

2010. – № 110. – С. 149 – 160. **8.** *Полубояринова Д.Н.* Практикум по технологии керамики и огнеупоров / *Д.Н. Полубояринова, Р.Я. Попильского.* – М.: Изд-во литературы по строительству, 1972. – 352 с. **9.** Unshaped refractory products: in 4 part: EN 1402-5:2003. – Brussels: CEN, 2003. – Part 4: Determination of consistency of castables. – 2003. – 23 p.

Поступила в редколлегию 21.10.11

УДК 621.35

В.В. ШТЕФАН, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХП»,
А.В. ДЕМЕНТИЙ, молодш. наук. співроб., НТУ «ХП»,
О.Ю. СМІРНОВА, викл.-стажист, НТУ «ХП»,
В.Ю. КОВАЛЕНКО, студент, НТУ «ХП»,
Л.П. ФОМИНА, канд. фіз.-мат. наук, старш. наук. співроб., НТУ «ХП»

ОДЕРЖАННЯ ЦЕРІЙВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ТИТАНІ МЕТОДОМ МІКРОДУГОВОГО ОКСИДУВАННЯ

В статті розглядається вплив концентрації електроліту та густини струму на кінетику мікродугового оксидування сплаву титану у кислих розчинах солей церію. За допомогою тестування одержаних покриттів у реакції окиснення СО доведено каталітичну активність церійвмісних МДО-покриттів на титані.

В статье рассматривается влияние концентрации электролита и плотности тока на кинетику микродугового оксидирования сплава титана в кислых растворах солей церия. С помощью тестирования полученных покрытий в реакции окисления СО доказана каталитическая активность церийсодержащих МДО-покрытий на титане.

In article influence of concentration of an electrolyte and current density on kinetics microarc oxidation an alloy of the titan in acid electrolytes of salts of cerium is considered. By means of testing of the received coverings in reaction of oxidation СО catalytic activity microarc coverings on the titan containing cerium is proved.

Рідкісні елементи володіють унікальними фізичними і хімічними властивостями, і з кожним роком їх усе ширше використовують у новітніх галузях науки й техніки. Зокрема, оксид церію є каталітично активним носієм та завдяки високій активності поверхні, здатний до сильної взаємодії з нанесеною фазою. Каталізаторами, до складу яких входить церій, користуються вже багато років. Такі каталізатори прискорюють практично важливу реакцію

між воднем і оксидом вуглецю, реакції дегідрогенізації спиртів, процеси крекінгу нафти.

Важливою світовою сферою споживання церію є контроль за складом вихлопних газів автомобілів. Введення церію у склад каталізаторів суттєво поліпшує та стабілізує їх роботу в умовах коливання складу вихлопної суміші, запобігає їх руйнуванню при нагріві та суттєво підвищує його активність, забезпечуючи високий ступінь розкладання токсичних речовин. Завдяки ефекту синергізма активності та інших властивостей, якими володіють церієві каталізатори, їх можна порівняти із платиновими. Також церійвмісні каталізатори мають виняткову селективністю та термостійкістю. Перспективними об'єктами досліджень є церійвмісні тонкі оксидні покриття на титані, що створені методом мікродугового оксидування. Цей метод дозволяє отримувати багатофункціональні керамікоподібні покриття з унікальним комплексом властивостей, у тому числі зносостійкі, корозійностійкі, теплостійкі, електроізоляційні і декоративні покриття [1].

Відмінною особливістю мікродугового оксидування є можливість одержання покриттів, що містять не тільки оксид металу, що анодується, але й сполуки компонентів електроліту, у якому проводиться МДО [2]. У якості зразків використовувалися пластини сплаву титану марки ОТ (домішок не більше: Si – 0,12 %, Al – 0,38 %) розміром $30 \times 5 \times 1$ мм. Підготовчі операції обробки поверхні зразків включали її попереднє механічне очищення, знежирювання у розчині соди з метою найбільш повного видалення пилу, солей та поліпшення змочування поверхні металу електролітом; травлення поверхні металу в розчині фторидної та нітратної кислот з наступним промиванням зразків. Оксидні плівки на титані одержували методом мікродугового оксидування в електроліті, що містить сульфат церію. Формування оксидних покриттів здійснювали у гальваностатичному режимі ($j = 3 - 20$ А/дм²), в комірці з робочим об'ємом 70 мл із системою водного охолодження й безперервного перемішування магнітною мішалкою. Температуру електроліту підтримували в межах 20 – 25 °С. Елементний склад одержаних МДО-покриттів визначали методом рентгенівського флюоресцентного аналізу за допомогою портативного рентгенівського універсального технічного спектрометра (СПРУТ). Тестування одержаних каталізаторів у реакції окиснення СО проводилося на установці проточного типу в інтервалі температур 200 – 450 °С.

Витрата газу становила 0,025 л/хв, діапазон концентрацій газу 1,00 – 1,16 (об. %). Ступінь конверсії реагентів X розраховувалися за формулою:

$$X = [(C_{\text{вх}} - C_{\text{вих}}) / C_{\text{вх}}] \cdot 100\%$$

де $C_{\text{вх}}$, $C_{\text{вих}}$ – концентрації компонентів суміші на вході та виході із реактора відповідно, %.

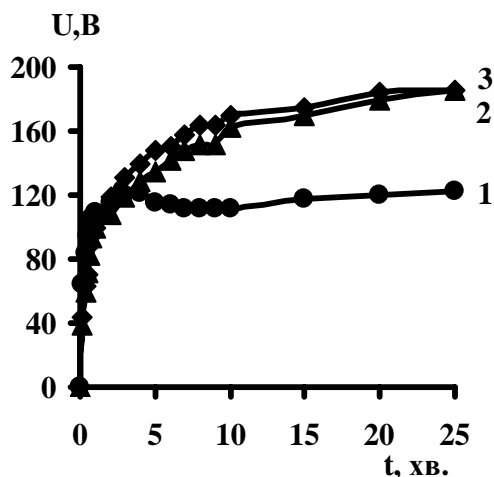


Рис. 1. Залежність напруги формовки від часу МДО титану при $j = 300 \text{ А/м}^2$ в електроліті $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ моль/м}^3$, $C(\text{CeO}_2)$, моль/м^3 : 1 – 0; 2 – 50; 3 – 100

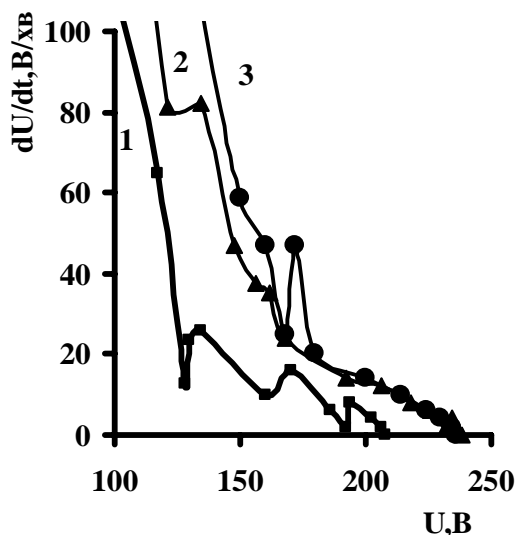


Рис. 2. Швидкість зміни напруги МДО титану в електроліті $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,25 \text{ моль/м}^3$, $C(\text{CeO}_2) = 0,05 \text{ моль/м}^3$. Густина струму, А/м^2 : 1 – 600; 2 – 1500; 3 – 2000

Кінетичні залежності мікродугового оксидування сплаву титану ОТ в у сульфатно-кислому електроліті мають класичний характер (рис. 1).

На приведених залежностях можна виділити три області процесу МДО: доіскрову, область іскрових розрядів, що визначається візуальним спостереженням появи електричних іскр на поверхні електроду; область мікродугових розрядів, при якій візуально спостерігається об'єднання поодиноких іскр у дуги [2].

Із збільшенням вмісту церію у сульфатній кислоті зростає величина напруги. В області іскріння зростання напруги на комірці уповільнюється і залежність втрачає лінійний характер. Протягом 15 – 20 хвилин напруга на комірці майже однакова й стабільна, сягає 160 – 170 В.

Для більш точного визначення вищезазначених областей процесу МДО побудовано залежності швидкості зміни напруги dU/dt від напруги формовки при різних густинах струму (рис. 2).

При наявності іонів церію в складі електроліту перехід до мікродугової області мікродугових розрядів характеризується дуже різким зменшенням величини dU/dt із подальшою її флуктуацією, що може бути пов'язане з такими факторами: газовиділення й розігрів поверхні в зонах

іскріння, що зменшує вихід за струмом процесу; при мікродугових розрядах зменшується частка іонного й збільшується частка електронного струму; змінюються параметри оксидного шару через включення в нього компонентів електроліту. Ці фактори свідчать про нестабільність процесу окиснення в мікродуговій області внаслідок чого й виникає флуктуація величини dU/dt . Елементний аналіз одержаних оксидних шарів довів наявність церію та титану у складі покриття. Результати каталітичних випробувань одержаних церійвмісних МДО-покриттів на титані у реакції окиснення СО подані на рис. 3.

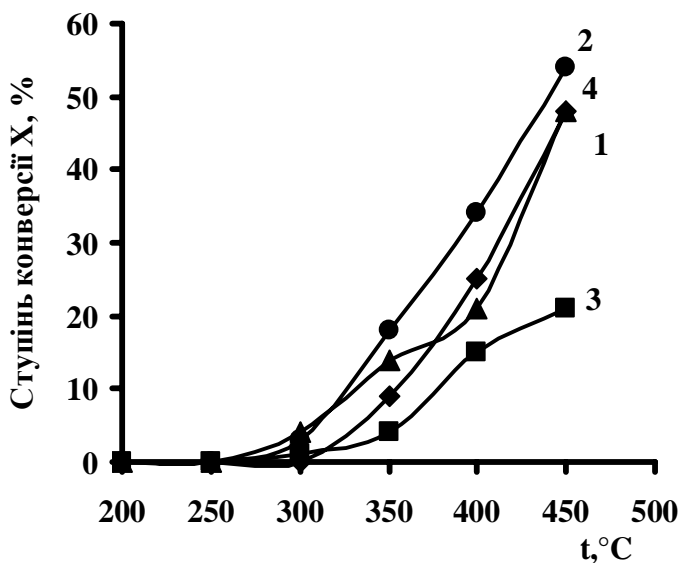


Рис. 3. Температурні залежності конверсії СО в реакції окиснення С газу, (об. %):
1 – 1,00; 2 – 1,14; 3 – 1,15; 4 – 1,16

Із наведених залежностей видно, що при $C_{\text{газу}} = 1,14\%$ ступінь конверсії СО до CO_2 сягає 60 % вже при температурі 350 °С. Однак, в дослідженому діапазоні температур повної конверсії газу не відбувається. При цьому рис.3 демонструє наявність початкового періоду, протягом якого активність каталізатору знаходиться на рівні значно нижче максимального (крива 3).

Тільки протягом другого циклу нагріву активність каталізатору сягає очікуваних значень (криві 1, 2, 4). Для підвищення активності даних каталітичних

матеріалів можлива модифікація МДО-покриттів на титані іншими елементами [3].

Таким чином, з результатів роботи можна зробити наступні висновки:

- додавання іонів церію до складу електроліту змінює кінетику формування й отже, властивості оксидного шару;
- церійвмісні оксидні шари на титані виявляють каталітичні властивості у реакції конверсії СО до CO_2 .

Список літератури: 1. Гордиенко П.С. Микродуговое окислирование титана и его сплавов / П.С. Гордиенко, С.В. Гнеденков. – Владивосток: Дальнаука, 1997. – 183 с. 2. Черненко В.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом / В.И Черненко, Л.А Снежко, И.И. Папанова.

– Л.: Химия, 1991. – 128 с. 3. *Иванова А.С.* Физико-химические свойства систем La-Zr-O и Ce-Zr-O, полученных соосаждением / *А.С. Иванова, С.М. Мороз, Г.С. Литва* // Кинетика и катализ. – 1992. – Т. 33, Вып. 5 – 6. – С. 1208 – 1214.

Надійшла до редколегії 18.10.11

УДК 621.357.7

Л.В. ТРУБНИКОВА, канд. техн. наук, ст. наук. співроб., НТУ «ХПІ»,
В.М. АРТЕМЕНКО, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»,
А.В. КУЛИК, студент, НТУ «ХПІ»,
А.О. МАЙЗЕЛИС, аспірант, НТУ «ХПІ»

АНОДНЕ РОЗЧИНЕННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК СПЛАВУ Zn-Ni В АМОНІЙНО-ГЛІЦИНАТНОМУ РОЗЧИНІ

Представлені результати дослідження фазового складу тонких плівок сплаву цинк-нікель, що осажені в амонійно-пірофосфатному електроліті. Методом анодної вольтамперометрії встановлено, що вміст в покритті фази, збагаченої цинком, зменшується при зниженні рН електроліту і збільшенні катодної поляризації вище значень потенціалів, що відповідають початку області граничного струму.

Представлены результаты исследования фазового состава тонких пленок сплава цинк-никель, осажденных в аммонийно-пирофосфатном электролите. Методом анодного вольтамперометрии установлено, что содержание в покрытии фазы, обогащенной цинком, уменьшается при снижении рН электролита и увеличении катодной поляризации выше значений потенциалов, соответствующих началу области предельного тока.

The results of phase composition research of zink-nickel alloy thin layers, which were electrodeposited from the ammonium-glycine electrolyte are presented. It is established by the anodic voltammetry method, that the content of the zink-rich phase in the coating decreases when pH of the electrolyte decreases and the cathodic polarization is grater then the potential at which the limit current begins.

Вступ. Для визначення фазового складу тонких плівок покриттів сплавами використовують метод анодної вольтамперометрії [1]. Розчиненню кожної фази відповідає пік на анодної вольтамперограмі. Зокрема, при розчиненні покриттів сплавами цинк-нікель по мірі збільшення потенціалу з електроду послідовно розчиняються фази сплаву з наростаючим вмістом нікелю в сплаві [2]. Фазовий склад сплаву, який головним чином визначає корозійну стійкість захисних покриттів, залежить від умов його катодного осадження.