

продольной подаче 0,3 мм/мин, поперечной подаче 0,5 мм/дв. ход, напряжении технологического тока 6 В применение электролитов с добавками солей Na_2HPO_4 и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ позволяет снизить расход КНБ соответственно в 1,7 и 2,7 раза (табл. 2) по сравнению с электролитами без добавок указанных солей.

Таким образом, проведенные исследования позволили определить влияние различных добавок, вводимых в нитратно-нитритный состав электролита, на анодный и катодный процессы. Установлено, что наиболее активная их роль проявляется на катоде в диффузионном прикатодном слое. За счет введения в электролит соответствующих добавок можно снижать или повышать интенсивность катодных процессов, а следовательно, регулировать величину износа шлифовальных кругов при электрохимической обработке. Наибольшее снижение расхода сравнительно дорогостоящего КНБ (кубонита) при электрохимическом шлифовании быстрорежущей стали достигнуто при использовании электролита на основе NaNO_3 и NaNO_2 с добавкой $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$.

1. Савченко Ю. Я. Эффективные процессы электролитической обработки инструмента из СТМ. — Сверхтвердые материалы, 1981, № 6, с. 34—39.
2. Концентрационные изменения в приэлектродных слоях в процессе электролиза / В. С. Кублановский, А. В. Городыский, В. Н. Белинский, Т. С. Глушак. — Киев: Наук. думка, 1978.—211 с.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,
Киев
Институт сверхтвердых материалов АН УССР,
Киев

Поступила 26.07.82

УДК 66.087.065

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗО—РЕНИЙ

В. В. Бондарь, И. И. Брык, Г. С. Коняшина

В связи с быстрым развитием радиоэлектроники, радиационной и космической техники возрос интерес к различным материалам, обладающим такими свойствами, как повышенная коррозионная и радиационная устойчивость, улучшенные магнитные и электрические характеристики, наличие сверхпроводимости и т. д. Такими свойствами обладают материалы и сплавы, находящиеся в аморфном состоянии [1—3]. Наиболее перспективным методом их получения является метод электроосаждения из водных растворов электролитов, так как он существенно отличается от известных физических методов технической простотой, обеспечивает значительные возможности расширения диапазона толщин пленок сплавов, а для некоторых систем является и единственным способом их получения в аморфном состоянии.

Благодаря уникальным физико-химическим и механическим свойствам рения успешно используются покрытия сплавами на его основе [4]. Анализ литературных данных указывает на перспективность применения сплавов рения с переходными металлами. Авторы [5] показали принципиальную возможность получения сплава кобальт—рений в аморфном состоянии с содержанием рения до 40 ат. %. При получении электроосажденных сплавов железо—рений возникает ряд трудностей, связанных в основном с высокими внутренними напряжениями осадков. В работе [6] были получены сплавы железо—рений из сульфатных растворов толщиной 10 мк. Осадки, содержащие до 1 ат. % рения, были сильно напряженными и при отделении от подложки разрушались. Термическая обработка этих осадков в вакууме не привела к положитель-

ным результатам. Только применение переменного асимметричного тока позволило снизить внутренние напряжения в осадках. Фазовое строение полученных осадков не было исследовано. Проведенные исследования по содержанию водорода в сплаве показали, что включение водорода не является единственной причиной высоких внутренних напряжений. В работе [7] были получены осадки сплава с содержанием рения от 5

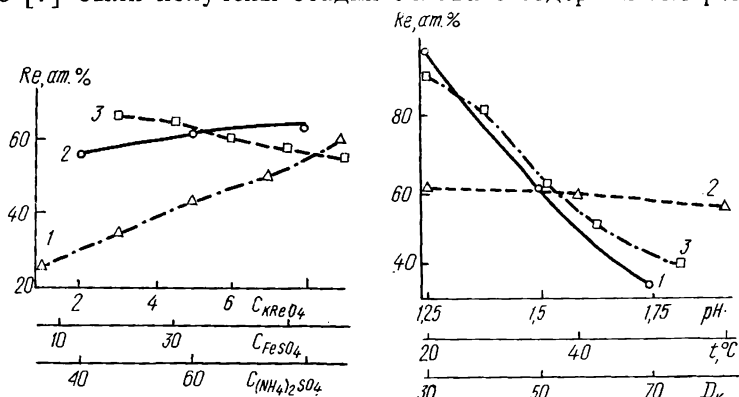


Рис. 1. Зависимость состава сплава Fe—Re (ат. %) от концентрации перрената калия (1), сернокислого железа (2) и сернокислого аммония (3) в электролите.

Рис. 2. Зависимость состава сплава Fe—Re (ат. %) от pH раствора (1), температуры (2) и плотности тока D_K (мА/см²) (3).

до 20 ат. %, имеющих объемно-центрированную решетку. Условия получения (pH 7, 6, температура 70°, плотность тока 50 мА/см²) давали возможность осаждать пленки толщиной 75—180 мк, которые имели кристаллическое строение.

Настоящая работа выполнена с целью получения аморфных сплавов железо—рений из сульфатных растворов. Сплавы осаждали из электролита, со-

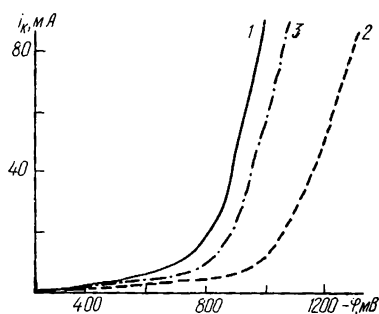


Рис. 3. Катодные поляризационные кривые выделения рения (1), железа (2) и сплава железо—рений (3).

державшего: сернокислое железо 10—80 г/л, перренат калия 1—9 г/л, сернокислый аммоний 40—80 г/л при плотности тока 20—85 мА/см², pH 1—2 и температура электролита от 5 до 60°.

Для приготовления электролита использовали реактивы марки «х. ч.». Электролизером служил стеклянный стакан емкостью 1000 мл, помещенный в термостат. Анодом служила платиновая проволока. В качестве катода использовали медную или платиновую фольгу. Кислотность корректировали добавлением в электролит растворов серной кислоты или углекислого аммония. Содержание железа и рения в сплаве определяли фотоколориметрическим методом. Для снятия поляризационных кривых использовали потенциостат П-5848. Исследования влияния условий электролиза на состав сплава показали (рис. 1, 2), что содержание рения в осадках сплава растет с увеличением концентрации перрената калия и сернокислого аммония в электролите и снижается при увеличении содержания сернокислого железа в электролите, а также повышении плотности тока, pH и температуры раствора.

Для оценки возможности получения сплава железо—рений в аморфном состоянии были проведены поляризационные исследования. На рис. 3 приведены поляризационные кривые электроосаждения сплавов, а также чистых железа и рения, полученные в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 4 мВ/с. Из рисунка

следует, что осаждение железа, рения и сплава железо — рений наблюдается в условиях высокой поляризации катода. Разряд ионов железа в сплав проходит при более положительных потенциалах, чем в случае разряда на собственную поверхность, а разряд ионов рения — при более отрицательных. Первый участок поляризационной кривой определяется разрядом ионов водорода в режиме предельного диффузионного тока.

Рентгенографические исследования осадков сплава железо — рений показали, что в области составов, содержащих свыше 20 ат. % рения, осадки имеют аморфное строение. Осадки, содержащие менее 10 ат. % рения имели структуру α -фазы железа.

Таким образом, в результате исследований условий электролиза найдены оптимальные значения температуры, рН раствора, плотности тока и концентраций перрената калия, сернокислого железа и сернокислого аммония для получения аморфного сплава железо — рений.

1. *Электроосаждение* сплава серебро — кобальт / Г. К. Буркат, Н. П. Федотьев, П. М. Вячеславов, К. М. Спиридонова. — Журн. прикл. химии, 1968, 41, № 2, с. 291—295.
2. *Езикян А. Я., Садаков Г. А., Моисеев В. П.* Строение и физико-механические свойства электроосажденных никель — бор сплавов. — В кн.: *Электролитические покрытия сплавами*. М.: МДНТП, 1975, с. 154—159.
3. *Алексеевский Н. Е., Бондарь В. В., Полукаров Ю. М.* Сверхпроводимость медно-висмутовых сплавов. — Журн. эксперим. и теорет. физики, 1960, 38, вып. 1, с. 294—295.
4. *Тараненко Н. И.* Электровосстановление перренат-иона во фторсодержащих электролитах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Киев, 1978. — 21 с.
5. *Cote P. I., Capsimalis G. P., Greco V. P.* Electrodeposition of amorphous cobalt rhenium alloys. — J. Electrochem. Soc., 1974, 121, N 6, p. 776—777.
6. *Каданер, Медяник В. Н.* Электролитическое осаждение сплава железо — рений. Л.: ЛДНТП, 1968. — Ч. 2. 81 с.
7. *Greco V. P.* Rhenium alloys with iron group metals: Electrodeposition and properties. — Plating, 1972, 59, N 2, p. 115—124.

ВИНИТИ ГКНТ СССР и АН СССР,
Москва

Поступила 03.10.83

УДК 543.253.001.5:547.15/17

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРИЛСУКЦИНИМИДОВ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

В. А. Шаповалов, В. И. Кабачный, В. А. Васина, В. П. Черных

Полярографические исследования механизма электрохимического восстановления производных 5-алкил-2-(1,3,4-тиадиазолил)-сукцинаминовой кислоты показали, что эти соединения способны необратимо присоединять два электрона с разрывом связи C—S гетероцикла [1]. Этот вывод был подтвержден результатами полярографирования диметилформамидных растворов модельных веществ, а также данными препаративного электролиза при контролируемом потенциале. Карбонильные группы в молекулах этих соединений не связаны непосредственно ни с реакционным центром, ни между собой и не оказывают заметного влияния на катодное восстановление деполяризатора, проявляя электрохимическую инертность в доступной области потенциалов.

В данной работе в качестве объекта исследования нами были взяты производные N-2-(5-алкил-1,3,4-тиадиазолил)-сукцинимидов, являющиеся аналогами производных 5-алкил-2-(1,3,4-тиадиазолил)-сукцинаминовой кислоты [1] с точки зрения электронного взаимовлияния структурных фрагментов и отличающиеся от них тем, что несопряженные карбонильные группы входят в гетероциклическую систему.