

## ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ МОЛИБДЕНА В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*Институт химии растворов РАН  
г. Иваново, ул. Академическая, д.1, 153045, Россия*

Большое значение изделий из молибдена для многих отраслей промышленности из-за его особых физико-механических свойств (тугоплавкости, жаропрочности, твердости) делает чрезвычайно актуальной задачу совершенствования технологий обработки этого металла. Механическая обработка молибдена связана с определенными трудностями, что обуславливает целесообразность использования электрохимических методов формообразования.

В настоящее время электрохимическая размерная обработка (ЭХРО) обычно проводится в рабочих электролитах, достаточно агрессивных в коррозионном отношении. При использовании этих сред возникают серьезные проблемы с эксплуатацией оборудования, а также вопросы экологического и социального характера. Поэтому особую актуальность приобретает поиск нейтральных рабочих сред, обеспечивающих электрохимическую обработку молибдена с высокими технологическими показателями.

Решение данной проблемы может быть связано с применением неводных и водно-органических растворов электролитов. Исследования электрохимического поведения молибдена в таких средах, как правило, ограничивались изучением коррозионных процессов при низких плотностях тока (до  $\sim 50$  мА/см<sup>2</sup>) [1 – 3], хотя в случае использования водных растворов электролитов достаточно подробно изучены закономерности и высокоскоростного анодного растворения [4 – 7]; необходимость изучения анодного растворения при высоких плотностях тока обусловлена возможностью использования этих результатов при разработке технологических процессов ЭХРО деталей молибдена и его сплавов.

В настоящей работе исследовано электрохимическое поведение молибдена в смешанных водно-органических растворах NaCl, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. В качестве неводных компонентов выбраны представители различных классов органических растворителей: одноатомные алифатические спирты (изопропанол (ИПС)), многоатомные алифатические спирты (этиленгликоль (ЭГ), глицерин (Г)), диполярные апротонные растворители (ацетонитрил (АН)). Поляризационные измерения проводились на установке с вращающимся дисковым молибденовым (чистоты 99,98%) электродом с помощью потенциостата ПИ-50-1 в комплекте с программатором ПР-8.

Исследования показали, что введение органических растворителей в растворы электролитов существенно изменяет электрохимическое поведение молибдена по сравнению с его поведением в водных средах. Как и следовало ожидать, характер поляризационных кривых определяется как природой растворителя, так и природой соли.

Как видно из рис. 1, наибольшие скорости растворения молибдена зафиксированы в водных растворах и растворах с ацетонитрилом (молярная доля (м.д.) 0,1). В смешанных растворах, содержащих другие органические растворители и воду, скорости электрохимических процессов при заданном потенциале существенно ниже. Можно предположить, что такие закономерности растворения молибдена связаны с различной вязкостью исследуемых систем. Действительно, как видно из данных табл. 1, большей текучестью обладают водные и водно-ацетонитрильные растворы, а растворы, содержащие глицерин и изопропанол, наиболее вязкие. Перечисленные факты позволяют предположить, что существенную роль в процессе анодного растворения молибдена играют диффузионные ограничения.

Необходимо отметить, что в области активного растворения влияние природы неводного компонента проявляется менее ярко, чем при более высоких потенциалах. По-видимому, экспериментально обнаруженный факт различного влияния органических растворителей на анодное поведение металла в зависимости от исследуемого диапазона потенциалов косвенно свидетельствует в пользу допущения о существенной роли промежуточных гетеросольватных соединений молибдена.

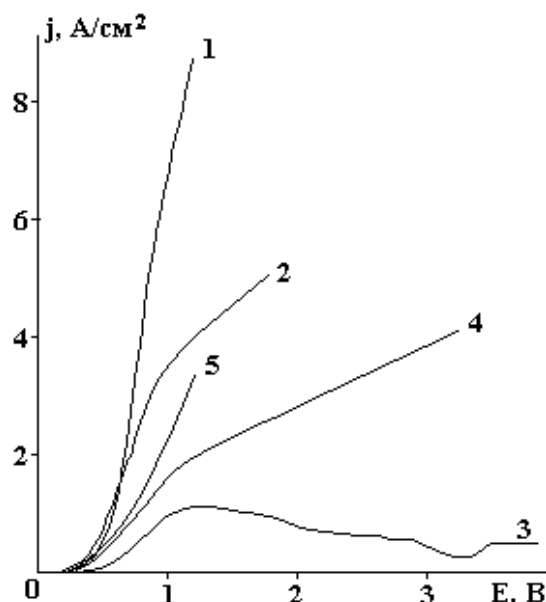


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения молибдена в водных (1) и водно-органических (2–5) растворах  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (0,5 M): 1 –  $\text{H}_2\text{O}$ ; 2 – 0,1 м.д. АН +  $\text{H}_2\text{O}$ ; 3 – 0,1 м.д. ИПС +  $\text{H}_2\text{O}$ ; 4 – 0,1 м.д. Г +  $\text{H}_2\text{O}$ ; 5 – 0,1 м.д. ЭГ +  $\text{H}_2\text{O}$ .  $T = 298 \text{ K}$ ,  $v = 50 \text{ мВ/с}$ ,  $\omega = 25 \text{ об/с}$

Таблица 1. Динамическая вязкость смешанных водно-органических растворителей (при  $T = 298 \text{ K}$ ) (заимствовано из [8])

Растворитель	Мольная доля органического компонента	$\eta$ , $10^3$ , Па·с
$\text{H}_2\text{O}$	–	0,895
$\text{H}_2\text{O}+\text{АН}$	0,10	0,971
$\text{H}_2\text{O}+\text{ЭГ}$	0,10	1,714
$\text{H}_2\text{O}+\text{ИПС}$	0,11	2,747
$\text{H}_2\text{O}+\text{Г}$	0,11	2,932

Для выяснения природы лимитирующей стадии исследуемых процессов изучены зависимости скорости анодного растворения молибдена от температуры и гидродинамических факторов (от скорости вращения дискового электрода). На рис. 2 представлены потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения молибдена в системах, содержащих нитрат аммония, изопропанол и воду, при разных температурах. При комнатной температуре скорость растворения металла невысока. Возрастание температуры приводит к увеличению анодного тока. Этот факт позволяет определить величину эффективной энергии активации ( $A_{\text{эф}}$ ) в данной системе. Расчет зависимости скорости реакции (плотности тока) от обратной температуры [9] показал, что в области активно-пассивного перехода (при  $E = 1 \text{ В}$ )  $A_{\text{эф}} = 31,08 \text{ кДж/моль}$ , что свидетельствует о смешанном диффузионно-кинетическом характере торможения процесса растворения молибдена. По-видимому, имеет место адсорбционно-химическое взаимодействие молекул растворителя с поверхностью металла. В пользу предположения о существенной роли кинетических ограничений свидетельствует установленный факт независимости скорости растворения от числа оборотов дискового электрода.

На рис. 3 представлены потенциодинамические поляризационные кривые анодного поведения молибдена в растворе, содержащем нитрат аммония, этиленгликоль и воду в зависимости от гидродинамического режима. Видно, что пассивный участок уменьшается с ростом интенсивности перемешивания и при больших скоростях вращения дискового электрода исчезает совсем. Это свидетельствует в пользу предположения о диффузионном характере лимитирующей стадии. Однако исследования температурной зависимости плотности анодного тока не подтверждают (хотя и не опровергают) этот вывод: скорость растворения не зависит от температуры, что не позволяет вычислить величину эффективной энергии активации.

В то же время в водно-этиленгликолевых растворах сульфата натрия скорость растворения увеличивается при нагревании раствора (рис. 4). Факт увеличения энергии активации с потенциалом

(табл. 2) указывает на то, что при смещении потенциала в анодную сторону усиливается роль кинетических ограничений процесса растворения.

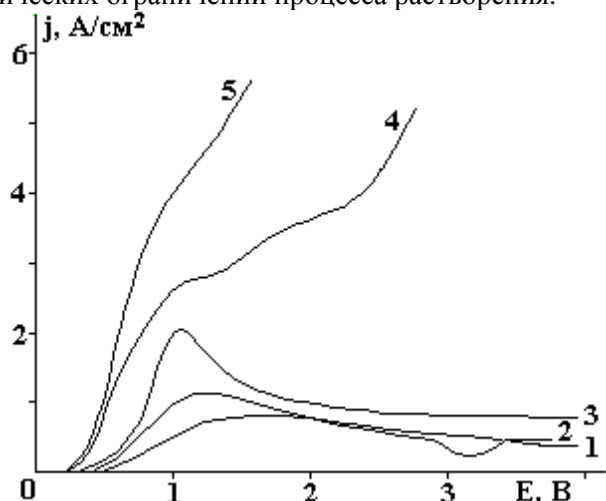


Рис. 2. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения молибдена в растворе 0,5 М  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  + 0,1 м. д. ИПС +  $\text{H}_2\text{O}$  при различных температурах (К): 1 – 293; 2 – 298; 3 – 303, 4 – 313; 5 – 323.  $\omega = 25$  об/с,  $\nu = 50$  мВ/с

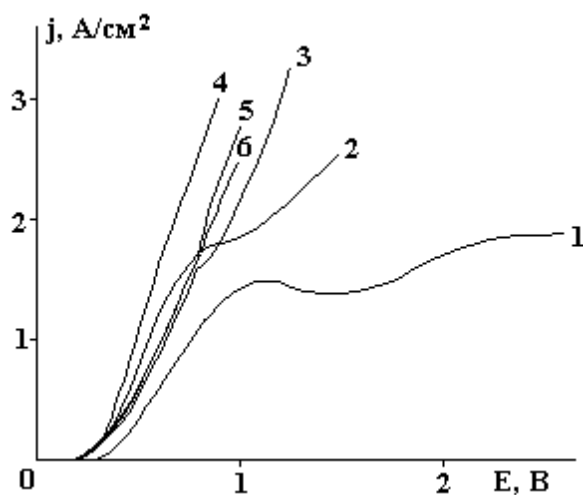


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения молибдена в растворе 0,5 М  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  + 0,1 м. д. ЭГ +  $\text{H}_2\text{O}$  при различных скоростях вращения электрода (об/с): 1 – 9; 2 – 16; 3 – 25; 4 – 36; 5 – 49; 6 – 64.  $T = 298$  К,  $\nu = 50$  мВ/с

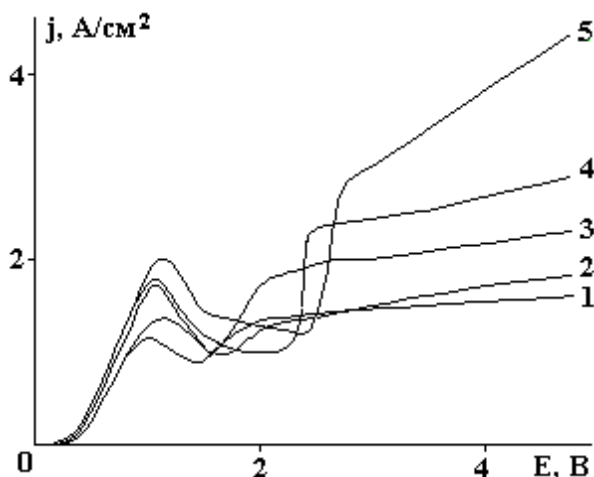


Рис. 4. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения молибдена в растворе 0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,1 м. д. ЭГ +  $\text{H}_2\text{O}$  при различных температурах (К): 1 – 293; 2 – 298; 3 – 303, 4 – 313; 5 – 323.  $\omega = 25$  об/с,  $\nu = 50$  мВ/с

Таблица 2. Эффективная энергия активации анодного растворения молибдена в системе 0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,1 м. д. ЭГ +  $\text{H}_2\text{O}$  при различных потенциалах

$E, \text{В}$	0,8	1,0	1,5	3,0	4,0
$A_{\text{эф}}, \text{кДж/моль}$	7,88	12,33	10,42	20,07	24,34

На рис. 5 представлены потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения молибдена в системе  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \Gamma$  при изменении температуры от 293 до 323 К. Как видно, в области активного растворения увеличение потенциала в анодную сторону до 1,0 – 1,5 В (х.с.э.) вызывает рост тока. Кроме того, установлено, что зависимость  $\ln j = f(1/T)$  линейна. Значения эффективной энергии активации, рассчитанные из угловых коэффициентов этих прямых, при потенциалах, соответствующих активному растворению, составляют  $\sim 33$  кДж/моль (табл. 3). При дальнейшем смещении потенциала в анодную сторону начинают сказываться диффузионные ограничения, что проявляется в снижении "темпов" роста скорости процесса и подтверждается уменьшением величины энергии активации (табл. 3).

На рис. 6 представлены потенциодинамические кривые анодного растворения молибдена в водно-глицериновых средах при различной интенсивности перемешивания. Как видно, гидродинамический режим не оказывает существенного влияния на ход поляризационных кривых в области потенциалов активного растворения, что может свидетельствовать о собственно электрохимическом контроле процесса.

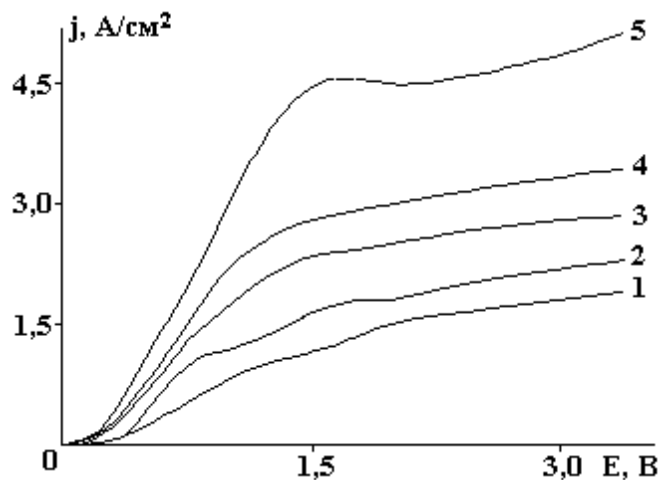


Рис. 5. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения молибдена в растворе  $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ м.д. Г} + \text{H}_2\text{O}$  при различных температурах (K): 1 – 293; 2– 298; 3 – 303, 4 – 313; 5 – 323.  $\omega = 25 \text{ об/с}$ ,  $\nu = 50 \text{ мВ/с}$

Таблица 3. Эффективная энергия активации анодного растворения молибдена в системе  $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ м. д. Г} + \text{H}_2\text{O}$  при различных потенциалах

$E, \text{ В}$	1,0	1,5	2,0	3,0
$A_{\text{эф}}, \text{ кДж/моль}$	33,3	33,2	27,9	24,8

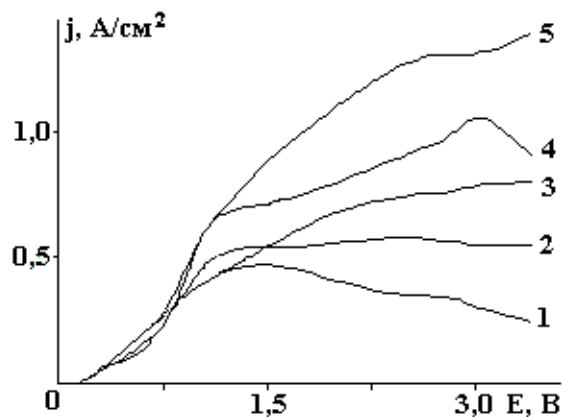


Рис. 6. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения молибдена в растворе  $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ м.д. Г} + \text{H}_2\text{O}$  при различных скоростях вращения электрода (об/с): 1 – 9; 2 – 16; 3 – 25; 4 – 36; 5 – 49.  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\nu = 50 \text{ мВ/с}$

Другие закономерности имеют место при больших значениях анодного потенциала. В этой области плотность тока растворения увеличивается с ростом скорости вращения электрода, причем зависимость  $j(\sqrt{\omega})$  линейна. Перечисленные факты свидетельствуют о существенной роли диффузионного массопереноса. Необходимо отметить, что угол наклона прямой  $j(\sqrt{\omega})$  для систем с глицерином меньше, чем в случае водных растворов сульфата натрия (рис. 7). Основываясь на теории вращающегося дискового электрода [10], можно предположить, что это снижение обусловлено увеличением вязкости раствора (за счет введения глицерина) и соответствующим уменьшением коэффициентов диффузии ионов.

Довольно неожиданные результаты были получены в растворах, содержащих ацетонитрил (рис. 8). Оказалось, что в таких средах увеличение интенсивности перемешивания ведет к снижению плотности тока. Эта тенденция в большей или меньшей степени характерна для всех исследованных солей. Причины такого аномального эффекта не выяснены. Можно лишь предположить, что интен-

сивное перемешивание способствует подводу к поверхности металла молекул ацетонитрила, которые принимают непосредственное участие в реакции анодного растворения, сопровождающейся образованием промежуточных поверхностных соединений молибдена с молекулами растворителя.

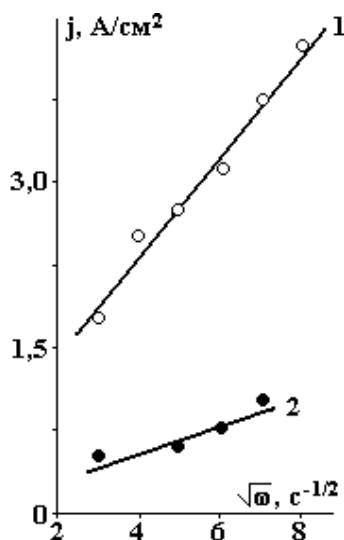


Рис. 7. Зависимость плотности тока анодного растворения молибдена от интенсивности перемешивания при  $E = 1,6$  В в системах: 1 –  $0,5$  М  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (данные получены в [7]); 2 –  $0,5$  М  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,1$  м.д.  $\Gamma + \text{H}_2\text{O}$ .  $T = 293\text{K}$ ,  $\nu = 50$  мВ/с

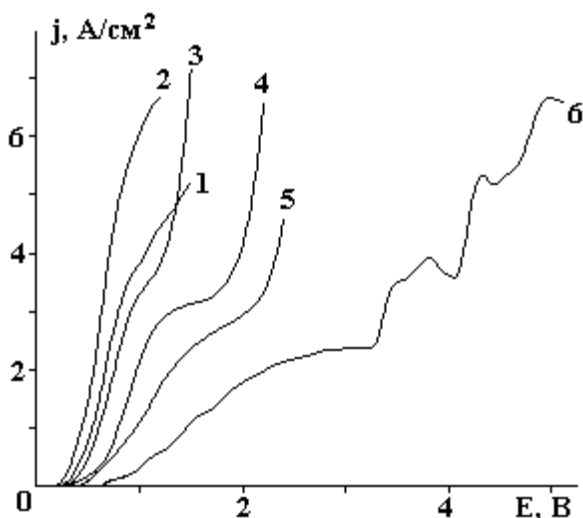


Рис. 8. Потенциодинамические поляризационные кривые анодного растворения молибдена в растворе  $0,5$  М  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,1$  м.д.  $\text{АН} + \text{H}_2\text{O}$  при различных скоростях вращения электрода (об/с): 1 – 9; 2 – 16; 3 – 25; 4 – 36; 5 – 49; 6 – 64.  $T = 323$  К,  $\nu = 50$  мВ/с

Необходимо отметить, что ингибирующая роль ацетонитрила подчеркивалась в работе [11], посвященной изучению анодного растворения железа в водно-ацетонитрильных растворах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Цинман А.И., Писчик Л.М., Маковой Г.Л. Коррозионно-электрохимическое поведение металлов в органических средах. I. Пассивация и анодное растворение молибдена в безводных уксусно-кислых растворах // Электрохимия. 1974. Т. 10. С. 1321 – 1327.
2. Цинман А.И., Писчик Л.М. Коррозионно-электрохимическое поведение металлов в органических средах. IV. Поведение молибдена в диметилформаидных растворах электролитов // Там же. 1975. Т. 11. С. 498 – 502.
3. Мещерякова И.Д., Дубихина В.С., Кащеева Т.П., Рутковский И.Л. Влияние окислителей на коррозию никель-молибденовых сплавов в неводных растворах хлористого водорода // Защита металлов. 1968. Т. 4. С. 242 – 247.
4. Атанасянц А.Г. Анодное поведение металлов. М., 1989.
5. Давыдов А.Д., Кащеев В.Д., Кривенький В.П. Изучение анодного растворения молибдена при высоких плотностях тока // Электронная обработка материалов. 1973. № 1. С. 5 – 8.
6. Мичукова Н.Ю., Паршутин В.В., Дикусар А.И. О транспассивном растворении молибдена в нейтральных и щелочных растворах // Современные проблемы электрохимического формообразования. Кишинев, 1978. С. 29 – 36.
7. Козлова Н.Б., Носков А.В., Лилин С.А. Исследование анодного поведения молибдена в нейтральных солевых растворах // Электронная обработка материалов. 1996. № 2 – 3. С. 42 – 46.
8. Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Ч. I – II. Иваново, 1988.
9. Горбачев С.В. Влияние температуры на электролиз как кинетический метод исследования природы электрохимических процессов // Труды IV совещания по электрохимии. М., 1959.
10. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М., 1975.
11. Ahlberg E., Friel M. The anodic dissolution of iron in acidic acetonitrile-water solutions // Electrochim. Acta. 1989. V. 34. P. 187 – 196.

Поступила 15.05.03

## Summary

The anodic dissolution of molybdenum in aqueous-organic solutions contained organic solvents (isopropanol, ethylenglycol, glycerol, acetonitrile) and salts ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) was investigated. It was established, that the polarization curve shape depends strongly on mixed solvent viscosity. The diffusion stage is a limiting stage in aqueous-glycerol mediums. The anomalous effect of dissolution rate decreasing when the rate of disc electrode rotation increases in acetonitrile solutions was established.

М.А. Нуриев, А.М. Магеррамов, М.А. Курбанов, Р.С. Исмаилова, Х.А. Садыхов

## ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСТВА В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ С НЕОДНОРОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИЕЙ

*Институт Радиационных проблем НАН Азербайджана  
пр. Г. Джавида 31 а, г. Баку, Аз10143, Азербайджан*

### Введение

Развитие пьезо- и электронной техники требует разработки новых высокоэффективных, активных материалов и преобразователей на их основе [1, 2]. Перспективы развития многих типов преобразователей тесно связаны с технологическими особенностями создания биморфных элементов из полимеров и композитов с неоднородной по толщине поляризацией и зависят от особенностей распределения поляризации и ее стабильности [2–5]. В ряде случаев полимерные композиты являются перспективными материалами для этих преобразователей [3, 6, 7] благодаря их высоким электретным, пьезо- и пироэлектрическим характеристикам [2, 3, 8]. Не менее важной особенностью пьезокомпозитов является и возможность регулирования этих характеристик путем варьирования типа связи, природы компонентов и условий поляризации. В зависимости от напряженности  $E_n$  и полярности поляризующего поля, температуры поляризации  $T_n$ , распределение и природа поляризации в пьезоэлементах может быть неоднородной [4, 9, 10]. Важное значение имеет изучение распределения зарядов, анизотропия пьезомодулей  $d_{33}$  и  $d_{31}$ , пьезочувствительности  $g_{33}$  и  $g_{31}$  по толщине в новых пьезокомпозитах. Эти вопросы изучаются методами теплового импульса, изгибных колебаний, акустических импульсов и др., а для создания биморфной структуры применяются все новые технологические приемы и способы. К настоящему времени нет систематических исследований по изучению особенностей распределения поляризации в пьезокомпозиты со связностью 0–3 в условиях действия градиента поляризующего поля  $E_n$  и режима поляризации.

Ранее нами рассмотрено получение бесшовного биморфа на основе композиционных материалов и приемника звука на его основе. Однако природа поляризационных процессов и зарядовое состояние этих материалов изучены недостаточно [6].

В данной работе описывается природа поляризационных процессов в композитах со связностью 0–3 в условиях, когда направление поляризующего поля параллельно поверхности элемента. В технической литературе данный способ известен как тангенциальная поляризация. В этом случае отличие от объемной однородной поляризации при перпендикулярном направлении поля  $E_n$  к поверхности поляризуемого образца, распределение поляризации по толщине носит неоднородный характер [6].

### Методика эксперимента

При исследовании в качестве матрицы использовали полярный полимер поливинилиденфторид (ПВДФ), а в качестве наполнителя – пьезокерамику ПКР-33.

Образцы композиционного пьезоэлемента толщиной 220–250 мкм изготовлены путем горячего прессования смеси порошков ПВДФ/ПКР-33 при температуре 493 К. Содержание наполнителя в составах композита 50% об. Поляризующие электроды из алюминия припрессованы в процессе