Список литературы: **1.** *Антропов Л.І.* Теоретична електрохімія. – Київ „Либідь”, 1993. – 540с. **2.** Коррозия. Справочник. *Под ред. Шрайера Л.Л.*; Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с. **3.** Деклараційний патент по заявці № u 2006 04243, 2006. *Байрачний Б.І., Гофман О.Л., Забара В.Ф., Єрмоленко О.О.* Мідно-сульфатний електрод порівняння з пористою диафрагмою.

Поступила в редколлегию 15.10.06

УДК 541.13; 621.35

М.В. ВЕДЬ, канд. техн. наук, НТУ ”ХПІ”

ЗАКОНОМІРНОСТІ АНОДНОЇ ФОРМОУТВОРЮЮЧОЇ ОБРОБКИ СПЛАВІВ

Досліджено процеси формоутворюючої анодної обробки сплавів алюмінію та хромонікелевих сталей, спрямовані на підвищення їх питомої поверхні. Визначено вплив складу електролітів і режимів нестаціонарного електролізу на морфологію поверхні та ступінь її розвинення із збереженням механічної міцності матеріалів. На підставі результатів експерименту обгрунтовано принципи керування поверхневою обробкою металів, схильних до пасивації.

Aluminum alloys and stainless steel form forming anodic treatment leading to specific area growth was investigated. Electrolyte composition as well as no stationary electrolysis regimes influence on the morphology and extended surface value under mechanic resistance retention was established. The general lows for passivating metals surface treatment control were justified.

Вступ. Створення нових багатофункціональних матеріалів для хімічних і електрохімічних технологій, екологічного моніторингу, які поєднують каталітичну активність у гетерогенних окисно-відновних реакціях з корозійною стійкістю в агресивних середовищах, є актуальною проблемою сьогодення. Шляхи її розв’язання вбачаються у формуванні багатошарових покривів варійованого складу та структури на носіях різноманітної природи та дизайну. У нейтралізаторах шкідливих викидів автотранспорту носії зазвичай виготовляють із жаростійких сплавів заліза, хрому або алюмінію. Висока електропровідність цих матеріалів дозволяє нагрівати їх перепусканням струму під час «холодного запуску» двигуна. Найважливішою особливістю алюмінію є здатність до електрохімічної обробки, за рахунок якої можна значно збільшити поверхню й отримати рівномірний оксидний шар, міцно зчеплений з підкладкою [1].

Попередня обробка поверхні носія відіграє важливу роль у створенні систем, працездатних у широкому спектрі експлуатаційних умов. З огляду на корозійну стійкість актуальними є питання забезпечення міцного зчеплення та 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 електрохімічні методи формоутворення поверхні. На нашу думку, швидкість розчинення і морфологію поверхні схильних до пасивності металів можна регулювати з використанням нестаціонарних, зокрема імпульсних, режимів їх анодної обробки.

Відомо [2], що ступінь розтравлювання поверхні залежить не від загальної (в межах 0,5 – 1 моль/л) концентрації солей в електроліті, а визначається співвідношенням вмісту аніонів активаторів і інгібіторів та густиною струму поляризації. Отже, дана робота присвячена обгрунтуванню режимів обробки поверхні сплавів алюмінію та жаростійких сталей та узагальненню принципів керування цими процесами з метою отримання рівномірно розтравленої поверхні носія з високою питомою площею.

Методика експерименту. Анодну обробку металів здійснювали в імпульсному гальваностатичному режимі на потенціостаті ПІ-50-1. Форму і амплітуду струму поляризації задавали програматором ПР-8. Дослідження процесів анодного розчинення сплавів алюмінію та сталі Х18Н10Т проводили у хлоридвмісних електролітах варійованого складу, до яких додавали іони-інгібітори різної природи і концентрації [3, 4]. Потенціали електродів вимірювали відносно насиченого аргентум-хлоридного електрода порівняння (АХЕ), тому всі значення потенціалів наведені за АХЕ. Ступінь розвинення поверхні контролювали за даними імпедансних вимірювань мостом змінного струму Р-5083 на частоті 10 кГц та результатами оптичної мікроскопії.

Алюміній та його сплави. Анодне окиснення схильних до пасивності металів у хлоридвмісних розчинах зазвичай перебігає за пітинговим механізмом у межах між потенціалами пітингоутворення $E_{\text{пу}}$ та репасивації пітинга $E_{\text{рп}}$ [5], 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 Cl^--іонів та температури електроліту стаціонарний потенціал ($E_{\text{с}}$), $E_{\text{пу}}$ та $E_{\text{рп}}$ алюмінію зменшуються. Лінійний характер залежності $E_{\text{пу}} - \lg c_{\text{Cl}^-}$ (рис.1) свідчить про адсорбцію Cl^--іонів на поверхні за ізо-

термою Фрейндліха [6]. Зростання температури змінює нахил залежності $E_{пу}$ – $\lg c_{Cl^-}$, що пояснюють гідратацією оксида і утворенням AlO(OH), більша електропровідність якого і зменшує $E_{пу}$ [7].

Хлорид-іони утворюють на поверхні металу активовані комплекси, які сприяють розвитку пітингів, а оксоаніони-окисники (ClO_4^-, NO_3^-) викликають пасивацію, оскільки при додаванні перхлорат-іонів $E_{пу}$ зростають (рис. 2) порівняно з їх значеннями у хлоридних розчинах (див. рис. 1). На наш погляд, такий хід залежностей (рис. 2) свідчить, що іони-інгібітори конкурентно адсорбуються на поверхні металу, за рахунок чого пасивують її та водночас створюють умови для рівномірного розподілу зон травлення. Тому за наявності таких аніонів у розчині відбувається зміна морфології поверхні підкладки: зростання кількості глибоких пітингів та мікроканалів на їх внутрішній поверхні з радіусами не більше 300 нм. Для додаткового розширення радіусу мікроканалів в електроліт додають нітрат-іони [4].

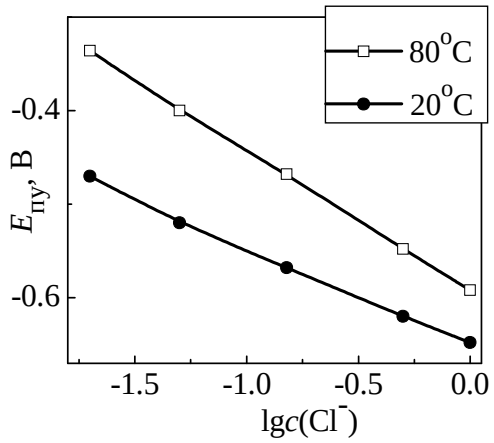

Рис. 1. Концентраційні залежності потенціалу пітингоутворення алюмінію

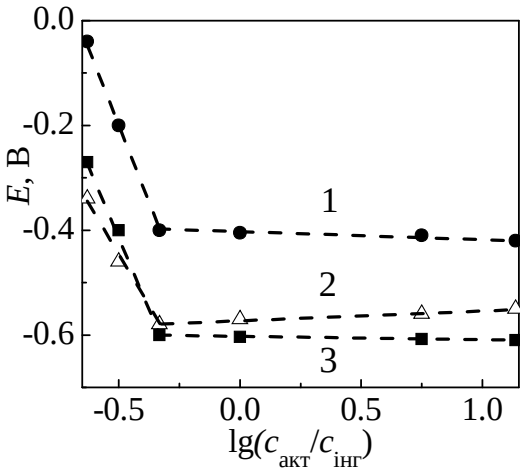

Рис. 2. Залежності потенціалів $E_{пу}$ (1), $E_{рп}$ (2) та E_c (3) алюмінію від співвідношення концентрацій іонів активаторів $c_{акт}$ і інгібіторів $c_{інг}$ при 20 °С

З підвищенням $E_{пу}$ збільшується кількість пітингів на одиниці поверхні електрода, що приводить до зростання його питомої площі. Отже, на підставі результатів досліджень можна обгрунтувати 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 потребує обгрунтування режимів програмної зміни потенціалу електрода. Доцільним слід вважати схему поляризації: підвищення потенціалу до значень, більших за $E_{пу}$, для забезпечення зародження найбільшої кількості пітингів; експозиція при цьому потенціалі (не перевищуючи потенціал транспасивності) для розвитку поверхні та наступне незначне зниження до $E_{рп}$ для запобігання перфорації металу. Такий підхід може бути ефективно реалізований з використанням імпульсного струму. Попередні роботи [8] довели, що кількість пітингів на поверхні збільшується від імпульса до імпульса. Вплив режимів імпульсної поляризації (тривалості імпульсу $t_і$ та паузи $t_п$, шпаруватості імпульсів q, амплітуди I або густини j струму, питомої кількості електрики Q) на характер і морфологію поверхні алюмінію оцінювали за кількістю пітингів на поверхні N та ступенем збільшення поверхні n. Отсанній розраховували за даними імпедансних вимірювань ємнісної складової імпедансу зразків до (C_0) та після (C) анодної обробки $n = C/C_0$.

Зменшення тривалості анодного імпульсу (збільшення шпаруватості імпульсів) приводить до підвищення потенціалу електрода, який реєструють під час паузи, та зростання кількості пітингів на поверхні і n. Можна припустити, що під час імпульсу відбувається зародження пітингів, а під час паузи на внутрішній поверхні пітинга створюються умови для репасивації та наступної активації. Тому при сталому співвідношенні вмісту компонентів електроліту зменшення $t_і$ 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, а багатьох дрібних пітингів на поверхні вже існуючого, що врешті решт приводить до більш рівномірного розтравлювання поверхні. Пауза тривалістю 10 мс є достатньою для запобігання значному розтравлюванню поверхні, збільшення $t_п$ призводить до зниження кількості пітингів, а її зменшення викликає утворення глибоких крупних пітингів, які погіршують механічні властивості носія.

З ростом густини анодного струму підвищується ступінь розвинення поверхні алюмінію, але збільшення питомої кількості електрики (часу обробки при сталій амплітуді струму) позитивно впливає на n лише до величини 2000 Кл/дм^2 (рис. 3). Це пов’язано з утворенням пор більших радіусів (табл. 1), і тому подальше підвищення часу поляризації не має сенсу.

В інтервалі температур 20…60 ^oC підвищується швидкість пітингової корозії, яка викликає зростання питомої поверхні електроду, а подальше підви-

щення температури сприяє більш рівномірному розчиненню металу по всій поверхні, тому спостерігається тенденція до зменшення n при зростанні температури, особливо при Q > 2000 Кл/дм^2 (рис. 4).

Отже, найбільший ступінь розвинення поверхні при сталому значенні питомої кількості електрики досягається за рахунок збільшення амплітуди струму поляризації при скороченні часу електроліза.

Жаростійки сталі. Для розвинення поверхні хромонікелевих сталей використовували електроліти на основі ферум (III) хлориду варійованої концентрації [8], особливістю яких, на наш погляд, є наявність у складі однієї сполуки активаторів (Cl^-) і інгібіторів (Fe^{3+}) пітингоутворення.

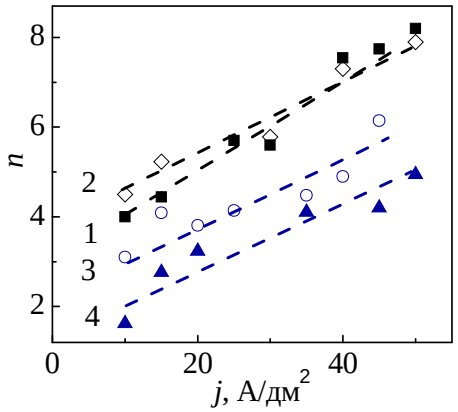

Рис. 3. Залежність ступеня розвинення поверхні від густини струму поляризації при Q, Кл/дм^2: 3000 (1); 2000 (2); 1500 (3); 1000 (4)

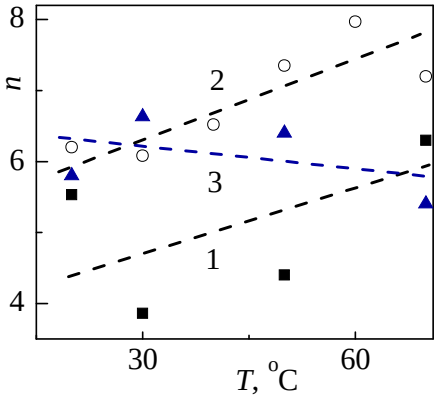

Рис. 4. Залежність ступеня розвинення поверхні від температури електроліту при j=30А/дм^2 та Q, Кл/дм^2: 1000 (1); 2000 (2); 3000 (3)

Таблиця 1

Вплив параметрів електролізу на морфологію поверхні алюмінію при j=30А/дм^2

Q, Кл/дм^2	n	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

При відновленні іонів Fe^{3+} на поверхні оброблюваного металу встановлю-

ється позитивніший потенціал

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

Певне співвідношення $c_{акт}/c_{інг}$ в електроліті встановлюється завдяки здатності солей феруму (III) до гідролізу

$$Fe^{3+} + H_2O \longleftrightarrow FeOH^{2+} + H^+,\ FeOH^{2+} + H_2O \longleftrightarrow Fe(OH)_2^{+} + H^+,$$

який викликає зниження pH середовища та створює додаткові умови для ефективного розчинення пасивних металів.

Дослідження впливу енергетичних та часових параметрів імпульсної анодної поляризації на морфологію та ступінь розвинення поверхні (табл. 2) складають підгрунтя для оптимізації режимів поверхневої обробки жаростійких сталей.

Таблиця 2

Вплив параметрів електролізу на морфологію поверхні хромонікелевих сплавів

Тривалість, мс		Густина струму, А/дм^2	n	Питома щільність пітингів, см$^{-2}$	Характер пітингів
$t_і$	$t_п$				
100	100	20	2,9	1800 – 3500	нерівномірно розподілені, глибокі зони травлення, перфорація зразка
		10			
		5			
50	50	20	10,8	9500 – 12500	рівномірно розподілені, різного радіуса та однакової глибини
		10	9,2	9000 – 11000	
		5	8,6	6000 – 9500	
1	1	20	9,4	9500 – 12000	рівномірно розподілені, однакового радіуса та глибини
		10	8,7	9000 – 11000	
		5	6,9	7000 – 10000	
0,1	0,1	20	1,3	–	рівномірно протравлена поверхня
		10			
		5			

Висновки. Для гнучкого керування формоутворюючою обробкою пасивних металів і сплавів доцільно застосовувати розчини з певним співвідношенням іонів активаторів і окисників та імпульсні режими. Розвинення поверхні відбувається за механізмом пітингоутворення, тому варіювання температури, енергетичних і часових параметрів імпульсного електролізу складає підгрунтя для контролю обробки матеріалів. Опрацьовано режими обробки сплавів алюмінію та жаростійких сталей, які забезпечують створення рівномі-

рно розгалужених зон травлення, за рахунок чого на порядок зростає площа поверхні без зниження механічної міцності матеріалу.

Список літератури: **1.** *Тилус Е., Забрецки Е., Глузек Й.* Блочные катализаторы на металлических носителях на службе защиты окружающей среды // Кинетика и катализ.– 1998.– Т.39, №5.– С.686 –690. **2.** *Атанасянц А.Г., Саушкин Б.П., Маслов А.В.* Проблемы электрохимической обработки металлов в нетрадиционных электролитах // Гальванотехника и обработка поверхности.– 1992.– Т.1, № 3 – 4.– С.67–73. **3.** *Сахненко М.Д., Богоявленська О.В., Ведь М.В.* Спосіб отримання оксидних покриттів на алюмінії та його сплавах. Пат. 9332. Україна, МПК 7С25D11/02; 11/06., Опубл. 15.09.05, Бюл. № 9. **4.** *Ведь М.В., Сахненко М.Д., Богоявленська О.В.* Спосіб обробки поверхні хромонікелевих сплавів. Пат. 7144. Україна. МПК 7С25F5/00., Опубл. 15.06.05, Бюл. № 6. **5.** *Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Ярошок Т.П.* Основи теорії корозії та захисту металів/ Навч. посіб.– Харків: НТУ „ХПІ”.– 2005.– 240 с. **6.** *Кеше Г.* Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы: Пер. с нем.– М.: Металлургия, 1984.– 400 с. **7.** *Флорианович Г.М., Лазоренко-Маневич Р.М.* Роль компонентов раствора в процессах активного растворения металлов // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии.– М.: ВИНИТИ, 1990.– Т.16.– С.3-54. **8.** *Сахненко Н.Д., Капустенко П.А., Ведь М.В.* Анализ питтингостойкости нержавеющих сталей в системах горячего водоснабжения // Защита металлов.– 1998.– Т.34, №4.– С. 378 – 383.

Надійшла до редколегії 17.10.06

УДК 577.3

И.В. СЕМЕНЕНКО, канд. техн. наук, НПП "Агробиотехнология"
М.Г. ЗИНЧЕНКО, канд. техн. наук, НТУ "ХПИ"

БИОГАЗОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ИХ РОЛЬ В ЭКОНОМИКЕ АГРОПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА ЧАСТЬ 3. ОЦЕНКА ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОГАЗОВЫХ УСТАНОВОК

Стаття є останньою в циклі статей "Биогазовые технологии и их роль в экономике агропромышленного производства". В ній відображені сучасні підходи до оцінки еколого-економічної ефективності біогазових технологій. Показано, що висока рентабельність цих технологій і якість вироблених органічних добрив дозволяє створити на селі більш ефективну економіку за рахунок виробництва практично безкоштовного палива, підвищення врожайності сільськогосподарських культур, значного поліпшення екологічної і соціальної сфер життя.

Article – last in cicle of articles «Biotgases technologies and their role in the economy of agroindustrial production». In her modern approaches are reflected to the estimation of ecologe – economic efficiency of