

ПЕРСПЕКТИВЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ НОВЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В.П. КОСОВ

Технологическая научно-исследовательская лаборатория ЭТМ, г. Кишинэу

Abstract. The paper presents brief information about the creator of the scientific school of applied electrochemistry in Moldova, Doctor of Technological Sciences, professor, ASM academician Yu. N. Petrov, scientific interests and some of the achievements of his students in the development of the theory, improvement of new trends related to the galvanic deposition of wear-resistant coatings for worn machine parts. The connection of electrochemistry with other sciences is shown, the methods of study are developed, the theoretical dependences and the practical results are obtained, and the new ideas about the electrochemical processes and scientific approach to their study are generated.

Key words: Periodic current, Potential, Zero charge, Electron atom output work, Metal corrosion, Photoconverter.

В начале шестидесятих годов XX века доктор технических наук, профессор, академик Юрий Николаевич Петров приступил к созданию в г. Кишиневе научной школы прикладной электрохимии на базе сельскохозяйственного института, института прикладной физики Академии наук Молдавии, политехнического института и ремонтных предприятий «Сельхозтехники».

Следует особо отметить, что Ю.Н. Петрову было свойственно глубоко вникать в выдвигаемую для решения проблему, тщательно и всесторонне анализировать возможности будущего исполнителя научной работы, а также оценивать значимость будущих результатов для народного хозяйства страны и для развития науки.

Вероятно, благодаря такому подходу к организации работ, научному чутью, умению и способностям своевременно оснащать лаборатории современным оборудованием, под его научным руководством учениками были написаны, апробированы и успешно защищены 125 кандидатских и 11 докторских диссертаций.

Исследования проводились практически одновременно, задачи исследований включали совершенствование существующих и разработку новых технологических процессов и оборудования для гальванического железнения, хромирования, никелирования изношенных деталей сельскохозяйственных машин, а также осаждение на них покрытий из гальванических сплавов, композиционных покрытий с введением в электролиты износостойких добавок в виде различных карбидов, дисульфида молибдена различных размеров. Определенное внимание уделялось разработке новых электролитов, как чистых, так и смешанных с органическими веществами, значительное внимание было сосредоточено на автоматизации процессов осаждения и разработке технологий, позволяющих управлять строением структуры и физико-механическими свойствами гальванических покрытий.

Большая часть работ была посвящена исследованию внутренних

напряжений 1 и 11 рода, разработке теории для оценки усталостной прочности, особое значение занимали исследования износостойкости, получению покрытий, их контактной усталости, прочности и долговечности, восстановлению деталей машин.

Значительная часть исследований была связана с электрохимической обработкой металлов и сплавов, а также восстановлением деталей.

Отличительной особенностью многих работ являлось применение рентгеноструктурного анализа покрытий, изучение строения их субмикроструктуры, определение величины плотности дислокаций и величины блоков мозаики, установлением их связи с физико-химическими свойствами, полученными при различных условиях электролиза.

В некоторых работах применялись электронно-микроскопические исследования тонкой структуры покрытий. Все это повышало научный уровень работ, проводимых учениками Ю.Н. Петрова.

В результате электронномикроскопических исследований гальванических покрытий, осажденных на периодическом токе с обратным регулируемым по амплитуде и длительности импульсом, нами было обнаружено, например, ранее неизвестное свойство ионов железа образовывать в серноокислом электролите кристаллы гексагональной формы.

В наших исследованиях первоочередной задачей являлось получение износостойких железных покрытий, прочно сцепленных с поверхностью восстанавливаемых деталей машин. Для ее решения были разработаны и созданы устройства, преобразующие ток одной, двух, а в дальнейшем и трех фаз промышленной частоты для получения периодического тока с обратным регулируемым импульсом (разработка защищена авторскими свидетельствами на изобретение).

Осаждение покрытий проводилось при изменении отношения количества электричества прямого (катодного) импульса к количеству электричества обратного импульса от 1:1 до 20:1 при этом плотность тока прямого импульса менялась от 0,001 до 275 А/дм², площадь катода и анода были равны 2 см².

Для исследования кинетики нестационарных электродных процессов использовали генератор синусоидального тока повышенной частоты (изменяющейся от 400 Гц до 18 кГц) и быстро действующий прерыватель электрической цепи, позволяющий разрывать цепь во время следования катодного или анодного импульсов тока.

В связи с установлением в двойном электрическом слое динамического равновесия между электрическими разноименными зарядами в момент слияния кривых спада потенциалов появилась возможность описать динамическое состояние в виде уравнения:

$$|g^+| = |g^-| \quad (1)$$

Перенеся правую часть уравнения в левую часть, получаем $|g^+| - |g^-| = 0$

Этому условию на оси координат соответствует (см. Рис.1) потенциал нулевого заряда ($\varphi_{\varepsilon=0}$), который может быть измерен с помощью современных приборов с точностью $\pm 0,1$ мВ.

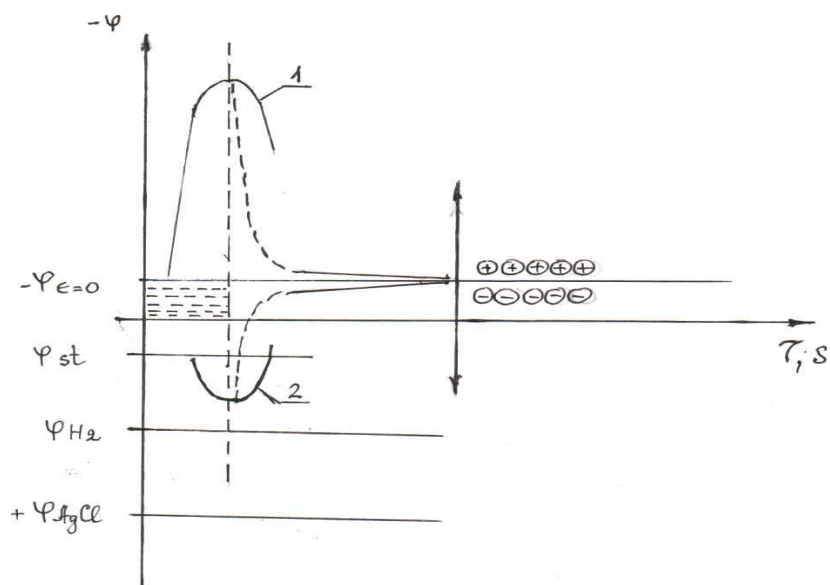


Рис. 1 Схема, поясняющая принцип обнаружения потенциала нулевого заряда поверхности электрода неизвестного химического состава

где: ϕ - наложенный на ячейку потенциал; $\phi_{\epsilon=0}$ - потенциал нулевого заряда поверхности железного электрода; 1, 2 – кривые, соответствующие изменениям потенциалов железного электрода во время следования катодной и анодной части цикла соответственно; + и - - условные обозначений зарядов, находящихся в динамическом равновесии около поверхности электрода после разрыва поляризирующей цепи.

Следует отметить, что измерения (в заданном масштабе напряжений) непосредственно величины $\phi_{\epsilon=0}$ совпадает с данными, полученными другими методами их определения.

Применение периодического тока с обратным импульсом при анодном растворении черных и цветных металлов в серной и в соляной кислотах показало, что скорость процесса достигает 0,01...0,4 мм/час и зависит от анодной плотности тока.

Активная поверхность металла при этих условиях становится незаряженной, электронейтральной, что имеет большое научное и практическое значение и по нашему мнению долго остается без внимания, например, проблемы разработки нанотехнологий получения новых материалов.

Экспериментально было установлено, что при потенциале $\phi_{\epsilon=0}$ коррозионные разрушения железного электрода в 30% водном растворе серной кислоты и в «царской водке» не происходят в течение 72 часов и более, что позволило разработать нанотехнологию и оборудование для защиты металлов от коррозии [1] и опубликовать сведения об открытии этого эффекта [2].

Определение величины потенциала, при которой останавливается окислительно-восстановительная реакция в присутствии катализатора, интересует ученых и специалистов более 100 лет.

Развитие этой проблемы было получено после открытия реакции Белоусова- Жаботинского (1951-1958).

Используемая нами переменноточковая поляризация системы электрод – электролит с последующим разрывом электрической цепи позволяет определить величину рН приэлектродного слоя, получить гальванические покрытия из разных металлов с повышенной прочностью сцепления с основой (подложкой), исследовать влияние анионов и катионов, вводимых в раствор электролита на кинетику электродных реакций, изучить степень воздействия на электрод электромагнитного излучения разных частот и амплитуд, определить величину поляризации данного металла и рассчитать величину работы выхода электрона в раствор по предлагаемой нами формуле:

$$|A^x - A_0| = |e^-| \cdot |\varphi_{\varepsilon=0} - \varphi_0| \quad (2)$$

где A^x - величина работы выхода электрона из металла или сплава исследуемого образца;

A_0 - величина работы выхода электрона из металла эталонного образца;

e^- - заряд электрона;

$\varphi_{\varepsilon=0}$ - потенциал нулевого заряда исследуемого образца;

φ_0 - потенциал нулевого заряда эталонного образца.

Наряду с использованием полученных результатов исследований для ремонта деталей машин получаемые железные покрытия и сплавы нашли применение при изготовлении солнечных батарей.

Знание величины потенциала нулевого заряда металла или сплава, позволило разработать новую нанотехнологию получения чистого кремния и предложить новую конструкцию фотопреобразователя энергии солнечного излучения в электрическую энергию с уменьшением их габаритных размеров и повышением до 37% и более КПД.

Для изучения изменения параметров д.э.с. электрода при нестационарных электрических режимах питания электролизера был разработан графо-аналитический метод решения уравнения Нерста-Эйнштейна [3], что позволило углубить представление о процессе поляризации и осуществить его практическое применение.

Как известно, радиоактивные вещества непрерывно распадаются на частицы, несущие положительный заряд (альфа частицы) и отрицательный заряд (бета частицы), а также нейтральные гамма фотоны, можно предположить, что при размещении этих веществ в электрическом поле между положительно заряженным анодом и отрицательно заряженным катодом при определенной напряженности электрическое поле создает дополнительные силы $F_a = e^- \cdot E$ и $F_k = e^+ \cdot E$ (где e^- , e^+ – величины зарядов катионов и анионов соответственно, F_a и F_k – силы, действующие в анодном и катодном направлениях соответственно, E - напряженность электрического поля внутри электролита), которые при перемещении альфа и бета частиц в электролите в противоположенные стороны под воздействием электрических сил поля, должны приводить к возрождению магнитных составляющих общей силы и снижению возможности взаимо-

действия этих частиц между собой и с другими частицами, и в итоге – к ускоренной нейтрализации всей системы.

Таким образом, наряду с изучением кинетики периодических электродных процессов, определением рН приэлектродного слоя, была обнаружена величина потенциала, при которой поверхность электрода прекращает коррозию, параллельно были получены уравнения для определения потенциала нулевого заряда, работы выхода электрона из металлов в раствор и определены условия, при которых повышается эффективность работы фотопреобразователей, высказано предположение о возможности нейтрализации радиоактивных частиц путем их разложения периодическим током с обратным импульсом.

ВЫВОДЫ

В процессе исследования влияния периодического тока на структуру и свойства осажденных железных покрытий, изучения кинетики нестационарных электродных процессов была предложена модель, поясняющая возникновение нулевого заряда на поверхности твердого однородного металлического электрода.

Выдвинуто предположение о том, что при потенциале нулевого заряда поверхности электрода у электронов железа отсутствует запрещенная энергетическая зона (в отличии от диэлектриков и полупроводников);

Впервые обнаружено, ранее неизвестное свойство атомов железной поверхности не вступать в взаимодействие с контактирующей агрессивной средой при подаче на электрод потенциала, соответствующего нулевой точке (динамическому равновесию зарядов).

Сделано предположение о том, что периодический ток с обратным регулируемым импульсом может быть использован при активации поверхностей радиоактивных частиц и ускорять их анодное растворение с целью обеззараживания объектов, загрязненных альфа, бета частицами.

Полученные научные результаты рекомендуются для практического использования: путем уравнивания количеств электричества в прямом и обратном импульсах с высокой точностью ($1 \cdot 10^6$ А·с) и разрыва поляризирующей цепи с помощью специальных устройств; разработан метод непосредственного измерения потенциала нулевого заряда поверхности электрода в заданном масштабе; разработаны и внедрены в производство нанотехнология и оборудование для защиты металлоконструкций от коррозии в воде и грунте; обнаружена возможность дальнейшего совершенствования, например, конструкций солнечных батарей путем применения новых материалов, которые в сочетании между собой повышают напряженность внутреннего электрического поля и позволяют увеличить коэффициент полезного действия фотопреобразователей до 37% и более за счет повышения э.д.с. и тока короткого замыкания между электродами с предположением о том, что фотон не является элементарной частицей, а представляет собой систему, состоящую из электрона и позитрона, образующую электрические

диполи с различной величиной их осей, размеры которых зависят от энергии, затраченной на их образования.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Евразийский патент № 008848, опубл. 08.31.2007.
2. Сертификат серии OS № 1918/2724 от 11 августа 2010, «Об открытии ранее неизвестного свойства твердых металлов прекращать коррозию своей поверхности при взаимодействии с агрессивной окружающей средой».
3. Об оценке состояния границы раздела фаз и ионной электропроводности низкоконцентрированных электролитов по результатам графоаналитического решения уравнения Нерста - Эйнштейна. Meredian ingenering, №1, 2006, С. 65-75.