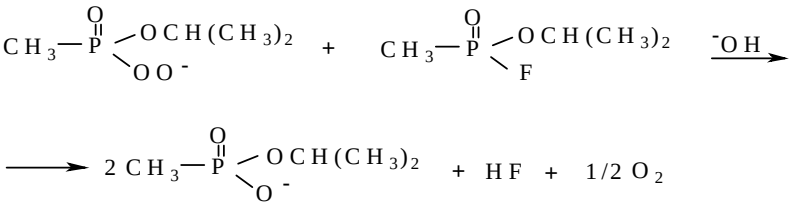


Схема 2. Перетворення зарину під дією суміші
"пероксикарбонова кислота-гидроген пероксид."

Гідроліз зарину (GB) у присутності лугів відбувається значно швидше, ніж у присутності кислот. Це пояснюється значно більшою нуклеофільністю аніона гідроксилу OH^- у порівнянні з недисоційованою молекулою води. З гидроген пероксидом в лужному середовищі (реакція з HOO^-) реакція взаємодії із зарином за механізмом ідентична лужному гідролізу даної БТХР. Як гідропероксид ізопропілового ефіру метилфосфорної кислоти, що утворюється як продукт, так і її аніон швидко розкладається до нетоксичних продуктів у результаті реакції або з гидроген пероксидом, або з іншою молекулою GB. Так при pH 7,4 час 50% гідролізу БТХР у присутності 0,1% H_2O_2 скорочується з 8 годин до 84 хв., а при pH 8,4 – з 84 хв. до 12 хв. Для дегазації GB та інших фторангідридів алкілфосфонових кислот рекомендується 3% розчини H_2O_2 у лугах; у них розкладання БТХР відбувається приблизно в 50 разів швидше, ніж за умов лужного гідролізу.

У порівнянні з такими штатними речовинами для дегазації, як Кальцію гіпохлорит, дихлоретан, луги та хлораміни різного складу, вплив перексикарбонових кислот на конструктивні матеріали об’єктів, практично відсутній.

Таким чином показана доцільність застосування органічних пероксикарбонових кислот, як високоефективних та універсальних за спектром дії дегазуючих засобів БТХР.

Список літератури: 1. *Glasser H., Chang D.P.Y., Hiekman D.C.J.* All Waste Manage. Assoc., 1991, v. 41, N 9, P. 1180-1188. **2.** *Аникиенко Д.А., Кузьменко А.И.* Металлокомплексный катализ обрыва цепей окисления сульфоксидов: Тез. докл. VI нефтехим. симпоз. Киев. (15-20 окт. 1990 г.). М.: Наука, 1990, 127 с. **3.** *Abrams J.T., Barker R.L., Jones W.E., Woodward F. J.Soc*., Chem.Ind.,1949, v. 68, N 8, P. 237. **4.** *Машкина А.В.* Кинетика и катализ, 1986, т. 27, N 4, С. 860-868. **5.** *Соборовский Л.З., Эпштейн Г.Ю.* Химия и технология боевых отравляющих веществ. М.-Л.: Госиздат. оборон. пром., 1938. 587 с. **6.** *Щербакова Л.Ф., Шантроха А.В., Гормай В.В. и др.* В сб.: Экологические проблемы уничтожения химического оружия. Тез. докл. науч.-техн. конф. (10-11 июня 1993 г.). Вольск, 1993, С.13-14. **7.** *Szafnaniec Liuda L., Rohrbaugh Denni K., Procell Lawrence R., Moclner Brian K., Yang Yu-Chu.,* Окисление льюзита, сернистого и азотистого иприта. Научная конференция по исследованию химического оружия, Абердик, шт. Мэриленд, 16-19 ноября 1993 г. Аннотация. Oxidation of Lewisite and sulfur and nitrogen mustards / // Sci. Conf. Chem. Def. Res. Aberdeen, Md, 16-19 Nov., 1993: Abstr. Dig. / US Army Edgewood Res Dev. And Eng. Cent. – [Aberdeen (Md)], 1993. – P. 44. – Англ. **8.** *Bunton C.A., Foroudian H.J., Kumar Anurad,* Окисление сульфидов и окислительный гидролиз тиоарильных эфиров пероксимоносульфатом. Oxydation of sulfides and oxidative hydrolysis of thioaryl esters by peroxymonosulfate (78) / // Sci. Conf. Chem. Def. Res. Aberdeen, Md, 16-19 Nov., 1993: Abstr. Dig. / US Army Edgewood Res Dev. And Eng. Cent. – [Aberdeen (Md)], 1993. – P. 44. – Англ. .**9.** *Bartram P.W.*, The oxidation of 2-chloroethyl phenyl sulfide by magnesium monoperoxypthalate (88) / // Sci. Conf. Chem. Def. Res. Aberdeen, Md, 16-19 Nov., 1993: Abstr. Dig. / US Army Edgewood Res [Aberdeen (Md)], 1993. – P. 48. – Англ. **10.** *Hovanec J.W., Henderson Vikki D., Albizo Johnnie M.,* The destruction of Vx in aqueous sodium hydroxide with and without hydrogen peroxide (124) // Sci. Conf. Chem. And Biol. Def. Res. Aberdeen, Md, 15-18 Nov., 1994: Abstr. Dig. - [Aberdeen (Md)], 1994. – P. 61. – Англ.

Подано до редколегії 23.05.06

УКД 621.35

М. В. ВЕДЬ, канд. техн. наук; ***М. Д. САХНЕНКО***, докт. техн. наук;
Т.П. ЯРОШОК, канд. техн. наук; ***О. В. БОГОЯВЛЕНСЬКА***,
Р.О. ШЕВЧЕНКО, НТУ “ХПІ”

ОСОБЛИВОСТІ АНОДНОГО ОКИСНЕННЯ СПЛАВІВ АЛЮМІНІЮ У ПРИСУТНОСТІ ОКСОАНІОНІВ

Досліджено реакції, що перебігають при анодній поляризації алюмінію та його сплавів у лужних розчинах за присутності оксоаніонів різної природи. Встановлено механізм та кінетичні параметри стадій, у яких вони беруть участь. На підставі аналізу характеристичних критеріїв запропоновано узагальнену схему, яка відбиває всю сукупність перетворень.

The electrode reaction occurring during anodic polarization of aluminum and it alloys in alkaline solutions with oxoanions of different nature were studied. The mechanism and kinetic parameters of the steps affected by these ions were determined. The characteristic criteria analyses result in general scheme reflected totality of reactions.

Вступ. Останнім часом багато зусиль спрямовано на створення поліфункціональних покривів, які поєднують високий хімічний опір з каталітичною активністю, механічною міцністю, термостійкістю тощо. Значну увагу при цьому приділяють підкладкам з алюмінію та його сплавів, як досить некоштовним, легким та технологічним матеріалам, гнучку обробку яких здійснюють переважно електрохімічними методами. Наразі розроблено підходи щодо створення на поверхні означених металів тонких практично безпоруватих оксидних шарів [1], захисних плівок значної товщини [2], конверсійних покривів [3] тощо. Однак проблема полягає у формуванні міцно зчеплених з носієм матеріалів варійованого складу з розвиненою поверхнею. На наш погляд, її можна розв’язати шляхом анодного оксидування у розчинах, до складу яких входять іони – активатори розчинення оксиду алюмінію (наприклад, OH^-) та

іони, здатні формувати функціональні покриви (ФП). Можливість перебігу водночас декількох реакцій створює умови для конкурентних маршрутів та сприяє включенню ФП до оксидної матриці. Реалізація такого підходу потребує дослідження закономірностей анодної поведінки алюмінію та його сплавів у лужних розчинах варійованого складу.

Методика досліджень. Кінетику анодного окиснення алюмінію (Al – 99,809 %; Fe – 0,157 %; Cu – 0,034 %) та сплаву АМц (ω_{Mn} = 1...1,6 %) у розчинах КОН варійованої концентрації (c_{OH^-} = 0,01...0,05 моль/л) та у присутності оксоаніонів різної природи (пасивуючих – $P_2O_7^{4-}$, окисної дії – MnO_4^-) досліджували поляризаційним методом. Поверхню зразків хімічно знежирювали, травили та попередньо катодно поляризували у лужному розчині.

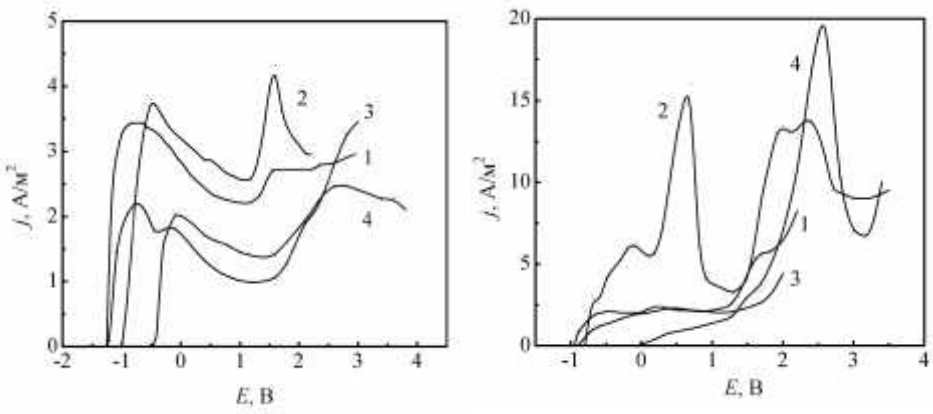
Поляризаційні вимірювання у потенціодинамічному режимі з швидкістю сканування потенціалу $s = 2\cdot10^{-3}\ldots10^{-1}$ В/с проводили з використанням потенціостата ПІ-50-1.1 і програматора ПР-8 у комірці ЯСЕ-2 за трьохелектродною схемою. Робочий електрод – зразок алюмінію або сплаву АМц площею 0,25 см^2, допоміжний – платинова сітка, електрод порівняння – гідраргірумоксидний напівелемент. Кінетичні параметри анодних реакцій та характеристичні критерії визначали за результатами статистичної обробки даних паралельних дослідів.

Результати та їх обговорення. На анодних поляризаційних залежностях зразків алюмінію у розчинах КОН наявні дві хвилі (Рис. 1а, крива 1), тоді як для сплаву між двома хвилями з'являється додатковий пік (Рис. 1б, крива 1), причому граничний струм першої хвилі зменшується порівняно із зареєстрованим для алюмінію, а останньої – значно зростає. Така геометрія вольтамперограм з урахуванням чисельних значень їх параметрів (таблиця) дозволяє припустити, що перша хвиля відповідає окисненню алюмінію, остання – домішків більш позитивних металів, а додатковий пік АМц –мангану. Згідно з літературними даними [4] анодне окиснення алюмінію перебігає за схемою

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow Al(OH)_4^-; \qquad (1)$$

$$Al + 4OH^- \rightarrow Al(OH)_4^- + 3e, \qquad (2)$$

за якою розчинення поверхневих плівок оксидів і гідроксидів (1) вважають лімітуючою стадією, швидкість якої визначається дифузією іонів $Al(OH)_4^-$ та OH^-. Проведений нами аналіз кінетичних параметрів реакції дозволяє дійти висновку про незалежність потенціалу першої хвилі $E_{п1}$ та співвідношення $j_п/\sqrt{s}$ від швидкості сканування потенціалу в інтервалі $s = 2\cdot10^{-3}\ldots2\cdot10^{-2}$ В/с, що у сукупності зі значеннями критеріїв Семерано X_s = 0,5 (Рис.2) та X_c = 0,92 свідчить на користь вищенаведеного механізму.



а б

Рис. 1. Вольтамперограми алюмінію (а) і сплаву АМц (б) у розчинах:
1 – КОН (0,035 моль/л); 2 – $K_4P_2O_7$ (1 моль/л);
3 – $KMnO_4$ (0,01 моль/л), КОН (0,035 моль/л);
4 – $KMnO_4$ (0,5 моль/л), КОН (0,035 моль/л).
Швидкість сканування потенціалу $2\cdot10^{-2}$ В/с

Таблиця

Параметри анодних вольтамперограм електродів у досліджених розчинах при швидкості сканування потенціалу $2\cdot10^{-2}$ В/с

Матеріал електрода	Стаціонарний потенціал E_c, В	Потенціал напівхвилі $E_{п/2}$, В			Граничний струм $j_п$, А/м^2		
		1	2	3	1	2	3
КОН (0,035 моль/л), pH = 12,5							
Al	-1,25	-1,21	–	1,36	3,44	–	0,64
АМц	-0,96	-0,86	0,08	1,45	2,08	0,38	3,62
$K_4P_2O_7$ (1 моль/л), pH = 11,2							
Al	-1,00	-0,74	–	1,42	3,79	–	1,76
АМц	-0,84	-0,67	0,23	1,47	6,15	10,6	10,82
$KMnO_4$ (0,01 моль/л), КОН (0,035 моль/л)							
Al	-1,26	-1,06	–	2,56	2,21	–	2,36
АМц	-0,98	-0,83	–	0,18	2,61	–	1,41
$KMnO_4$ (0,5 моль/л), КОН (0,035 моль/л)							
Al	-0,48	-0,34	–	2,10	3,79	–	1,12
АМц	-0,04	1,37	–	2,27	2,12	–	17,91

В той же час деякі дані не узгоджуються з маршрутом (1 – 2), зокрема, підвищення швидкості сканування $s > 2\cdot10^{-2}$ В/с приводить до зростання $E_{п1}$, притаманного вже гальмуванню стадії переносу заряду. Крім того, порядок

реакції за OH^--іонами $p_{OH^-} = 0{,}9$ також не відповідає реакції (2). Відхилення значення p_{OH^-} від одиниці [5] можна пояснити з огляду на адсорбцію гідроксид-іонів на поверхні алюмінію, на що вказує і незалежність $j_п$ від c_{OH^-} в діапазоні низьких концентрацій. Якщо ж врахувати той факт, що поляризаційні вимірювання здійснено після попередньої катодної активації зразків (відновлення поверхневих оксидів або гідроксидів), можна припустити, що розчинення алюмінію відбуватиметься за наступним механізмом

$$Al + OH^-_{адс} \rightarrow AlOH^{2+} + 3e\,, \qquad (3)$$

$$AlOH^{2+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)^-_4\,, \qquad (4)$$

причому лімітуючою при $s > 2\cdot10^{-2}$ В/с буде стадія (3). На підставі аналізу концентраційних залежностей $E_{п1}$ встановлено зв'язок між окисно-відновним потенціалом стадії (3) та pH розчину

$$E = E_0 - 0{,}02\ \text{pH}. \qquad (5)$$

Співвідношення (5), з урахуванням [6], підтверджує запропонований механізм (3 – 4).

Лінеарізація залежностей потенціалів перших піків від швидкості сканування у координатах $E_п$-$\sqrt{s}$ (Рис.3) доводить [7], що при анодній поляризації відбувається пасивація металу за рахунок утворення фазового оксиду

$$2Al(OH)^-_4 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O + 2OH^-\,. \qquad (6)$$

Характеристичні критерії першої хвилі окиснення сплаву АМц ідентичні до відповідних параметрів розчинення алюмінію.

Геометрія вольтамперограм алюмінію та АМц у розчинах пірофосфатів варійованої концентрації відрізняється наявністю піків адсорбційної природи (Рис.1, криві 2) та зростанням граничних струмів, незважаючи на зниження pH середовища до 11,2. Аналіз сукупності характеристичних критеріїв свідчить про адсорбцію $P_2O_7^{4-}$-іонів на поверхні металів та утворення комплексів за їх участю, а розрахований порядок реакції $p_{P_2O_7^{4-}} = 0{,}8$ дозволяє припустити появу стадії

$$Al + P_2O^{4-}_{7\,адс} \rightarrow AlP_2O^-_7 + 3e \qquad (7)$$

Лінійних характер $E_{п1}$-$\sqrt{s}$ залежностей (Рис. 3), однак, вказує і на формування фазового оксиду за схемою (3 – 6).

Суттєве підвищення (майже утричі) $j_п$ другого піку свідчить про утворення розчинних пірофосфатних комплексів заліза та міді з константами нестійкості в межах $K_н \approx 10^{-7}... 10^{-8}$ аналогічно до (7).

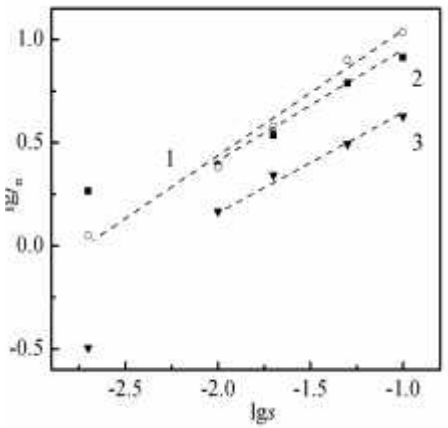


Рис. 2. Залежності граничних струмів від швидкості сканування потенціалу алюмінію у розчинах:
1 – KOH (0,035 моль/л);
2 – $K_4P_2O_7$ (1 моль/л);
3 – $KMnO_4$ (0,01 моль/л), KOH (0,035 моль/л)

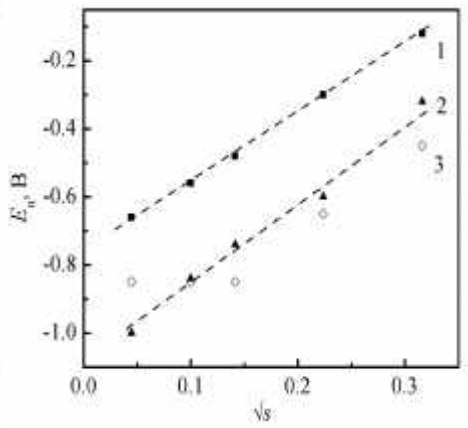


Рис. 3. Залежності $E_{п1}$ від швидкості сканування потенціалу алюмінію у розчинах:
1 – $K_4P_2O_7$ (1 моль/л);
2 – $KMnO_4$ (0,01 моль/л), KOH (0,035 моль/л);
3 – KOH (0,035 моль/л)

При додаванні у розчин KOH перманганат-іонів анодний процес суттєво ускладнюється. З підвищенням концентрації MnO^-_4 стаціонарні потенціали електродів зсуваються у позитивний бік внаслідок формування пасивної плівки навіть за відсутності зовнішньої поляризації. На першій хвилі вольтамперограм (Рис. 1, криві 3, 4) візуалізується, так званий, „післяпік", що є наслідком значної адсорбції реагенту, водночас зменшується густина граничного струму. Оскільки при цьому поляризаційні залежності у присутності MnO^-_4-іонів, на відміну від розчинів лугу та пірофосфату, лінеаризуються у координатах $\lg[j_п \cdot j/(j_п - j)]$ та спостерігається деяке зменшення співвідношення $j_п/\sqrt{s}$ з ростом швидкості сканування потенціалу, можна припустити наявність попередньої або паралельної хімічної реакції за участю адсорбованого реагенту, наприклад,

$$Al + MnO^-_{4\,адс} + 2H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + MnO_{2\,адс} + OH^-\,. \qquad (8)$$

Далі процес окиснення може перебігати за стадіями (1, 3, 4) з утворенням фазового оксиду, як це доводить залежність $E_{п1}$-$\sqrt{s}$ (Рис.3).

Другому піку вольтамперограм алюмінію у розчинах перманганатів передує хвиля, що віддзеркалює адсорбцію продукта, як і лінеарізація потенціалів другого піку у координатах $E_п$-lgs. Отже цей пік можна ототожнити з оки-

сненням адсорбованого діоксиду мангану з регенерацією MnO_4^- або утворенням MnO_4^{2-}. Слід також відзначити, що з підвищенням концентрації перманганат-іонів значно інтенсифікується пасивація сплаву АМц (навіть відсутня перша хвиля окиснення), у порівнянні з алюмінієм, однак струм другої хвилі суттєво зростає. Така поведінка цілком співпадає із схильністю досліджених матеріалів до утворення оксидних плівок (на першій хвилі), з одного боку, та здатності сполук мангану до диспропорціонування та взаємодії (на другій хвилі) – з іншого.

Досліджені закономірності цілком підтверджують механізми процесів, які пербігають при анодному оксидуванні алюмінію та його сплавів, зокрема в іскровому або мікродуговому режимі [8].

Висновки

1. Встановлено вплив оксоаніонів різної природи на механізм реакцій, що перебігають на початкових етапах анодного окиснення алюмінію та сплаву АМц, за яким пірофосфат-іони здатні утворювати комплексні сполуки з компонентами сплавів та дещо інтенсифікувати розчинення, а перманганат-іони пасивують метал за рахунок хімічної взаємодії і формування фазового оксиду без зовнішньої поляризації.

2. Розраховані кінетичні параметри процесів склали підгрунття для оптимізації режимів анодно-іскрового оксидування.

Список литературы: **1**. *Байрачный Б.И., Андрющенко Ф.К.* Электрохимия вентильных металлов.- Харьков: Выща школа, 1985.- 144 с. **2.** *Аверьянов Е.Е.* Справочник по анодированию.- М.: Машиностроение, 1988.- 224 с. **3.** *Каримова С.А.* Коррозионная стойкость алюминиевых сплавов для изделий авиационной техники // Защита металлов.-1993.-Т.29, №5.-С.729–734. **4.** *Кеше Г.* Коррозия металлов. Физико-химические принцыпы и актуальные проблемы.- М.: Металлургия, 1984.- 400 с. **5.** *Киш Л.* Кинетика электрохимического растворения металлов.- М.: Мир, 1990.- 272 с. **6.** *Ксенжек О.С., Петрова С.А.* Электрохимические свойства обратимых биологических редокс-систем.- М.: Наука, 1986.- 152 с. **7.** *Новосельский И.М., Менглишева Н.Р.* Метод вольтамперометрии в исследовании многостадийного процесса пассивации металлов // Электрохимия.- 1981.- Т. 17, № 11.- С.1621-1627. **8.** *Ведь М.В.* Особенности формирования марганец- и кобальтсодержащих оксидных покрытий на сплавах алюминия// Вопросы химии и химической технологии.- 2005.- №6.- С. 153-156.

Поступила в редколлегию 10.03.06

УДК 666.946.6

С.М. ЛОГВИНКОВ, канд. техн. наук, ***Н.К. ВЕРНИГОРА***, аспирантка,
Г.Н. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, ***В.П. ШАПОВАЛОВ***,
А.Н. КОРОГОДСКАЯ, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»
В.Н. СИДОРОВ, канд. техн. наук,УИПА

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДОБАВОК-МОДИФИКАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ ГИДРАТАЦИОННОГО ТВЕРДЕНИЯ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА

Наведено результати досліджень впливу поліфункціональних модифікаторів на властивості вогнетривких цементів. Проаналізовані зміни межі міцності при стисненні та поруватості зразків цементу з добавками у процесі гідротації. Результатами РФА та ДТА досліджень доведена ефективність експериментальної добавки у порівнянні з промисловими добавками-модифікаторами.

The results of the research in the studying of influence of polyfunctional modifiers on the qualities of refractory are given. Changes of breaking point under pressure and accessible porosity of the cement examples with additions during hydration were analyzed. Efficiency of the experimental additions in matching with industrial additions-modifiers was proved by the results of RFA and DTA.

Повышенные темпы роста мировых объемов выпуска и применения неформованных огнеупоров в сравнении со штучными огнеупорными изделиями объективно определены более высокими совокупными технико-экономическими показателями. Особо явно эта тенденция стала проявляться при использовании сухих бетонных смесей. Такие смеси удовлетворяют запросы потребителей по простоте подготовки к применению (требуется лишь добавление определенной, сравнительно маленькой дозы воды и последующее кратковременное перемешивание) и по соответствию приготовленного из них бетона гарантированным изготовителем показателям. Последнее обстоятельство определено очень высокой степенью воспроизводимости качественных и количественных соотношений всех ингредиентов в сухих бетонных смесях в сочетании с максимальным уровнем однородности полифракционного состава, обеспечиваемых сверхточным дозированием и равномерным смешением в эффективном современном оборудовании заводов-изготовителей. Приготовить огнеупорный бетон подобного качества непосредственно у потребителя проблематично из-за значительной поликомпонентности и полифракционности их составов, затрудняемых очень малым содержанием специальных добавок. При этом в сухих смесях для огнеупорных бетонов, в отличие от сухих строительных смесей [1], стремятся минимизировать содержание вяжущего (чаще всего глиноземистого или высокоглиноземистого цементов) и добавок-модификаторов, по возможности обладающих унифицированным действием. Подобный подход, особенно для бетонов с корундовым и шамотным заполнителем, позволяет незначительно снижать один из основных показателей – огнеупорность, и научно обосновано крутым и рельефным характером кривой и поверхности ликвидусов для соответст-