

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОСЛЕВ ОКСИДОВ ВЕНТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ КАРБОНАТАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© *Е. В. Никитина, Н. А. Казаковцева, В. Я. Кудяков, Е. С. Филатов, 2013*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия, neekeetina@mail.ru

Эксперимент выполнен на пластинах фольги алюминия, тантала и ниобия в высокотемпературной электрохимической ячейке при 773 и 873 К в расплаве карбонатов лития, натрия, калия (40:30:30 мол.%). Время электролиза составляло 4 ч при фиксированном потенциале +2 В относительно карбонатного (кислородного) электрода сравнения, солевые добавки активаторов (галогенидов и сульфата натрия) и добавки пассиваторов – гидроксидов щелочных металлов вводили через определенный интервал времени после начала поляризации.

Поверхность образцов после оксидирования исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа GEOL SM-5900 LV.

Толщина образующихся слоев измерялась на приборе AVASOFT-Thin Film for Ava Spect-2048 FT-2.

Выполнен атомно-абсорбционный анализ солевых расплавов после окончания эксперимента.

В результате эксперимента установлено, что молярный вес пленки при окислении вентильных металлов возрастает. Это связано с тем, что происходит внедрение катионов и анионов из расплава в пленку с образованием оксидов сложного состава.

При локальной анионной активации тантала и ниобия через образующуюся оксидную пленку перенос свободных ионов металлов образца не происходит, рост пленки за счет этих ионов происходит только на внутренней границе пленки. С внешней стороны рост пленки происходит за счет ионов кислорода из расплава. Тотальное растворение пленок не происходит, так как через пленки мигрируют как ионы щелочных металлов из расплава, так и ионы кислорода.

Рассчитанная толщина пленки соответствует экспериментально определяемому значению и составляет $3 \div 5 \cdot 10^{-8}$ (табл. 1).

При локальной анионной активации алюминия рост пленки осуществляется так же, как у тантала и ниобия, но одновременно с этим происходит частичное растворение пленки. Растворение идет преимущественно за счет прямого выхода ионов алюминия в расплав, только незначительная доля ионов переходит в расплав за счет растворения оксида алюминия.

Установлено, что скорость роста количества питтингов на поверхности вентильных металлов обратно пропорциональна времени, а скорость их залечивания прямо пропорциональна их количеству. Математическое выражение данной зависимости будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{d\xi}{d\tau} = \frac{\sigma}{\tau} - \kappa\xi(\tau),$$

где ξ – количество питтингов, τ – время ($0 < \tau < T$), κ – коэффициент ($0 < \kappa < 1$), $\sigma = \sigma(U, N, T)$ – некая функция параметров системы, таких как U – напряжение, N – количество активатора, T – общее время выдержки.

Анализ данного уравнения при условии, что в начальный момент времени питтинги на образце отсутствовали, показал, что максимальное количество питтингов отмечается в интервале 10–15 минут после начала эксперимента, по мере выдержки их число медленно уменьшается.

Таблица 1

Металлы	Толщина пленки h , мм		Скорость коррозии, г/м ² ·Вт	Ток коррозии, i , мА	Энергия активации, E^a , Дж/моль
	рассчитанная	измеренная			
Al	10^{-9}	10^{-9}	4,8	-0,6	14,3
Nb	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	15,7	-0,9	75
Ta	10^{-8}	10^{-8}	12,3	-0,7	70

При анализе кинетики анодного окисления вентильных металлов чаще всего используют эмпирическое уравнение Гюнтершульца и Бетца:

$$j = A \exp BE,$$

где j – ионный ток, B – функция эффективного диполя, E – напряженность поля.

$$A = j_0 \exp(-W_0/kT),$$

где j_0 – эффективная концентрация мигрирующих ионов, W_0 – эффективная энергия активации, k – константа, T – температура.

Коэффициент B – функция некоторого эффективного диполя, возникающего при перебросе эффективного заряда из одного равновесного положения в другое. B не зависит от температуры.

Напряженность поля E будет рассчитываться как:

$$E = U_\phi/\delta,$$

где U_ϕ – напряжение, падающее на окисном слое, δ – толщина этого слоя в данный момент. Поле E не зависит от толщины окисного слоя.

При анодной поляризации в окисном слое появляется падение напряжения $\Delta\phi_{ox}$, которое определяет перенос ионов через окисный слой и его рост.