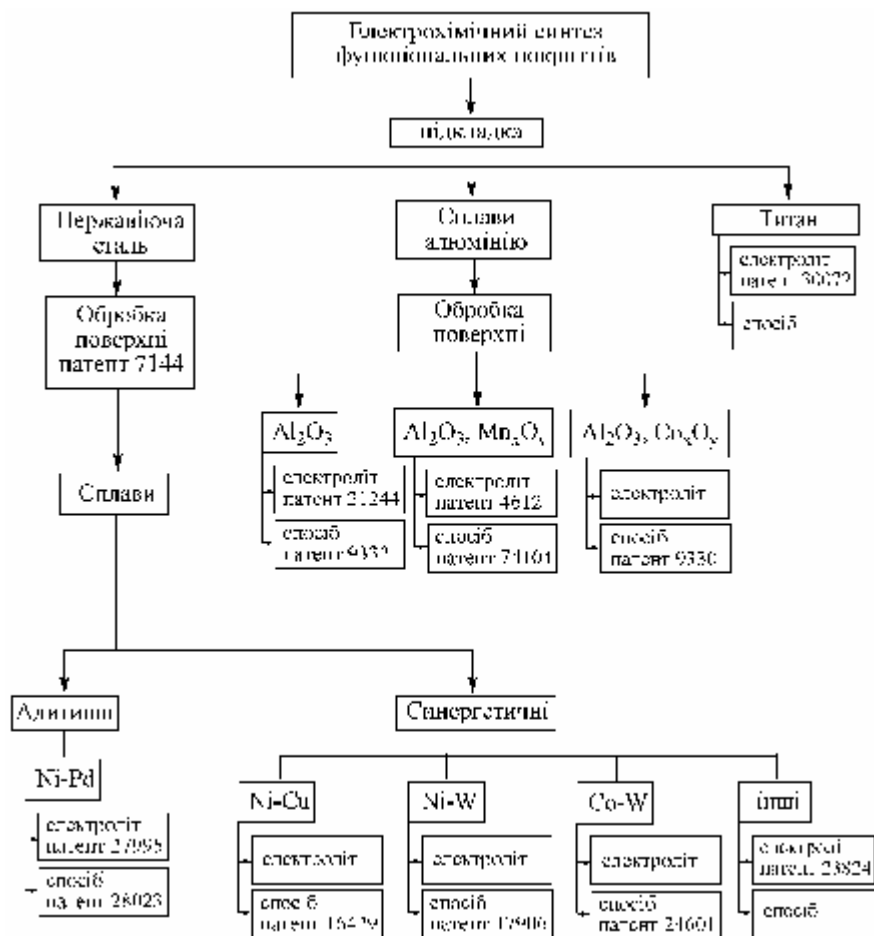


Рисунок 4.39. Узагальнена схема електрохімічного синтезу функціональних покриттів металами, сплавами і складними оксидами

Таблиця 4.17 – Технологічні характеристики функціональних покриттів

Властивості матеріалів та параметри процесів	Покриття сплавами				Оксидні покриття			
	Ni-Cu	Ni-Pd	Ni-W	Co-W	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ , Mn _x O _y	Al ₂ O ₃ , Co _x O _y	TiO ₂
Матеріал основи	КС	КС	КС	КС	СА	СА	СА	Ti
Режим поляризації	Стат	Імп	Імп	Імп	МДО	МДО	МДО	МДО
Робоча густина струму, А/дм ²	2–5	1–2	10–15	10–15	10–30	10–20	10–20	2–10
Товщина покриття, мкм	3–10	1–3	3–30	3–30	20–200	20–200	20–100	10–50
Швидкість осадження, мкм/хв	0,1	0,05	0,2	0,3	2,5–5	2–3	1–2	1–2
Швидкість корозії, мм/рік*	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,0001	0,01	0,001	0,001
Мікротвердість, Н _V	–	–	700–800	600–700	2500	1200	1800	1900
Питомі енерговитрати, Вт·год/мкм·дм ²	8–10	5–7	15–20	15–20	50–60	40–50	40–50	30–40

Примітки: КС – корозійностійкі сталі; СА – сплави алюмінію; Імп – імпульсний режим поляризації; Стат – статичний режим поляризації; МДО – мікродугове оксидування, * –глибинний показник швидкості корозії виміряно в 0,01 моль/дм³ розчині H₂SO₄.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ньюмен Дж. Электрохимические системы: Пер. с англ. / Дж. Ньюмен – М. : Мир, 1977. – 464 с.
2. Оптимизация технологических процессов в гальванотехнике / А. М. Гинберг, Ю. В. Грановский, Н. Я. Федотова и др. – М.: Машиностроение. – 1972. – 128с.
3. Ксенжек О. С. Сетевая термодинамика и возможность ее применения в электрохимии / О. С. Ксенжек, С. А. Петрова // Электрохимия. – 1996. – Т.32, № 2. – С.1477– 1485.
4. Яцимирский К. Б. Кинетика сложных химических реакций и детерминированный хаос / К. Б. Яцимирский // Укр. хим. журн. – 1994. – Т.60, №1. – С.6 – 11.
5. Гмошинский В. Г. Теоретические основы инженерного прогнозирования / В. Г. Гмошинский, Г. И. Флиорент– М. : Наука, 1973. – 217 с.
6. Абрамов О. В. Прогнозирование состояния технических систем / О. В. Абрамов, А. Н. Розенбаум– М. : Наука, 1990. – 126 с.
7. Пирогов В. Д. Упрощенная математическая модель прогнозирования разрушения гальванических покрытий / В. Д.Пирогов , Г. Э. Кленов, Е. Я. Люблинский // Защита металлов. – 1986. – Т.22, № 4. – С. 544 – 550.
8. Кленов Г. Э. Расчет критического состояния анодных гальванических покрытий / Г. Э. Кленов, Е. Я. Люблинский, В. Д. Пирогов // Защита металлов. – 1989. – Т.25, № 3. – С. 443–450.
9. Панасюк В. В. Механика квазихрупкого разрушения материалов / В. В. Панасюк– Киев : Наук. думка, 1991. – 416 с.
10. Герасимов В. В. Прогнозирование коррозии металлов / В. В. Герасимов– М. : Металлургия, 1989. – 152 с.
11. О прогнозировании времени жизни антикоррозионных покрытий по стали Ст.3. П. Покрытия на основе кубовых остатков производства синтетических жирных кислот / Е. В. Горохов, Ю. Б. Высоцкий, А. П. Доня и др.// Защита металлов.– 1995. – Т.31, № 1. – С.63–66.
12. Забезпечення гарантованої довговічності протикорозійного захисту металоконструкцій на стадії виготовлення / В. Корольов, О. Риженков, О. Зинькевич та ін. // Фіз.хім.механіка матеріалів. – 2004. – Сецвипуск № 4. – С.32– 328.
13. Сахненко Н. Д. Имитационная модель процесса деградации полимерного покрытия / Н. Д. Сахненко, М. В. Ведь, К. В. Никифоров // Журн. прикл. химии. – 1996. – Т.69, № 12. – С.2048– 2053.
14. Sakhnenko N. D. Simulation of metal–polymer coating system for service life prediction / N. D. Sakhnenko, M. V. Ved, K. V. Nikiforov // Simulation practice and theory. – 1998. – Vol.6, № 7. – P.647– 656.
15. Кошель М. Д. Комп’ютерне моделювання електрохімічних систем і процесів (Програмний комплекс “Електра”) / М. Д. Кошель– Дніпропетровськ : УДХТУ, 2007. – 263 с.

16. Проблемы электрокатализа / В. С. Багоцкий, В. А. Богдановская, Ю. Б. Васильев и др. – М. : Наука. – 1980. – 272 с.
17. Коровин Н. В. Электрокатализаторы электрохимических устройств / Н. В. Коровин, Э. В. Касаткин // Электрохимия.–1993.– Т.29, № 4.–С.448–460.
18. Коровин Н. В. О связи электрокаталитической активности металлов в реакции выделения водорода с их свойствами / Н. В. Коровин // Электрохимия.– 1991.– Т.27, № 12.– С.1629–1634.
19. Бондарь А. Г. Планирование эксперимента при оптимизации процессов химической технологии / А. Г. Бондарь, Г. А. Статюха, И. А. Потяженко. – Киев : Вища школа, 1980. – 264 с.
20. Фрумкин А. Н. Избранные труды: Перенапряжение водорода / А. Н. Фрумкин– М. : Наука, 1988. – 240 с.
21. Перцептрон – система распознавания образов / Под ред. А. Г. Ивахненко. – К. : Наук. думка, 1975. – 431с.
22. Уоссермен Ф. Нейрокомпьютерная техника: Теория и практика / Ф. Уоссермен. – М.: Мир, 1992. – 171с.
23. Медведев В. С. Нейронные сети. MATLAB 6 / В. С. Медведев, В. Г. Потемкин.– М. : Диалог–МИФИ, 2002. – 496 с.
24. Осовский С. Нейронные сети для обработки информации: пер. с польского / С. Осовский. – М. : Финансы и статистика, 2004. – 344 с.
25. Нейронные сети как метод поиска зависимостей структура–свойство органических соединений / Н. М. Гальберштам, И. И. Баскин, В. А. Палюхин и др.// Успехи химии. – 2003. – Т.72, № 7. – С.706–725.
26. Lee C. Automatic classification of polymer coating quality using artificial neuron networks / C. Lee, F. Mansfeld // Corr. Sci. – 1999. –Vol.41.–P. 439–461.
27. Cai J. Phenomenological modeling of atmospheric corrosion using an artificial neuron network / J. Cai, R. A. Cottis, S. V. Lyon // Corrosion Sci. – 1999. – Vol.41. – P.2001– 2030.
28. Желавський С. Електрохімічні аспекти управління абсорбцією водню металами / С. Желавський, М. Вєдь, М. Сахненко // Фіз.хім.механіка матеріалів. – 2002.– Спецвипуск № 3. – С. 274– 278.
29. Сахненко Н. Д. Нейросетевое моделирование параметров системы металл–водород / Н. Д. Сахненко, С. Г. Желавский, М. В. Вєдь / Труды пятой Междунар. конф. ”Водородная экономика и водородная обработка материалов” (ВОМ – 2007).– Донецк: ДонНТУ, ДонИФЦ ИАУ, 2007. – Т.2. – С.646–650.
30. Rosen E. M. Corrosion prediction from polarization scans using an artificial neuron network integrated with an expert system / E. M. Rosen, D. C. Silverman // Corrosion. – 1992. – Vol.48, № 9. – P.734– 745.
31. Вєдь М. В. Моделирование процессов бесхроматной обработки сплавов алюминия / М. В. Вєдь, Н. Д. Сахненко, В. В. Штефан // Коррозия: материалы, защита.– 2007, №1.– С.33–37.

32. Омельчук А. Альтернативна хімічна енергетика у дзеркалі сьогодення / А. Омельчук. Об'єднана сесія наукових рад НАН України з проблем "Неорганічна хімія" та "Електрохімія" // Вісник НАН України. – 2007. – № 1. – С. 36–40.
33. Водородная экономика и водородная обработка материалов: Труды Пятой Междунар. Конф. "ВОМ–2007" (Донецк, 21–25 мая 2007г.). – Донецк : ДонНТУ, Дон ИФЦ ИАУ, 2007. – 952 с.
34. Товажнянський Л. Л. Проблеми енергетики на межі ХХІ століття / Л. Л. Товажнянський, Б. О. Шевченко. – Харків : НТУ "ХП", 2006. – 200 с.
35. Козин Л. Ф. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы / Л. Ф. Козин, С. В. Волков. – Киев : Наукова думка, 2006. – 775 с.
36. Каталитическая очистка газовых выбросов от особоопасных и специфических загрязнителей / Н. Г. Зубрицкая, Б. М. Ласкин, В. П. Подопригора и др. / Тез. докл. Всерос. конф. с междунар. участием "Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и автотранспорта" (КАТЭК 2007). – СПб : б.и. – 2007. – С. 28.
37. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы / В. В. Гончарук, В. В. Камалов, Г. А. Ковтун и др. – Киев : Наукова думка, 2002. – 541 с.
38. Губин С. П. Химия кластеров. Основы классификации и строения / С. П. Губин. – М. : Наука, 1987. – 263 с.
39. Гликина И. М. Аэрозольный нанокатализ – экологически эффективная технология для переработки и обезвреживания отходов / И. М. Гликина / Тез. докл. Всероссийской конф. с междунар. участием "Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и автотранспорта" (КАТЭК 2007). – СПб : б.и. – 2007. – С.125 – 127.
40. Пул. Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул., Ф. Оужс. – М. : Техносфера, 2006. – 336 с.
41. Вельд М. В. Электрохимические системы: синтез, диагностика, управление / М. В. Вельд, Н. Д. Сахненко // Вестник Харьк. гос. политехн. ун-та. – 2000. – № 115. – С.100–105.
42. Электродные процессы в растворах органических соединений / Под ред. Б. Б. Дамаскина. – М. : МГУ, 1985. – 311 с.
43. Синтез наноструктур методами физико–неорганической химии / В. М. Огенько, Л. В. Дубровина, Л. С. Лысюк и др. // Укр.хим.журн. – 2005. –Т.71, № 11. –12. – С.16–20.
44. Ребишунг Ж.–К. Вентиляция цехов обработки поверхности и сокращение вредных газообразных выбросов в воздушную среду производственных помещений и атмосферу / Ж.–К. Ребишунг, Е. Л. Симонов // Гальванотехника и обработка поверхности. –2006. – № 2. – С.22–30.
45. Попова Н. М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств / Н. М. Попова– М. : Химия, 1991. – 176 с.
46. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / Под ред. Л. К. Исаева. – СПб : ЭАНЦ "Союз", 1998. – 896 с.

47. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / Під ред. Запольського А.К. – Київ: Лібра, 2000. – 550 с.
48. Сигал И.Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива / Сигал И.Я. – М.: Недра, 1977. – 294 с.
49. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы: теория и практика. / Под ред. Слинкина А.А. – М.: Химия, 1991. – 240 с.
50. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы: пер.с англ./ Томас Ч. – М.: Мир, 1973.–383 с.
51. Крылов О.В. Гетерогенный катализ / Крылов О.В. – М.: Академкнига, 2004. – 679 с.
52. Хімічна активність аморфних сплавів в присутності неорганічних азотвмісних сполук / Ковбун М.О., Беднарська Л.М., Герцик О.М. та інш. // Укр.хім.журн. – 2001. – Т.67, № 4. – С.80 – 84.
53. Ковтун Г.А. Кластер кобальта в катализе обрыва цепей окисления циклогексадиена – 1,3 / Ковтун Г.А., Пустарнакова Г.Ф., Цыганков С.А. // Укр.хім.журн. – 2002. – Т.68, № 7. – С.11 – 14.
54. Ильченко Н.И. Окислительное сочетание метана на металлоподобных катализаторах / Ильченко Н.И., Пятницкий Ю.И., Павленко Н.В. // Укр. хім. журн.– 2001. – Т.67, №1. – С.40 – 48.
55. Бахтадзе В.Ш. Нанесенные модифицированные марганец–палладиевые катализаторы типа МПК–1 для реакции окисления СО / Бахтадзе В.Ш., Харабдзе Н.Д., Мороз Э.М. // Катализ в промышленности. – 2007. – №3.– С.3 – 9.
56. Якубович М.Н. Гидрирование СО на железо–кобальтовом катализаторе / Якубович М.Н., Стружко В.Л. // Укр.хім.журн. – 2004. – Т.70, № 12. – С.87 – 90.
57. Каталітичні системи Cu–ZSM–5 і Pd– ZSM–5 в реакції окиснення монооксиду вуглецю / Олексеенко Л.П., Кузьмич І.В., Вербецька Т.Г. та ін. // Укр.хім.журн. –2002. – Т.68, №2. – С.102 – 105.
58. Ищенко Е.В. Активные центры в реакции окисления СО на стабилизированном оксидом иттрия и чистом диоксиде циркония / Ищенко Е.В., Яцимирский А.В. // Укр.хім.журн. – 2002. – Т.68, № 3. – С.13 – 15.
59. Яцимирський В.К. Стан поверхні оксидної системи Fe–Co–Cu в реакції окиснення СО / Яцимирський В.К., Ищенко О.В., Гайдай С.В. // Укр. хім. журн. – 2003. – Т.69, № 4. –С.98 – 100.
60. Яцимирський В.К. Вплив природи носія та умов формування Со– вмісних катализаторів на їх активність в реакції окиснення СО / Яцимирський В.К., Олексеенко Л.П. Луценко Л.В. // Укр. хім.журн. – 2003. – Т.69, №8. – С.94 – 99.
61. Особенности структуры и каталитические свойства Fe–Co оксидных наносистем в реакции окисления монооксида углерода / Яцимирский В.К., Максимов Ю.В., Суздалев И.П. и др. // Укр.хім.журн. – 2004. – Т.70, №8. – С.91 – 94.
62. Активность Fe–Co–Cu оксидных катализаторов в реакции окисления СО и их структурные особенности по данным Мессбауэровской спектроскопии углеро-

да / Яцимирский В.К., Максимов Ю.В., Суздаев И.П. и др. // Укр.хім.журн. – 2005. – Т.71, №1. – С.42–46.

63. Олексеенко Л.П. Природа активних центрів нанесених Со-вмісних катализаторів окиснення СО / Олексеенко Л.П. // Укр.хім.журн. – 2006. – Т.72, № 3. – С.40–43.

64. Катализ в азотной промышленности / Атрощенко В.И., Шапка А.В., Васелов В.В. и др. – Киев: Наук.думка, 1980. – 163 с.

65. Методи розрахунків у технології неорганічних виробництв. Ч.1. Зв'язаний азот / Лобойко О.Я., Товажнянський Л.Л., Слабун І.О. та ін. – Харків: НТУ "ХПІ", 2001.– 512 с.

66. Разработка каталитической системы на металлическом носителе для очистки выхлопных газов от оксидов азота / Векшин В.А., Ворожбян М.И., Лобойко А.Я. и др. // Вопросы химии и хим.технологии.– 2003.–№ 2. –С.51 – 53.

67. Разработка каталитического способа снижения оксидов азота в двигателях внутреннего сгорания / Савенков А.С., Минак А.Ф., Ратушная Л.Н. и др. // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2006.–№13.–С.77–80.

68. Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики. Избранные труды / Боресков Г.К. – Новосибирск: Наука. –1987. – 536 с.

69. Ефремов В.Н. Основы приготовления и формирования никель–медных каталитических систем на различных носителях и промышленные катализаторы на их основе / Ефремов В.Н., Голосман Е.З. // Кинетика и катализ. – 2006. – Т.47, № 5. – С. 805–817.

70. Никель– и никель–платиносодержащие армированные катализаторы для проведения совмещенных по теплу реакций паровой конверсии метана и окисления водорода / Данилова М.М., Сабирова З.А., Кузин Н.А. и др. // Кинетика и катализ. –2007. – Т.48, №1. – С. 123–131.

71. Биметаллические Со–Pt катализаторы селективного окисления оксида углерода в водородсодержащих смесях / Сытников П.В., Юсенко К.В., Корнев С.В. и др. // Кинетика и катализ. – 2007.– Т.48, №2.–С. 292–297.

72. Электрокатализаторы на основе биметаллических комплексов кобальта с триэтаноламином и d–металлами в реакции восстановления молекулярного кислорода / Кублановский В.С., Пирский Ю.К., Степаненко О.Н. и др. // Вопросы химии и хим.технологии. – 1991. – №1. – С.206–208.

73. El–Deab M.S. Electrocatalytic reduction of oxygen on Au nanoparticles.– Manganese oxide nanoparticles binary catalysts / El–Deab M.S., Ohsaka T. // J.Electrochem. Soc. – 2006.– Vol.153, № 7.– A1365–A1371.

74. Электрокатализ, селективность и интенсификация процессов анодного синтеза / Кондриков Н.Б., Ильин Е.И., Киселев Е.Ю. и др. // Электрохимия. – 1993. – Т.29, №4. – С.540–546.

75. Глушков А.В. К электронной теории катализа на металлах: квантово–химическая модель / Глушков А.В. // Электрохимия. – 1993. – Т.29, №3. – С.369–374.

76. Экологически безопасное гальваническое производство / Под ред. В.Н.Кудрявцева. – М.: Глобус, 2002. – 352 с.
77. Сравнительная оценка эффективности удаления ионов кадмия из ванн улавливания и хроматных растворов с помощью погружного электрохимического модуля / Сироткин В.И., Кругликова Е.С., Бобылева Е.А. и др. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2005. – №1. – С.44–49.
78. Козин Л.Ф. Водородная энергетика и экология / Козин Л.Ф., Волков С.В. – Киев: Наукова думка, 2002. – 336 с.
79. Шпильрайн Э.Э. Введение в водородную энергетику / Шпильрайн Э.Э., Мальшенко С.П., Кулешов С.Г. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 264 с.
80. Кошель М.Д. Теоретичні основи електрохімічної енергетики / Кошель М.Д. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002. – 430 с.
81. Кошель Н.Д. Оксидный катализатор для электровосстановления пероксида водорода в щелочных растворах / Кошель Н.Д., Верба А.Н. // Вопросы химии и хим.технологии. – Дніпропетровськ: УДХТУ. – 2003. – № 5. – С.132–133.
82. Скундин А.М. Электрокатализ в литиевых источниках тока / Скундин А.М., Григорьев О.Ю., Кулова Т.Л. // Электрохимия. – 2004. – Т.40, № 11. – С.1421–1424.
83. Веды М.В. Диагностика начальных стадий электрокристаллизации синтетических металлов / Веды М.В., Штефан В.В., Сахненко Н.Д. // Вопросы химии и хим. технологии. – Дніпропетровськ: УДХТУ. – 2004. – № 6. – С.106–110.
84. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика / Коровин Н.В. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 263 с.
85. Чвирук В.П. Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ / Чвирук В.П., Поляков С.Г., Герасименко Ю.С. – Київ: Академперіодика, 2007. – 323 с.
86. Электрокаталитические процессы в фотоэлектрохимических преобразователях / Васыко А.Т., Ковач С.К., Чернокожа Т.С. и др. // Электрокатализ и электрокаталитические процессы: Сб. науч. трудов. – Киев: Наук.думка, 1986. – С.76–88.
87. Кублановский В.С. Электрокатализ на гетероповерхности металлоугольных электродов / Кублановский В.С., Данилов М.О., Антонов С.И. // Электрокатализ и электрокаталитические процессы: Сб. Науч. трудов. – Киев: Наук.думка, 1986. – С. 317.
88. Подловченко Б.И. Металлические и модифицированные металлами электрокатализаторы / Подловченко Б.И., Пшеничников А.Г., Скундин А.М. // Электрохимия. – 1993. – Т.29, № 4. – С.422–432.
89. Подловченко Б.И. Электрокатализ на модифицированных полимерами электродах / Подловченко Б.И., Андреев Б.Н. // Успехи химии. – 2002. – Т.71, № 10. – С.950–966.
90. Электрокаталитические явления в неорганических системах при высоких анодных потенциалах / Багоцкий В.С., Богдановская В.А., Васильев Ю.Б. и др. Проблемы электрокатализа. – М.: Наука. – 1980. – С.161. – 196.

91. Danilov F.I. Electrocatalytic processes on Pb/PbO₂ electrodes at high anodic potentials / Danilov F.I., Velichenko A.B., Nishcheriakova L.N. / Proc. International conf. "Progress in electrocatalysis". – Ferrara (Italy). – 1993. – P.96–97.
92. Новоселова И.А. Электроды на основе алмазных и алмазоподобных материалов для электрохимического применения / Новоселова И.А., Федоришена Е.Н., Панов Э.В. // Сверхтвердые материалы. – 2007. – №1. – С.32–50.
93. Tian Y. Active and stable Ti/Si/BDD anodes for electrooxidation / Tian Y., Chen X., Shang C. // J.Electrochem.Soc. – 2006. – Vol.153, № 7. – P.80–85.
94. He T. Alloy electrocatalytic. Combinatorial discovery and nanosynthesis / He T., Kreidler E., Xiong L. // J.Electrochem.Soc. – 2006. – Vol.153, №9. – P.A1637–A1643.
95. Metikos M. Correlation of electronic structure and catalytic activity of Zr–Ni amorphous alloys for the hydrogen evolution reaction / Metikos M., Jukic A. // Electrochim. Acta. – 2000. – Vol.45, № 25–26. – P.3159–3170.
96. Zabinski P. Electrodeposited Co–Ni–Fe–C alloys for hydrogen evolution in a hot 8 kmol·m⁻³ NaOH / Zabinski P., Meguro S., Asami K. // Mater. Trans. – 2006. – Vol.47, № 11. – P.2860–2866.
97. Luo D. A new method to improve surface morphology of Ni–Fe–Mo–Co alloy electrode and its catalytic activity for hydrogen evolution reaction / Luo D., Ren B., Xu Y. // Rare Metals. – 2007. – Vol.26, № 3. – P.205–212.
98. Brown D.E. Preparation and characterization of low overvoltage transition metal alloy electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline solutions / Brown D.E., Mahmood M.N., Man M.C. // Electrochimica Acta. – 1984. – Vol.29, №11. – P.1551–1556.
99. Коровин Н.В. Влияние анодного окисления и адатомов на фазовый и химический составы никелевого поверхностного скелетного катализатора / Коровин Н.В., Удрис Е.Я., Ходос Е.Я. // Электрохимия. – 1993. – Т.29, №4. – С.497–503.
100. Характеристики серосодержащих катализаторов на основе никеля в реакции выделения водорода / Крюков Ю.И., Чернышов С.Ф., Пшеничников А.Г. и др. // Электрохимия. – 1993. – Т.29, № 4. – С.504–507.
101. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Гуревич Л.В., Караченцев Л.В., Кондратьев В.Н. и др. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
102. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія / Антропов Л.І.–Київ: Либідь, 1993.–544 с.
103. Electrochemical synthesis of catalytic active alloys / Nenastina T., Bairachnaya T., Ved M., et al.// Functional Materials.– Kharkiv: Institute of Single Crystals, 2007.– Vol. 14, № 3.– С. 395–400.
104. Электрохимический синтез каталитически активных систем / Байрачная Т.Н., Ненастина Т.А., Сахненко Н.Д. и др. / Сборник тезисов докладов Всерос. конф. с междунар. участием „Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта”, С.Пб.– 2007.– С.151–153.
105. Патент №79754 B01J23/74. Катализатор восстановления NO, NO₂, H₂O₂ на основе аморфных металлических сплавов Fe–Ni–(Me)–Si–B / Герцик О.М., Котур Б.Я.,

Ковбуз М.О та ін., Власник – ЛНУ ім. І.Франка. – Заявка U2004010735, за-
явл.31.01.2004, опубл. 25.07.2007. Бюл.№11, 2007.

106. Снытников П.В. Кинетическая модель и механизм селективного окисления
СО в присутствии водорода на платиновых катализаторах / Снытников П.В., Беля-
ев В.Д., Собянин В.А. // Кинетика и катализ.–2007.–Т.48, №1.–С.100–109.

107. Феттер К. Электрохимическая кинетика: Пер. с немецкого под ред.
Я.М.Колотыркина. – М.: Химия, 1967. – 856 с.

108. Trassati S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of
metals: II. Potentials of zero charge and “electrochemical” work functions / Trassati S. //
J. Electroanalyt. Chem.– 1971.– Vol.33.– P.351–378.

109. Trassati S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of
metals: III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions / Trassati S.//
J. Electroanalyt. Chem.– 1972.– Vol.39.– P.163–184.

110. Petrii O.A. Electrocatalytic activity prediction for hydrogen electrode reaction:
intuition, art, science / Petrii O.A., Tsirlina G.A. // Electrochimica Acta.– 1994.– Vol. 39,
№ 11–12.– P.1739–1747.

111. Веды М.В. Электроосаждение каталитически активных покрытий сплавами
никеля / Веды М.В. // Экологические и ресурсосбережение.– Киев: Институт газа
НАНУ, 2006.– № 4.– С.60–65.

112. Барабаш О.М. Кристаллическая структура металлов и сплавов / Барабаш
О.М., Коваль Ю.Н.– К.: Наук. думка, 1986. – 284 с.

113. Функціональні електрохімічні покриття з прогнозованими властивостями
/ Сахненко М.Д., Александров Ю.Л., Артеменко В.М. и др.// Фізико–хімічна
механіка матеріалів.– Львів: ФМІ НАН України, 2004.– № 4.– Т.1.– С.334–339.

114. Закономірності осадження сплаву кобальт–вольфрам імпульсним стру-
мом / Штефан В.В., Веды М.В., Сахненко М.Д. и др. // Фіз.–хім. механіка матеріа-
лів.– Львів: ФМІ НАН України.– 2007.– № 3.– С. 113–116.

115. Фаррауто Р.Дж. Блочные катализаторы: Настоящее и будущее поколения
/ Фаррауто Р.Дж., Хек Р.М. // Кинетика и катализ– 1998. – Т.39, № 5. – С.646–652.

116. Ермолов Л.В. Сильное взаимодействие металл–носитель и его роль в ката-
лизе / Ермолов Л.В., Слинкин А.А. // Успехи химии. – 1991. – Вып.4. – С. 689–711.

117. Малышев А. Передовые каталитические носители – основа успешного ди-
зайна мобильных и стационарных преобразователей токсических эмиссий / Тез.
докл. Всерос. конф. с междунар. участием “Каталитические технологии защиты
окружающей среды для промышленности и автотранспорта” (КАТЭК
2007) / Малышев А. – СПб: б.и. – 2007. – С.80 – 81.

118. Ларин В.И. Прогнозирование состава пассивирующих слоев при анодном
растворении металлов / Ларин В.И., Самойлов Е.А., Шаповалов С.А. // Вестник
ХНУ. – 2005. –№ 648. – С.381–384.

119. Лукашук Т.С. Коррозионная стойкость алюминиевых сплавов в растворах
гидроксида натрия / Лукашук Т.С., Ларин В.И., Хоботова Э.Б. // ФХММ. – 2004. –
Спецвыпуск № 4. – С. 896–901.

120. Local dissolution phenomena associated with S phase (Al_2CuMg) particles in aluminum alloys 2024-T3 / Buchheit R. G., Grant R. P., Hlava P. F. et al. // *J. Electrochem. Soc.* –1997. –Vol.144, №8. –P.2621–2628.

121. Стабільність та захисна дія пасивуючих плівок на маловуглецевих сталях / Донченко М.І., Мордюк С.В., Срібна О.Г. та ін. // *Вестник НТУ ХПИ.* – 2005. – № 15. – С.55–58.

122. High-conductivity organic metals as electrode materials / Pospelov A., Sakhnenko N., Ved M. et al. // *Material science.*– Wroclaw: WPW, 2002.– Vol. 20.– № 3.– P.65–72.

123. Кафаров В.В. Системный анализ процессов химической технологии. Топологический принцип формализации / Кафаров В.В., Дорохов И.Н.– М.: Наука, 1979.– 400 с.

124. Атанасянц А.Г. Проблемы электрохимической обработки металлов в нетрадиционных электролитах / Атанасянц А.Г., Саушкин Б.П., Маслов А.В. // *Гальванотехника и обработка поверхности.*– 1992.– Т. 1, № 3–4.– С.67–73.

125. Флорианович Г.М. Роль компонентов раствора в процессах активного растворения металлов / Флорианович Г.М., Лазоренко-Маневич Р.М. // *Итоги науки и техники. Серия „Коррозия и защита от коррозии“.*– М.: ВИНТИ, 1990.– Т.16.– С.3–54.

126. Изучение склонности нержавеющей сталей к питтинговой коррозии в системах горячего водоснабжения / Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Капустенко П.А. и др. // *Журнал прикладной химии.* – СПб: Наука, 1998. – Т 71, № 1 – С. 80–83.

127. Анализ питтингостойкости нержавеющей сталей в системах горячего водоснабжения / Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Капустенко П.А. и др. // *Защита металлов.*– М.: Наука, 1998.– Т.34, № 4. – С. 378–383.

128. Закономірності електрохімічної поведінки міжфазової межі та кінетики її трансформації у водних розчинах / Байрачний Б.І., Сахненко М.Д., Ведь М.В. и др. / *Тез. доп. I Укр. електрохім. з'їзду.*– Київ: ІЗНХ, 1995.– С. 7.

129. Мониторинг локальных электрохимических процессов / Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Богоявленская Е.В. и др. / *Труды межд. научн.-техн. конф. "Информ. техн.: наука, техника, технология, образование, здоровье"*.– Харьков, 1997.– С. 130–132.

130. Вентцель Е.С. Теория случайных процессов и ее инженерные приложения / Вентцель Е.С., Овчаров Л.А. – М.: Наука, Гл.ред.физ.-мат.лит. – 1991. – 384 с.

131. Кузнецов Ю.И. Химическое окисление сплава Амг-3 в щелочных молибдатсодержащих растворах / Кузнецов Ю.И., Олейник С.В., Хаустов А.В. // *Защита металлов.*– 2003.– Т. 39, № 4.– с. 352–356.

132. Фрейман Л.И. Стабильность и кинетика рахвития питтингов // *Итоги науки и техники : Коррозия и защита от коррозии* / Фрейман Л.И. – М.: ВИНТИ, 1985.– С.3–71.

133. Сухотин А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе / Сухотин А.М.– Л.: Химия, 1989.– 320 с.

134. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. Пер. с нем. / Кеше Г. – М.: Металлургия, 1984.– 400 с.
135. Вєдь М.В. Закономірності анодної формоутворюючої обробки сплавів / Вєдь М.В. // Вісник НТУ “ХПІ”.– Харків: НТУ “ХПІ”, 2006.– № 44.– С. 70–76.
136. Моделювання поверхневої обробки пасивних металів / Вєдь М.В., Сахненко М.Д., Богоявленська О.В. и др. // Фізико-хімічна механіка матеріалів.– Львів: ФМІ.– 2008.– № 1.– С. 69–75.
137. Вєдь М.В. Принципи керування процесом електрохімічної формоутворюючої обробки сплавів / Вєдь М.В. // Вестник науки и техники.– Харьков: ООО “ХДНТ”.– 2005.– №4 (23).– С.48–55.
138. Метод получения нанесенных блочных катализаторов для селективного восстановления оксидов азота аммиком / Цикоза Л.Т., Исмагилов З.Р., Сазонов В.А. и др. // Кинетика и катализ.– 1998.– Т.39, №6.– С.661–664
139. Sato N. The stability of pitting dissolution of metals in aqueous solution / Sato N. // J. Electrochem. Soc.–1982.– Vol.129, №2.– P.260–264
140. Декларацийний патент на корисну модель № 7144 Україна. МПК 7С25F5/00 Спосіб обробки поверхні хромонікелевих сплавів. Вєдь М.В., Сахненко М.Д., Богоявленська О.В., власник – НТУ „ХПІ”.– №20040907503, заявл.14.09.2004; Опубл. 15.06.2005; Бюл. № 6.
141. Електрохімічна формоутворююча обробка поверхні корозійностійких сплавів / Вєдь М.В., Сахненко М.Д., Богоявленська О.В. и др. // Вопросы химии и химической технологии.– Дніпропетровськ: УДХТУ.– 2006.– №3.– С. 123–127
142. Дослідження локальних корозійних процесів та прогнозування їх динаміки з застосуванням системного підходу / Сахненко М.Д., Вєдь М.В., Нікіфоров К.В. и др. / Матеріали IV міжнар. конф.-виставки ”Корозія–98”.– Львів, 1998.– С. 429–432.
143. Ved M. Simulation of stainless steel pitting corrosion / Ved M., Sakhnenko N., Zhelavskiy S. / Proc. Int. Symp. on Corrosion and Hydrogen Degradation, 2003.– Warsaw : IPhC, 2003.– P. 171–176.
144. Pitting corrosion: probability prediction and rate simulation / Sakhnenko N., Ved M., Yaroshok T. et al. / Proc.2-nd Int. Conf. “EDEM–2003” Bordeaux (France), 2003.– on CD–ROM.
145. Хастингс Н. Справочник по статистическим распределениям / Хастингс Н., Пикок Дж.– М.: Статистика, 1980.– 96 с.
146. Сахненко М.Д. Застосування системного підходу до визначення захисної дії протикорозійних покриттів / Сахненко М.Д. // Укр.хім.журн.– 1997. Т.63, №6.– С.101–109.
147. Орехова В.В. Полилигандные электролиты в гальваностегии / Орехова В.В., Андрущенко Ф.К. – Харьков: Вища школа, 1979. – 144 с.
148. Орехова В.В. Теоретические основы гальваностегических процессов / Орехова В.В., Байрачный Б.И. – Киев: Вища школа, 1988. – 208 с.

149. Васько А.Т. Электрохимия тугоплавких металлов / Васько А.Т., Ковач С.К. – Киев: Техника, 1983. – 160 с.
150. Костин Н.А. Импульсный электролиз / Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. – Киев: Наукова думка, 1989. – 168 с.
151. Костин Н.А. Импульсный электролиз сплавов / Костин Н.А., Кублановский В.С. – Киев: Наукова думка, 1996. – 207с.
152. Якименко Г.Я. Технічна електрохімія. Ч.3. Гальванічні виробництва: Підручник / Якименко Г.Я., Артеменко В.М. За ред. Б.І.Байрачного. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2006.– 272 с.
153. Неорганическая химия: в 3 т. / под ред.Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.1 / [А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо и др.]-М.: Химия, Издательский центр “Академия”, 2007.–352 с.
154. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты: Пер. с англ. / Поп М.С. – Новосибирск: Наука, Сиб.отд., 1990. – 232 с.
155. Патент №8488 С25D3/56 Спосіб електролітичного осадження аморфних сплавів кобальт–вольфрам / Баскевич О.С., Ганіч Р.П., Герасименко Д.В. та ін. Власник – ДНУ залізничного транспорту ім. акад. В.Лазаряна. – Заявка U20041210363, заявл.16.12.2004, опубл.15.08.2005. Бюл.№8, 2005.
156. Павлов М.Р. Электроосаждение сплава никель–молибден из аммиачно–цитратных электролитов, содержащих соединения молибдена промежуточной валентности / Павлов М.Р., Морозова Н.А., Кудрявцев В.Н. // Защита металлов.– 2007. – Т.43, №5. – С.503–509.
157. Влияние концентрации ионов аммония и цитрат–ионов на кинетику катодных реакций при электроосаждении сплава никель–молибден / Кузнецов В.В., Павлов М.Р., Чепелева С.А. и др. // Электрохимия. – 2005. – Т.41, №1. – С.83–90.
158. Электровосстановление молибдат–ионов в растворах, содержащих ионы аммония / Кузнецов В.В., Павлов М.Р., Зимаков Д.И. и др. // Электрохимия. – 2004. –Т.40, №7. –С.813–819.
159. Кузнецов В.В. Хроноамперометрические исследования в аммиачно–цитратном электролите для осаждения сплава никель–молибден / Кузнецов В.В., Морозова Н.В., Кудрявцев В.Н. // Электрохимия. – 2006. –Т.42, №6. –С.741–745.
160. Zhuang Y. NiCoFe ternary alloy deposition. II. Influence of electrolyte concentration in steady state / Zhuang Y., Podlaha E.J. // J. Electrochem. Soc. – 2003. – Vol.150, № 4. – C219–C224.
161. Zhuang Y. NiCoFe ternary alloy deposition. III. A mathematical model / Zhuang Y., Podlaha E.J. // J. Electrochem. Soc. – 2003. – Vol.150, № 4. – P.225–C233.
162. Marksström A. A revised thermodynamic description of the Co–W–C system / Marksström A., Sundman B., Frisk K. // J. Phase Equilibria and Diffusion. – 2005. – Vol.26, № 2. – P.152–160.
163. Пилипенко А.Г. Композиционные электрохимические покрытия на основе матрицы сплава Ni–W / Пилипенко А.Г., Ануфриев Н.Г., Кудрявцев В.Н. / Тез.

докл. междунар. конф. и выставки “Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности”. – Москва. – 2001. – С.89.

164. Кукушкина К.В. О стабилизации процесса электроосаждения сплава Ni–W при использовании нерастворимого анода / Кукушкина К.В., Кудрявцев В.Н., Ярлыков М.М. / Тез. докл. междунар. конф. выставки “Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности”. – Москва. – 2001. – С.70.

165. Электролитические сплавы на основе никеля (Ni–W, Ni–Mo, Ni–W–B) как возможная замена твердых хромовых покрытий, осаждаемых из хромовокислых электролитов / Кудрявцев В.Н., Ярлыков М.М., Кабанда А.И. и др. / Тез. докл. междунар. конф. и выставки “Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности”. – Москва. – 2001. – С.68.

166. Кинетика катодных процессов при осаждении сплава никель–молибден из аммиачно–цитратного электролита / Кузнецов В.В., Павлов М.Р., Кузнецов К.В. и др. // Электрохимия. – 2003. – Т.39, № 12. – С. 1494–1498.

167. Franz S. Pulse plating of Ni–W alloys / Franz S., Marlot A., Landolt D. / Trans. 204th Meet. of The Electrochem. Soc. On CD. – 2005. – Abs.679.

168. Podlaha E.J. Induced Codeposition: I. Experimental Investigation of Ni–Mo Alloys / Podlaha E.J., Landolt D. // J. Electrochem. Soc. – 1996. – Vol.143. – P.885–892.

169. Zech N. Anomalous Codeposition of Iron–Group Alloys, I. Experimental Results / Zech N., Podlaha E.J., Landolt D. // J. Electrochem. Soc. – 1999. – Vol.146. – P.2886–2891.

170. Prasad S. Control and optimization of baths for electrodeposition of Co–Mo–B amorphous alloys / Prasad S., Marinho F.A., Santana F.S.M. // Braz. J. Chem. Eng. – 2000. – Vol.17. – P. 423–432.

171. Electrochemical deposition of macroporous magnetic networks using colloidal templates / Bartlett P.N., Ghanem M.A., El Hallag I.S. et al. // J. Mater. Chem. – 2003. – Vol.13. – P. 2596–2602.

172. Younes–Metzler O. The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel / Younes–Metzler O., Zhu L., Gileadi E. // Electrochimica Acta. – 2003. – Vol.48, № 18. – P. 2551–2562.

173. Lima–Neto P. A comparative study of the physicochemical and electrochemical properties of Cr and Ni–W–P amorphous electrocoatings / Lima–Neto P., Silva G.P., Correia A.N. // Electrochimica Acta. – 2006. – Vol.51, № 23. – P. 4928–4933.

174. Donten M. Electrodeposition and properties of Ni–W, Fe–W and Fe–Ni–W amorphous alloys. A comparative study / Donten M., Cesiulis H., Stojek Z. // Electrochimica Acta. – 2000. – Vol.45, № 20. – P. 3389–3396.

175. Donten M. Electrodeposition of amorphous / nanocrystalline and polycrystalline Ni–Mo alloys from pyrophosphate baths / Donten M., Cesiulis H., Stojek Z. // Electrochimica Acta. – 2005. – Vol.50, № 6. – P. 1405–1412.

176. Степанова Л.И. О формировании гетероструктур при электрокристаллизации сплавов Ni–W и Ni–Mo из цитратных электролитов / Степанова Л.И., Пуровс-

кая О.Г., Свиридов В.В. / Тез. докл. междунар. конф. выставки "Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности". – Москва. – 2001. – С.202.

177. Electrodeposition and characterization of Fe–Mo alloys as cathodes for hydrogen evolution in the process of chlorate production / Elezovich N., Grgur B.N., Krstajic N.V. et al. // J. Serb. Chem. Soc.– 2005. – Vol.70, № 6.– P. 879–889.

178. Development of a new electroplating process for Ni–W deposits / Mizushima I., Tang P.T., Hansen H.N. et al. // *Electrochimica Acta.*– 2005.– Vol.51, № 5.– P. 888–896

179. Elias N. Synthesis and characterization on nickel tungsten alloys by electrodeposition / Elias N., Sridhar T.M., Gileadi E. // *Electrochimica Acta.*– 2005.– Vol.50, № 14.– P. 2893–2904

180. Cavallotti P.L. Microelectrodeposition of Co–Pt alloys for micromagnetic applications / Cavallotti P.L., Bestetti M., Franz S. // *Electrochimica Acta.* – 2003. – Vol.48, № 20–22.– P. 3013–3020.

181. Residual stress in Ni–W electrodeposits / Mizushima I., Tang P.T., Hansen H.N. et al. // *Electrochimica Acta.* –2006.– Vol.51, № 27.– P. 6128–6134.

182. Гамбург Ю.Д. Электрохимическое осаждение, структура и свойства сплава железо–вольфрам / Гамбург Ю.Д., Захаров Е.Н., Горюнов Г.Е. // *Электрохимия* – 2001. – Т. 37, № 12.– С. 789–793.

183. Esteves M.C. Electrodeposition of CoNiMo magnetic thin films from a chloride bath in the presence of citrate or glycine / Esteves M.C., Sumodjo P.T.A. // *J. Electrochem. Soc.* – 2006. – Vol.153, № 8. – P.C540–C545.

184. Электроосаждение сплава Ni–W–B и его структура / Шаоминь Ж., Ганьминь К., Фанзу Я. и др. / Тез. докл. междунар. конф. выставки "Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности". – Москва. – 2001. – С.42.

185. Electrodeposition and corrosion behavior of a Ni–W–B amorphous alloy / Santana R.A.C., Prasad S., Campos A.R.N. et al. // *J. Appl. Electrochemistry.* –2006. – Vol.36, № 1.– P. 105–113.

186. Shobba T. Preparation and characterization of Co–W alloys as anode materials for methanol fuel cells / Shobba T., Mayanna S.M., Sequeira C.A.C. // *J. Power Sources.*– 2002. – Vol.108, № 1.– P. 261–268.

187. Ramesh L. Electrolytic preparation and characterization of Ni–Fe–Mo alloys: cathode materials for alkaline water electrolysis / Ramesh L., Sheshadri B.S., Mayanna S.M. // *International J. of Energy Research.* – 1999. – Vol.23, № 10.– P. 919–924.

188. Surface structure and catalytic activity of electrodeposited Ni–Fe–Mo–Co alloy electrode by partially leaching Mo and Fe / Luo B., Gong Z., Ren B. et al. // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* – 2006. – Vol.16, № 3.– P. 623–628.

189. Wikiel K. Voltammetric study of plating baths for electrodeposition of Co–W amorphous alloys / Wikiel K., Osteryoung J. // *J. Appl. Electrochemistry.* – 1992. – Vol.22, № 6.– P. 506–511.

190. Nasu T. EXAFS study on amorphous and nanocrystalline M–W (M=Fe, Ni) alloys produced by electrodeposition / Nasu T., Sakurai M., Kamiyama T. // *J. Non-Crystalline Solids.* –2002. – Vol.312–314.– P. 319–322.

191. Стратегия электрохимического синтеза органических проводников / Веды М.В., Штефан В.В., Сахненко Н.Д. и др. // Вестник НТУ “ХПИ”. – Харьков: НТУ “ХПИ”. – 2005. – №27. – С.167–170.
192. Yur’ev V.P. Manufacture of cobalt–tungsten alloy powders by the electrolysis of aqueous solutions / Yur’ev V.P., Privalova A.M., Zabelin I.V. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1973. – Vol.12, № 11. – P. 86–88.
193. Микромеханические свойства сплавов Co–W электроосажденных импульсным током / Грабко Д.З., Дикуссар И.А., Петренко В.И. и др. // Электронная обработка материалов. – 2007. – Т.43, № 1. – P. 16–23.
194. Micromechanical properties of Co–W alloys electrodeposited under pulse conditions / Grabco D.Z., Dikusar I.A., Petrenko et al. // Surface engineering and applied electrochemistry. – 2007. – Vol.43, № 1. – P. 11–17.
195. Yamasaki T. High–strength nanocrystalline Ni–W alloys produced by electrodeposition / Yamasaki T. // Mater. Phys. Mech. – 2000. – Vol.1. – P. 127–132.
196. Свойства осадков и механизм осаждения сплавов никель–вольфрам из аммиачно–цитратного раствора / Чанг Д.И., Ли К.Ч., Квон С.Ц. и др. / Тез. докл. междунар. конф. Выставки “Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности”. – Москва. – 2001. – С.133.
197. Numbury L. Electrodeposition of Ni–W alloys into deep recesses / Numbury L., Podlaha E.J. / Trans.198th Meet. of The Electrochem. Soc., Inc., Phoenix Arizona, 2000. – Abs.№87.
198. Chew S. Induced codeposition of Ni–Fe–W alloys / Chew S., Hubbard P.B., Podlaha E.J. / Trans.198th Meet. of The Electrochem. Soc., Inc., Phoenix Arizona, 2000. – Abs. № 67.
199. Sridhar T.M. Electroplating of Ni₄W / Sridhar T.M., Eliaz N., Gileadi E. // Electrochem. Solid–State Lett. – 2005. – Vol.8, № 3. – P. C58–C61.
200. Schuh C.A. The effect of solid solution W additions on the mechanical properties of nanocrystalline Ni / Schuh C.A., Nieh T.G., Iwasaki H. // Acta Materialia. – 2003. – Vol.51, № 2. – P.431–443.
201. Пат.23824А Україна, МКІ В 01 J 37/02. Спосіб одержання каталізатора відновлення оксидів азоту на основі не-благородних металів / Сахненко М.Д., Веды М.В., Богоявленська О.В. та ін., власник – НТУ „ХПІ”. – №97052097; заявл. 06.05.97; опубл. 16.06.98, Бюл. № 4.
202. Электрохимический синтез катализаторов очистки газовых выбросов от оксидов азота / Сахненко Н.Д., Веды М.В., Мозговая А.Г. и др. // Гальванотехника и обработка поверхности. – М.: РХТУ, 1993. – Т. 1. – № 1. – С. 53–55.
203. Ненастіна Т.О. Закономерности образования полилигандных комплексов палладия (II) / Ненастіна Т.О., Веды М.В., Сахненко М.Д. // Вестник науки и техники. – Харьков: ООО “ХДНТ”, 2006. – №1–2 (24–25). – С. 59–66.
204. Орехова В.В. Исследование кинетических закономерностей электродных реакций в полилигандных электролитах. 2. Разделение общего перенапряжения

катодных реакций в системе $\text{Me} - \text{P}_2\text{O}_7^{4-} - \text{NH}_3$ / Орехова В.В., Андриющенко Ф.К. // Электрохимия. – 1974. – Т.10, Вып.11.–С. 1776–1779.

205. Деклараци́нный пат. на корисну модель 14574 Україна, МПК C25D3/02. Електроліт для нанесення покриття на жаростійкі сплави / Ненастіна Т.О. Вєдь М.В., Сахненко М.Д., власник – НТУ „ХПІ”.– U200511573, заявл.05.12.2005; опубл. 15.05.2006; Бюл. № 5.

206. Пат. на корисну модель 27995 Україна, МПК C25D 3/56. Електроліт для нанесення покриття сплавом паладій–нікель на неблагородні метали та їх сплави / Ненастіна Т.О. Вєдь М.В., Сахненко М.Д., власник – НТУ „ХПІ”.– U2007 06576, заявл. 12.06.2007; опубл. 26.11.2007; Бюл. № 19.

207. Пат. на корисну модель 28023 Україна, МПК C25D 3/56. Спосіб нанесення покриття сплавом паладій–нікель на неблагородні метали та їх сплави / Ненастіна Т.О. Вєдь М.В., Сахненко М.Д., власник – НТУ „ХПІ”.–u2007 07103, заявл.25.06.2007; опубл. 26.11.2007; Бюл. № 19.

208. Гейровский Я. Основы полярграфии: Пер. с чеш. / Гейровский Я., Кута Я. – М.: Мир, 1965. –559с.

209. Ненастіна Т.А. Електроодні процеси з участієм пірофосфатних комплексів / Ненастіна Т.А., Вєдь М.В., Сахненко Н.Д. // Вісник НТУ “ХПІ”.– Харків: НТУ “ХПІ”, 2006.– №11.– С.137–144.

210. Ненастіна Т.А. Закономерности электроосаждения сплава палладий–нікель из полилигандного электролита / Ненастіна Т.А., Вєдь М.В., Сахненко Н.Д. // Вісник НТУ “ХПІ”.– Харків: НТУ “ХПІ”, 2006.– № 43.– С. 97–101.

211. Шапник М.С. Гальванические покрытия сплавами / Шапник М.С. // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т.7, № 36. – С.42–47.

212. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Гамбург Ю.Д. – М.: Янус–К, 1997. –384 с.

213. Анисимов М.П. Нуклеация: теория и эксперимент Анисимов М.П. // Успехи науки. – 2003. – Т.72, Вып. 7. – С. 664–705.

214. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Лурье Ю.Ю. – М.: Химия, 1989. – 480 с.

215. Sillen L. Stability constants of metal–ion complexes. Special publ. № 17 / Sillen L., Martell A.E. – London, 1964; Suppl.1, Special publ. № 25. – London, 1971.

216. Деклараци́нный пат. на корисну модель 16429 Україна, МПК C25D 3/02, C25D 5/02. Спосіб нанесення покриттів залізом та його сплавами / Александров Ю.Л., Сахненко М.Д., Вєдь М.В.та ін., власник – НТУ „ХПІ”.– U200600625, заявл.23.01.2006; опубл. 15.08.2006; Бюл. № 8.

217. Скопенко В.В. Координаційна хімія / Скопенко В.В., Савранський Л.І.– Київ: Либідь, 1997. – 336 с.

218. Purbaix M. Atlas d’équilibres electrochimiques a 25 °C / Purbaix M.– Paris: Gauthier – Villars&C Editeur, 1969.– 646 p.

219. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М.Сухотина.– Л.: Химия, 1981.– 488 с.

220. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов / Кравцов В.И.– Л.: Химия, 1985.– 208 с.
221. Особливості кінетики електроосадження вольфраму з d^{6-8} елементами / Вєдь М.В., Штефан В.В., Сахненко М.Д. и др. // Вісник НТУ “ХПІ”.– Харків: НТУ “ХПІ”, 2006.– №25.– С. 68–75.
222. Васько А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама / Васько А.Т.– Киев: Наукова думка, 1977.– 172 с.
223. Podlaha E.J. Induced codeposition: III. Molybdenum alloys with Nickel, Cobalt and Iron / Podlaha E.J., Landolt D. // J. Electrochem. Soc.–1997.– Vol.144.– P.1672–1680.
224. Podlaha E.J. Induced codeposition: II. Mathematical modeling of Ni–Mo alloys / Podlaha E.J., Landolt D. // J. Electrochem. Soc.–1996.– Vol.143.– P.893–899.
225. New approach to catalytic Co–W alloy electrodeposition / M. Ved, V. Shtefan, T. Bairacnaya et al. // Functional Materials.– Kharkov: Institute of Single Crystals, 2007.– Vol.14. – P. 580–584.
226. Ваграмян А.Т. Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция / Ваграмян А.Т., Жмагорцянец М.А.– М.: Наука, 1969.– 198 с.
227. Байрачная Т.Н. Анодное поведение вольфрама в цитратном электролите / Байрачная Т.Н., Вєдь М.В., Сахненко Н.Д. // Вісник НТУ “ХПІ”.– Харків: НТУ “ХПІ”, 2007.–№9.– С. 100–103.
228. Получение гальванических сплавов никель–вольфрам с прогнозируемой каталитической активностью / Ладыгин О.С., Артеменко В.М., Вєдь М.В., Сахненко Н.Д. // Вестник НТУ “ХПИ”.– Харьков: НТУ “ХПИ”, 2003.– №13.–С.17–32.
229. Podlaha E.J. Electrodeposition of high Mo content Ni–Mo alloys under forced convection / Podlaha E.J., Matlosz M., Landolt D.// J. Electrochem. Soc.–1993.– Vol.140.– L149–L151.
230. Кошель Н.Д. Материальные процессы в электрохимических аппаратах. Моделирование и расчет / Кошель Н.Д.– Киев–Донецк : Головное издательство издательского объединения “Вища школа”, 1986.– 192 с.
231. Ёлкин В.В. Направленные графы в электрохимических системах / Ёлкин В.В. // Электрохимия.–1987.– Т.23, № 3.– С.351–259.
232. Сахненко Н.Д. Электрохимические процессы с высоким уровнем локализации / Сахненко Н.Д., Вєдь М.В., Желавский С.Г. // Вопросы химии и химической технологии.–Днепропетровск: УГХТУ, 1999.– № 1. – С. 291–293.
233. Черненко В. И. Прогрессивные импульсные и переменного-токовые режимы электролиза / Черненко В. И., Литовченко К.П., Папанова И.И. – Киев: Наукова думка, 1986. –176 с.
234. Тутубалин В.Н. Теория вероятностей и случайных процессов. Основы математического аппарата и прикладные аспекты / Тутубалин В.Н. – М.: Изд-во МГУ, 1992. – 400с.

235. Determination of partial currents during Cu–Ni electrodeposition using rotation ring–disk electrodes / Horkans W.J., Hsu Chang I.–C., Andricacos P.C. et al. // *J. Electrochem. Soc.*–1991.– Vol.138.– 411–416.

236. Podlaha E.J. Mathematical model and experimental study of the electrodeposition of Cu–Ni alloys from complexing electrolytes Podlaha E.J., Bonhote Ch., Landolt D. // *Electrochimica Acta.*–1994.– Vol.39.– P.2649–2657.

237. Пат. на корисну модель 17906 Україна, МПК C25D3/56. Спосіб нанесення покриття сплавами нікель–вольфрам / Ладигін О.С., Штефан В.В., Ведь М.В. та ін., власник НТУ „ХПІ”.– U200604477, заявл.21.04.2006; опубл. 16.10.2006; Бюл. № 10.

238. Пат. на корисну модель 24601 Україна, МПК C25D 3/56. Спосіб нанесення покриття сплавом кобальт–вольфрам / Штефан В.В., Ведь М.В., Сахненко М.Д. та ін., власник НТУ „ХПІ”.– U2007 00961, заявл. 30.01.2007; опубл. 10.07.2007; Бюл. № 10.

239. Фокин М.Н. Методы коррозионных испытаний металлов / Фокин М.Н., Жигалова К.А. – М.: Металлургия, 1986.– 80 с.

240. Улиг Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: Пер. с англ. под ред. А.М.Сухотина / Улиг Г.Г., Ревы Р.У. – Л.:Химия, 1989. – 456 с.

241. Сахненко Н.Д. Уточнение кинетических параметров подпленочной коррозии с помощью компьютерной обработки поляризационных кривых / Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Солоха Ю.А. // *Вестник Харьк. политехн. ин-та.* – Харьков: Вища школа, 1987. –№246. – С.29–31.

242. Мансфельд Ф. Определение тока коррозии методом поляризационного сопротивления / Мансфельд Ф. / *Достижения науки о коррозии и технологии защиты от нее.*– М.: Металлургия, 1980.Т.6 –С. 173–265

243. Calculation of corrosion rates by extended linear polarization/ Shengmic C., Vichbeck A., Nacherman N. et al., Wilhelm S.M. // *Acta Sci. Natur. Univ. Pekinensis.*– 1987.– Vol.2.– P.40–47.

244. Сахненко М.Д. Основи теорії корозії та захисту металів / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Ярошок Т.П.– Харків: НТУ “ХПІ”, 2005. – 240 с.

245. Оцінка імовірності деградації матеріалів під впливом фарадеївських реакцій / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Желавський С.Г. и др. // *Фізико-хімічна механіка матеріалів.*– Львів: ФМІ НАН України, 2000.– №1.– Т.2.– С. 617–622.

246. Електрохімічний моніторинг захисних покриттів / Ведь М.В., Сахненко М.Д., Штефан В.В. и др. // *Фізико-хімічна механіка матеріалів.*– Львів: ФМІ НАН України, 2002.– № 3.– Т.1.– С.364–366

247. Ненастіна Т.А. Функціональні властивості сплавів паладію, осаджених імпульсним електролізом / Ненастіна Т.А., Ведь М.В., Сахненко М.Д./ *Проблеми корозійно–механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи: Матеріали відкритої наук.–техн.конф. молодих науковців і спеціалістів ФМІ.*– Львів: ФМІ, 2007.– С. 135–137.

248. Electrochemical synthesis of catalytic active alloys / Nenastina T., Bayrachnaja T., Ved M. Et al. / "Modern Physical chemistry for advanced materials (MPC'07)", Book of abstracts.– Харків: ХНУ, 2007.– С. 285–287.

249. Прогнозирование каталитической активности металлоксидных систем в реакциях очистки газовых выбросов от оксидов азота / Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Вестфрид Ю.В. и др. // ЖПХ. – СПб: Наука, 1996. – Т 69. – № 9 – С. 1505–1509.

250. Analysis of local electrochemical processes during material degradation under environmental and operating conditions / Sakhnenko N.D., Ved M.V., Zhelavskiy S.G. et al. / Mater. 51 Annual ISE Meet., Warsaw, Poland, 2000.– On CD–ROM.

251. Електрохімічні та корозійні властивості бінарних сплавів вольфраму / Байрачна Т.М., Штефан В.В., Ведь М.В., Сахненко М.Д./ Проблеми корозійно-механічного руйнування, інженерія поверхні, діагностичні системи : Матеріали відкритої наук.–техн. конф. молодих науковців і спеціалістів ФМІ.– Львів : ФМІ, 2007.– С. 168–171.

252. Donten M. An improved bath composition for electroplating of the amorphous cobalt–tungsten alloys / Donten M., Stojek Z. // Polish J. Chem. – 1994. – Vol. 68. – P. 1193–1197.

253. Atanasov N. Properties of nickel–tungsten alloys electrodeposited from sulfamate electrolytes / Atanasov N., Gencheva K., Bratoeva M.// Plating and Surf. Finishing. – 1997. – Vol. 84, № 2. – P. 67–71.

254. Chlein–Ho Huang. A study of the effects of diammonium citrate on the electroformed Nickel–Tungsten alloy / Chlein–Ho Huang // Plating and Surf. Finishing. – 1997. – Vol. 84. – № 4. – P. 62–65.

255. Jakab M. A. Effect of Molybdate, Cerium, and Cobalt ions on the Oxygen Reduction Reactions on AA 2024–T3 and Selected Intermetallics / Jakab M.A., Presuel-Moreno F., Scully J.R. // J.Electrochem.Soc.– 2006.– Vol.153, №7.– B224–B252.

256. The Electrochemical Characteristics of Bulk–Synthesized Al₂CuMg / Buchheit R.G., Montes L.P., Martinez M.A. et al. // J. Electrochem. Soc. 1999– Vol.146, №12.– P.4424–4428.

257. Burleigh T.D. Corrosion potential for aluminum alloys measured by ASTM G 69 / Burleigh T.D., Rennick R.C., Bovard F.S.// Corrosion.– 1993.– Vol.49, № 8.– P.683–685.

258. Donten M. Bulk and Surface Composition, Amorphous Structure, and Thermocrystallization of Electrodeposited Alloys of Tungsten with Iron, Nickel and Cobalt / Donten M. // J. Solid State Electrochem.– 1999.–Vol. 3.– P. 87 – 96.

259. Electrodeposition of Ni–W, Ni–Mo and Ni–Mo–W alloys from pyrophosphate baths / Cesiulis H., Donten V., Donten V.L. et al. // Materials Sci. (Medžiagotyra). – 2001.–Vol. 7, № 4.– P.237–241.

260. Increase in rate of electrodeposition and Ni(II) concentration as a way to control of grain size of amorphous/nanocrystalline Ni–W alloys / Cesiulis H., Baltutiene A., Donten M. et al. // J.Solid State Electrochem.– 2002.– № 6.– P. 237–244.

261. Formation of ductile amorphous and nanocrystalline Ni–W alloys by electrodeposition / Yamasaki T., Tomohira R., Ogino Y. et al. // *Plating and Surf. Finishing.*– 2000.– Vol.87, № 5.–P.148–152.
262. Tsui T.Y. Substrate effects on nanoindentation mechanical property measurement of soft films on hard substrates / Tsui T.Y., Pharr G.M. // *J. Mat. Res.*– 1999.–Vol. 14, № 1.– P.292–301.
263. On the hardness of coated systems / Korsunsky A.M. et al.// *Surf. Coat. Technol.*– 1998.– Vol. 99.– P.171–183.
264. Cesiulis H. Electrolyte Considerations of Electrodeposited Ni–W Alloys for Microdevice Fabrication / Cesiulis H., Podlaha–Murphy E.J. // *Materials Sci. (Medžiagotyra)*. – 2003.–Vol. 9, № 4.– P.329–333.
265. Donten M. Formation of nanofibers in thin layers of amorphous W alloys with Ni, Co, and Fe obtained by electrodeposition / Donten M., Stojek Z., Cesiulis H. // *J. Electrochem. Soc.*– 2003. –Vol.150, №2.–C95–C98.
266. Стенд для изучения аэродинамических и кинетических процессов конверсии средних примесей в выпускных газах / Зубков Л.Ф., Веды В.Е., Ровенский А.И. и др. // *Интегр. технологии и энергосбережение.* – 2003. – №2. – С.122–126.
267. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды / Кальвода Р., Зыка Я., Штулик К. и др.; пер. с англ.– М.: Химия, 1990.– 240 с.
268. Юрченко Э.Н., Стукан Л.В., Храмов Б.Л. и др. // *ЖПХ.*– 1993.– Т.66, № 4.– С.732–736.
269. Марценюк–Кухарук М.Г., Орлик С.Н. и др. // *Укр.хим.журн.*– 1993.– Т.59, №6.– С.588–594.
270. Зайченко Ю.П. Исследование операций / Зайченко Ю.П.– Киев: Выща школа, 1988.– 552 с.
271. Григорьев О.В. Положительные электроды на основе оксидов ванадия для литиевых аккумуляторов / Григорьев О.В., Кулова Т.Л., Скундин А.М. / XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тез.докл. – М.: С. 244.
272. Тилус В. Блочные катализаторы на металлических носителях на службе защиты окружающей среды / Тилус В., Забретки Е., Глузек Й. // *Кинетика и катализ.* – 1998. – Т.39, № 5. – С.686–690.
273. Блочные сотовые катализаторы в промышленном катализе / Менон П.Г., Цвинкельс М.Ф.М., Йохансон Е.М. и др. // *Кинетика и катализ.* –1998. – Т.39, № 5. – С.670–681.
274. Brown S.D. Anodic Spark Deposition from Aqueous Solutions of NaAlO₂ and Na₂SiO₃ / Brown S.D., Kuna K.J., Tran B.V. // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1971. – Vol. 54, № 4. – P. 384–390.
275. Стадийность в анодно–катодных микроплазменных процессах / Марков Г.А., Белеванцев В.И., Слонова А.И. и др. // *Электрохимия.* – 1989. – Т. 25, вып. 11. – С. 1473–1479.

276. Слонова А.И. О роли состава силикатного электролита в анодно-катодных микродуговых процессах/ Слонова А.И., Терлеева О.П., Марков Г.А. // Защита металлов. –1997. – Т. 33, № 2. – С.208–212.

277. Миснянкин Д.А. Получение керамических покрытий на алюминии из водных растворов. 1. Выбор компонентов / Миснянкин Д.А., Тонконог Д.Л., Снежко Л.А. // Вопросы химии и хим.технологии.– Дніпропетровськ: УДХТУ.– 2005. –№1. – С.85–91.

278. Снежко Л.А. Получение керамических покрытий на алюминии из водных растворов. 2. Механизм образования конверсионных слоев / Снежко Л.А., Миснянкин Д.А., Тонконог Д.Л. // Вопросы химии и хим.технологии. – Дніпропетровськ: УДХТУ. – 2005–№2. – С.185–190.

279. Влияние электролита на результат микродугового оксидирования алюминиевых сплавов / Руднев В.С., Гордиенко П.С., Курносова А.Г. и др. // Защита металлов.–1991. – Т. 27, № 1. – С. 106–110.

280. Бицидные свойства анодно-искровых слоев с фосфором и Me(II) на сплаве алюминия / Руднев В.С., Яровая Т.П., Морозова В.П. и др. // Защита металлов. – 2001. – Т.37, №1. – С. 79–84.

281. Термическое поведение оксидного слоя на алюминии / Руднев В.С., Лысенко А.Е., Недозоров П.М. и др. // Защита металлов. – 2007. – Т.43, №5. – С.510–514.

282. Синтез керамикоподобных покрытий при плазменно-электролитической обработке вентиляльных металлов / Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Борисов А.М. и др. // Известия АН. Сер. Физика. – 2000. – Т.64. – № 4. – С. 763–766.

283. Brevnov D. Uniformity of current density distribution at pattern scale during electrochemical micromachining by porous-type Anodization / Brevnov D., Gamble T., Atanassov P. // J. Electrochem. Soc. – 2006. – V.153, № 12. – P.C801–C806.

284. Duan H. Growth process of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D in silicate solution / Duan H., Wang F.// Electrochim. Acta. – 2007. – Vol.52, № 15. – P. 5002–5009.

285. Богута Д.Л. Влияние формы тока на состав и характеристики получаемых анодно-искровых покрытий / Богута Д.Л., Руднев В.С., Гордиенко С.П. // Защита металлов. – 2004. – Т.40, № 3. – С. 299–303.

286. Гнеденков С.В. Электрохимическое импедансное моделирование фазовой границы металлоокисная гетеро структура- электролит / Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Сергиенко С.И. // Электрохимия. – 2006. – Т.42, №3. – С. 235–250.

287. Костин Н.А. Импульсный электролиз / Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А.– Киев: Наукова думка, 1989. – 168 с.

288. Баковец В.В. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов / Баковец В.В., Поляков О.В., Долговесова И.П. – Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1990. – 168с.

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

290. Гордиенко П.С. Образование покрытий на аноднополяризованных электродах в водных электролитах при потенциалах пробоя и искрения / Гордиенко П.С.–Владивосток: Дальнаука, 1996. – 216 с.
291. Гордиенко П.С. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов / Гордиенко П.С., Гнеденков С.В.– Владивосток: Дальнаука, 1997.–186 с.
292. Тубилевич Х. Трибологические свойства оксидной пленки, созданной в трехкомпонентном электролите на алюминии / Тубилевич Х., Сконечны В. // Фіз. хім. механіка матеріалів. – 1999. – №6. – С.92 – 94.
293. A model for galvanostatic anodising of Al in alkaline solution / Snizhko L.O., Yerokhin A.L., Gurevina N.L. et al. // *Electrochimica Acta*. – 2005. – Vol.50.– P.5458–5464.
294. Spatial characteristics of discharge phenomena in plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy / Yerokhin A.L., Snizhko L.O., Gurevina N.L. et al. // *Surface and Coat. Technol.* – 2004. – Vol.177–178.– P.779– 783.
295. Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solution / Snizhko L.O., Yerokhin A.L., Pilkington A. et al. // *Electrochimica Acta*. – 2004. – Vol.49– P.2085– 2095.
296. Rama krishna L. Kinetics and properties of micro arc oxidation coating deposited on commercial Al alloys / Rama krishna L., Sudha Purnima A., Wasekar N.P. // *Metallurg. Mater. Trans.* – 2007. – Vol.38, № 2. – P. 370– 378.
297. Модифицирование марганцем анодных слоев, содержащих оксиды вольфрама / Лукиянчук И.В., Руднев В.С., Панин Е.С. и др. // *Журн. прикл. химии.* – 2003. – Т.76, № 10. – С.1639– 1641.
298. Состав и каталитическая активность плазменно–электролитических оксидно–марганцевых пленок на титане, модифицированных соединениями серебра / Васильева М.С., Руднев В.С., Тырина Л.М. и др.// *Журн. прикл. химии.* – 2005. – Т.78, № 11.– С.1891– 1894.
299. Ni–, Cu–содержащие слои на алюминии. Получение, состав и каталитические свойства / Тырина Л.М., Руднев В.С., Лукиянчук И.В. и др. // *Доклады Академии Наук.* – 2007. – Т.415, № 2. – С.1– 4.
300. Пат. 2241541 Российская Федерация, МПК⁷ В 01 J 37/34, 21/04, 21/06. Способ получения оксидных катализаторов / Руднев В.С., Васильева М.С., Яровая Т.П. и др; заявитель и патентообладатель Ин–т химии Дальневост. отд. РАН.– №2003123882/04 ; заявл. 30.07.03 ; опубл. 10.12.04, Бюлл. № 24.
301. Формирование и состав содержащих Mn, Co, Pb, Fe анодных слоев на титане / Васильева М.С., Руднев В.С., Тырина Л.М. и др. // *Химия и хим. технология.* – 2003. – Т.46, № 5. – С. 164–166.
302. Фазовый состав микродуговых покрытий на титане в боратном ратворе / Васильева М.С., Руднев В.С., Тырина Л.М. и др. // *Журн. прикл. химии.* – 2002. – Т.75, № 4. – С.583– 586.

303. Leng Y.X. Structure and properties of passivating titanium oxide films fabricated by DC plasma oxidation / Leng Y.X., Chen J.Y., Sun H. // *Surface and Coat. Technol.* – 2003. – Vol.166.– P.176– 182.

304. Matsushima Y. Plasma oxidation of titanium electrode in DC-plasma above the water surface / Matsushima Y., Yamazaki T., Maeda K. // *J.Am.Ceram.Soc.*– 2006. – Vol.89, № 3. – P.799– 804.

305. Сравнительный анализ формирования и некоторых характеристик микроплазменных покрытий на алюминиевом и титановом сплавах / Терлеева О.П., Белванцев В.И., Слонова А.И. и др. // *Защита металлов.* – 2006. – Т. 42, № 3. – С.292–299.

306. О стойкости титан–двоокисномарганцевых анодов при катодном травлении металлов / Животовский Э.А., Штанько В.М., Калиновский Е.А. и др.// *Защита металлов.* – 1978. – №3. – С.331– 332.

307. Синявский В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. 2–е изд./ Синявский В.С., Вальков В.Д., Калинин В.Д. – М.: *Металлургия*, 1986.– 368с.

308. Buchheit R.G. Evidence for Cu Ion Formation by Dissolution the Al₂CuMg Intermetallic Compounds in Rotation Ring–Disk Collection Experiments / Buchheit R.G., Martinez M.A., Montes L.P.// *J.Electrochem.Soc.* – 2000.– Vol.147, №1.– P.119–124.

309. Twite R.L. Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace protection / Twite R.L., Bierwagen G.P.// *Progress in Organic Coatings.*– 1998.–Vol.33.– P.91–100.

310. Vukmirovic M.B. Dealloying and Corrosion of Al Alloy 2024–T3 / Vukmirovic M.B., Dimitrov N., Sieradzki K. // *J. Electrochem. Soc.*– 2002.–Vol.149, № 9.–B428–B439.

311. Plevbare G.O. Oxygen Reduction Reactions Kinetics on Chromate Conversion Coated Al–Cu, Al–Cu–Mg and Al–Cu–Mn–Fe Intermetallic Compounds / Plevbare G.O., Scully J.R.// *J. Electrochem. Soc.*–2001.– Vol.148, №5.–B196–B207.

312. Промышленные алюминиевые сплавы: Справ. изд. / Алиева С.Г. и др.– М.: *Металлургия*, 1984. – 528 с.

313. Формалізація опису процесів електрохімічного формування металоксидних систем / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Желавський С.Г. и др.// *Вестн. Харьк. Гос. Политехн. Ун-та.*– Харьков: Вища школа, 1999.– № 90. – С. 3–5.

314. Закономерности электросинтеза оксидов на сплавах алюминия / Ведь М.В., Сахненко М.Д., Ярошок Т.П. и др. // *Вопросы химии и химической технологии.*– Днепропетровськ: УДХТУ, 2008.– №1.– С. 131–136.

315. Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию / Аверьянов Е.Е.–М.: *Машиностроение*, 1988. – 224 с.

316. Анодна поведінка алюмінію у водних розчинах дифосфату / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Ярошок Т.П. и др. // *Вісник НТУ “ХПІ”.*– Харків: НТУ “ХПІ”, 2007.–№ 32.– С.16–19.

317. Деклараційний пат. на корисну модель 9332 Україна, МПК 7C25D11/02, 11/06. Спосіб отримання оксидних покриттів на алюмінії та його спла-

вах / Сахненко М.Д., Богоявленська О.В., Ведь М.В., Ярошок Т.П., Раковський В.В., власник – НТУ „ХПІ”. – U200502609, заявл.22.03.2005; опубл. 15.09.2005; Бюл. № 9.

318. Пат. на корисну модель 21347 Україна. МПК C25D11/04. Електроліт для анодування сплавів алюмінію / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Ярошок Т.П. та ін. власник – НТУ „ХПІ”. – U200609575, заявл.04.09.2006; опубл. 15.03.2007; Бюл. № 3.

319. Curran J.A. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings / Curran J.A., Clyne T.W. // Acta Materialia.–2006.– Vol. 54 .– P.1985–1993.

320. Распределение легирующих элементов при анодно-искровом оксидировании алюминиевых сплавов в концентрированной серной кислоте / Долговесова И.П., Баковец В.В., Никифорова Г.Л. и др. // Защ. металлов.– 1987.– Т.23, № 7.– С.699 – 702.

321. Закономерности формирования микродугового оксидирования систем для экотехнологий / Ведь М.В., Богоявленская Е.В., Ярошок Т.П. и др. // Інтегровані технології та енергозбереження.– Харків: НТУ “ХПІ”, 2006.– №1.– С. 109–114.

322. Ведь М.В. Особенности формирования марганец- и кобальтсодержащих оксидных покрытий на сплавах алюминия / Ведь М.В. // Вопросы химии и химической технологии.– Днепропетровск: УДХТУ, 2005.– № 6.– С.153–156.

323. Коррозионная стойкость конверсионных покрытий сплава Д16 / Штефан В.В., Ведь М.В., Сахненко Н.Д. и др. // Вісник НТУ “ХПІ”.– Харків: НТУ “ХПІ”, 2006.– №12.– С.116–121.

324. Особливості анодного окиснення сплавів алюмінію у присутності оксоаніонів / Ведь М.В., Сахненко М.Д., Ярошок Т.П. и др. // Вісник НТУ “ХПІ”.– Харків: НТУ “ХПІ”, 2006.– №13.– С.10–15.

325. Пат. на корисну модель 21244 Україна, МПК C23C22/05, C23C22/82. Електроліт для одержання захисного покриття на алюмінії та його сплавах / Штефан В.В., Ведь М.В., Сахненко М.Д., власник – НТУ „ХПІ”. – U200607748, заявл.10.07.2006; опубл. 15.03.2007; Бюл. № 3.

326. Ведь М.В. Функціональні покриття на алюмінії та його сплавах / Ведь М.В., Ярошок Т.П., Богоявленська О.В. // Вестник НТУ “ХПИ”.– Харьков: НТУ “ХПИ”, 2005.– № 15.– С.43–46.

327. Властивості анодних покриттів на алюмінії та його сплавах / Богоявленська О.В., Сахненко М.Д., Ведь М.В. и др. // Вестник НТУ “ХПИ”.– Харьков: НТУ “ХПИ”, 2005.– №25.– С.51–54.

328. Функціональні оксидні покриття на сплавах алюмінію: синтез та діагностика / Ведь М., Богоявленська О., Сахненко М. // Фізико-хімічна механіка матеріалів.– Львів: ФМІ НАН України.–2006.– № 5.– Т.2.– С.728–733.

329. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. – М.: Химия, 2000.– 480 с.

330. Разина Н.Ф. Окисные электроды в водных растворах / Разина Н.Ф.– Алма-Ата: Наука, 1982. – 160 с.

331. Одынец Л.Л. Физика окисных пленок / Одынец Л.Л., Ханина Е.Я.– Петрозаводск: Изд–во ПГУ, 1981. – 74 с.

332. Юнг Л. Анодные оксидные пленки: Пер.с англ. / Юнг Л.– Л.: Энергия, 1967. – 232 с.

333. Деклараційний пат. на корисну модель 4612 Україна, МПК 7 C 25D11/02. Електроліт для нанесення покриття діоксидом маргану на алюміній та його сплави / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Ярошок Т.П. та ін., власник – НТУ „ХПІ”.– №2004 0604971, заявл. 23.06.2004; опубл. 17.01.2005, Бюл. № 1.

334. Пат. 74104 Україна, МПК 7C25D11/02, 11/04. Спосіб електролітичного нанесення покриття діоксидом маргану на алюміній та його сплави / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Ярошок Т.П. та ін., власник – НТУ „ХПІ”.– U2004 0604983, заявл.23.06.2004; опубл. 11.10.2005; Бюл. № 10.

335. Ved M. Simulation of the Chromate free treatment for aluminum alloys using artificial neuron networks / Ved M., Sakhnenko N., Shtefan V. // Advances in Materials Science. – Gdansk: GTU. – 2007.– Vol.7, №2 (12).– P.284–289.

336. Ведь М.В. Формирование покрытий оксидами марганца и кобальта на сплавах алюминия / Ведь М.В., Сахненко Н.Д. // Коррозия: материалы, защита.– М.: ИФХ и Э РАН. – 2007.– № 10.– С. 36–41.

337. Новосельский И.М. Метод вольтамперометрии в исследовании многостадийного процесса пассивации металлов / Новосельский И.М., Менглишева Н.Р.// Электрохимия. – 1981. – Т.17, № 11. – С.1621–1627.

338. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии : Пер. с англ. / Под ред. Д.Бриггса, М.П. Сиха.– М.: Мир, 1987. – 600 с.

339. Деклараційний пат. на корисну модель 9330 Україна, МПК 7 C25D11/02. Спосіб отримання кобальтвмісних покриттів на алюмінії та його сплавах / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Ярошок Т.П. та ін., власник – НТУ „ХПІ”.– U2005 02607, заявл.22.03.2005; опубл.15.09.2005; Бюл. № 9.

340. Электрохимический импеданс / Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б.та ін.– М.: Наука, 1991.– 336 с.

341. Lunarska E. Corrosion resistance of plasma-assisted chemical vapor deposition (PACVD) TiN-coated steel in a range of aggressive environments / Lunarska E., Ageeva N., Michalski J. // Surface and Coatings Technology. – 1996. – P. 125–130

342. Саакян Л.С. Развитие представлений Г.В. Акимова о поверхностной оксидной пленке и ее влиянии на коррозионно–механическое поведение алюминиевых сплавов / Саакян Л.С., Ефремов А.П., Эпельфельд А.В. // Защита металлов.– 2002.– Т.38, № 2.– С.186–191.

343. Лазарев В.Б. Химические и физические свойства простых оксидов металлов / Лазарев В.Б., Соболев В.В., Чаплыгин И.С.– М.: Наука, 1983.– 239 с.

344. Лазарев В.Б. Электропроводность оксидных систем и пленочных структур / Лазарев В.Б., Красов В.Г., Чаплыгин И.С. – М.: Наука, 1979.– 168 с.

345. Fóti G. Electrochemical Promotion of Catalysis / Fóti G., Bolzonella I., Comminellis C./ *Modern Aspects of Electrochemistry*.– 2004.– Vol.36.– P. 191–254.
346. Oxygen evolution anodes composed of anodically deposited Mn–Mo–Fe oxides for seawater electrolyses / Abdel Ghany N.A., Kumagai N., Meguro S. et al. // *Electrochimica Acta*.– 2002.–Vol.48.– N 1.– P.21–28.
347. Электролитический синтез оксидных соединений как основа получения высокоэффективных материалов для литиевых аккумуляторов / Шембель Е.М., Нагирный В.М., Апостолова Р.Д. и др.– Днепропетровск: УГХТУ, 2006.– 209 с.
348. Багоцкий В.С. Основы электрохимии / Багоцкий В.С.– М.: Химия, 1988.– 400 с.
349. Нетрадиційні електрохімічні системи перетворення енергії / Кузьмінський С.В., Колбасов Г.Я., Тевтуль Я.Ю. и др.– Київ: Академперіодика, 2002.– 182 с.
350. Трунов А.М. Термодинамические аспекты механизма электровосстановления молекулярного кислорода в водных растворах / Трунов А.М. // *Вісник Харківського національного університету*.– Харків: ХНУ.– 2005.– № 648.– С.216–219
351. Электрокаталитические свойства тетрафенилпорфирина и его комплекса с Mn(III) в реакции электровосстановления кислорода / Джамбек А.А., Джамбек А.И., Макордей Ф.В. и др. // *Вісник Харківського національного університету*.– Харків: ХНУ.– 2005.– № 648.– С.105–108.
352. Electroreduction mechanism of Oxygen investigated by electrochemical impedance spectroscopy / Itagaki M., Hasegawa H., Watanabe K. Et al. // *J. Electroanal. Chem.* – 2003.– Vol.557.– P.59–73.
353. Oxygen kinetics and mechanism at electrocatalyst on the base of palladium–iron system / Tarasevich M.R., Zhutaeva G.V., Bogdanovskaya M.V. et al.// *Electrochimica Acta*.– 2007.–Vol.52.– N 15.– P.5108–5118.
354. Дамьянович А. Механизм и кинетика реакций кислородного электрода / Дамьянович А. // *Современные проблемы электрохимии*; пер. с англ. – М.: Мир, 1971. – С.345 – 446.
355. Тарасевич М.Р. Механизм и кинетика восстановления кислорода на металлических электродах. Кинетика сложных электрохимических реакций / Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И.– М.: Наука, 1981.– С.104–165.
356. Tarasevich M.R. Oxygen electrochemistry / Tarasevich M.R., Sadrowski A., Eager E. // *Comprehensive treatise* / Ed. Conway B.E.– N.Y.: Plenum, 1983.– Vol.7.– P.301–398.
357. Hoare J.P. The electrochemistry of Oxygen / *Enciclopedia of electrochemistry of the elements* / Hoare J.P.– New York : Marcel Deccer, 1974.– Vol.2.– P.191–393.
358. Landolt D. Electrodeposition science and technology in the last quarter of the twentieth Century / Landolt D.// *J. Electrochem. Soc.*– 2002.– Vol. 149.–N 3.– P.9–20.
359. Gotz M. Binary and ternary anode catalyst formulations including the element W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas / Gotz M., Wendt H.// *Electrochimica Acta*.– 1998.–Vol.43.– N 24.– P. 3637–3644.

360. Волков С.В. Некоторые проблемы современной электрохимии / Волков С.В., Козин Л.Ф., Омельчук А.А. // Украинский хим. журнал.– 2005.– Т.71, № 7.– С.3–32.

361. Елинек Т.В. Успехи гальванотехники. Обзор мировой специальной литературы за 2004–2005 годы / Елинек Т.В. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2006.– № 2.– С.10–16; № 3.–С.10–27.

362. Пат. на корисну модель 30072 Україна, МПК С25D 11/04. Електроліт для анодування сплавів титану / Сахненко М.Д., Ведь М.В., Ярошок Т.П., Богоявленська О.В., власник – НТУ „ХПІ”.– u2007 11446, заявл.15.10.2007; опубл. 11.02.2008; Бюл. № 3.

363. Oxide film formed on Ti by the microarc anodic method / E. Lunarska, O. Chernyayeva, M. Ved et al. // Ochrona przed Korozja.– Gdansk: GTU, 2007.– № 11A.– P.265 – 269.

364. Plazma oxidation of the titanium electrode in DC-plazma above the water surface / Matsushima Y., Yamasaki T., Maeda K. Et al. // J. Am. Ceram. Soc.– 2006.– Vol.89.–N 3.– P.799–804.

Наукове видання

ВЕДЬ Марина Віталіївна
САХНЕНКО Микола Дмитрович

**КАТАЛІТИЧНІ ТА ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ
СПЛАВАМИ І СКЛАДНИМИ ОКСИДАМИ:
ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ,
ПРОГНОЗУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ**

Монографія

Роботу до друку рекомендував Я.М. Пітак

За авторською редакцією

План 2009 р., поз. 62/

Підп. до друку . .10. Формат 60 x 84 1/16. Папір офсетн. №2

Друк різнограф. Гарнітура Times New Roman. Ум. друк. арк.

Обл.-вид. арк.16,0. Наклад 300 прим. Зам.№ . Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ „ХП”.

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 116 від 10.07.2000 р.

61002, Харків, вул.Фрунзе, 21

Друкарня НТУ „ХП”. 61002, Харків, вул.Фрунзе, 21