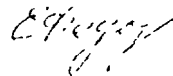


На правах рукописи



ФЕДОРОВА ЕЛЕНА АЛЕКСАНДРОВНА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОЗДАНИЯ
РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ АНОДНОЙ
И ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ
СПЛАВОВ**

**Специальность 02.00.04 - физическая химия
(технические науки)**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук**

Нижний Новгород -2004

Работа выполнена в Нижегородском государственном техническом университете, г. Н. Новгород

Научный консультант:

Заслуженный деятель науки и техники РСФСР, доктор технических наук, профессор Флёров В.Н.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор	Давыдов А.Д.
доктор технических наук, профессор	Михаленко М.Г.
доктор химических наук, профессор	Перевошиков В.А.

Ведущее предприятие:

Нижегородский филиал института машиноведения
РАН (г. Н.Новгород)

Защита диссертации состоится «22» октября 2004г.
в 14.00 ч. в аудитории, _____ на заседании диссертационного
совета Д 212.165.06 в Нижегородском государственном
техническом университете по адресу: 603600, г. Н. Новгород, ул.
Минина, 24.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Нижегородского государственного технического университета

Автореферат разослан «9 сентября 2004 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,

д.х.н., профессор

Соколова Т.Н.



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Все возрастающая роль химических наук в решении ресурсосберегающих задач современных производств связана с необходимостью разработки теоретических основ создания малоотходных технологий, обеспечивающих выполнение, с одной стороны, требований к эксплуатационным характеристикам изделий, с другой - эколого-экономических проблем производства.

Актуальной задачей современных технологий обработки поверхности металлоизделий является придание им определенных функциональных свойств при обеспечении высокой производительности и малоотходное™ производства. Среди них важное место занимают окислирование (ОКС), электрохимическое (ЭХП) и химическое полирование (ХП) поверхности деталей, а также процессы растворения транспассивных анодов в электрохимических производствах.

Теоретические исследования и накопленный большой практический опыт подготовки поверхности металлоизделий относится, в основном, к обработке технически «чистых» металлов. Анодные процессы значительно осложняются при обработке поверхности сплавов, содержащих различные легирующие компоненты и примеси, взятых в качестве объектов данного исследования (титансодержащие, хромистые и углеродистые стали, алюминиевые и титановые сплавы). Необходимость их подготовки продиктована требованиями современных производств машиностроительной, электронной, авиационной и других отраслей промышленности.

Механизм растворения анодов в транспассивном состоянии до сих пор остается во многом спорным из-за взаимного влияния параллельно протекающих процессов, сопровождающихся ионизацией металлической основы, выделением кислорода, формированием поверхностной анодной пленки, возможной адсорбцией модифицирующих добавок, а также их возможным анодным окислением (или десорбцией).

При изучении процессов анодного растворения металлов рассматривали прианодный слой обычно как макросистему. Это, вероятно, не совсем правильно. Если в ходе анодной обработки происходит выделение кислорода, то это может свидетельствовать о формировании на поверхности анода твердофазной (очевидно, оксидной) пленки, обладающей свойствами проводимости (ионной и p - или n - типа). В такой пленке может быть несколько потенциальных барьеров (и энергий активаций) на границах: сплав - пленка, внутри пленки, пленка - раствор. Природа этих затруднений может быть разнообразной и остается мало изученной на анодно поляризованных сплавах с различной степенью легирования.

Процессы электрохимического полирования протекают в условиях транспассивного состояния анодов в высококонцентрированных электролитах, когда фактически отсутствуют гидратные оболочки у ионов раствора. Это сказывается на ст (разложении) пересыщенных

прианодных растворов, формировании поверхностной пористой анодной пленки и, в конечном итоге, ее характеристиках, в том числе и адсорбции на ней вводимых в электролиты модифицирующих добавок. Если остановиться на гипотезе пористой пленки, покрывающей всю поверхность анода, то это, очевидно, должно изменять способность к электростатической адсорбции вводимых добавок. Такие трансформации скорее носят физико-химическую природу и только частично связаны с электрохимическими превращениями.

Отсутствие научных основ процессов анодной обработки сплавов сдерживает решение актуальных эколого-экономических проблем: практически отсутствует эффективная замена высокотоксичных фосфорно-серно-хромовокислых электролитов ЭХП на универсальные экологически приемлемые растворы; из-за малого срока службы применяемых электролитов, высокой концентрации в них довольно ценных компонентов и большого количества вредных, высококонцентрированных сбросов отработанных растворов, стоимость процессов ЭХП и ХП и обезвреживания отработанных растворов остаётся высокой. Наличие в отработанных электролитах ионов различных поливалентных металлов, образующихся при анодном растворении сплавов, усложняет создание эффективных методов их регенерации, утилизации жидких и твердых отходов.

Научным направлением настоящей диссертационной работы явилось создание ресурсосберегающих и экологически приемлемых технологических процессов анодного и химического полирования и оксидирования для придания поверхности деталей из разных сплавов особых функциональных свойств на основании:

1. Установления физико-химических закономерностей процессов на пассивных и транспассивных анодах и развития представлений о роли адсорбционных эффектов на макро- и микроуровне при анодной обработке сплавов;

2. Подбора экологически приемлемых модифицирующих добавок в электролиты полирования и оксидирования;

3. Разработки способов извлечения ионов поливалентных металлов, входящих в состав сплавов, из кислых концентрированных электролитов с селективным разделением и рекуперацией ценных компонентов.

Диссертационная работа выполнялась на кафедрах технологии электрохимических производств, инженерной экологии и охраны труда, физической химии Нижегородского государственного технического университета в соответствии с рядом научно-исследовательских договоров и комплексных программ: ЧС 411 «Создание системы средств и методов контроля окружающей среды гальваническими стоками с целью контроля ЧС. Разработка технологии их утилизации и обезвреживания» (1995-1997 гг.), г/б № 223 «Разработка теоретических основ локальной регенерации и утилизации для создания ресурсосберегающих, малоотходных и экологически безопасных технологических процессов в гальванических производствах» (1998-1999 гг.).

Проведенные исследования были использованы в прикладных работах - при разработке и внедрении ресурсосберегающих технологий обработки поверхности компрессорных лопаток из сталей и титановых сплавов газоперекачивающих агрегатов и авиационных газотурбинных двигателей, изделий радиоизмерительной аппаратуры из алюминиевых сплавов, наружной и внутренней поверхности стальных труб и других.

Цели настоящей работы: 1. Создание научных основ для разработки малоотходных технологических процессов анодной и химической обработки разных сплавов, включающих:

1.1. Установление кинетических закономерностей анодного растворения сплавов и состояния физико-химической границы раздела фаз сплав - электролит в неравновесных системах на пассивных и транспассивных анодах.

1.2. Обоснование применения совокупности физико-химических методов подбора и установления механизма действия органических соединений, вводимых в электролиты анодной обработки в качестве модифицирующих добавок, повышающих качество обработки поверхности сплавов.

1.3. Изучение электро-физико-химических свойств анодных оксидных пленок (АОП), формируемых на поверхности пассивных и транспассивных электродов, и установление закономерностей влияния на АОП модифицирующих добавок, вводимых в электролиты полирования и оксидирования сплавов.

2. Решение важной научно-технической проблемы создания ресурсосберегающих технологий неравновесных процессов, включающей:

2.1. Модификацию технологических процессов обработки поверхности разных сплавов для различных производств, обеспечивающих продление срока службы технологических сред и придание поверхности деталей комплекса требуемых функциональных свойств.

2.2. Разработку процессов регенерации отработанных электролитов анодной и химической обработки сплавов.

2.3. Разработку технологических схем регенерации и утилизации образующихся жидких и твердых отходов.

Основные защищаемые положения: 1. Физико-химические закономерности ресурсосберегающих технологических процессов анодной обработки поверхности сплавов.

2. Принципы выбора модифицирующих добавок, в электролиты анодной обработки.

3. Использование соединений ряда алмазанов в качестве модифицирующих добавок в электролиты полирования и оксидирования, оказывающих целенаправленное воздействие на изменение физико-химических свойств исходной и анодно поляризованной поверхности сплавов.

4. Физико-химические закономерности адсорбции модифицирующих добавок в неравновесных системах на растворимых электродах

как в их исходном состоянии, так и в области рабочих анодных потенциалов с изменением функциональных свойств поверхности сплавов.

5. Приоритетная роль пленочной теории при растворении транспассивных анодов из сплавов железа, алюминия и титана в электролитах с модифицирующими добавками. Типы проводимости анодных оксидных пленок, формируемых на поверхности сплавов в процессах анодной обработки, и возможность регулирования скоростей процесса миграции ионов в них под действием модифицирующих добавок за счет внедрения последних из растворов в пленку.

6. Разработка малоотходных технологических процессов анодной и химической обработки поверхности сплавов разных марок для различных отраслей промышленности с целью придания поверхности деталей и металлоизделий комплекса функциональных свойств (повышение коррозионной стойкости, электроизоляционных свойств, отражательной способности и относительного сглаживания поверхности, отсутствие микродеформаций и наводороживания поверхности) в сочетании с ресурсосбережением технологических сред металлоизделие - электролит, затрат электроэнергии и ценных компонентов отработанных электролитов.

Научная» новизна работы. 1. Выявлены физико-химические закономерности неравновесных процессов на пассивных и транспассивных анодах.

2. Сформулированы принципы выбора модифицирующих добавок в электролиты анодной обработки.

3. Впервые предложено и защищено авторскими свидетельствами применение ряда органических соединений в качестве модифицирующих добавок в электролиты полирования сплавов; получены новые данные с привлечением комплекса независимых физико-химических методов исследования о механизме их действия на исходных и анодно поляризованных сплавах.

4. Установлены адсорбционные эффекты на макро- и микроуровне в неравновесных процессах анодной обработки сплавов в присутствии модифицирующих добавок в электролитах анодной и химической обработки.

5. Показана приоритетная роль пленочного механизма при растворении транспассивных анодов из сплавов железа, алюминия и титана в электролитах с модифицирующими добавками.

6. Впервые выявлена возможность варьирования скорости анодного растворения сплавов за счет совместного действия легирующих компонентов в сплавах и отдельных ионов в составе электролитов, способных внедряться в формирующуюся анодную оксидную пленку; изменяя ее проводимость.

7. Показана перспективность использования хитина, хитозана и его химических модификаций в сочетании с твердыми полимерами (полистиролом, полиимидом) с привитыми кислотными,

преимущественно сульфатными и сульфоксильными группами для сорбционного извлечения ионов поливалентных металлов, входящих в состав сплавов, из кислых концентрированных сред.

Практическая ценность работы. 1. Разработаны малоотходные технологические процессы обработки поверхности сплавов разных марок для различных отраслей промышленности, обеспечивающие придание поверхности деталей комплекса функциональных свойств (повышение усталостной прочности, коррозионной стойкости, электроизоляционных свойств, сглаживание микронеровностей и отсутствие микродеформаций и наводороживания поверхности), ресурсосбережения технологических сред металлоизделие - электролит и повышения экологичности производства.

2. Разработанные ресурсосберегающие технологии внедрены в опытную эксплуатацию для обработки изделий радиоизмерительной аппаратуры из алюминиевых сплавов (ОАО «НЗТМ» и НПО «Салют» Н. Новгород, 1997, ОАО ГЗАС Н.Новгород, 2003), подготовки поверхности лопаток авиационных газотурбинных двигателей из титановых сплавов перед напылением покрытия нитрида титана (НПК «Трибоника», Н. Новгород, 1999; Нф ИМАШ РАН, Н.Новгород, 2003), обработки наружной и внутренней поверхности стальных труб (ООО «Интермет», Н.Новгород, 1998) и стальных компрессорных лопаток газоперекачивающих агрегатов перед нанесением защитных покрытий (НПК «Трибоника», Н. Новгород, 2002).

3. Полученный экспериментальный материал и установленные физико-химические закономерности могут быть включены в справочные издания и учебные пособия по физической химии поверхностно-активных веществ (ПАВ), по физико-химическому анализу растворов электролитов на содержание ПАВ, по безопасности технологических процессов и технологии электрохимических производств.

4. Разработаны технологические схемы физико-химической регенерации отработанных электролитов полирования и травления хромсодержащих сталей и алюминиевых сплавов, промывных и сточных вод с рекуперацией ценных компонентов.

Вклад автора в разработку проблемы заключается в определении целей и содержания исследований; разработке оригинальных экспериментальных методик; широком личном участии в экспериментальной работе и руководстве ею; в систематизации и анализе экспериментального материала; теоретической обработке и обобщении результатов; в разработке принципов выбора модифицирующих добавок в электролиты и создании ресурсосберегающих технологий; в разработке теоретических основ создания системы регенерации отработанных электролитов и рекуперации ценных компонентов.

Апробация работы. Основные материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на II - IV Всесоюзных конференциях "Перспективы развития химии каркасных соединений и их применение в отраслях промышленности", Киев - 1986, Куйбышев - 1989, Волгоград -

1992; Межреспубликанской научно-технической конференции (НТК) "Прогрессивные технологии в электрохимической обработке металлов и экология гальванического производства", Волгоград, 1990; Всесоюзной конференции "Ресурсосберегающие технологии в гальванотехнике", Севастополь - 1991; I Международной НТК «Актуальные проблемы химии и химической технологии «Химия-97», Иваново - 1997; Международной НТК «Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванотехнике и производстве печатных плат», Пенза - 1998; Международной НТК "Экономика природопользования и природоохраны", Пенза - 1999; II Международном НПС «Современные электрохимические технологии в машиностроении», Иваново - 1999; Международной научной конференции «Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности», Москва - 2001; ВНТК «Защитные покрытия в машиностроении и приборостроении», Пенза - 2001; ВНПК «Гальванотехника, обработка поверхности и экология», Москва - 2002; Международной НТК «Современная электротехнология в машиностроении», Тула - 2002, ВНПК «Современная электротехнология в промышленности России», Тула - 2003 и др.

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в монографии и 62 публикациях, включающих 44 статьи, в том числе 22 в ведущих научных журналах. Прикладные результаты работы защищены 8 авторскими свидетельствами, патентами и свидетельствами на полезную модель.

Структура- и объём диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов по работе, списка литературы и приложений; изложена на 390 страницах, содержит 100 рисунков, 57 таблиц, 405 наименований в списке литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава I содержит аналитический обзор литературы, посвященный существующим теоретическим подходам к изучению поверхностных явлений на транспассивных анодах и механизма процессов анодной и химической обработки металлов и сплавов. Отражены основные недостатки существующих технологий анодной и химической обработки сплавов и способов повышения малоотходности технологических процессов. Проведённый анализ литературных источников подтвердил актуальность рассматриваемой проблемы и позволил сформулировать защищаемые положения диссертационной работы.

В главе II^{*} представлены методы и объекты исследования, использованные и разработанные методики экспериментальных работ, компьютерной обработки экспериментальных данных.

В качестве объектов исследования были выбраны сплавы, широко используемые в современных производствах машиностроительной, электронной, авиационной и других отраслей промышленности: 12X18H9, 04X18H10, 08X18H10T, 12X18H10T, 12X13, 30X13, 40X13, 65X13, 95X18,

08кп, АД1, А6Н, АМг, АМц, Д16, ВТ1-0, ВТ6, ВТ8, ВТ16.

В качестве добавок органических веществ в электролиты ЭХП: фосфорноокислые (ФК), фосфорно-серноокислые (ФСК) и фторидно-серноокислые (ФтСК), фосфорно-серно-глицериновые (ФСГ), слабощелочные выбраны несколько классов соединений, обладающих различной пространственной структурой и наличием разных функциональных групп: линейные (глицин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (Гл) и гетероциклические (уротропин $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (Ур) амины; алициклические углеводороды ряда адамантанов (Ад) с общей формулой: $\text{C}_{10}\text{H}_{16-n}\text{R}_n$, где R -H, -OH, -Br, -NHCOCH₃, -NH₂·HCl, -CH₂-NH₂·HCl, -C₂H₄-NH₂·HCl (ремантадин Ре) и др.; ароматические углеводороды ряда алкиларилкетонов – ацетофенон (Ац) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ и его производные; полимерные углеводороды типа пентанокса (Пк), глицерин и др.

Определение элементного и фазового состава исходной и обработанной поверхности сплавов проводили с помощью рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа, регистрирующего количественный состав элементов на растровом электронном микроскопе SEM-515 (Philips, Нидерланды) с энергодисперсионным детектором EDAX-9900 (EDAX, США) и рентгеноструктурного анализа, осуществляемого в симметричной съемке по Брэггу-Брентано (Cu-Kα- излучение) на дифрактомере “Дрон-3М”. Параметры субструктуры: размер субзеренных блоков D , величина микродеформаций ϵ , плотности дислокаций внутри ρ_s и на границах субзерен ρ_L определялись методом аппроксимаций из физического уширения линий (100) и (200) основных структурных составляющих: α -Fe, α -Al, α -Ti. Элементный состав поверхностных пленок, формируемых на сплавах в процессах анодной обработки исследовали с помощью электронного рентгеноспектрального анализатора JXA-20; фазовый состав пленок – с помощью лазерного масс-спектрометра ЭМАЛ-2.

Изменение шероховатости поверхности сплавов в ходе процессов ЭХП и ХП определяли по параметру Ra - среднему квадратичному отклонению профиля поверхности на профилометре моделей 252 и 296 в соответствии с ГОСТ 2789-83. Степень сглаживания поверхности образцов оценивали также на туннельном микроскопе системы “TopoMetrix”.

Электрохимические измерения проводили на потенциостатах ПИ-50-1 и П-5848 потенциостатическим, гальваностатическим и потенциодинамическим методами (скорость развертки потенциала в последнем составляла 0,01-0,2 В/с) и осуществляли в стандартной стеклянной (для сталей и алюминиевых сплавов) и фторопластовой (для титановых сплавов) трехэлектродных термостатированных ячейках, В качестве рабочих торцевых электродов использовались стержни из исследуемых сплавов диаметром ~ 5 мм, впрессованные во фторопласт. Запись значений тока и потенциала исследуемых электродов проводилась самопишущими потенциометрами ЛКД-4 и КСП-4.

Определение величины электрического сопротивления поверхностных пленок осуществляли на основании анодных лотенциодинамических кривых, снятых на потенциостате ОН-405 с блоком компенсации омического падения напряжения в пленке, зарегистрированных на двухкоординатном самопишущем характеристографе ОН-814/1.

Поверхностные явления, происходящие на анодно окисляемых сплавах, исследованы с привлечением комплекса физико- и электрохимических методов: поверхностной твердости $H=f(E)$, контактной разности потенциалов $\Delta U=f(E)$, адсорбционной псевдоемкости $C_n=f(E)$, вольтамперометрии. Измерения поверхностной твердости (H , с) анодно поляризованных электродов проводили методом маятника по Ребиндеру $H=-dlgA/dt$ (A -амплитуда) в электро-химической ячейке непосредственно в электролите по достижении стандартного состояния границы электрод - раствор. H , E - кривые рассматривали как характеристику изменения неравновесной работы образования поверхности, а потенциалы максимумов как потенциалы нулевого заряда (ПНЗ).

Изменение работы выхода электрона (λ) производили методом контактной разности потенциалов $\Delta U=\lambda_{Au}-\lambda/F$ с определением на установке конденсаторного типа (методом Кельвина). Величину ΔU измеряли на виброконденсаторе в цепи: исследуемый электрод / воздух / золотой (или платиновый) электрод ($\lambda_{Au}=\text{const}$). В качестве индикатора использовался электронно-лучевой осциллограф.

Емкостные характеристики анодно обрабатываемых сплавов с расчетом величины адсорбционной псевдоемкости $C_n=j_a\tau/E_\sigma-E$ исследовали методом спада потенциала после выключения поляризующего тока. Анодная поляризация электрода осуществлялась в гальваностатическом режиме высокими токами ($j_a = 5-150 \text{ А/дм}^2$ при времени спада $\tau=10^{-4}-10^{-5}\text{ с}$) с использованием транзисторного прерывателя (2Т908А), что позволило уменьшить влияние фарадеевского импеданса.

Для построения парциальных поляризационных кривых определяли выходы по току процессов ионизации металла и выделения кислорода; при этом использовали термостатируемый электролизер с разделенными электродными пространствами и устройства для сбора анодного газа. Выходы по току процесса ионизации металла (сплава) определяли весовым методом и фотоколориметрическим на КФК-3 или атомно-абсорбционным на спектрофотометре ААS-1 анализом анолитов. Электрохимические эквиваленты сплавов ($q^{\text{спл}}$) рассчитывались по q^{Me} металлов, входящих в их состав, с учетом их процентного содержания и степени окисления при анодной нагрузке в электролитах ЭХП.

При определении состава и количества газов (кислорода и водорода), выделяющихся на алюминиевом аноде в процессе его окисления, использовалась методика, разработанная Р.К. Гольцем.

Для выявления природы замедленной стадии процессов ЭХП

сплавов и влияния добавок ПАВ на лимитирующие стадии использовались методы хронопотенциометрии, вольтамперометрии и вращающегося дискового электрода, проведенные на стальных, алюминиевых и титановых электродах.

Кинетические закономерности взаимодействия электролита с исходной поверхностью сплавов изучали по изменению динамических и статических краевых углов смачивания в условиях наступающих углов.

Измерения поверхностного натяжения производили на границах раздела: электролит - пар и электролит - электрод методом максимального давления пузырька (по Ребиндеру) и с помощью пластины Вильгельми.

Регенерацию отработанных электролитов ЭХП и ХП сплавов проводили с помощью физико-химического и сорбционного методов. В качестве сорбентов были проверены активированные угли разных марок, высокомолекулярные полимеры - хитин, хитозан и его модификации и твердые полимеры - полиимид, полистирол.

Глава III Кинетические и адсорбционные закономерности на границе раздела фаз твердое тело - электролит в процессах анодного растворения сплавов

К функциональным свойствам поверхности, которые должны достигаться в процессах анодной и химической обработки сплавов относят: снижение величин микродеформаций B И ПЛОТНОСТИ дислокаций на границе ρ_L и внутри субзерна ρ_s , уменьшение шероховатости поверхности (Ra) с повышением класса чистоты, повышение отражательной способности (γ) и относительного сглаживания (Ψ) поверхности, увеличение коррозионной стойкости поверхности и др.

Основными электроизоляционными характеристиками оксидных пленок, формируемых в процессе оксидирования, являются их пробивное напряжение ($U_{пр}$, кВ), удельное электросопротивление (ρ , Ом·см) и емкость (Q).

Рентгеноструктурные исследования параметров субструктуры сплавов показали, что увеличение степени легирования сплавов алюминия и титана приводит к повышению в поверхностных слоях уровня микродеформаций и плотности дислокаций, хаотически распределенных и образующих субзеренные границы. Так, анализ физического уширения линий α -Ti, полученных на различных титановых сплавах, показал, увеличение уровня микродеформаций на порядок с $\epsilon=0,00017$ до $\epsilon=0,00132$ в ряду сплавов: ВТ1-0, ВТ6, ВТ8, ВТ16. Дислокационная структура характеризовалась высокой плотностью линейных дефектов на малоугловых границах, возрастающей с $\rho_L=2,4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ до $\rho_L=1,9 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ в том же ряду сплавов.

После анодной обработки в традиционных электролитах наблюдалось селективное вытравливание компонентов в составе сплавов,

увеличивающее поверхностную неоднородность сплавов. Установлена корреляционная зависимость между повышением неоднородности поверхностных слоев и ухудшением качества обработки поверхности при снижении степени легирования сталей в ряду: 12X18H9 < 12X18H10T < 95X18 < 40X13 < 12X13 < 08кп < Ст.3 и повышении степени легирования сплавов алюминия и титана, соответственно, в рядах: АД0 < АМг < АМц < Д16, ВТ1-0 < ВТ6 < ВТ8 < ВТ16.

Для качественной обработки поверхности таких сплавов на практике в состав электролитов ЭХП вводят пассиватор - хромовый ангидрид CrO_3 , относящийся к классу чрезвычайно опасных веществ и требующий замены на экологически малоопасные добавки

Из ряда органических добавок как заменителей CrO_3 , проверенных нами (глицерина, глицина, триэтаноламина, уротропина, углеводов ряда адамантанов, алкиларилкетон, пентанокса и др.), наиболее универсальными для анодной обработки разных сплавов с различными легирующими компонентами оказались соединения ряда адамантанов, которые являлись экологически малоопасными, эффективными при низких концентрациях, химически и электрохимически стойкими при эксплуатации, позволяющими работать при малоинтенсивных режимах с ингибированием процессов травления металлических основ. Поэтому изучение поверхностных явлений и физико-химических процессов анодной и химической обработки сплавов проводилось в основном с такими добавками.

Поверхностные явления, происходящие на анодно окисляемых сплавах, исследованы с привлечением комплекса физико- и электрохимических методов: определения поверхностной твердости $H=f(E)$, контактной разности потенциалов $\Delta U=f(E)$, адсорбционной псевдоемкости $C_n=f(E)$, поляризационных $j_a=f(E)$. Наблюдался симбатный ход j_a , E -, H , E -, ΔU , E - и C_n , E - кривых на разных сплавах в широкой области положительных потенциалов [на сталях до 3,5 В (рис.1-5), на сплавах Al (рис.6,7) и Ti (рис.8,9) до $E= 8,0-8,5$ В], отражающий процессы формирования и преобразования новой твердой фазы на поверхности сплава в зависимости от степени его легирования и величины E .

Поверхностная твердость по Ребиндеру, отражающая работу образования поверхности на железе Армко (рис. 1,а) и нержавеющей сталях 12X18H9 и 12X18H10T (рис. 16, 2) характеризовалась наличием трех четко выраженных максимумов (E_{\max}) твердости, положение которых на оси потенциалов мало менялось при введении в железо легирующих компонентов и изменении соотношения кислот в электролитах полирования; максимумы твердости соответствовали потенциалам (E_{\max}) - 0,35; 1,25; 2,85 В; минимумы твердости - потенциалам (E_{\min}) 0,2 и 2,1 В. Третий подъем на H , E -кривых на анодно поляризованных сталях при $E>2,1$ В, представляющий наибольший интерес при исследовании процесса ЭХП, сохранялся во всех рассмотренных случаях; положение третьего максимума при $E^{\max}=2,75-2,85$ В не изменялось как на H , E - (рис. 1,2), так и на C_n , E - кривых (рис.4).

Добавки адмантана и его производных уже при малом содержании в растворе (0,25-1,0 г/л) значительно понизили величины работы образования поверхности H (рис.1, 2, 6,а, 7,а), работы выхода электрона ΔU (рис.3, 7,6), адсорбционной pseudоемкости C_n (рис.4, 6,6) и предельных анодных токов j_a (рис.5) на поверхности анодно поляризованных сплавов в области потенциалов электрополирования. Производные Ад вызвали снижение значений H , ΔU и C_n в большей степени, чем Ад; качество анодной обработки поверхности сплавов при этом повышалось.

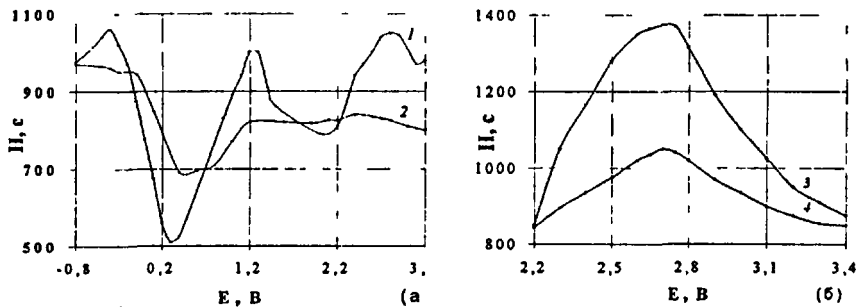


Рисунок 1. Зависимость поверхностной твердости электродов Fe (а) и 12X18H10T (б) от анодного потенциала в электролитах состава, моль/л: 1 - H_3PO_4 10, H_2SO_4 4 (фон); 2 - фон + Ад $0,7 \cdot 10^{-2}$; 3 - H_3PO_4 11; 4- H_3PO_4 11, K_2SO_4 0,52.

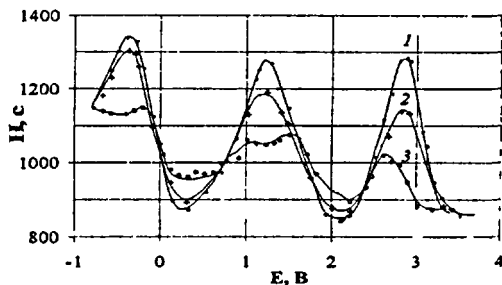


Рисунок 2. Зависимость поверхностной твердости стального электрода 12X18H9 от анодного потенциала в ФСК растворе состава H_3PO_4 10M; H_2SO_4 4M с добавками (1г/л): 1-без добавки; 2 - Ур; 3 - Ад.

Добавки K_2SO_4 и Ад, вводимые по отдельности в фосфорнокислый электролит, понижали работу образования поверхности (рис. 1,б, 6,а) и адсорбционную pseudоемкость (рис. 4, 6,б) на стали (рис. 1,6, 4) и алюминиевом аноде Д16 (рис. 6), причем в большей степени добавка Ад; при совместном присутствии в электролите добавок K_2SO_4 +Ад

наблюдалось наибольшее снижение величин H и C_p и повышение качества анодной обработки. Отражательная способность (Υ) поверхности сплава Д16 при раздельном введении добавок в фосфорноокислый раствор колеблется на уровне 43-58 % при исходной $\Upsilon=20$ %; чистота поверхностей деталей повышается на один класс. Совместное применение добавок ($K_2SO_4 + Ad$) повышает отражательную способность до 80-84 %, а относительное сглаживание до 90-96 %.

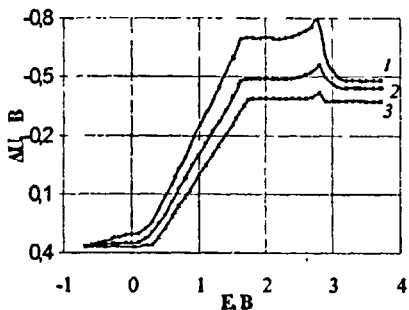


Рисунок 3. Зависимость работы выхода электрона от потенциала стального анода 12Х18Н9 при поляризации в ФСК электролите (H_3PO_4 , 10М; H_2SO_4 , 3,7М) с добавками, (1г/л): 1- без добавки; 2 - Ад; 3 Ад-Вг.

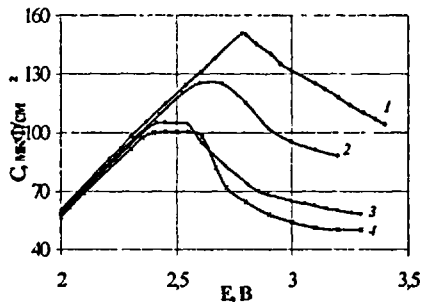


Рисунок 4. Изменение адсорбционной pseudоемкости стального анода 12Х18Н9 при поляризации в ФСК электролите (H_3PO_4 , 10М; H_2SO_4 , 3,7М) с добавками, (1г/л): 1- без добавки; 2 - Ур; 3 - Ад; 4 - Ад-ОН.

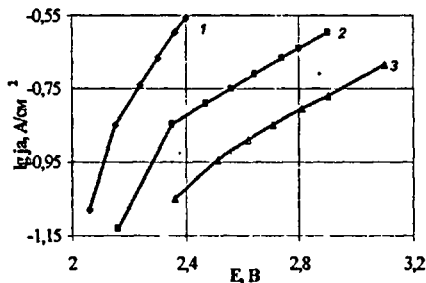
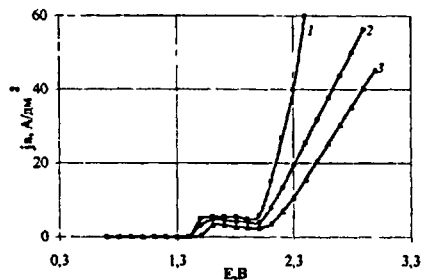


Рисунок 5 Поляризационные j_a, E - (а) и $lg j_a, E$ - (б) кривые анодного растворения стали 12Х18Н9 в ФСК растворе (H_3PO_4 , 10М; H_2SO_4 , 3,7М) с добавками (1г/л): 1 - без добавки; 2 - Ад; 3 - Ад-Вг.

Добавка ремантадина во фторидно-серно-глицериновом электролите снижала работу образования поверхности (рис.7,а) и работу выхода электрона (рис.7,б) на титановом электроде ВТ16 в широкой области потенциалов, но особенно значительно при $E > 2,0$ В в области

оксидообразования, где и фиксировалось повышение отражательной способности и относительного сглаживания поверхности сплава ВТ 16.

Наблюдаемые на разных анодно поляризованных сплавах H , E -кривые (рис.1,2,6,а,7,а) характеризуются чередующимися максимумами и минимумами и при исследовании неравновесных электродных систем в области высоких положительных потенциалов могут отождествляться с наличием нескольких электрокапиллярных кривых (ЭКК). Это позволяет предположить, что работа образования поверхности и в зоне неравновесных состояний по-прежнему остается мерой сродства поверхности к адсорбирующимся компонентам электролита, что согласуется с работами Ю.М.Тюрина и сотр. Наблюдаемое снижение значений H в зонах максимумов ЭКК в присутствии добавок адмантанов и катионов щелочных металлов в электролитах анодной обработки связано с их адсорбцией на поверхности исследованных транспассивных анодов.

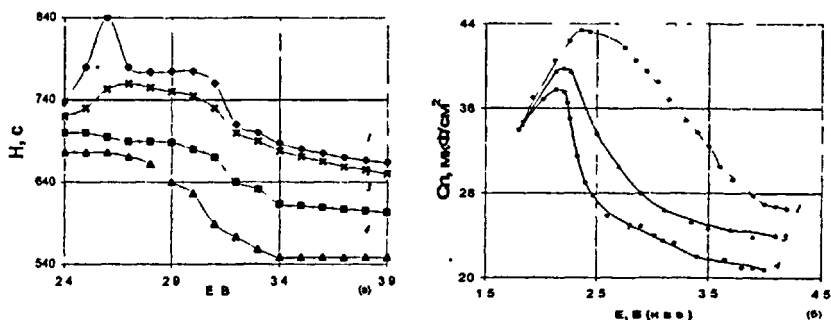


Рисунок 6. Зависимость поверхностной твердости (а) и адсорбционной псевдоёмкости (б) электрода из сплава Д16 от анодного потенциала в растворе H_3PO_4 11М с добавками, г/л: 1 - без добавки; 2 - K_2SO_4 30; 3 - Ад 1,0; 4 - K_2SO_4 30 + Ад 1,0.

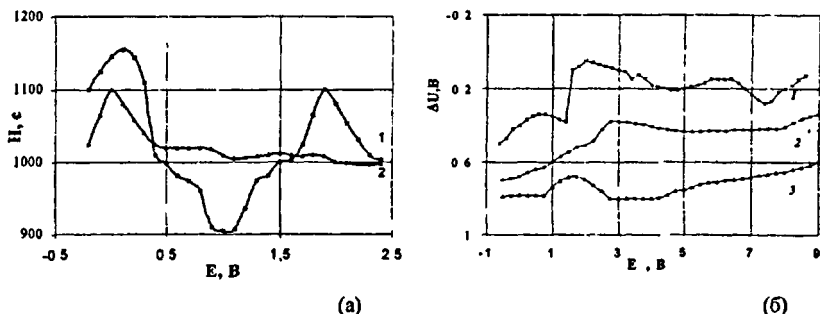


Рисунок 7. Зависимость поверхностной твердости (а) и работы выхода электрона (б) электрода из сплава ВТ16 от анодного потенциала при 293К в электролитах, моль/л: 1, 1' - H_2SO_4 11,5; HF 5,5 (фон 1); 2-фон + Pe 0,02; 2'-фон + $C_3H_5O_3$ 2,0+ KF 0,52; 3'-фон + $C_3H_5O_3$ 2,0+ KF 0,52+ Pe 0,03.

С позиций теории обратимых электродов возникновение нескольких ЭКК и разделяющих их минимумов не тривиально и возможно лишь при изменении природы реакции. В рассматриваемом случае электродные процессы являются неравновесными; и, следуя адсорбционному уравнению совершенно необратимого электрода по Графову и Пекар

$$-d\sigma = \Gamma_{ox} d\eta_1 + \Gamma_{red} d\eta_2 + \varepsilon d\eta_{12}, \quad (O)$$

в котором $\Gamma_i = -(\partial\sigma/\partial\eta_i)_{T,p,\eta_2}$ - обобщенный заряд, ε - свободный заряд, η перенапряжение, наличие ряда ЭКК, помимо смены природы реакций, может быть связано и со сменой лимитирующих стадий одного и того же процесса.

В развитие адсорбционной концепции нами были экспериментально определены величины максимальной поверхностной концентрации добавок адамантанов на исходной поверхности сплавов и степени заполнения поверхности транспассивных анодов молекулами Ад.

Адсорбционные эффекты на границе раздела фаз электролит - сплав в исходном состоянии установлены по изменению поверхностного натяжения по Ребиндеру и динамических и статических краевых углов смачивания в условиях наступающих углов.

Характер изотерм поверхностного натяжения электролитов полирования и оксидирования с добавками $\sigma = f(C_{доб})$ (рис. 8) показывает, что выбранные модифицирующие добавки адамантанов и другие проявляют себя как ПАВ на границе раздела фаз электролит - пар. После анодной обработки адамантан сохраняет поверхностно-активные свойства.

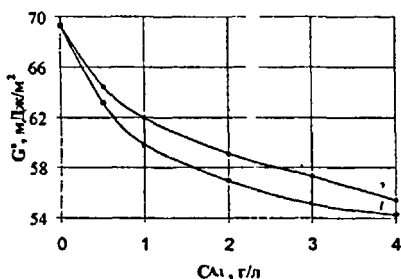


Рисунок 8. Изотермы поверхностного натяжения ФСК электролита с адамантаном - до (1) и после (2) адсорбции на поверхности стали.

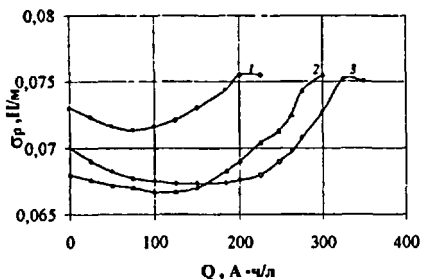


Рисунок 9. Изменение поверхностного натяжения ФСК раствора по мере его выработки в присутствии добавок, г/л: 1-Ур 1,0; 2-Ад-ОН 1,0; 3- Ад 1,0.

Наблюдаемое незначительное увеличение поверхностного натяжения электролита свидетельствует об уменьшении концентрации ПАВ на границе раздела электролит - пар, вероятно, за счет адсорбции добавки на поверхности электрода,

Сопоставление энергии Гиббса растекания (ΔG^S) и коэффициента растекания (S), рассчитанных по формулам

$$\Delta G^S = \sigma_{\text{эл-пар}} (\cos \theta_0 - \cos \theta) \quad (2)$$

$$S = \sigma_{\text{эл-пар}} (\cos \theta - 1) \quad (3)$$

и составляющих для электролитов фона ($\Delta G^S = 14$ мДж/м²) и с модифицирующими добавками ($\Delta G^S = 4-6$ мДж/м²) доказывает тормозящее действие вводимых добавок, что подтверждается и величинами коэффициента растекания (табл. 1).

Таблица 1. Параметры растекания и смачивания капли ФСК электролитов на поверхности стали в присутствии добавок органических веществ

Добавка, г/л	θ_0 (град) / $\cos \theta_0$	θ , град	$-\Delta G^S$, мДж/м ²	S, мДж/м ²
без добавки	55/0,574	38	14	-29
Ад	42/0,743	34	5	-14
Ад-ОН	41/0,755	32	5	-13
Ре	45/0,707	36	6	-14
Ур	48/0,669	39	6	-20

Связь снижения поверхностного натяжения и поверхностной концентрации (Γ , моль/см²) в процессе адсорбции в области малых концентраций добавок описывается адсорбционной изотермой Гиббса, имеющей следующий вид в интегральной форме

$$-\sigma_0 \int \sigma d\sigma = RT \ln C, \quad (4)$$

где $\sigma_0 - \sigma$ - разность поверхностной энергии Гиббса до и после адсорбции; для адсорбции на поверхности твердого тела $\sigma_0 \equiv \sigma_{\text{спл-пар}}$; $\sigma \equiv \sigma_{\text{спл-а-с}}$

Используя комбинацию уравнений Юнга:

$$\cos \theta_0 = (\sigma_{\text{спл-пар}} - \sigma_{\text{эл-спл}}) / \sigma_{\text{эл-пар}}, \quad (5)$$

где $\sigma_{\text{спл-пар}}$, $\sigma_{\text{эл-спл}}$, $\sigma_{\text{эл-пар}}$, $\sigma_{\text{спл-а-с}}$ - поверхностное натяжение на границе фаз

сплав-пар, электролит - сплав, электролит - пар, сплав - адсорбционный слой соответственно, при допущении, что

$$\sigma_{\text{спл-пар}} = \text{const}, d\sigma_{\text{спл-пар}} / dC = 0 \quad (6)$$

п уравнения (4) рассчитана величина максимальной поверхностной концентрации добавок на поверхности сплавов по формуле:

$$\Gamma_{\text{снл-а с}} = \frac{d(\cos\theta)\sigma_{\text{эл-пар}} \cdot C_{\text{доб}}}{dC \cdot RT}, \quad (7)$$

составившая для адамантана $\Gamma_{\text{max}} = 5,0 \cdot 10^{-11}$ моль/см² на стали 12Х18Н10Т и ремантадина $\Gamma_{\text{max}} = 9,0 \cdot 10^{-11}$ моль/см² на сплаве АМг.

Таким образом, при химическом растворении стали 12Х18Н10Т и сплава АМг в растворах, содержащих добавки адамантана и ремантадина, адсорбция протекает по хемосорбционному типу с образованием ассоциатов продуктов травления компонентов сплавов с адамантаном и ремантадином. В результате в вязком поверхностном приэлектродном слое сосредотачиваются - помимо фосфатов и сульфатов металлов адсорбированные молекулы добавок и их ассоциаты с ионами металлов.

Закономерности - заполнения поверхности анодно поляризованного электрода хемосорбированными молекулами ПАВ установлены по изменению величин адсорбционной pseudоемкости, определенной методом спада потенциала. Степень заполнения (θ) поверхности молекулами ПАВ рассчитана по формуле, применяемой при малых заполнениях поверхности адсорбированным органическим веществом:

$$\theta = \frac{C_0 - C}{C_0}, \quad (8)$$

где C_0 и C - дифференциальные емкости в фоновом растворе и с добавкой ПАВ, соответственно, мкф/см².

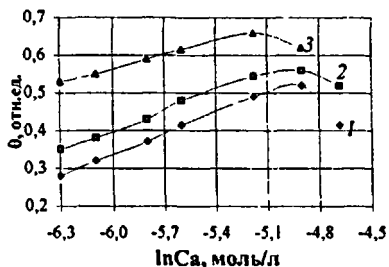


Рисунок 10. Изотермы адсорбции адамантанов на электроде 12Х18Н9 в ФСК растворе состава: H_3PO_4 10М; H_2SO_4 3,7М при $E=3,0$ В. ПАВ: 1 - Ад; 2 - Ад-ОН; 3 - Ад-Вг.

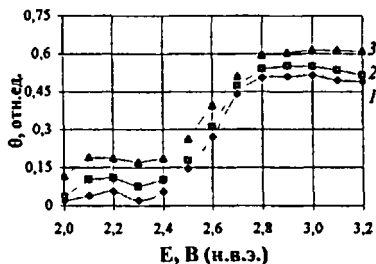


Рисунок 11. Зависимость степени заполнения поверхности электрода 12Х18Н9 ПАВ от потенциала в ФСК растворе состава: H_3PO_4 10М; H_2SO_4 3,7М с 1 г/л ПАВ: 1 - Ад; 2 - Ад-ОН; 3 - Ад-Вг.

При небольших концентрациях добавок адамантана и его производных в растворе (до 0,75-1,0 г/л) процесс хемосорбции этих соединений хорошо описывается логарифмической изотермой - Темкина

(рис.10), что, согласно работам Б.Б. Дамаскина и сотр. характерно для большинства ПАВ, адсорбируемых на железе и никеле:

$$\theta = \frac{1}{f} \cdot \ln B_0 C_a, \quad (9)$$

где C_a - концентрация добавки в растворе, моль/л; B_0 - константа адсорбционного равновесия; f - фактор неоднородности поверхности.

Было также установлено, что величина адсорбции адамантана и его производных сильно зависит от потенциала анода, и зависимость эта носит полиэкстремальный характер (рис. 11).

Наблюдаемое значительное снижение значений C_n и // в присутствии модифицирующих добавок в электролитах анодной обработки; особенно на ниспадающих ветвях H , E - (рис. 1,2,6,a,7,a) и C_n, E - кривых (рис.4,6,6) в области потенциалов электрополирования становится понятным, если предположить, что сформированная новая фаза пероксидных соединений металлов взаимодействует с хемосорбированными молекулами ПАВ и катионами K^+ с образованием соединений типа поверхностного комплекса пероксидов металлов.

В сильно концентрированных растворах в неравновесных системах на растворимых транспассивных анодах и в условиях протекания конкурентной адсорбции анионов и анион-радикалов, например, HSO_4^- , радикальных частиц пероксида водорода HO_2^{\cdot} , PO_4^{\cdot} и др., молекулы ПАВ, скорее всего, не вытесняют молекулы воды с поверхности анода, а частично замещают их в процессах «хемосорбции».

В пользу хемосорбции молекул адамантана и его производных на поверхности исходных и анодно поляризованных сплавов также свидетельствуют:

- потенциалы ионизации адамантана (9,25 эВ) и ремантадина (9,6 эВ), близкие резонансным потенциалам ионизации железа и стали (9,6 эВ), оксидов железа Fe_2O_3 (9,35 эВ) и титана TiO_2 (9,7 эВ), установленным-согласно хемосорбционной теории Нечаева Е.А.;

- результаты масс-спектрометрического анализа экстрагированного раствора, полученного после катодного восстановления оксидного слоя, сформированного на поверхности сплава АМг в электролите оксидирования с добавкой адамантана. Установлено наличие в анализируемом растворе частиц, характеризующихся отношением их массы к заряду $m/z=135$, что соответствует присутствию в растворе высокостабильного адамантил-катиона $C_{10}H_{15}^+$. Следовательно, молекулы адамантана могут включаться в поверхностный анодный оксидный слой.

Таким образом, показано, что на сплавах железа, алюминия и титана соединения адамантанов селективно адсорбируются при высоких положительных потенциалах, конкурируя с кислородом и его соединениями за места на поверхности транспассивных анодов. Хемосорбционное действие этих добавок отражается на кинетике электродных процессов, строении ДЭС, рассеивающей способности электролитов и качестве анодной обработки. Установлена связь между

адсорбцией модифицирующих добавок и качеством электрополирования исследуемых сплавов.

Проведенные комплексные исследования позволили:

1. сформулировать принципы выбора модифицирующих органических добавок в электролиты анодной обработки сплавов для создания ресурсосберегающих технологий, включающие:

1.1. сочетание в молекуле вводимого органического соединения устойчивой каркасной структуры с поверхностной активностью на границах раздела фаз электролит - пар, электролит - сплав в исходном и анодно поляризованном состоянии;

1.2. высокую молекулярную массу вводимых органических соединений ($M > 135$), способствующую ингибированию процесса анодного растворения сплавов и как следствие продлению сроков службы технологических сред электролит - сплав;

1.3. наличие у молекул добавок потенциалов ионизации, близких к резонансным потенциалам ионизации анодно сформированных оксидов на сплавах, обуславливающее хемосорбцию добавок при рабочих потенциалах процесса;

1.4. снижение добавками затрат электроэнергии на анодные процессы;

1.5. наличие химической и электрохимической стойкости.

2. обобщить возможные причины наблюдаемой универсальности действия добавок адмантанов и катионов щелочных металлов на процессы анодной обработки сплавов в пассивной и транспассивной области, включающие:

2.1. облегчение пассивации анодов за счет установленной поверхностной активности добавок адмантанов, сопровождающейся ингибирующим действием на процесс анодного растворения компонентов, входящих в состав сплавов;

2.2. ускорение формирования вязкого приэлектродного слоя путем взаимодействия молекул добавок с продуктами химического растворения сплавов;

2.3. хемосорбцию молекул адмантана и его производных на поверхности исходных и анодно поляризованных сплавов в результате близости потенциалов их ионизации с резонансными потенциалами ионизации обрабатываемых сплавов и их оксидов;

2.4. возможность включения молекул адмантана и его производных и катионов щелочных металлов в состав АОП с изменением ее проводимости.

Глава IV Закономерности массопереноса и особенности механизма процессов анодного растворения сплавов в присутствии модифицирующих добавок

Наблюдаемое на разных сплавах увеличение работы выхода электрона (рис.3, 7,6) с ростом анодного потенциала и времени окисления

свидетельствует о формировании на поверхности анодно поляризованных сплавов заряженных анодных пленок с избыточным количеством отрицательных зарядов, которые после размыкания цепи на воздухе рекомбинируют, т.е. стекают на металлическую основу. Наличие избыточных отрицательных зарядов в оксидных пленках способствует перераспределению скачка потенциала на границе электрод/электролит между двойным слоем (ДЭС), локализованным в оксиде, и ионным ДЭС. На транспассивных анодах образуется поверхностная двухслойная структура переходного типа: от твердофазной оксидной к вязкой жидкостной.

Транспортные ограничения процесса анодного растворения сплавов. Анодное растворение титановых сплавов во фторидно-серноокислых электролитах (рис. 12) протекает со значительным омическим сопротивлением формирующихся поверхностных АОП, повышающимся с увеличением степени легирования титановых сплавов в ряду: ВТ1-0, ВТ6, ВТ16.

Экспериментальные определения анодных выходов по току показали, что в режиме поддержания постоянной плотности тока выход по току процесса ионизации компонентов сплава снижался в том же ряду сплавов ВТ1-0, ВТ6, ВТ16.

Таким образом, сопротивление пленки в данном случае отражает, по-видимому, преимущественно ее ионную проводимость, поскольку только она предполагает более высокое значение выхода по току ионизации металла. Помимо ионной проводимости поверхностная АОП на титановых сплавах обладает и электронной проводимостью, что обеспечивает возможность протекания процесса выделения кислорода на границе пленка-раствор.

Исследования по отбору газа, образующегося на поверхности анодно поляризованных электродов показали (табл. 2), что доля тока, приходящегося на процесс выделения газообразного кислорода Q_{O_2} , была меньше теоретически рассчитанных значений выходов по току для O_2

$$[VT^{O_2} = 100 - VT^{cн} (\%)] > Q_{O_2} \quad (12)$$

в растворах как с сульфатом и фторидом калия, так и с глицерином, адамантаном и ремантадином (табл. 2).

Поэтому наблюдаемое неравенство $Q_{O_2} < VT^{O_2}$ нельзя объяснить только возможным окислением органических добавок в ходе электролиза. Это позволяет предположить, что скорость всего кислородного процесса состоит из двух составляющих: выделения газообразного O_2 (Q_{O_2}) и затрат кислорода на доокисление продуктов анодного растворения сплавов.

На анодных вольтамперметрических кривых, полученных на различных сплавах и представленных на примере титанового ВТ 16 (рис. 13) и алюминиевых АД0 и Д16 (рис.14), помимо тока пика (j_n) наблюдалось несколько промежуточных пиков тока, появление которых возможно в двух случаях: когда существует ступенчатое

окисление реагирующих веществ на электроде или когда происходит окисление нескольких различных веществ. Поскольку промежуточные пики тока были зафиксированы как на технически «чистом» алюминии АДЮ, так и на его сплаве Д16 (рис. 14), это свидетельствует о наличии ступенчатого окисления алюминия.

Таблица 2: Выход по току для реакций анодного растворения сплавов ВТ^{снл} и доля тока на выделение O₂ (Q_{O2}) при различных плотностях тока j_a

сталь 12X18H10T

j _a , А/дм ²	№1*		№2*		№3*		№4*		№5*	
	ВТ ^{ср}	Q _{O2}	ВТ ^{ср}	Q _{O2}	ВТ ^{ср}	Q _{O2}	ВТ ^{ср}	Q _{O2}	ВТ ^{ср}	Q _{O2}
20	73,8	20,9	63,8	26,9	59,4	30,6	60,2	27,8	61,4	27,1
30	63,6	28,2	53,6	38,2	48,3	42,7	49,6	33,6	50,6	32,2
40	56,8	37,3	46,8	47,3	43,1	50,6	42,7	39,2	43,3	38,7
50	52,5	43,3	42,5	52,3	40,0	54,0	41,5	43,8	40,8	42,8
60	50,2	44,2	40,2	54,2	34,3	58,5	37,6	46,4	38,5	45,3

сплав ВТ16

j _a , А/дм ²	№1**		№2**	
	ВТ ¹¹ , %	Q _{O2} , %	ВТ ¹¹ , %	Q _{O2} , %
6,5	89,5	0	98,8	0
8	85,6	2,8	96,8	2,3
10	79,6	4,6	95,7	3,6
20	65,2	9,3	87,5	12,3

Состав электролитов (моль/л): № 1*-11 H₃PO₄, 0,5 H₂SO₄ (фон); №2*-11 H₃PO₄, 0,17 K₂SO₄; №3*-11 H₃PO₄; 0,17 K₂SO₄; 7,35·10⁻³ Ад; № 4*-фон + 2,0 C₃H₈O₃; 7,35·10⁻³ Ад; № 5*-фон + 2,0 C₃H₈O₃, 2,9 ·10⁻² Ре; № 1** -11 H₂SO₄, 5,5 HF; №2** -11 H₂SO₄, 5,2 HF, 0,52 KF. Расчет выходов по току процессов анодного растворения сплавов проведен по следующим степеням окисления входящих в их состав элементов: Fe³⁺, Cr⁶⁺, Ni²⁺, Ti⁴⁺, Mo⁶⁺, V⁵⁺, Al³⁺.

Стадийное анодное растворение сплавов. При анодном растворении алюминиевых сплавов в ФСК и ФСГ электролитах при плотностях тока j_a < 10 А/дм² были отмечены аномально высокие выходы по току процесса анодного растворения алюминия, что потребовало специального исследования механизма отрицательного дифференц-эффекта (ОДЭ) (табл. 3). При этом на алюминии наблюдалось

одновременное выделение водорода и кислорода.

Расчёт величины дифференциального эффекта осуществлялся по формуле:

$$ДЭ=(1-g'/g)100\%, \quad (13)$$

где g, g' - скорости коррозии исходного и анодно поляризованного алюминия, соответственно, $г/см^2\cdot мин$. Величина g являлась постоянной для данного электролита и температуры, составляя экспериментально $0,165 г/см^2\cdot мин$. Расчёт g' проводился, исходя из условного химического уравнения коррозии: $2Al + 3H_3PO_4 \rightarrow (Al)_2(HPO_4)_3 + 3H_2 \uparrow$ по экспериментально полученному объёму водорода, приведённому к нормальным условиям.

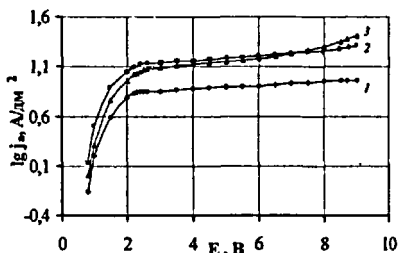


Рисунок 12. Полулогарифмические кривые анодного растворения сплава ВТ16 при 293 К в растворе, моль/л: H_2SO_4 - 11,5; HF - 5,5 (1) и с добавками (0,52 моль/л): 2 - KF ; 3 - NaF .

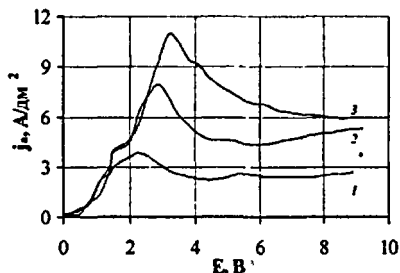


Рисунок 13. Вольтамперметрические кривые на сплаве ВТ16 при 293 К в растворе состава, моль/л: H_2SO_4 - 11,5; HF - 5,5 при (dE/dt) , В/с: 1-0,01; 2-0,05; 3-0,2.

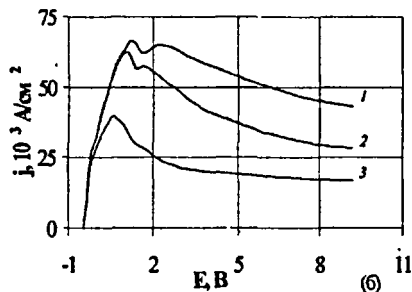
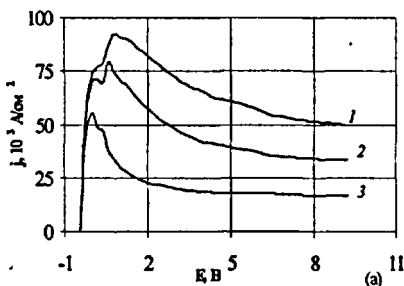


Рисунок 14. Анодные потенциодинамические кривые на алюминиевых электродах АДО (а), Д16 (б) при 343 К в растворе состава, моль/л: H_3PO_4 14, H_2SO_4 0,5 $C_3H_8O_3$ 2,0 при скорости развертки потенциала, В/с: 1 - 0,2; 2 - 0,1; 3 - 0,02.

Рабочий потенциал анодно поляризованного алюминиевого электрода в ФСГ электролите ЭХП при $j_a=6 А/дм^2$ был равен 5 В (н.в.э.),

что на 4,9 В положительнее потенциала равновесного водородного электрода. Подобное несоответствие потенциалов указывает, что выделение водорода на анодно поляризованном алюминии не имеет электрохимического характера и является следствием реагирования первичных продуктов анодного окисления алюминия с раствором.

Таблица 3. Экспериментальные и расчётные величины парциальных процессов анодного окисления алюминия (площадь образцов $S=2 \text{ см}^2$) в ФСГ электролите ЭХП при продолжительности процесса 5 мин

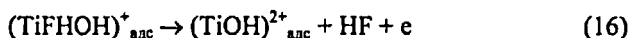
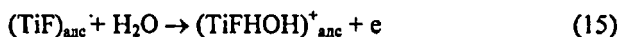
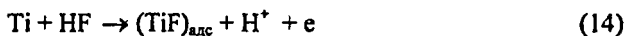
j_a , А/дм ²	Объёмы выделяющихся газов, н.у. мл		Изменение массы образцов, Δg, г	Выходы по току, %		Доля тока на выделение H ₂ , Δ, %	g', г	ДЭ, %
	V _{O₂}	V _{H₂}		V _{T O₂}	V _{T Al}			
6	0,10	1,10	0,0049	4,5	146	29,6	2,6 10 ⁻³	-58
8	0,80	0,60	0,0056	28,7	125	10,58	1,4 10 ⁻³	14
10	1,27	0,10	0,0046	36,4	82	1,4	2,3 10 ⁻⁴	86
12	1,65	-	0,0043	39,47	64	0,1	2 10 ⁻⁵	99
14	2,22	-	0,0042	45,7	54	-	-	-
16	2,57	-	0,0040	45,9	45	-	-	-

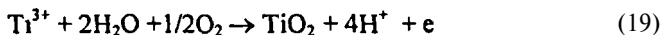
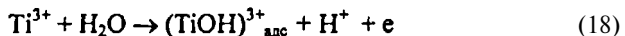
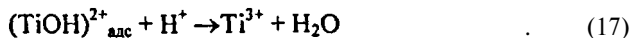
Пересчёт анодных выходов по току при $j_a=6 \text{ А/дм}^2$ с учётом образования иона Al^+ показал, что сумма всех анодных выходов по току для парциальных процессов составляет примерно 92%. Небаланс может быть связан с недоучётом расхода анодного кислорода на окисление субиона Al^+ .

Таким образом, можно считать доказанным факт стадийного анодного окисления сплавов Al в электролитах полирования с выходом промежуточных субионов в раствор. Мигрирующие субионы затем частично окисляются выделяющимся кислородом и частично реагируют с электролитом, чем объяснено фиксируемое выделение водорода при высоких анодных потенциалах.

Аналогично протекает процесс анодного растворения титановых сплавов через промежуточное образование ионов Ti^+ , Ti^{2+} по следующей

схеме:

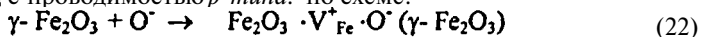




На основании полученных вольтамперометрических характеристик электродов из различных сплавов (рис. 13, 14) были определены коэффициенты диффузии (D) ионов металлов, доминирующих в составе сплава. Значения коэффициентов диффузии ионов железа, содержание которого доминирует в составе сталей, при их анодном растворении в ФСГ электролите в области потенциалов электрополирования составили $(1,0-1,3) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ для 12Х18Н10Т и $(2,7-4,6) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ для 95Х18. Коэффициенты диффузии ионов титана составили величину $6,5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ для сплава ВТ1-0 и $1,0 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ для ВТ16 во фторидно-серноокислом растворе. В присутствии катионов щелочных металлов в ФтСК растворе величина D_{Ti} повышалась до $2,8-4,8 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ для сплава ВТ1-0 и до $0,92-1,04 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ для сплава ВТ16.

Полученные значения коэффициентов диффузии отражают переходное состояние между жидкофазной и твердофазной диффузией ионов компонентов растворяющихся сплавов. Следовательно, из двух основных движущих факторов процесса - миграции ионов под действием электрического поля в АОП или диффузии продуктов анодного растворения компонентов сплава под действием градиента концентраций - ограничивающим является, очевидно, первый фактор. Это позволяет сделать вывод, что среди существующих теорий процесса электрополирования: теории вязкого слоя Жаке и пленочной Хора, приоритетная роль при анодном растворении сплавов в транспассивной области принадлежит последней.

Электро-физико-химические свойства оксидных пленок, формируемых на поверхности анодно поляризованных сплавов. Процессы перепассивации на железе и сталях связаны с анодными превращениями в поверхностной полупроводниковой пленке состава $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с проводимостью *p-типа*. по схеме:



где V_{Fe}^+ - вакансии акцепторного характера.

Миграция ионов в «образующемся оксидном слое проходит по катионным вакансиям; наблюдается встречная миграция ион-атомов кислорода, что поддерживает постоянство концентрации катионных вакансий. Кислород выделяется через промежуточное образование и распад высших оксидов металлов, входящих в состав стали.

Соотношение между скоростями процессов ионизации металла и выделения кислорода определяется соотношениями между величинами ионной и электронной (или дырочной) проводимости пленки. При

проводимости / кгипа скорость процесса миграции ионов в оксидном слое может быть выражена концентрацией катионных вакансий $[\alpha]$ и давлением кислорода $[P_{O_2}]$ согласно константе равновесия реакции (23):

$$K = [\gamma - Fe_2O_3] / [\alpha]^2 [O^-]^2 [P_{O_2}]^{1/2} = 1 / [\alpha]^2 [P_{O_2}]^{1/2} \quad (25)$$

Экспериментально установлено, что при анодной поляризации электродов из хромистых сталей **12X13**, **40X13** и **95X18** в ФСК электролите состава, моль/л: H_3PO_4 10, H_2SO_4 7,5 с увеличением содержания углерода и хрома в сталях наблюдалось повышение анодных плотностей тока в широкой области потенциалов. Введение же в ФСК электролит катионов K^+ в виде сульфата калия при эквивалентном уменьшении по сульфат-иону концентрации серной кислоты в растворе снижало выходы по току анодного растворения стали 20X13 в широком интервале анодных плотностей тока (табл. 2).

Наблюдаемое уменьшение выходов по току процесса анодного растворения сталей в присутствии ионов K^+ в электролите ЭХП, может быть обусловлено как экспериментально зафиксированной нами адсорбцией катионов на поверхности транспассивных стальных анодов, так и возможным внедрением их в поверхностную анодную оксидную пленку. Внедрение одновалентных катионов Me^+ в оксид *p-muna* уменьшает концентрацию вакансий, а многовалентных ионов Me^{n+} , напротив, увеличивает их и скорость процесса миграции ионов в оксидном слое.

При эквивалентной замене части фтороводородной кислоты во фторидно-серноокислом электролите на фторид щелочного металла при постоянстве $[F^-]$, наоборот, наблюдалось повышение токов анодного растворения титанового сплава ВТ16 (рис. 12).

Полупроводниковые свойства TiO_2 w-типа можно связать с вакансиями кислорода и возникновением ионов Ti^{3+} , которые ведут себя как донорные состояния: Скорость процесса миграции ионов в оксидном слое в этом случае будет определяться концентрацией свободных электронов $[e]$ и давлением кислорода $[P_{O_2}]$ согласно константе равновесия реакции (19):

$$K = [TiO_2] / [e] [Ti^{3+}] [P_{O_2}]^{1/2} = 1 / [e] [P_{O_2}]^{1/2}. \quad (26)$$

Как показал микрорентгеноспектральный анализ, состав фазовой пленки, формирующейся на титановом аноде **ВТ16**, включал помимо TiO_2 аморфную фазу, содержащую MoO_3 , $\delta-V_2O_5$ и частично $\gamma - Al_2O_3$ при обработке во фторидно-серноокислом электролите и, дополнительно, аморфную фазу типа $K_2O - MoO_3 - V_2O_5$ в присутствии фторида калия в растворе. Наблюдаемое ускорение процесса анодного растворения титанового сплава при введении в раствор фона катионов щелочных металлов обусловлено, очевидно, внедрением ионов K^+ или Na^+ в пленку с образованием в ней растворов замещения и повышением концентрации свободных электронов в оксиде л-типа.

Таким образом, показано, что проводимость анодных оксидных пленок, формируемых на поверхности сплавов в ходе процесса ЭХП,

определяется как материалом основы, доминирующей в составе сплава, так и природой легирующих компонентов. В состав поверхностных полупроводниковых АОП могут включаться компоненты растворяющихся сплавов и растворов анодной обработки, оказывающих различное воздействие на скорость процесса миграции ионов в оксидном слое в зависимости от типа проводимости формирующихся АОП.

Глава> V Ресурсосберегающие технологии анодной и химической обработки поверхности сплавов для различных производств

Установленные физико-химические закономерности анодного поведения состояния поверхности сплавов в электролитах анодной обработки позволили выделить основные направления- создания ресурсосберегающих и экологически приемлемых технологий неравновесных анодных процессов, предусматривающие:

1. Модификацию составов электролитов с целью продления сроков службы технологических сред: обрабатываемый сплав - электролит; включающая:

1.1. Замену высокотоксичных компонентов в составе электролитов экологически малоопасными модифицирующими добавками, обеспечивающими улучшение качества обработки поверхности сплавов за счет воздействия их как на вязкий приэлектродный слой, так и проводимость АОП;

1.2. Снижение затрат электроэнергии в процессе анодной обработки;

1.3. Снижение скоростей накопления ионов металлов в электролитах путем:

1) использования модифицирующих добавок, ингибирующих процесс ионизации металлов, входящих в состав сплавов;

2) замены растворителя в водных растворах более вязким компонентом;

3) исключения серной кислоты из состава электролитов с целью осаждения малорастворимых соединений металлов, входящих в сплавы, в ходе процесса электролиза;

4) связывания растворяющихся компонентов сплавов в комплексы, устойчивые в электролитах анодной и химической обработки.

2. Регенерацию отработанных электролитов, включающая:

2.1. Сорбционный метод селективного извлечения ионов поливалентных металлов, входящих в состав сплавов;

2.2. Снижение затрат электроэнергии за счет использования разработанного физико-химического способа регенерации.

3. Утилизацию отработанных электролитов с рекуперацией Ценных компонентов.

Проведенные сравнительные экспериментальные исследования влияния рассмотренных добавок органических веществ в электролиты

ЭХП и ОКС сплавов на качество анодной обработки показали, что предпочтением следует отдать соединениям адамантанов. Они обладают следующими преимуществами, необходимыми при создании ресурсосберегающих технологий:

1) высокой эффективностью уже при малом содержании в растворе (0,2-2,0 г/л), низкой степенью расходования (3-4 мг/А-ч), химической и электрохимической стойкостью в процессах ЭХП и ОКС;

2) обеспечивают снижение затрат электроэнергии на процесс ЭХП в 1,4 - 2,0 раза до 0,8-4,0 А-ч/дм²;

3) обеспечивают продление сроков службы технологических сред металл - электролит в 1,5-1,8 раза до 300-320 А-ч/л за счет ингибирования анодного растворения компонентов сплавов и снижения скоростей накопления реакционных продуктов в растворе;

Адамантан и его производные оказались универсальными практически для всех марок исследованных сплавов (X18H9, 12X18H9, 08X18H10, 12X18H10T, 12X13, 40X13, 65X13, 95X18, 08кп, Ст.3, АД0, АД1, А6Н, АМг, АМц, Д16, ВТ1-0, ВТ6, ВТ8, ВТ16).

Количественный анализ адамантана в ФСК электролите анодной обработки сталей и ремантадина в ФСГ электролите ЭХП сплавов алюминия методом восходящей- хроматографии показал, что после пропускания 280 и 125 А-ч/л электричества, соответственно, практически не наблюдалось изменения содержания добавок в растворе.

Значение поверхностного натяжения водных электролитов с модифицирующими добавками использовано нами в качестве экспресс-метода определения концентрации растворенного ПАВ в объеме. Измерения поверхностного натяжения растворов в ходе их эксплуатации показали, что достижение первоначального значения σ_p в растворах с разными добавками неодинаково и соответствует для добавок адамантанов пропусканию 260-320 А-ч/л электричества (рис. 9), для добавок триэтаноламина, катапина, уротропина и др. - ниже.- Это свидетельствует о большей электрохимической стойкости соединений ряда адамантанов/ .

Наибольшая работоспособность электролитов полирования до 400-420 А-ч/л достигнута при использовании разработанного экологически малоопасного фосфорнокислого электролита с комбинированной добавкой адамантана (1,0-2,0 г/л) и сульфата щелочного металла (до 0,5 моль/л), применимого для анодной обработки сталей и сплавов А1.

Разработан и внедрен в производство, целый, ряд новых ресурсосберегающих технологий анодной и химической обработки. Их использование приводит к экономии химических реактивов по статьям: приготовление электролитов на программу выпуска деталей и обезвреживание отработанных растворов в сумме на 65-70%, снижение затрат электроэнергии на 20 %, возвращение ценных компонентов при утилизации отработанных растворов в размере 10-15% от общей себестоимости и улучшающих качество обработки поверхности сплавов.

Разработанная технология электрохимического полирования в режиме стационарного электролиза (ЭХП^{СТ}) использована для обработки поверхности стальных компрессорных лопаток газоперекачивающих агрегатов перед нанесением защитных покрытий. Операция ЭХП^{СТ} обеспечивает наибольшее сглаживание поверхности стали 12Х13 и снижение величин микродеформаций ε и плотности дислокаций на границе ρ_L и внутри субзерен ρ_ε по сравнению с операциями электрохимического полирования при повышенном напряжении (ЭХП^В) и термообработки (ТО) (табл. 4).

Таблица 4. Характеристики поверхности стали 12Х13 после различных способов обработки

Параметры субструктуры и микрорельефа поверхности	Исходное состояние поверхности	После обработки			
		ЭХП ^В	ТО	ТО + ЭХП ^В	ЭХП ^{СТ} с Ад
D, А ⁰	3000	3500	2260	>5000	>5000
ε	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$0,6 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
ρ_L , см ⁻²	$3,3 \cdot 10^9$	$2,3 \cdot 10^9$	$< 10^9$	$< 10^9$	$< 10^9$
ρ_ε , см ⁻²	$2,1 \cdot 10^{10}$	$2,7 \cdot 10^9$	$2,8 \cdot 10^8$	$2,7 \cdot 10^9$	$1,3 \cdot 10^9$
R _д , мкм	0,360	0,262	0,372	0,202	0,144
Класс шероховатости	8	9	8	9	10

Коррозионная стойкость поверхности стали при этом повышается в 2,0-2,3 раза (по показателю питтингостойкости $\Delta E_{птг}$), что не достигалось при других способах обработки (табл. 5).

Разработаны скоростные процессы химического полирования сплавов Al и Ti продолжительностью 0,5-2 мин, позволяющие получать требуемые функциональные свойства поверхности деталей при отсутствии наводораживания. С целью повышения надежности и срока службы лопаток авиационных газотурбинных двигателей из титановых сплавов рекомендовано проводить предварительные операции химического и электрохимического полирования в разработанных растворах перед ионно-плазменным напылением покрытия нитрида титана.

Модификация составов электролитов оксидирования алюминиевых сплавов при введении в них добавок адамантана и ремантадина позволила повысить электроизоляционные свойства формируемых АОП: достигалось удельное сопротивление более 10^9 Ом см и напряжение пробоя порядка 3,5-4,5 кВ с одновременным уменьшением продолжительности процесса (табл. 7).

Таблица 5. Показатели питтингостойкости стали 12Х13 в 0,5М растворе NaCl после различных способов обработки, В

Вид обработки, состав электролита	Потенциалы			Показатели***	
	$E_{кор}$	$E_{питт}$	$E_{реп}$	$\Delta E_{питт}$	$\Delta E_{реп}$
Без обработки	-0,198	-0,069	-0,371	0,129	-0,173
*ЭХП ^В , АС-электролит	-0,149	0,028	-0,309	0,177	-0,16
ТО + ЭХП ^В	-0,15	0,05	-0,144	0,200	0,006
ЭХП ^В +ТО+ ЭХП ^В + TiN	-0,16	0,058	-0,124	0,218	0,036
**ЭХП ^{С1} , ФСК б/д	-0,154	0,009	-0,28	0,163	-0,126
ЭХП ^{С1} , ФСК, Ад 2 г/л	-0,157	0,095	-0,162	0,252	-0,005
ЭХП ^{С1} , ФСК, Ре 2 г/л	-0,162	0,103	-0,17	0,265	-0,008
ТО + ЭХП ^{С1} , ФСК, Ре 2 г/л	-0,160	0,140	-0,152	0,300	0,008

Режим обработки: * $j=70\text{А/дм}^2$, $U=280\text{-}300\text{В}$, $\tau=2\text{мин}$; ** $j_{\sigma}=40\text{А/дм}^2$, $U=6\text{-}8\text{В}$, $\tau=6\text{ мин}$.***Показатели питтингостойкости: $\Delta E_{питт}=E_{питт}-E_{кор}$ и $\Delta E_{реп}=E_{реп}-E_{кор}$, где $E_{питт}$, $E_{реп}$, $E_{кор}$ - потенциалы питтингообразования, репассивации и свободной коррозии.

Таблица 6. Характеристики поверхности сплава ВТ-6 после различных способов обработки

Параметры субструктуры и микрорельефа поверхности сплава	Исходной	Обработанной		
		ХТ	ХП	ЭХП
Размер зерна L , мкм	3-8	3-8	3-8	3-8
Размер блоков внутри зерна D , А^0	1120	780	>5000	5000
Дислокации внутри субзерна ρ_s , см^{-2}	$6,7 \cdot 10^{11}$	$3,7 \cdot 10^{10}$	10^7	10^7
Дислокации на границе субзерна ρ_L , см^{-2}	$1,2 \cdot 10^9$	$4,9 \cdot 10^{10}$	$2,4 \cdot 10^{10}$	$1,7 \cdot 10^{10}$
Микродеформация $\epsilon=\Delta a/a$	$30 \cdot 10^{-4}$	$30 \cdot 10^{-4}$	~0	~0
Микротвердость H_{μ} , кгс/мм ²	350	380	301	320
Шероховатость R_a , мкм	0,533	0,524	0,132	0,144

Таблица 7. Влияние добавок адмантана и ремантадина на электроизоляционные свойства оксидных пленок на сплавах А1.

Марка сплава	Состав электролита, г/л	Режим процесса ОКС		Электроизоляционные свойства АОП	
		j_a А/дм ²	τ , мин	$\rho, 10^{-9}$ Ом · см	$U_{пр}$, кВ
АД0	H ₂ C ₂ O ₄ -50, H ₂ SO ₄ -50, Ад 1,0	2,5	60	1,5	4,5
АМц	H ₂ C ₂ O ₄ -50, H ₂ SO ₄ -50, Ад 3,0	-«-	-«-	1,2	4,0
АД0	H ₂ C ₂ O ₄ -50; H ₂ SO ₄ -50; Ре 3,0	2,5	30	1,0	3,5
Д16	H ₂ C ₂ O ₄ -50; H ₂ SO ₄ -50, Ад 3,0	-«-	-«-	1,0	3,5
АД0	H ₂ C ₂ O ₄ -50; Ад 3,0	2,5	60	1,5	4,0
АМц	H ₂ C ₂ O ₄ -50; Ад 2,0	-«-	-«-	1,2	3,5
АМц	H ₂ C ₂ O ₄ -50; Ре 1,0	1,0	30	0,8	3,0
Д16	H ₂ C ₂ O ₄ -50; Ад 3,0	-«-	-«-	1,0	3,5

Разработанные ресурсосберегающие технологические процессы внедрены в опытную эксплуатацию на предприятиях точного машиностроения, электронной, газовой, пищевой промышленности.

Представлены экономические показатели ресурсосбережения, включающие модификацию составов растворов и режимов процессов для продления сроков службы технологических сред и снижения затрат электроэнергии, регенерацию электролитов и рекуперацию ценных компонентов.

Глава VI Разработка методов регенерации отработанных, электролитов и утилизации ценных компонентов

С целью дальнейшего продления сроков службы электролитов полирования сплавов и уменьшения расхода ценных компонентов растворов, исследована возможность процесса сорбции ионов тяжелых металлов (ИТМ) из отработанных растворов активированными углями марок - АГ-3, БАУ-А, УАФ, АУ-50, КДТ, БДТ (ЦНИЛХИ, г. Н.Новгород) и природными сорбентами: хитином, хитозаном, его модификациями, цеолитом.

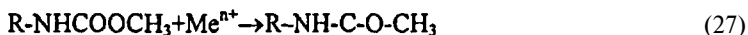
Экспериментальные исследования по определению сорбционной способности хитозана по сравнению с другими сорбентами: активированными углями (КДТ, АУ-50, УАФ) и цеолитом, показали, что из фосфорно-сернокислого электролита ЭХП стали 12Х18Н10Т хитозан сорбирует ИТМ растворяющихся компонентов сплава и, в первую очередь, ионы хрома и железа намного эффективнее. После выдержки сорбентов в электролите при периодическом перемешивании в течение всего 6 часов сорбционная способность хитозана составляла **0,58 г Fe³⁺** на 1 г сорбента, что гораздо выше, чем у углей и цеолита (0,09 — 0,20 г Fe³⁺/г сорбента). Ионы **Cr⁶⁺** и **Cr³⁺** извлекались хитозаном из регенерированного раствора практически полностью.

Изотермы сорбции ионов железа и хрома хитином, хитозаном и хизитом 05 резко отличались, не выходя на участок сорбционного насыщения. Аналогичными были изотермы сорбции ИТМ из ФСК электролита ЭХП. Это свидетельствует об ином механизме извлечения ИТМ из растворов электролитов данными сорбентами по сравнению с активированными углями: наблюдается сочетание адсорбционного и хемосорбционного механизмов действия. Хитин, хитозан и его химические модификации не только адсорбируют ионы металлов на своей поверхности, как активированные угли и цеолит, но и связывает их в хелатообразующие комплексы, что обусловлено особенностями их структуры. Хитозан состоит из остатков N-ацетилглюкозамина, связанных между собой $\beta(1-4)$ -гликозидными связями. Молекулярная масса колеблется в пределах 200000-700000.

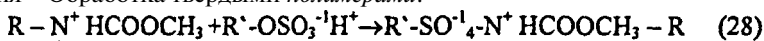
В качестве подложек для «посадки» из сильно кислых сред хитозана были применены полистирол, полиимид, имеющие непористую структуру и предварительно обработанные в хромово-серноокислых смесях с прivityтием им поверхностных сульфатных и сульфокислых групп, для извлечения растворимых хелатных комплексов. Установлено, что модифицированный таким образом твердый полимер является удобным «улавливающим агентом» для хитина и хитозана, подвергающихся растворению в кислых растворах во время сорбционной обработки электролита, а также для растворенных хелатных комплексов хитозана с ионами металлов.

Предполагаемая схема процессов, протекающих при удалении ионов металлов из электролита, может быть представлена двумя стадиями:

I стадия - Обработка хелатообразующим агентом - хитином или хитозаном:



II стадия - Обработка твердыми полимерами:



Нерастворимый комплексный хелат-хитозанового полимера с ионами металла

Разработанные технологические схемы регенерации отработанных электролитов с селективным разделением и рекуперацией ценных компонентов включают процессы сорбционной очистки от соединений хрома, регенерации сорбента и физико-химической регенерации

электролитов с извлечением малорастворимого моногидрата сульфата железа (II) $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в кристаллизаторе методом вымораживания" с предварительным катодным восстановлением вредной примеси ионов железа (III) на катоде из УВМ в диафрагменном электролизере.

В случае регенерации отработанных электролитов они после обработки и корректировки состава "возвращаются в производство. Сточные и промывные воды после выделения ИТМ поступают на обычную очистку путем нейтрализации. Образующиеся твердые отходы используются, например, для производства керамзитовых блоков и гранул.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. На основании установленных физико-химических закономерностей анодного растворения сплавов сформулированы и разработаны основные направления создания ресурсосберегающих и экологически приемлемых технологий неравновесных анодных процессов. Представлены экономические показатели ресурсосбережения, включающие модификацию составов растворов и режимов процессов для продления сроков службы технологических сред и снижения затрат электроэнергии, регенерацию электролитов и рекуперацию ценных компонентов.

2. Сформулирована концепция выбора модифицирующих органических добавок в электролиты анодной обработки сплавов на основании совокупности проявляемых ими физико-химических свойств, таких как поверхностная активность, величина потенциала ионизации; ингибирование процесса анодного и химического растворения сплавов; химическая и электрохимическая стойкость в процессах анодной обработки.

3. Впервые предложено и защищено авторскими свидетельствами применение соединений адамантанов в качестве модифицирующих добавок в электролиты анодной обработки (полирования и оксидирования) различных сплавов. Адамантан и его производные уже при их невысоких концентрациях (0,2-3,0 г/л) в электролитах полирования оказались универсальными практически для всех марок исследованных сплавов железа, хрома, титана, алюминия и др. (более 20 марок). Показано, что эти добавки проявляют поверхностно-активное действие на границах: электролит - воздух и электролит - сплав, как на неполяризованной поверхности, так и на растворимых транспассивных электродах при высоких положительных потенциалах ($E=2,0-8,0\text{В}$). Наличие наблюдаемой общности указывает, что в ее основе лежит физико-химическое единство в механизмах процессов.

4. Развита и обобщена представления о роли адсорбционных эффектов на макро- и микроуровне в процессах анодной обработки сплавов с привлечением разнообразных физико-химических, физических, электрохимических методов и металлургических методик. Установлены

закономерности адсорбции добавок адамантанов в неравновесных системах на растворимых электродах в широкой области анодных потенциалов.

Модифицирующие добавки адамантанов, адсорбируясь на исходной и анодно поляризованной поверхности сплавов и подвергаясь химическим трансформациям, ускоряют формирование вязкого приэлектродного слоя с последующим разложением пересыщенных растворов, формирующихся у поверхности транспассивных анодов, воздействуя на характеристики твердофазной анодной пленки. Это способствует ускорению сглаживания микронеровностей и повышению функциональных свойств поверхности металлоизделий.

5. Доказана приоритетная роль пленочной теории и развита концепция проводимости анодных оксидных пленок при растворении транспассивных анодов из сплавов железа, алюминия и титана в неравновесных системах с модифицирующими добавками. Легирующие компоненты в сплавах, внедряясь в анодную оксидную пленку, сказываются на ее проводимости, воздействуя на скорость миграции ионов через пленку и кинетику растворения сплава; при этом наблюдается изменение состава поверхностных слоев полируемого сплава. Показано, что ионы щелочных металлов на разных видах сплавов оказывают как ингибирующее, так и стимулирующее влияние на скорость анодного растворения сплавов.

6. Предложены принципы модифицирования составов растворов и оптимизированы режимы процессов ЭХП^а, ЭХП^б, ХП и ОКС сплавов с целью придания поверхности металлоизделий определенных функциональных свойств и создания ресурсосберегающих технологий. Сравнительные экспериментальные исследования вводимых модифицирующих добавок в электролиты ЭХП^{ст}, ХП и ОКС сплавов показали, что предпочтение следует отдать соединениям класса адамантанов, обладающих высокой эффективностью, химической и электрохимической стойкостью в процессах ЭХП⁰¹, ХП и ОКС (степень расходования 3-4 мг/А-ч), обеспечивающих невысокие энергозатраты на процесс (0,8-4,0 А-ч/дм²) и продление сроков службы технологических сред металл - электролит за счет ингибирования анодного растворения компонентов сплавов.

7. Показано влияние различных способов обработки поверхности компрессорных лопаток из сталей и титановых сплавов ГПА и авиационных ГТД на их коррозионную стойкость и срок службы и установлено, что введение добавок адамантана и ремантадина в электролиты полирования в 2,0 раза повышает питтингостойкость стальных лопаток и в 2,5 раза увеличивает срок службы лопаток из титановых сплавов.

8. Усовершенствованы процессы оксидирования алюминиевых сплавов разных марок в электролитах с добавками адамантана и ремантадина, позволяющие повысить электроизоляционные свойства поверхности деталей с одновременным упрощением технологического

процесса и продлением срока службы электролитов.

9. Разработаны физико-химические способы регенерации отработанных полировочных растворов с применением активированных углей, что позволило в 1,5-1,8 раза продлить срок службы растворов без ухудшения параметров процессов.

Показана перспективность использования хитина, хитозана и его химических модификаций в сочетании с твердыми полимерами (полистиролом, полиимидом) с привитыми кислотными, преимущественно сульфатными и сульфокислыми группами для сорбционного извлечения ионов поливалентных металлов, входящих в состав сплавов, из кислых концентрированных сред и сточных вод.

Разработаны и запатентованы устройства для физико-химической регенерации отработанных электролитов полирования и травления сплавов, очистки промывных и сточных вод с селективным разделением извлекаемых компонентов и последующей рекуперацией твердых отходов, содержащих соединения железа и алюминия.

10. Разработанные ресурсосберегающие технологические процессы ЭХП, ЭХП^в, ХП, ОКС металлоизделий внедрены в опытную эксплуатацию для обработки изделий радиоизмерительной аппаратуры из алюминиевых сплавов (ОАО «НЗТМ» и НПО «Салют» Н. Новгород, 1997; ОАО ГЗАС им. А.С.Попова Н.Новгород, 2003); для подготовки поверхности лопаток авиационных газотурбинных двигателей из титановых сплавов перед напылением покрытия нитрида титана (НПК «Трибоника», Н. Новгород, 1999; Нф ИМАШ РАН, Н.Новгород, 2003); для электрополировки наружной и внутренней поверхности стальных труб (ООО «Интермет», Н.Новгород, 1998); для предварительной обработки поверхности стальных компрессорных лопаток газоперекачивающих агрегатов перед нанесением защитных покрытий (НПК «Трибоника, Н.Новгород, 2002).

11. В целом решена крупная научно-техническая проблема создания ресурсосберегающих и экологически приемлемых технологических процессов анодной и химической обработки поверхности сплавов и процессов регенерации и утилизации отработанных электролитов.

Предложенные в работе технические и технологические решения защищены внедренными в производство тремя авторскими свидетельствами, двумя патентами РФ, положительным решением на выдачу патента РФ и двумя свидетельствами на полезную модель.

Основное содержание диссертации опубликовано в научных работах:

Монографии .

- I. Федорова Е.А. Новые разработки ресурсосберегающих технологий анодной и химической обработки поверхности титановых, хромистых и алюминиевых сплавов / НГТУ. Н. Новгород, 2004. 73 с.

2. Федорва Е А, Митрофанов Э.В., Флбров В.Н. Электролит для электрохимического полирования нержавеющей сталей // Защита металлов. 1978. Т. 14. № 5. С. 628-629.
3. Федорова ЕА, Митрофанов Э В, Флеров В Н. Раствор для электролитического полирования деталей из стали Х18Н9 и сплава Д16 // Известия вузов Химия и хим. технология. 1985. Т.28. № 10 С.92-94.
4. Федорова ЕА, Митрофанов Э В, Флбров В Н. Влияние добавок адамантана и его производных на процесс электролитического полирования нержавеющей стали Х18Н9 //Ж. прикл. химии 1985. Т.58. №8. С.1897-1900.
5. Федоров Е.А, Митрофанов Э.В., Флеров В Н. Влияние добавки адамантана на процесс электрополирования нержавеющей стали 12Х18Н9 // Известия вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т.29. № 5. С.27-29
6. Федорова ЕА, Курноскин ГЛ., Флеров В Н Регенерация активными углями отработанного раствора электрополирования сталей//Ж. прикл. химии. 1990. Т. 63. № 7.С.1586-1588
7. Федорова Е.А, Наумов В И., Шульпина И.Г, Курноскин Г.А. Потенциалы нулевого 'заряда и адсорбция адамантана и его производных на железе, стали 12Х18Н9 и сплаве Д16 в области потенциалов -0,84,0 В // Электрохимия 1993. Т.29. № 5. С.585-591.
8. Федорова Е А, Ивашкин Е.Г., Карпова И.Г., Флеров В Н Оптимизация технологических процессов химического и электрохимического полирования алюминиевых сплавов АД0, АД1, А6Н // Известия вузов. Сер. Химия и хим технология. 1994. Вып.4(336) С. 82-86.
9. Карпова ИГ, Федорова Е.А., Флёрв В.Н. О природе отрицательного дифференциального эффекта при анодном растворении алюминия в растворах электрохимического полирования//Известия вузов. Химия и хим. технология. 1998. Т. 41. № 6. С. 98-100.
10. Федорова Е.А, Кузнецова Т.Н., ФлСров В Н. Подготовка поверхности титановых сплавов ВТ-6, ВТ-8 перед нанесением покрытия нитрида титана // Ж. прикл. химии. 1998. Т.71. №8 С.1311-1314.
11. Федорова Е.А. Ресурсосберегающие технологии подготовки поверхности металлов и сплавов в гальваническом производстве // Экология и промышленность России. 1999. январь. С.13-16.
12. Федорова Е.А., Царева И. Н., Флеров В.Н. Структурные закономерности формирования поверхностных слоев на титановых сплавах после химической и электрохимической обработки//Физика и химия обработки материалов. 2000. № 1. С.63-67.
13. Федорова Е.А. Анодная обработка поверхности хромистых сталей и титановых сплавов перед напылением нитрида титана // Гальванотехника и обработка поверхности. 2001.Т.9. № 1.С. 41-46.
14. Федорова Е.А. Состояние, поверхностных анодных оксидных пленок на алюминиевых и титановых сплавах//Физика и химия обработки материалов.-2001. № 2. С.36-40.
15. Федорова Е.А. Транспортные ограничения процесса анодного растворения сталей в фосфорнокислом электролите о улучшающими добавками // Ж. прикл. химии. 2001. Т. 74. №4. С. 598-602.
16. Федорова ЕА. Анодное растворение титановых сплавов во фторидно-серноокислых электролитах с добавками//Ж. прикл. химии. 2001. Т.74. № 11. С.1775-1779.
17. Бакаев В В., Федорова Е А., Флбров В Н. Электрохимическая регенерация электролитов полирования хромсодержащих сталей // там же. С. 1899-1902.
18. Федорова ЕА. Формирование оксидных пленок с заданными функциональными свойствами на алюминиевых сплавах // Физика и химия обработки материалов. 2002. №1.С.77-80.
19. Федорова Е А. Регенерация электролитов полирования и травления // Экология и промышленность России. 2002. февраль. С. 14-16.
20. Федорова Е А. Анодная обработка титановых сплавов в HF-содержащих серноокислых электролитах//Защита металлов. 2002. Т.38. №4. С.415-418.
21. Федорова Е.А. Влияние обработки поверхности стальных компрессорных лопаток на их питтинговость // Защита металлов. 2003. Т.39. № 5. С. 533-537.
22. Федорова Е.А. Модифицирующие добавки в электролитах анодной обработки сплавов

при создании ресурсосберегающих технологий // Ж. прикл. химии. 2003. Т.76. № 9. С. 1483-1489.

23. Мышляев Д.А., Царева И.Н., Федорова Е.А., Мотова Е.А. Повышение коррозионной стойкости компрессорных лопаток с использованием ионно-плазменных покрытий нитрида титана // Ж. прикл. химии. 2004. Т.77. №6. С.939-944.

Статьи в сборниках

24. Федорова Е.А., Курноскин Г.А., ФлСров В.Н. Электролитическое полирование деталей РЭА из алюминиевых сплавов марок Д16, 1915, АМц// Электронная техника. Сер.Ю. Микроэлектронные устройства. 1990. Вып. 5. С.83-85.
25. Федорова Е.А., Шульпина И.Г., ФлСров В.Н. Ресурсосберегающая технология электролитического полирования нержавеющей сталей и алюминиевых сплавов // Судостроительная промышленность. ЦНИИ. Николаев, 1991. Вып.15. С.43-45.
26. Шульпина И.Г., Федорова Е.А., Курноскин Г.А. Слабощелочной раствор электрохимического полирования алюминиевых сплавов // Прикладная электрохимия. Казань, 1991. Вып.6. С. 82-83.
27. Федорова Е.А., Шульпина И.Г., Довгань Н.Л., Мурзинова З.Н. Электрохимическое полирование нержавеющей сталей и алюминиевых сплавов в неводных растворах с добавкой ремантадина. // Химическое машиностроение и технология: Вестник Киев, политехи, ин-та. Киев.1991. - Вып.28. С.56-59.
28. Федорова Е.А., Тишков К.Н., Торунова М.Н. Повышение экологичности процессов электрохимического полирования сталей и сплавов разных марок // Электронная техника. Сер. 7. Технология, организация производства и оборудования. 1994. Вып. 2(183)-3(184). С. 85-87.
- 29." Федорова Е.А., Исаев В.В., Бакаев В.В., Тишков К.Н. Анализ загрязнения водных объектов гальваническими стоками. // Мониторинг. Санкт-Петербург, 1997." № 3. С. 435-438.
30. Федорова Е.А., Исаев В.В., Бакаев В.В., Тишков К.Н. Локальная схема очистки гальванических стоков //там же. № 4. С. 612-614.
31. Федорова Е.А. Физико-химические критерии подбора улучшающих добавок поверхностно-активных веществ в растворы электрохимического полирования. - Деп. в ВИНТИ, 19.11.98. -№3325-В98.
32. Федорова Е.А. Кинетические закономерности и особенности механизма процесса электрохимического полирования сталей в присутствии соединений класса адамантана - Деп. в ВИНТИ, 21.07.99. -№ 2363-В99.
33. Федорова Е.А. Модификация составов растворов электрополирования титаносодержащих сталей. - Деп. в ВИНТИ, 21.07.99. - № 2364-В99.
34. Федорова Е.А. Исследование изменения состояния поверхности сплавов при их химическом и электрохимическом полировании. - Деп. в ВИНТИ, 23 09..99. - № 2907-В99.
35. Федорова Е.А., Кузнецова Т.Н. Исследование структуры и свойств титановых лопаток газотурбинных двигателей, упрочненных нитридом титана // Управление строением отливок и слитков: Межвуз. сб. научн. трудов / НГТУ. Н. Новгород. 1998. Вып. 6. С.135-137,..
36. Федорова Е.А., Царева И.Н., Ивашкин Е.Г. Материаловедческие аспекты процесса высокоскоростного химического полирования титановых сплавов. // Материаловедение и высокотемпературные технологии: Межвуз. сб. научн. трудов / НГТУ. Н. Новгород, 1999. Вып 1. С. 162-165.
37. Федорова Е.А., Сучков А.И, Молвина Л.И. Исследование поверхностных характеристик титановых сплавов в ходе их химической и электрохимической полировки // там же. • С.165-167.
38. Федорова Е.А. Влияние степени легирования хромистых сталей и титановых сплавов на результаты их электрохимической обработки.// Материаловедение и высокотемпературные технологии: Межвуз. сб. научн. трудов / НГТУ. Н.Новгород, 2000. Вып.2. С. 176-179.
39. Федорова Е.А. Свойства и области применения анодных оксидных пленок, формируемых

на сплавах алюминия и титана.// Исследовано в России. - 2001. - Вып. 105.- С.1154-1162.

40. Федорова Е.А. Электрохимический и электроимпульсный способы обработки поверхности хромистых сталей. // Новые технологии в машиностроении, металлургии, материаловедении и высшем образовании: Межвуз. сб. научн. трудов / НГТУ. Н. Новгород, 2001.-С. 250-252.
- 41. Федорова Е.А. Регенерация электролитов полирования и травления хромосодержащих сталей с рекуперацией ценных компонентов //там же.- С. 307.
42. Федорова Е.А. Электроизоляционные свойства анодных оксидных пленок на алюминиевых сплавах//там же.- С.309-310.
43. Федорова Е.А. Способы модифицирования поверхности сплавов перед нанесением защитных покрытий. // Современная электротехнология в машиностроении СЭР2002: Сб. трудов Междунар. научно-практ.конф. 4-5 июня 2002 /ТулГУ. Тула, 2002.- С.216-228.
44. Федорова Е.А. Влияние добавок органических веществ в электролиты полирования на результаты анодной обработки и свойства оксидных пленок на сплавах // Химия и химические технологии: Сб. трудов НГТУ/НГТУ. Н. Новгород, 2003. Вып.1. С. 31-36.
45. Федорова Е.А. Физико-химические явления на границах сред при анодной обработке сплавов алюминия и титана в растворах с модифицирующими добавками // Современная электротехнология в промышленности России: Сб. трудов Всероссийск. научно-практ. конф. 2-3 октября 2003/ТулГУ. Тула, 2003.-С. 183-191.

Тезисы докладов конференций

46. Адамантансодержащие электролиты в процессе электрополирования металлоизделий. / Е.А.Федорова, И.К.Моисеев, В.Н. ФлСров и др. // Перспективы развития химии каркасных соединений и их применение в народном хозяйстве: Матер. Всесоюзн. конф. 24-27 мая 1986/Киев, политехи, ин-та. Киев, 1986. -С. 146.
47. Использование адамантана и его производных в гальванических производствах. / Е.А.Федорова, Г.А. Курноскин, В.Н. Флеров и др. // Перспективы развития химии каркасных соединений и их применение в народном хозяйстве: Матер. Всесоюзн. конф. 13-16 мая 1986/КПИ. Куйбышев, 1989. -С. 167.
48. Федорова Е.А., Шульпина И.Г., Курноскин Г.А. Химический способ очистки отработанных растворов электрополирования сталей и алюминиевых сплавов. // Ресурсосберегающие технологии в гальванотехнике: Тез. докл. Всесоюзн. конф. 10-12 ноября 1991/СДЗ. Севастополь, 1991.-С. 6-7.
49. Федорова Е.А., Шульпина И.Г., Флеров В.Н. Гидрохлориды аминов ряда адамантана в растворы электрополирования хромистых сталей. // Перспективы развития химии и практического применения каркасных соединений: Тез. докл. Всесоюзн конф. 28-30 мая 1992 / ВПИ.Волгоград, 1992.- С. 146-147.
50. Федорова Е.А., Шульпина И.Г., Флеров В.Н. Исследование работоспособности ремангадинсодержащего раствора электрополирования алюминия и его сплавов // там же.- С. 150-151.
51. Федорова Е.А., ФлСров В.Н., Тишков К.Н. Ресурсосберегающие процессы электрохимического и химического полирования сталей и сплавов //Актуальные проблемы химии и химической технологии (Химия -97): Тез. докл. I Междунар. конф.23-25 сентября 1997/ИГХТА. Иваново, 1997.- С. 38-39.
52. Федорова Е.А., Исаев В.В., Бакаев В.В., Тишков К.Н. Локальная схема очистки кислых стоков // там же.- С. 59-60.
53. Федорова Е.А., Тарасенко Ю.П., Флеров В.Н. Формирование поверхности титановых сплавов перед напылением нитрида титана. // Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванотехнике: Тез. докл. Междунар. конф. 26-27 мая 1998 / ПНЗ. Пенза, 1998.-С. 39.
54. Федорова Е.А., Мельникова Н.Б., Тишков К.Н. Удаление ионов тяжелых металлов из высококонцентрированных кислотных растворов. // Экономика природопользования и природоохраны: Тез.докл. Междунар.конф. 27-28 апреля 1999 / ПНЗ. Пенза, 1999. - С.78-79.

55. Федорова Е.А., Тишков К.Н. Способ регенерации модифицированных растворов электрохимического полирования сталей // там же. - С.79-80.
56. Федорова Е.А., ФлСров В.Н. Исследование поверхностных характеристик титановых сплавов при их химической и электрохимической обработке // Актуальные проблемы химии и хим. технологии. «Химия-99» Современные электрохим. технологии в машиностроении: Матер. П Междунар. научно-техн.конф. 21-22 октября 1999 / ИГХТУ. Иваново, 1999. - С.84.
57. Федорова Е.А., Мельникова Г.Е., Флеров В.Н. Технология высокоскоростного химического полирования титановых сплавов //там же. - С.85.
58. Федорова Е.А., Бакаев В.В., Тишков К.Н. Технологическая схема регенерации высококонцентрированных растворов электрохимической обработки сталей //там же.- С.86.
59. Федорова Е.А. Применение оксидных покрытий на алюминиевых сплавах в приборостроении.// Защитные покрытия в машино- и приборостроении: Матер. Всероссийск. конф. 29-30 мая 2001 / ПДЗ. Пенза, 2001.- С.29-31.
60. Федорова Е.А. О принципах выбора улучшающих добавок для электрохимической обработки поверхности сплавов. // Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности: Матер. Междунар. конф. 4-8 июня 2001 / РХТУ. М., 2001. - С. 189.
61. Федорова Е.А. Электрохимическая регенерация электродитов полирования и травления сталей и очистка хромсодержащих сточных вод// Гальванотехника, обработка поверхности и экология: Матер. Всероссийск. конф. 2-4 апреля 2002 / РХТУ. М., 2002. - С. 124-125.
62. Авилкин Д.А., Бакаев В.В., Федорова ЕА Ресурсосберегающие технологии электрохимической обработки поверхности стальных деталей.// Экологичность ресурс- и энергосберегающих производств на предприятиях народного хозяйства: Матер. Всероссийск. конф. 12-14 октября 2002 / ПДЗ. Пенза, 2002. - С.63-65.

Авторские свидетельства, патенты, свидетельства на полезную модель

63. А.с. 742492 СССР, МКИ³ С25 F3/24. Раствор для электрохимического полирования нержавеющей сталей./ Е.А. Федорова, Э.В. Митрофанов, В.Н. Флеров и др.- Заявл. 20.07.78, № 2647070/22-02; Оpubл. 25.06.80., Бюл. № 23.
64. А.с. 1154382 СССР, МКИ³ С25 F3/20. Раствор для электрохимического полирования алюминиевых сплавов./ Е.А. Федорова, Э.В. Митрофанов, Т.С. Ганженко и др.- Оpubл. 07.05.85, Бюл. № 17.
65. А.с. 18343117 СССР, МКИ³ С25 F3/20. Электролит полирования алюминиевых сплавов / Е.А. Федорова, И.Г.Шульпина, Г.А. Курноскин и др. -Заявл. 3.05.1990, № 486355/02; Оpubл. 13.10.1992, Бюл. № 21.
66. Заявка на А.с. № 4846395/02, МКИ⁵ С25 F3/20. Раствор для электрополирования алюминия и его сплавов. / Е.А. Федорова, И.Г. Шульпина, А.В. Борисов, В.Н. Флбров.- Положительное решение 07.02.91.
67. Пат. 2154033 РФ, МПК 7 С 02 F 1/62, 1/28. Способ удаления ионов многовалентных металлов из кислых водных средУ Е. А. Федорова, Н.Б. Мельникова, К.Н. Тишков, Л.А.Смирнова -Заявл.23.02.99, №99103771/12; Оpubл. 10.08.00, Бюл.№22.
68. Пат. 2175025 РФ, МПК 7 С 23 F 1/46, С 23 G 1/36. Способ регенерации отработанных электродитов полирования и травления хромсодержащих сталей./ Е. А. Федорова, В.В. Бакаев, В.В. Исаев, К.Н. Тишков - Заявл. 15.02.2000, № 2000103700/02; Оpubл. 20.10.01, Бюл.№29.
69. Свид-во на полезную модель № 14735 РФ, МПК 7 С 23 F 1/46, С 23 G 1/36. Устройство для регенерации отработанных электродитов полирования и травления хромсодержащих сталей./ Е. А. Федорова, В.В. Бакаев, В.В. Исаев, К.Н.Тишков.- Заявл. 15.02.2000, № 2000103796/02; Оpubл. 20.08.2000, Бюл.№ 23. -
70. Свид-во на полезную модель № 18708 РФ, МПК 7 С 04 В 38/02,33/00. Устройство для регенерации отработанных электродитов полирования и травления сплавов./ Е. А. Федорова, В.В. Бакаев, В.В. Исаев, К.Н.Тишков. - Заявл. 05.01.01, № 2001100452/20; Оpubл. 10.07.01, Бюл. № 19.

04 - 16133

**Подписано в печать 06.09.04. Формат 60 x 84 V16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Уч.-изд. л. 2,0. Тираж 100 экз. Заказ 519.**

**Нижегородский государственный технический университет.
Типография НГТУ 603600, Нижний Новгород, ул. Минина, 24.**