

УДК 546.47: 661.847

В.Ф. Козин, Н.И. Буряк

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРМЕДИАТОВ И ОДНОВАЛЕНТНОГО ЦИНКА В СИСТЕМЕ Zn—ZnCl<sub>2</sub>**

Методом спектроскопии электронного поглощения установлено, что при контакте цинка с расплавленным хлоридом цинка в смеси NaCl—NH<sub>4</sub>Cl образуются соединения низших степеней окисления Zn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (ионы Zn<sub>2</sub><sup>2+</sup>) и ZnCl (ионы Zn<sup>+</sup>). Образование интермедиатов — ионов Zn<sub>2</sub><sup>2+</sup> и Zn<sup>+</sup> — характеризуется появлением полос на спектрах электронного поглощения Zn<sub>2</sub><sup>2+</sup> в области 263, Zn<sup>+</sup> — 310 нм. Изучена кинетика образования димонохлоридов Zn<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и монохлоридов ZnCl, а также зависимость анодных и катодных выходов цинка по току от плотности тока. Предложен механизм анодного растворения цинка в хлоридных расплавах с образованием моно- и димонохлоридов и катодного выделения цинка в зависимости от плотности тока и температуры.

**ВВЕДЕНИЕ.** Цинк и его соединения высокой чистоты широко используются при синтезе интерметаллических полупроводниковых соединений типа A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> (Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se, ZnS<sub>0,8</sub>Se<sub>0,2</sub>, ZnCdTe) [1]. Практическое применение цинка обусловлено уникальными физико-химическими свойствами, которые зависят от степени его чистоты [2]. С помощью высокочистого цинка в электронной и радиоэлектронной промышленности получают высококачественные нанокристаллы Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se [3], инфракрасные антиотражающие пленки ZnSe [4], новые материалы оптоэлектроники для инфракрасного диапазона [5], жидкокристаллические оптические пленки ZnS<sub>0,8</sub>Se<sub>0,2</sub> [6], композитные солнечные элементы ZnSe/GaAs/Ge [7], выращивают нанотрубки, монокристаллы и нанопроволоки [8]. Широкое применение получили светодиоды на основе ZnCdTe/ZnTe с *p-n*-переходами, желто-зеленые светодиоды и лазерные диоды со сверхрешетками MgZnCdSe/BeZnTe [9], зеленые и синие светодиоды на основе активированного слоя ZnS/SeTe [10]. Физико-химические свойства цинка наряду с кадмием привлекают исследователей при разработке технологий по извлечению и очистке ядерного топлива в расплавленных солевых системах с жидким металлическим цинком в качестве катода [11].

Устойчивый рост потребления цинка и применение его в высокотехнологических процессах требуют повышения его чистоты и увеличения его производства. Для получения цинка высокой чистоты существуют различные методы, учитывающие физико-химические свойства цинка: электролиз с жидкими амальгамами [12] и твердыми цинковы-

ми анодами в водных электролитах различного состава, вакуумная дистилляция [13], ректификация [14], зонная очистка [15].

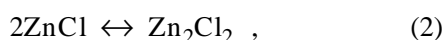
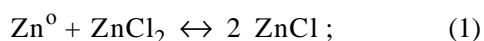
Анализ известных методов очистки цинка показал, что они требуют сложного технологического оборудования, высоких удельных энергозатрат, расходов дефицитных реагентов и дорогостоящих термостойких материалов для изготовления ректификационных колонн [16]. В большинстве случаев известные технические решения по получению чистых металлов не удовлетворяют требованиям полупроводниковой промышленности. Только комплексное использование нескольких способов рафинирования позволяет получать цинк высокой чистоты. В последнее время исследователями ведутся поиски новых методов рафинирования, которые позволили бы повысить эффективность очистки основного металла от металлов-примесей, исключить многостадийность операций на этапе доведения металла до высокой чистоты, увеличить число удаляемых элементов в одном технологическом процессе. Одним из таких методов является рафинирование металлов в расплавленных солевых электролитах, содержащих их соединения низших степеней окисления. Электродные процессы в таких электролитах протекают с участием соединений цинка низших степеней окисления, которые обладают высокой разделительной способностью по отношению к сопутствующим примесям, значительной электропроводностью и низким давлением пара. Особенности строения и транспортные свойства соединений цинка низших степеней окисления в расплавленном состоянии обу-

© В.Ф. Козин, Н.И. Буряк, 2010

словливают их преимущества в качестве электро-моторного компонента электролита по сравнению с устойчивыми соединениями цинка высшей степени окисления. Поскольку перенос тока в расплавленных солевых композициях осуществляется ионами цинка со степенью окисления (1+), то при пропускании 1 А·ч электричества на катоде должно выделиться цинка в 2 раза больше, чем в расплавах, содержащих соединения цинка, например,  $ZnCl_2$  в системе  $Zn^0-ZnCl_2$  со степенью окисления (2+).

При изучении равновесия в расплавах системы  $Zn^0-ZnX_2$  ( $X - Cl, Br, I$ ) было доказано, что растворение металлов в собственных солевых расплавах зависит от аниона соли и температуры [17]. Так, для системы  $Zn^0-ZnCl_2$  при температуре 500 °С концентрация ионов  $Zn^+$  в солевой фазе составляет 0.18 % мол., при 700 °С – 1.64, в системе  $Zn^0-ZnBr_2$  при 500 °С – 1.64, для системы  $Zn^0-ZnI_2$  при 500 °С – 0.28, а при 700 °С – 1.65 % мол. [18].

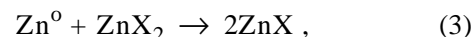
Исследование кинетики и механизма образования низших степеней окисления ионов  $Zn^+$  в системе  $Zn^0-ZnX_2$ , в которых протекают реакции:



представляет не только научный, но и практический интерес. Получение стабильных соединений цинка низших степеней окисления — это возможность создания новых высокопроизводительных технологических процессов его рафинирования. Поэтому необходимо исследовать закономерности образования частиц низших степеней окисления на межфазных границах. Использование процесса рафинирования металлов в электролитах, содержащих соединения низших степеней окисления, позволит снизить стоимость металла, улучшить качество очистки по сравнению с применяемым в настоящее время водным электролизом [19]. В водных растворах хлорид цинка склонен к образованию комплексных солей  $Me[ZnCl_3]$ ,  $Me_4[ZnCl_6]$ , в зависимости от его концентрации могут существовать  $[ZnCl(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $ZnCl^+$  адс.,  $[ZnCl_4(H_2O)_2]^{2-}$  [20]. В расплавах хлорид цинка существует преимущественно в виде полимерных ассоциатов  $(ZnCl_2)_n$  построенных тетраэдрами  $[ZnCl_4]$ , связанными мостиковыми связями  $Zn-Cl$  [21].

В расплавленном состоянии металлический цинк также взаимодействует с бромидами и иоди-

дами цинка (II), образуя соединения цинка низших степеней окисления по реакции [22]:



где  $X - Cl, Br, I$ .

В настоящем сообщении представлено исследование взаимодействия металлического цинка с расплавом, содержащим хлорид-ионы  $Zn^{2+}$ , методом электронной спектроскопии. Приведены данные по электрохимическому рафинированию цинка и предложен механизм образования ионов  $Zn^+$  по реакции репропорционирования (РПП).

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Образование соединений цинка низших степеней окисления на границе раздела  $Zn^0-Zn^{2+}$  в хлоридных электролитах исследовали с помощью электронной спектроскопии, которая позволяет по изменению интенсивности поглощения света непосредственно в реакционной среде регистрировать изменение ее состава без отбора проб из объема расплава. Метод дает возможность идентифицировать продукты реакции, которые нельзя выделить из реакционной среды в силу их высокой реакционной способности и сдвиге равновесия в сторону исходных компонентов при снижении температуры. Эксперименты выполняли на приборе Specord UV-VIS в герметичной кварцевой кювете с плоскопараллельными окнами и длиной оптического пути 1 см. Кинетику образования ионов  $Zn^+$  изучали по поглощению света расплавом заданного состава при погружении в него цинковой пластинки площадью 2 см<sup>2</sup>. Луч света пропускали по поверхности пластины. Собственное оптическое поглощение расплава компенсировали расплавом того же состава в кювете сравнения. Кинетику образования низших степеней окисления цинка проводили в системе состава:  $ZnCl_2 - 46$ ,  $NaCl - 20$ ,  $NH_4Cl - 34$  % мол. при 200 °С.

В работе применяли реактивы квалификации ос.ч., которые подвергали дополнительной перекристаллизации и очистке, тщательно обезвоживали. Общую концентрацию ионов  $Zn^+$  определяли с помощью перманганометрии по методике, приведенной в работе [23].

Равновесие реакции (1) зависит от температуры, количественного и качественного состава реакционной среды. Атом цинка в основном состоянии имеет внешнюю электронную конфигурацию  $3d^{10}4s^2$  и, следовательно, может образовывать соединения в двух степенях окисления. В водных растворах образование ионов  $Zn^+$  обнаружено при

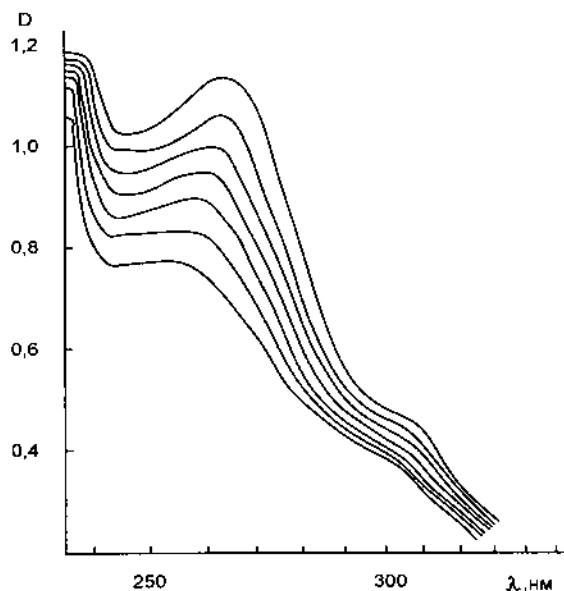
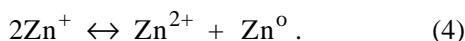


Рис. 1. Изменение интенсивности полос поглощения электронных спектров расплавов системы  $Zn^0+ZnCl_2-NaCl-NH_4Cl$  во времени.

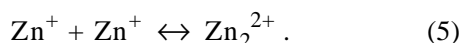
радиолизе водных растворов, содержащих ионы  $Zn^{2+}$  [24], причем образующиеся при радиолизе ионы  $Zn^+$  переходят в устойчивое валентное состояние  $Zn^{2+}$  по реакции диспропорционирования:



Ионы  $Zn^+$  неустойчивы и подвергаются реакции диспропорционирования с высокой скоростью, константа скорости по данным работы [25] равна  $1.5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

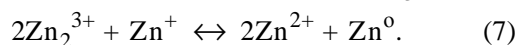
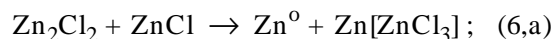
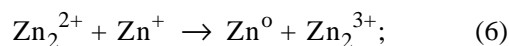
На рис. 1 показано изменение интенсивности полос электронных спектров поглощения расплавов системы  $Zn^0-ZnCl_2-NaCl-NH_4Cl$  во времени. Первый спектр записывали через 1 мин после контакта металлической цинковой пластины с расплавом, каждый последующий — с интервалом 2 мин. Из полученных результатов видно, что при контакте цинковой пластины с расплавом регистрируется интенсивная полоса поглощения с максимумом в области 263 нм. Благодаря высокой скорости протекания реакции (3) и сдвигу равновесия вправо, концентрация  $Zn^{2+}$  в исследуемых расплавах составляла  $3.0 \cdot 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup>.

Методом импульсного радиолиза [26] показано, что интермедиат  $Zn^+$  — высокоактивная частица и проявляет склонность к димеризации:



Образование димерных частиц  $Zn_2^{2+}$  обуславливает появление на спектрах полос поглощения в области 263 нм (рис. 1). Сдвиг равновесия реакции (3) вправо увеличивает время жизни иона  $Zn_2^{2+}$ , что согласуется с результатами работы [25].

Из приведенных на рис. 1 данных следует, что в области оптического поглощения 310 нм наблюдается плечо, которое может быть связано с протеканием следующих реакций:



Следует отметить, что зависимость оптической плотности реакционной смеси в области образования субионов  $Zn_2^{2+}$  и  $Zn^+$  от содержания  $Zn[ZnCl_2]$ ,  $Zn[ZnCl_3]$  в реакционной смеси подчиняется закону Бугера–Ламберта–Бера (рис. 2).

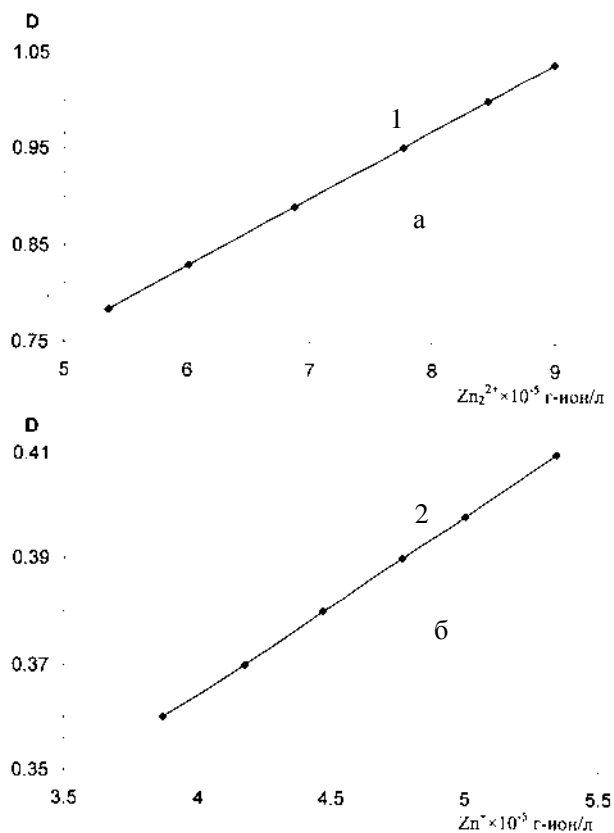


Рис. 2. Зависимость оптической плотности расплавов системы  $Zn^0+ZnCl_2-NaCl-NH_4Cl$  от концентрации интермедиатов  $Zn_2^{2+}$  (а) и  $Zn^+$  (б) от времени контакта при образовании дихлоридов ( $Zn_2Cl_2$ ) (1) и монохлоридов ( $ZnCl$ ) (2).

Это дает основание полагать, что, наблюдая за изменением оптической плотности во времени, спектроскопическим методом можно изучать кинетику образования катионов  $Zn_2^{2+}$  и  $Zn^+$  согласно уравнениям (5) и (8):



Если считать, что  $D_0$  — оптическая плотность реакционной смеси в начале равновесия (5),  $D_\tau$  — в момент времени  $\tau$ , а  $D_\infty$  — за бесконечно большое время, достаточное для полного превращения ионов цинка одной степени окисления в другую, то разность  $D_\tau - D_\infty$  будет пропорциональна концентрации ионов  $Zn^+$  в момент времени  $\tau$ , а  $D_0 - D_\infty$  — в начале регистрации спектров. Приняв, что равновесие (8) описывает кинетическое уравнение первого порядка, зависимость образования равновесных концентраций интермедиатов одновалентного цинка в реакционной смеси от времени можно представить уравнениями:

$$(D_\tau - D_\infty) = (D_0 - D_\infty) \cdot \exp(-k\tau) \quad (9)$$

или

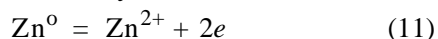
$$\lg(D_\tau - D_\infty) = \lg(D_0 - D_\infty) - k\tau/2.303, \quad (10)$$

где  $k$  и  $\tau$  — константа и время образования соответствующих соединений. В координатах  $\lg(D_\tau - D_\infty) - \tau$  эта зависимость имеет вид прямой с угловым коэффициентом, равным  $k/2.303$ .

Анализ полученных данных показал, что изменение оптической плотности реакционной смеси в случае образования  $Zn_2^{2+}$  и  $Zn^+$  удовлетворительно описывается уравнением (10) (рис. 3).

Константы скорости образования комплексных катионов  $Zn_2^{2+}$  ( $Zn_2Cl_2$ ) и  $Zn^+$  ( $ZnCl$ ), вычисленные по углу наклона линейных зависимостей 1 и 2 (рис. 3), составляют  $1.99 \cdot 10^{-3}$  и  $1.39 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Таким образом, экспериментально показано, что при контакте цинка с расплавом  $ZnCl_2$  образуются комплексные соединения цинка низших степеней окисления ( $Zn_2Cl_2$ ).

При исследовании электрохимического поведения субионов цинка (I) установлено, что анодный выход по току цинка всегда больше катодного. Превышение теоретических значений выходов по току на аноде обусловлено тем, что наряду с обычной реакцией окисления цинка с получением наиболее устойчивых двухвалентных ионов:



протекают реакции образования его соединений низших степеней окисления:

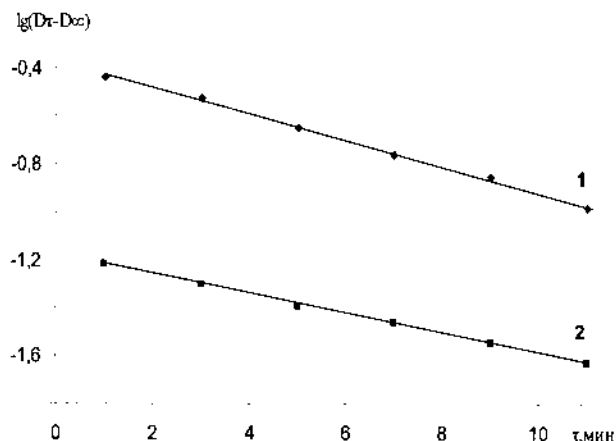
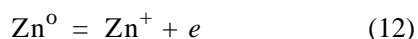
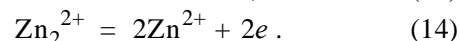
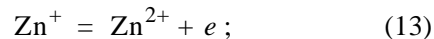


Рис. 3. Зависимость оптической плотности расплавов системы  $Zn^0 + ZnCl_2 - NaCl - NH_4Cl$  от времени при образовании дихлоридов ( $Zn_2Cl_2$ ) (1) и монохлоридов ( $ZnCl$ ) (2) интермедиатов.

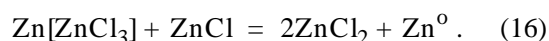
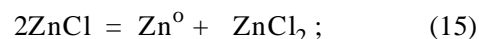
и по уравнению (8) — реакция репропорционирования, существование которой подтверждено нами и авторами работы [27] спектроскопическим методом. Стабилизации интермедиатов цинка способствует присутствие в исследуемой системе металлического цинка.

Для систем расплавленный металл—расплавленный галогенид характерно формирование субионов и свободных электронов [18]. Повышению устойчивости низших степеней окисления цинка способствует их склонность к димеризации по уравнениям (5) и (6).

Образование димеризованных ионов  $Zn_2^{2+}$  в системе  $Zn^0 - ZnCl_2$  доказано методами ИК-, КР-спектроскопии и рентгеновским анализом [28]. При плотности тока выше  $310 \text{ mA/m}^2$  наблюдается понижение анодного выхода по току, что следует отнести за счет окисления образовавшихся субионов:

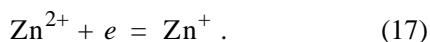


При этом соответственно уменьшается доля тока, расходуемого на растворение металлического цинка. Приближению выходов цинка по току к теоретическому значению (100 %) в известной мере способствует диспропорционирование ионов цинка низших степеней окисления:



Катодный выход по току в интервале плот-

ностей тока  $(1-3) \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$  составляет 97—99 %. При более высоких плотностях тока отмечено снижение выхода по току на катоде. Вблизи межфазной границы  $\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+}$  существуют субионы  $\text{Zn}^+$  и  $\text{Zn}_2^{2+}$  [27, 28]. Повышению их концентрации в прикатодной области должно способствовать протекание электрохимической реакции:



Поскольку при электролизе электроды находятся в непосредственной близости друг от друга, существующие в прикатодной области интермедиаты  $\text{Zn}^+$  и  $\text{Zn}_2^{2+}$  могут диффундировать к аноду и окисляться на нем до двухвалентных ионов по реакциям (13) и (14). Окислительно-анодные реакции (13), (14) и катодная реакция (17) обуславливают увеличение анодного и снижение катодного выхода цинка по току. Рост температуры также способствует увеличению выхода по току цинка на аноде и уменьшению его на катоде. Повышение температуры способствует смещению равновесия (8) вправо и протеканию побочных  $\text{Ox} - \text{Red}(\text{Zn}^+ + \text{Ox} = \text{Zn}^{2+} + \text{Red})$  реакций [22]. Данный процесс при высоких температурах, очевидно, и вызывает потери интермедиатов на электродах, а, следовательно, и возрастающее различие наблюдаемых значений выходов по току на электродах.

**ВЫВОДЫ.** Таким образом, полученные результаты показали, что при контакте металлического цинка с ионами  $\text{Zn}^{2+}$  в расплаве образуются интермедиаты — ионы одновалентного цинка  $\text{Zn}_2^{2+}$  и  $\text{Zn}^+$ , что характеризуется появлением на спектрах электронного поглощения полос в области 263 и 310 нм соответственно.

Зависимость интенсивности полос поглощения от времени контакта ионов  $\text{Zn}^{2+}$  с металлическим цинком использована для оценки кинетических параметров образования  $\text{Zn}_2^{2+}$  и  $\text{Zn}^+$ . Константы скорости образования интермедиатов  $\text{Zn}_2^{2+}$  и  $\text{Zn}^+$ , вычисленные по углу наклона линейной зависимости  $\lg(D_\tau - D_\infty)$  от  $\tau$ , составляет  $1.99 \cdot 10^{-3}$  и  $1.39 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  соответственно.

Формирование соединений низших степеней окисления цинка происходит при контактном взаимодействии цинка с ионами  $\text{Zn}^{2+}$ , что подтверждено данными электрохимических исследований.

Определено влияние условий электролиза на массообмен ионов цинка (II) с металлическим цинком электродов. Установлено, что с увеличением плотности тока и температуры выход цинка по току на аноде возрастает. Показано, что наб-

людаемая зависимость обусловлена образованием соединений цинка в низших степенях окисления. Полученные результаты могут быть использованы для оценки параметров электрохимического рафинирования цинка в солевых расплавах.

**РЕЗЮМЕ.** Методами електронної спектроскопії поглинання встановлено, що при контактуванні цинку з розтопом хлориду цинку в суміші  $\text{NaCl}-\text{NH}_4\text{Cl}$  утворюються сполуки з низькими ступенями окиснення  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2$  (йони  $\text{Zn}_2^{2+}$ ) та  $\text{ZnCl}$  (йони  $\text{Zn}^+$ ). Утворення інтермедиатів — йонів  $\text{Zn}_2^{2+}$  та  $\text{Zn}^+$  — характеризується появою смуг в електронних спектрах поглинання для  $\text{Zn}_2^{2+}$  в області 263, а для  $\text{Zn}^+$  — 310 нм. Вивчено кінетику утворення димонохлоридів  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2$  та монохлоридів  $\text{ZnCl}$ , а також залежність анодних і катодних виходів цинку в хлоридних розтопах з утворенням моно- та димонохлоридів і катодного виділення цинку в залежності від густини струму і температури.

**SUMMARY.** It has been found by electron absorption spectroscopy that when zinc is in contact with molten zinc chloride, compounds in lower oxidation states:  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{Zn}_2^{2+}$  ions) and  $\text{ZnCl}$  ( $\text{Zn}^+$  ions) are formed in the  $\text{NaCl}-\text{NH}_4\text{Cl}$  mixture. The formation of intermediates ( $\text{Zn}_2^{2+}$  and  $\text{Zn}^+$  ions) is characterized by the appearance of bands in electron absorption spectra of  $\text{Zn}_2^{2+}$  (at 263 nm) and  $\text{Zn}^+$  (at 310 nm). The kinetics of formation of dizinc dichlorides  $\text{Zn}_2\text{Cl}_2$  and zinc monochlorides  $\text{ZnCl}$  and the dependence of anodic and cathodic current yields of zinc on current density have been studied. A mechanism of the anodic dissolution of zinc in chloride melts with the formation of zinc monochlorides and dizinc dichlorides and cathodic deposition of zinc as a function of current density and temperature is proposed.

1. Breidenbach H. // Galvanotechnik. -1999. -**90**, № 12. -P. 3385.
2. Девятых Г.Г., Яньков С.В. Высокочистые вещества. -1993. -№ 1. -С. 19.
3. Zhong Xinhua, Zhang Zhihua, Liu Shuhua // J. Phys. Chem. B. -2004. -**108**, № 40. -P. 15552.
4. Lee Sung Hyun, Gupta Akhlesh, Wang Shanli // Sol. Energy Mater. and Sol.Cells. -2005. -**86**, № 4. -P. 551.
5. Горбатюк И. Н., Остапов С.Э., Дремлюженко С.Г. // Физ. и техн. полупроводников. -2005. -**39**, № 9. -P. 1053.
6. Shen Da-ke, Han Gaorong, Du Pi-yi // J. Zhejiang Univ. Sci. -2004. -**5**, № 2. -P. 212.
7. Wang Aikun, Li Guochang, Zhou // J. Mater. Sci. and Technol. -2004. -**20**, № 5. -P. 631.
8. Colli A., Hofmann S., Ferrari A.C. // Nanotechnology. -2005. -**16**, № 5. -P. 139.
9. Белогорохов А.И., Белов А.Г., Денисов И.А. // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. -2001. -№ 4. -С. 62.
10. Hatanaka Y., Nizaula M., Nakamura A. // Appl. Surface Sci. -2001. -**175-176**. -P. 462.

11. Wigeland R., Li S.X., Sofu T., Johnson A. // J. New Mater. Electrochem. Syst. -2000. -3, № 3. -P. 259.
12. Козин Л.Ф., Волков С.В. Химия и технология высококачественных металлов и металлоидов. Т. 1. Химические и электрохимические методы глубокой очистки. -Киев: Наук. думка, 2002.
13. Заявка №164046, Япония, МКИ С 22В 19/32. -Опубл. 20.12.80.
14. Заявка №1371739 ЕПВ МПК7 С22 В 9/02. -Опубл. 17.12.2003.
15. Козин Л.Ф., Волков С.В. Химия и технология высококачественных металлов и металлоидов. Т. 2. Физико-химические и кристаллизационные методы глубокой очистки. -Киев: Наук. думка, 2003.
16. Еришов Б.Г. // Успехи химии -1981. -50, № 12. -С. 2138.
17. Укше Е.А., Букун Н.Г. // Там же. -1961. -30, № 2. -С. 243.
18. Heyman E., Martin R. J., Mulcahy M.F. // J. Phys. Chem. -1943. -47, № 1. -P. 473.
19. Fray D.I. // Metals and Mater. Soc. -2001. -53, № 10. -P. 26.
20. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. -М.: Мир, 1969. -Т. 2.
21. Волков С.В., Грищенко В.Ф., Делимарский Ю.К. Координационная химия солевых расплавов. -Киев: Наук. думка, 1977.
22. Александров Б.Н., Удовиков В.И., Зименко Т.А. // Получение и исследование свойств чистых металлов. -Харьков: Изд-во Харьк. физ.-тех. ин-та, 1970. -С.10.
23. Козин В.Ф., Омельчук А.А. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. -2006. -№ 2. -С. 392.
24. Emons H.H. // Chem. Zvesti. -1974. -28, № 4. -P. 433.
25. Еришов Б.Г. // Изв. АН. Сер. Хим. -1996. -№ 1. -С. 10.
26. Еришов Б.Г. // Успехи химии -1997. -66, № 2. -С. 103.
27. Gregorczyk Z. // Roczn. Chem. -1970. -44, № 5. -P. 989.
28. Cutforth B.D., Gillespie R.J., Ummat P.K. // Rev. Chim. Miner. -1976. -13, № 1. -P. 119.

Институт общей и неорганической химии им.В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 30.12.2009

УДК 541.13: 621.357

**М.В. Вель, Н.Д. Сахненко, Е.В. Богоявленская**

## **ПРИНЦИПЫ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ: РЕЖИМЫ ОКСИДИРОВАНИЯ**

Предложена динамическая модель процесса гомогенизации поверхностного слоя сплавов алюминия за счет растворения упрочняющих фаз интерметаллидов в парциальных анодных реакциях и установлены значения параметров аппроксимации. Показано, что уровень коррозионной стойкости сплавов может быть существенно повышен при микродуговом оксидировании в растворах, содержащих соединения кобальта и марганца, в присутствии которых происходит формирование покрытий сложными оксидами. Химическое сопротивление таких оксидов существенно выше вследствие более значительной толщины, меньшей пористости, повышенной стойкости в щелочных средах и более высокого удельного электрического сопротивления.

Для получения покрытий значительной толщины с развитой поверхностью на сплавах алюминия и обеспечения адгезионного взаимодействия с подложкой нашли применение высокоэнергетические режимы анодирования [1]. Обработка в режиме микродугового оксидирования (МДО) позволяет формировать многофункциональные покрытия с широким комплексом свойств — механически прочные и износостойкие, электроизоляционные, термо- и коррозионностойкие, каталитически активные. Применение предложенных нами дифосфатов щелочных металлов в качестве лигандов электролитов для МДО либо основного

их компонента [2] может позволить не только наносить оксидные покрытия на сплавы алюминия различного состава, но и существенно повысить уровень их функциональных свойств. Проверка указанного предположения и составила предмет исследования.

*ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.* Исследования проводили на алюминии и промышленных медьсодержащих сплавах алюминия (СА): АМц, Д16 и АА 2024. Образцы толщиной 2.0 мм оксидировали в кислых ( $H_2SO_4$ ) и щелочных (KOH) электролитах [3] как в классическом варианте доискрового анодирования, так и в микродуговом режиме [4]

© М.В. Вель, Н.Д. Сахненко, Е.В. Богоявленская, 2010