

Головенко В.О., к.техн.н., доцент, Калініченко О.О., к.техн.н., доцент,
Роечко К.В., к.техн.н., доцент, Сніжко Л.О. д-р.хім.н., проф.

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ НАНЕСЕННЯ ВОЛЬФРАМУ НА ОКСИДНО-КЕРАМІЧНІ НОСІЇ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро

Ключові слова: плазмове електролітичне оксидування, екстракційно-піролітичний метод, каталітично активні покриття, електроліт, натрій вольфрамвокислий.

Забруднення атмосфери відходами, що утворюються при спалюванні органічного палива, є важливою екологічною проблемою. У зв'язку з розробкою і введенням нових екологічних стандартів все більша увага приділяється створенню ефективних каталізаторів знешкодження автомобільних паливних газів. В якості активного компонента використовують один або кілька металів: Zn, Cr, Ni [1], Mo [2–4], Cu [1–6, 10], W [7–8], Mn [1, 9], Co [9–10], Ce, La [9], Nb [11].

Активні компоненти каталізаторів наносять на керамічні матеріали і металеві поверхні різними способами. Для утворення міцного зв'язку каталізатора з металом застосовують, як правило, оксидний прошарок (Al_2O_3 , SiO_2), який наносять напиленням, однак це створює певні труднощі для рівномірного розподілу активного шару на виробках складної багатоканальної форми, якими є автомобільні сажові фільтри. У роботах [6, 9] каталітичні покриття формували двома способами: безпосередньо плазмове-електролітичним (ПЕО) та двостадійним екстракційно-піролітичним методом, при якому ПЕО спочатку наносили порувату основу, а потім – просочуванням та подальшим піролізом – каталітично активний шар.

Метою даної роботи було порівняння ефективності обох методів щодо впровадження активних металів у поверхню каталізатору та встановлення оптимальних технологічних параметрів процесів нанесення каталітично активних покриттів.

Методика експерименту

Нанесення покриттів

Каталізатори отримували двома способами. Перший спосіб полягав в безпосередньому нанесенні вольфрам-вмісних покриттів на алюміній методом ПЕО. Анодом служила алюмінієва пластина площею $2,45 \text{ см}^2$. Перед електролізом зразки протравлювали спочатку у водному розчині $NaOH$ $100 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ і освітлювали у 20 % азотній кислоті. Процес вели на позитивних імпульсах в режимі одно-напівперіодного випрямлення (частота 50 Гц) при дійсному середньоквадратичному значенні густини струму $1000 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$. Струм вимірювали цифровим прибором UNI-T UT61D, що працює по системі RMC. Вану охолоджували проточною водою, температура електроліту була у межах $22\text{--}28 \text{ }^\circ\text{C}$. Час ПЕО змінювався від 3 до 37 хвилин. Після електролізу зразки промивали дистильованою водою та сушили на повітрі. Електроліт складався з двох компонентів, $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$: $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ – 1-11 та силікат натрію ($Na_2O \cdot 3SiO_2$, $\rho = 1.4\text{--}1.5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$) – 1.6–18. Для всіх електролітів вимірювали рН (рН-150МИ) та електропровідність (UP-9831C).

У відповідності зі вторим способом каталітичні покриття отримували у дві стадії: спочатку наносили шар методом ПЕО з силікатного електроліту ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$, $\rho = 1.4\text{--}1.5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) концентрацією $1.6\text{--}18 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, а потім покриття просочували у водних розчинах натрію вольфрамвокислого концентрацію $5\text{--}207 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$. Час електролізу варіювали у тих же межах, що і в першому способі – ($3\text{--}37 \text{ хв}$). Просочені зразки сушили при 105°C протягом 30 хв та прожарювали при 550°C 30 хв .

Електропровідність для розчинів рідкого скла була у межах $0,4\text{--}3,8 \text{ мS}$, а при додаванні до складу електроліту натрію вольфрамвокислого збільшувалась до $3\text{--}8,2 \text{ мS}$. Всі електроліти мали рН у межах $10\text{--}11$.

Дослідження покриттів

На всіх зразках вимірювали товщину отриманого покриття вихрострумовим товщиноміром FMP 10. Прямі вимірювання пористості виконували за допомогою скануючої електронної мікроскопії (JEOL JSM 6400). Одержані зображення обробляли за допомогою програми Image J версії 1.46. Вимірювали площу відкритих пор і вираховували відношення площі поверхні пор до загальної видимої поверхні. Прямі вимірювання масової частки (концентрації) вольфраму у покритті проводили методом неруйнівного енергодисперсійного рентгено-флуоресцентного аналізу (ЕДР-ФА) без використання еталонів. Вимірювання проводили на мультиелементному експрес-аналізаторі «Expert 02L»

Методика планування експериментальних досліджень

Порівняння методів нанесення каталітичних покриттів на сплави алюмінію проводили за такими технологічними факторами:

- концентрація $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в електроліті ПЕО (C_1);
- концентрація $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в просочувальному розчині (C_2);
- концентрація рідкого скла (c);
- час електролізу (t).

Відгук системи виміряли за:

- вмістом вольфраму покриттях $Y_w = f(C, c, t)$
- товщиною $Y_\delta = f(C, c, t)$
- пористістю $Y_p = f(C, c, t)$

Планування експерименту проводили за центральним композиційним рототабельним планом (ЦКРП). При ЦКРП інформаційна поверхня наближається до сферичної, тобто точність Y по всім напрямках на однаковій відстані від центру планування є практично однаковою. ЦКРП дозволяє мінімізувати помилки у визначенні Y , пов'язані з неадекватністю представлення результатів у вигляді полінома 2-го порядку. Це досягається тим, що віддалені від центру плану «зіркові» точки на осях координат доповнюються інформацією з центру плану, що представляє собою сферу з нульовим радіусом, тобто інформацією точною у всіх напрямках. Значимість цієї інформації в загальному обсязі інформації збільшується за рахунок збільшення числа дослідів (m_0) в центрі плану.

При реалізації рототабельних планів можна відмовитися від паралельних дослідів для оцінки відтворюваності експериментів, що зменшить загальне число дослідів в порівнянні з центральним композиційним ортогональним планом. Дисперсія експериментальних значень Y в паралельних дослідях може бути оцінена в цьому випадку по експериментам в центрі плану. [12]

Експерименти проводили за матрицею, яка містила три групи:

- повний факторний експеримент 2^k ;
 - дослід у «зіркових» точках;
 - дослід у центрі плану експерименту.
- Загальна кількість дослідів N залежить від числа факторів

$$N = 2^k + 2k + m_0, \quad (1)$$

де k – кількість факторів; m_0 – кількість дослідів у центрі плану експерименту.

В нашому випадку для трьох факторів експерименту $k = 3$ і $m_0 = 6$ [12] загальна кількість дослідів становить $N = 2^3 + 2 \cdot 3 + 6 = 20$.

Щоб композиційний план був рототабельним, величина «зіркового» плеча вибирається з умов [12]:

$$\alpha = 2^{\frac{3}{k}} \quad \text{при } k < 5. \quad (2)$$

Для трьох факторного експерименту отримаємо величину «зіркового» плеча $\alpha = 2^{\frac{3}{3}} = 1,682$.

Центральне композиційне планування експерименту проводять на п'яти кодованих рівнях: $-\alpha$; -1 ; 0 ; $+1$; $+\alpha$.

Технологічні параметри процесу ПЕО – незалежні змінні фактори (C , s , t) мають різні розмірності, а їх числові значення – різні величини.

Для спрощення розрахунків при визначенні коефіцієнтів рівняння регресії та її оцінки здійснюють перехід від натуральних значень факторів до кодованих.

Кодовані значення i -го фактору x_i розраховували за формулою [12]

$$x_i = \frac{\tilde{x}_i - x_{i0}}{\Delta x_i}, \quad (3)$$

де \tilde{x}_i – натуральне значення фактора на верхньому (нижньому) рівні; x_{i0} – натуральне значення фактора на нульовому рівні; Δx_i – інтервал (півінтервал) варіювання натурального значення фактора відносно його нульового рівня.

Нульовий рівень натурального значення i -го фактора визначали за формулою

$$x_{i0} = \frac{\tilde{x}_{\max i} - \tilde{x}_{\min i}}{2}, \quad (4)$$

де $\tilde{x}_{\max i}$ – максимальне натуральне значення i -го фактора (верхній рівень); $\tilde{x}_{\min i}$ – мінімальне натуральне значення i -го фактора (нижній рівень).

Інтервал варіювання (пів інтервал) натуральних значень i -го фактора розраховували за формулою

$$\Delta x_i = \frac{\tilde{x}_{\max i} - \tilde{x}_{\min i}}{2}. \quad (5)$$

Основні параметри процесу плазмового електролітичного оксидування, що були вибрані як змінні фактори при створенні плану експерименту:

x_1 – концентрація $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в електроліті (C_1) або в розчині просочування (C_2) ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$);

x_2 – концентрації рідкого скла в електроліті (c , $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$);

x_3 – час плазмового електролітичного оксидування (t , хв.).

Вибрані технологічні параметри процесу ПЕО відповідають всім вимогам, які ставляться до факторів планування експерименту. Інтервал та межі варіювання факторів експерименту наведені у табл. 1.

Таблиця 1 – кодування факторів та рівні їх варіювання при проведенні експериментів згідно центрального композиційного рототабельного плану

Рівні факторів	Кодовані значення			Натуральні значення			
	x_1	x_2	x_3	концентрації $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$		концентрації рідкого скла в електроліті, $\text{г} / \text{л}$	часу ПЕО, хв.
				в електроліті	в розчині просочування		
Нульовий рівень	0	0	0	6	106	10	20
Інтервал варіювання	1	1	1	3	60	5	10
Верхній рівень	+1	+1	+1	9	166	15	30
Нижній рівень	-1	-1	-1	3	46	5	10
Зіркові точки (+)	+1,682	+1,682	+1,682	11	207	18	37
Зіркові точки (-)	-1,682	-1,682	-1,682	1	5	1,6	3

Повна матриця центрального композиційного рототабельного плану експерименту в кодованому вигляді представлена в табл. 2.

Для опису функції відклику (параметра оптимізації) досліджуваного технологічного процесу ПЕО використали поліном другого порядку:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i \neq j}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2, \quad (6)$$

де b_0 , b_i , b_{ij} , b_{ii} – коефіцієнти рівняння регресії.

Оцінку значимості коефіцієнтів рівнянь регресії перевіряли при рівні ризику 0,05 за допомогою t-критерію Стьюдента. Статистично не значимі коефіцієнти були відкинуті. Після цього значимі коефіцієнти рівнянь регресії другого порядку були підставлені у формулу (6).

Функції відклику, які відображають залежність вмісту вольфраму в покритті Y_w , товщини Y_δ та пористості Y_n покриття в залежності від концентрації $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в

електроліті або в розчині просочування, концентрації рідкого скла в електроліті та від часу плазмового електролітичного оксидування за результатами проведеного рототабельного центрального композиційного планування експерименту в кодованих значеннях змінних факторів набули такого вигляду:

1) при додавання $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в електроліт:

– вміст вольфраму у покритті, %

$$Y_{W_1} = 0.09272 + 0.09825x_1 - 0.05009x_2 + 1.0095x_3 + 0.1006x_1x_2 + 0.12369x_1x_3 + 0.04012x_2x_3 + 0.04623x_1^2 + 0.73854x_2^2 + 0.60281x_3^2; \quad (7)$$

– товщина покриття, мкм

$$Y_{\delta_1} = 9.8125 + 0.7033x_1 + 3.33129x_2 + 5.1868x_3 - 0.41667x_1x_3 + 2.77381x_2x_3 + 0.28699x_2^2 - 0.35125x_3^2; \quad (8)$$

– пористість покриття, %

$$Y_{P_1} = 76.3176 + 4.6845x_3 - 7.0642x_3^2. \quad (9)$$

Таблиця 2 – План-матриця проведення експериментів центрального композиційного рототабельного плану

Групи дослідів	Номер дослідів	Рівні факторів				Параметр оптимізації, Y
		x ₀	x ₁	x ₂	x ₃	
повний факторний експеримент	1	+1	-1	-1	-1	Y ₁
	2	+1	+1	-1	-1	Y ₂
	3	+1	-1	+1	-1	Y ₃
	4	+1	+1	+1	-1	Y ₄
	5	+1	-1	-1	+1	Y ₅
	6	+1	+1	-1	+1	Y ₆
	7	+1	-1	+1	+1	Y ₇
	8	+1	+1	+1	+1	Y ₈
досліди у «зіркових» точках	9	+1	+1,682	0	0	Y ₉
	10	+1	-1,682	0	0	Y ₁₀
	11	+1	0	+1,682	0	Y ₁₁
	12	+1	0	-1,682	0	Y ₁₂
	13	+1	0	0	+1,682	Y ₁₃
	14	+1	0	0	-1,682	Y ₁₄
досліди у центрі плану експерименту	15	+1	0	0	0	Y ₁₅
	16	+1	0	0	0	Y ₁₆
	17	+1	0	0	0	Y ₁₇
	18	+1	0	0	0	Y ₁₈
	19	+1	0	0	0	Y ₁₉
	20	+1	0	0	0	Y ₂₀

2) при просочення отриманого покриття ПЕО:

– вміст вольфраму у покритті, ppm

$$Y_{W_1} = 29 + 19.5x_1 + 4.25x_3 + 5.75x_1x_3 + 13x_2x_3 + 5.5x_1x_2x_3; \quad (10)$$

– товщина покриття, мкм

$$Y_{\delta_2} = 8.6375 + 1.2125x_2 + 4.1375x_3; \quad (11)$$

– пористість покриття, %

$$Y_{P_2} = 63.199 + 5.4398x_2. \quad (12)$$

Після перекодування значень технологічних параметрів процесу плазмового електролітичного оксидування (табл. 1) проведення перетворень і спрощень рівняння регресії для Y_W , Y_{δ} , Y_P в натуральних величинах набувають такого вигляду:

1) при додавання $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в електроліт:

– вміст вольфраму у покритті, %

$$Y_{W_1} = 4.58536 - 0.17842 \cdot C_1 - 0.65714 \cdot c - 0.17294 \cdot t + 0.00671 \cdot C_1 \cdot c + 0.00412 \cdot C_1 \cdot t + \\ + 0.0008 \cdot c \cdot t + 0.00514 \cdot C_1^2 + 0.02954 \cdot c^2 + 0.00603 \cdot t^2; \quad (13)$$

– товщина покриття, мкм:

$$Y_{\delta_1} = 0.54124 + 0.51221 \cdot C_1 - 0.667286 \cdot c + 0.18775 \cdot t - \\ - 0.01389 \cdot C_1 \cdot t + 0.055482 \cdot C_1 \cdot t + 0.0008 \cdot c \cdot t + 0.01148 \cdot c^2 - 0.00351 \cdot t^2; \quad (14)$$

– пористість покриття, %:

$$Y_{P_1} = 38.6918 + 3.29413 \cdot t - 0.070642 \cdot t^2. \quad (15)$$

2) при просочення отриманого покриття ПЕО:

– вміст вольфраму у покритті, ppm:

$$Y_{W_2} = 19.5 + 0.5 \cdot C_2 - 1.3133 \cdot c - 1.2475 \cdot t - 0.0367 \cdot C_2 \cdot c - 0.00875 \cdot C_2 \cdot t + \\ + 0.06567 \cdot c \cdot t + 0.00183 \cdot C_2 \cdot c \cdot t; \quad (16)$$

– товщина покриття, мкм:

$$Y_{\delta_2} = -2.0625 + 0.2425 \cdot c + 0.41375 \cdot t; \quad (17)$$

– пористість покриття, %:

$$Y_{P_2} = 52.3194 + 1.08796 \cdot c \quad (18)$$

Після перевірки адекватності отриманих моделей даному технологічному процесу ПЕО за F-критерієм Фішера виявилось, що розрахований критерій F_p менше табличного $F_{tab.}$, що дозволяє вважати гіпотезу про адекватність рівнянь регресії адекватною.

Результати та обговорення

При отримання покриттів першим способом – безпосередньою обробкою методом ПЕО з додаванням в електроліт солей вольфраму – на товщину та пористість покриття впливали усі три фактори, що досліджувалися. При другому способі – нанесення вольфраму просоченням на оксид, отриманий ПЕО, – на товщину та пористість покриття впливали тільки два фактори: концентрація рідкого скла в електроліті та час ПЕО.

Графічна обробка рівнянь регресії (18) та (15), показана на рис. 1. Видно, що при використанні в якості електроліту рідкого скла, пористість покриття росте зі збільшенням його концентрації (рис. 1а). Концентрація $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та рідкого скла в електроліті практично не впливає на пористість покриття. З рівняння (15) видно, що пористість покриття залежить тільки від часу ПЕО. При цьому залежність носить екстремальний характер з максимумом при 20–25 хв (рис. 1б).

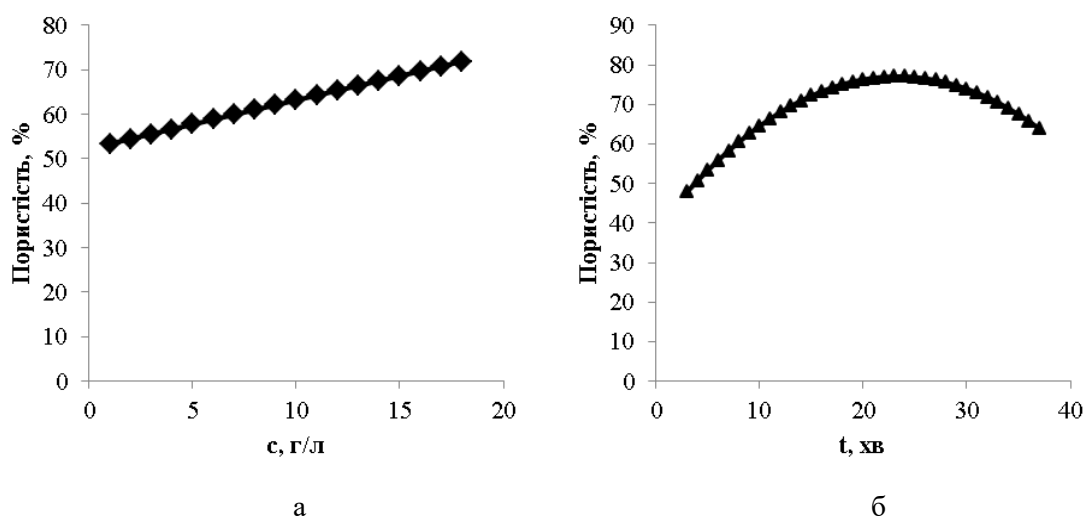


Рисунок 1 – Залежність пористості покриття від концентрації рідкого скла в електроліті (а), від часу ПЕО (б):

а – в електроліті тільки рідке скло; б – в електроліті $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та рідке скло

Концентрація рідкого скла в електроліті та час плазмового електролітичного оксидування впливає на товщину покриття і описується поліномом першого порядку (17).

З рівняння (17) та рис. 2 видно, що при збільшенні концентрації рідкого скла в електроліті та часу ПЕО товщина покриття зростає, причому вплив часу значніший, ніж концентрація електроліту.

При додаванні до складу електроліту $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ товщина покриття залежала від трьох факторів: концентрації натрію вольфрамвокислого в електроліті (C_1 , $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$), концентрації рідкого скла в електроліті (c , $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$) та часу плазмового електролітичного оксидування (t , хв.) (рівняння 14, рис. 3). Враховуючи, що поверхню відгуку можна по-

будувати в залежності тільки від двох факторів, один з факторів фіксували на основному (нульовому) рівні. Аналізуючи результати, представленні на рис. 3, можна зробити висновок, що товщина покриття від концентрації $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в електроліті практично не залежить (рис. 3 б, в). Слід також відмітити, що при низькій концентрації рідкого скла в електроліті, збільшення часу ПЕО не призводить до збільшення товщини покриття. У той же час при малому часі плазмового електролітичного оксидування, збільшення концентрації рідкого скла в електроліті не призводить до збільшення товщини покриття (рис. 3 а).

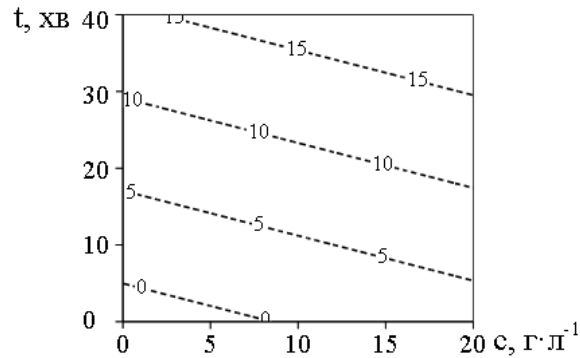


Рисунок 2 – Залежність товщини покриття (мкм) від концентрація рідкого скла в електроліті та часу плазмового електролітичного оксидування

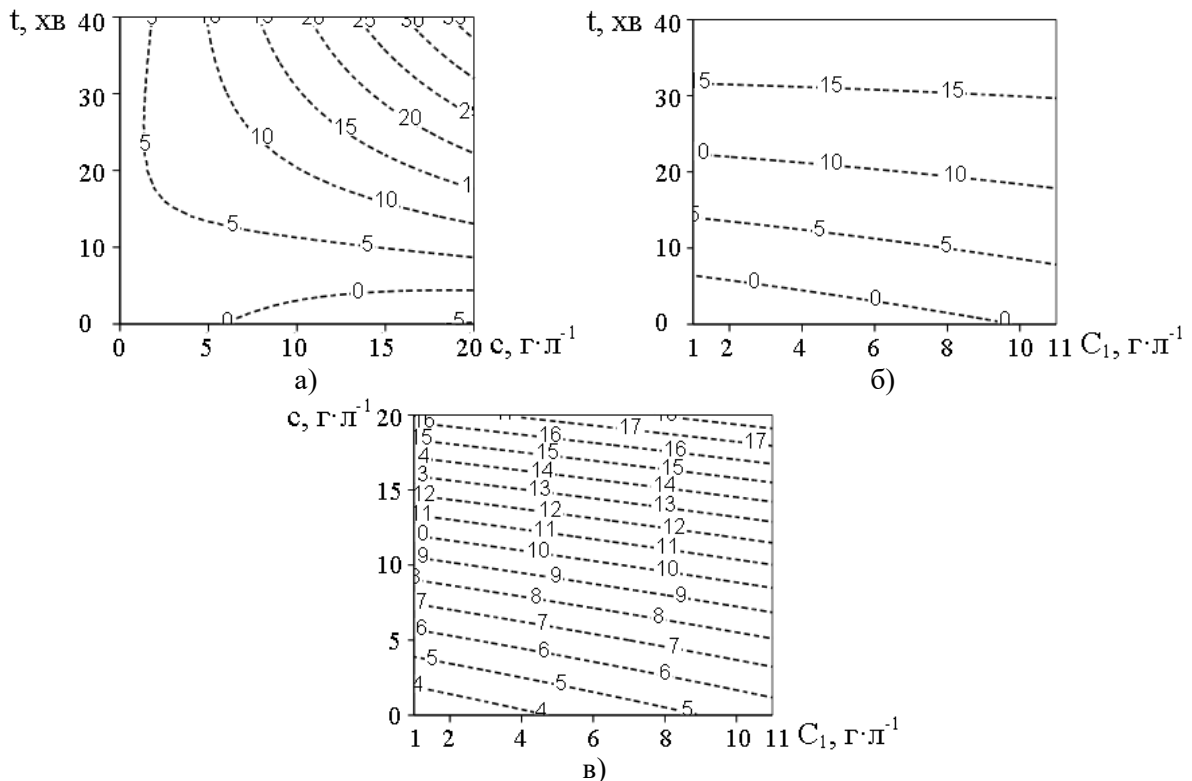


Рисунок 3 – Залежність товщини покриття (мкм) від параметрів процесу ПЕО при додаванні у склад електроліту $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:
 а – $C = 6 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, c , t ; б – $C, c = 10 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, t ; в – $C, c, t = 20 \text{ хв}$

Вміст вольфраму в покритті в залежності від способу його нанесення та досліджуваних факторів представлено рівняннями (13), (16) та на рис. 4–5.

Рівняння (16) та рис. 4 відображають залежність вмісту вольфраму у покритті, яке було отримано методом ПЕО з наступним просоченням, від концентрації $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в розчині просочування (C_2 , г/л), концентрації рідкого скла в електроліті (c , г/л) та від часу плазмового електролітичного оксидування (t , хв.). Чим більше концентрація натрію вольфрамвокислого у розчині просочування, тим більше вольфраму вводиться у покриття для одного і того ж зразка, тобто незалежно при яких умовах ПЕО отримували покриття (рис. 4 б, в). Але слід відмітити, що отриманні покриття просочуються по-різному. Якщо плазмове електролітичне оксидування проводити від 3 до 20 хвилин в розчині рідкого скла, здатність отриманих покриттів до просочення зменшується зі збільшенням концентрації Na_2SiO_3 у електроліті. При проведенні процесу від 20 до 37 хв. збільшення концентрації рідкого скла у електроліті підвищує здатність отриманих покриттів до просочення. Також слід зазначити, що при використанні в якості електроліту рідкого скла концентрацією 1,6–8 г/л з збільшенням часу проведення ПЕО просочувальна здатність отриманих зразків зменшується. При використанні електроліту з концентрацією рідкого скла 8–18 г/л зі збільшенням часу ПЕО просочувальна здатність покриттів збільшується (рис. 4 а).

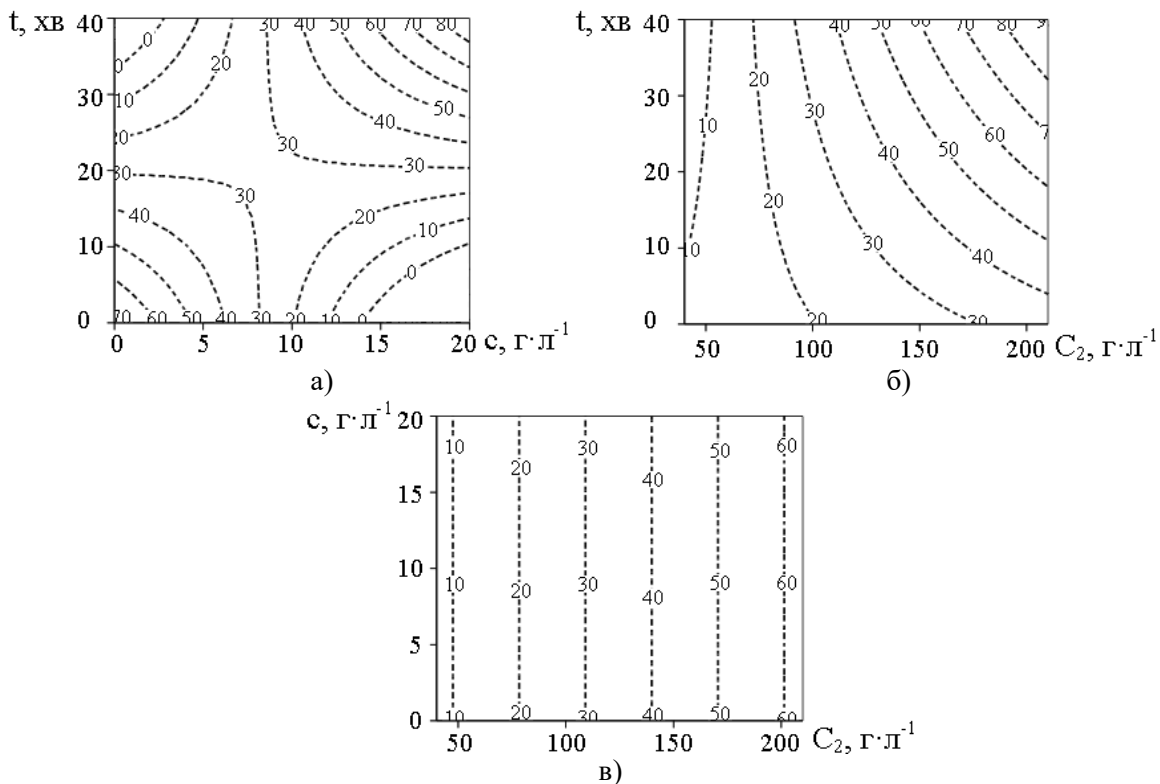


Рисунок 4 – Залежність вмісту вольфраму в покритті (ppm) від параметрів процесу при отриманні покриття ПЕО у електроліті рідкого скла з наступним просоченням зразків у розчині $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

а – $C_2 = 106 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, c , t ; б – C_2 , $c = 10 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, t ; в – C_2 , c , $t = 20 \text{ хв}$

Вплив факторів процесу ПЕО, а саме концентрація $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в електроліті (C_1 , $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$), концентрації рідкого скла в електроліті (c , $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$) та час плазмового електролітичного оксидування (t , хв.) на вміст вольфраму в покриттях представлено рівнянням

(13) та на рисунку 5. Підвищення концентрації натрію вольфрамовокислого у електроліті підвищує вміст вольфраму у покритті, але цей фактор не так суттєво впливає на даний показник (рис. 5 б, в). Більш активно впливає на цей показник концентрація рідкого скла в електроліті та час плазмового електролітичного оксидування. Вміст вольфраму в покритті суттєво підвищується з подовженням часу ПЕО через 15 хв. після початку процесу (рис. 5 а, б). Залежність вмісту вольфраму у покритті від концентрації рідкого скла в електроліті носить екстремальний характер з мінімумом при $10 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$. З підвищенням концентрації Na_2SiO_3 у електроліті від 1,6 до $10 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ вміст вольфраму у покритті зменшується при будь-якій концентрації $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в електроліті та при будь-якій тривалості процесу ПЕО. Збільшення вмісту рідкого скла у електроліті від 10 до $18 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ підвищує вміст вольфраму у покритті при будь-якій тривалості процесу (рис. 5 а).

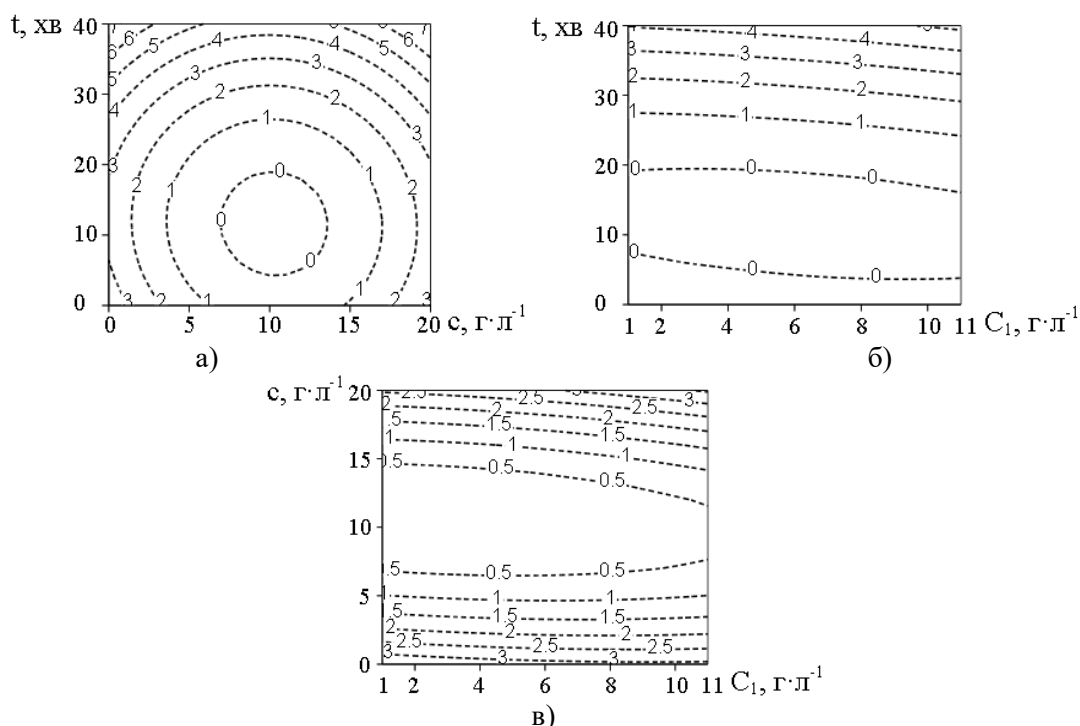


Рисунок 5 – Залежність вмісту вольфраму у покритті (%) від параметрів процесу ПЕО при додаванні у склад електроліту $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$:
 а – $C_1 = 6 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, c , t ; б – C_1 , $c = 10 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, t ; в – C_1 , c , $t = 20$ хв

Висновки. Показано, що при проведенні ПЕО у розчині рідкого скла пористість покриття прямо пропорційно зростає з концентрацією скла у електроліті. При додаванні до електроліту натрію вольфрамовокислого пористість залежить тільки від часу процесу и має екстремальну залежність з максимумом при 25 хв.

Встановлено, що товщина покриття при проведенні ПЕО у розчині рідкого скла зростає більше при подовженні часу процесу, ніж при підвищенні концентрації скла у електроліті у 1,7 рази. При додаванні до електроліту натрію вольфрамовокислого покриття практично не росте з часом при концентрації скла до $5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$.

Додавання натрію вольфрамовокислого безпосередньо в електроліт ПЕО дозволяє ввести у покриття в середньому в 50 разів більше вольфраму (до 6 %), ніж при отриманні оксидного покриття методом ПЕО з наступним просоченням його у водному розчині $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (до 120 ppm або 0,12 %). При цьому слід відмітити, що при до-

давання в електроліт $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ його концентрація значно менше ($1\text{--}11 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$), ніж концентрація натрію вольфрамвокислого у розчинах просочення ($5\text{--}207 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$).

Література

1. Ефремов В.Н., Моисеев М.М., Леонов В.Т., Бесков В.С., Соболевский В.С. Оптимизация состава Zn-Cr-Mn-Ni-Cu-Al многокомпонентного катализатора селективного восстановления оксидов азота // Журнал прикладной химии. 1998. т. 71. вып. 3 С. 427–431.
2. Лебухова Н.В., Карпович Н.Ф., Макаревич К.С., Чигирин П.Г. Каталитическое горение сажи в присутствии медно-молибдатных систем, полученных разными методами. // Катализ в промышленности. 2008. №6. С. 35–40.
3. Чигирин П.Г. Кинетика и механизм каталитического окисления углерода в присутствии медно-молибдатных систем: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Владивосток, 2012. 21 с.
4. Способ получения катализатора дожига дизельной сажи: пат. Российская федерация: МПК В01J37/025, В01J37/03, В01D53/94, В01J23/885, В01J21/06 № 2455069С1; заявл. 10.07.11; опубл. 10.07.12, Бюл. №19. 9с.
5. Макаревич К.С., Лебухова Н.В., Чигирин П.Г., Карпович Н.Ф. Каталитические свойства CuMoO_4 с добавками Co, Ni и Ag // Неорганические материалы. 2010. том 46. №12. С. 1–6.
6. Лебухова Н.В., Руднев В.С., Чигирин П.Г., Макаревич К.С., Лукиянчук И.В., Карпович Н.Ф. Композиции $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ti}$ для каталитического дожига дизельной сажи // Катализ в промышленности. 2011. №2. С. 47–52.
7. Lukiyanchuk I.V., Rudnev V.S., Andenko N.A., Kaidalova T.A., Panin E.S., Gordienko P.S. Anodic-Spark oxidation of aluminium alloy in tungstate electrolytes // Russian Journal of Applied Chemistry. Vol. 75. 2002. №4. pp. 573-578
8. Руднев В.С., Кондриков Н.Б., Тырина Л.М., Богута Д.Л., Васильева М.С., Лукиянчук И.В. Каталитически активные структуры на металлах // Критические технологии. Мембраны. 2005. №4 (28). С. 63–67.
9. Тырина Л.М., Руднев В.С., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В., Недозоров П.М., Черных И.В., Дмитриева Е.Э. Модифицированные переходными и редкоземельными металлами оксидные покрытия на алюминии и их активность в реакции окисления СО // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. том 50. №4. С. 420–427.
10. Лукиянчук И.В., Черных И.В., Руднев В.С., Устинов А.Ю., Тырина Л.М., Недозоров П.М., Дмитриева Е.Э. Каталитически активные кобальтмедные оксидные слои на алюминии и титане // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. том 50. №2. С. 183–191.
11. Руднев В.С., Богута Л.Д., Яровая Т.П., Недозоров П.М. Покрития из оксидов и фосфатов ниобия на сплаве ниобия // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. том 50. №3. С. 313–315.
12. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии, М.: Химия, 1985. 448 с.

Bibliography (transliterated)

1. Yefremov V.N., Moiseyev M.M., Leonov V.T., Beskov V.S., Sobolevskiy V.S. Optimizatsiya sostava Zn-Cr-Mn-Ni-Cu-Al mnogokomponentnogo katalizatora selektivnogo vosstanovleniya oksidov azota // Zhurnal prikladnoy khimii. 1998. t. 71. vyp. 3 P. 427–431.

2. Lebukhova N.V., Karpovich N.F., Makarevich K.S., Chigirin P.G. Kataliticheskoye gorenije sazhi v prisutstvii medno-molibdatnykh sistem, poluchennykh raznymi metodami. // Kataliz v promyshlennosti. 2008. №6. P. 35–40.
3. Chigirin P.G. Kinetika i mekhanizm kataliticheskogo okisleniya ugleroda v prisutstvii medno-molibdatnykh sistem: avtoref. dis. ... kand. khim. nauk: 02.00.04. Vladivostok, 2012. 21 p.
4. Sposob polucheniya katalizatora dozhiga dizel'noy sazhi: pat. Rossiyskaya federatsiya: MPK B01J37/025, B01J37/03, B01D53/94, B01J23/885, B01J21/06 № 2455069S1; zayavl. 10.07.11; opubl. 10.07.12, Byul. №19. 9 p.
5. Makarevich K.S., Lebukhova N.V., Chigirin P.G., Karpovich N.F. Kataliticheskiye svoystva CuMoO_4 s dobavkami Co, Ni i Ag // Neorganicheskiye materialy. 2010. tom 46. №12. P. 1–6.
6. Lebukhova N.V., Rudnev V.S., Chigirin P.G., Makarevich K.S., Lukiyanchuk I.V., Karpovich N.F. Kompozitsii $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ dlya kataliticheskogo dozhiga dizel'noy sazhi // Kataliz v promyshlennosti. 2011. №2. P. 47–52.
7. Lukiyanchuk I.V., Rudnev V.S., Andenko N.A., Kaidalova T.A., Panin E.S., Gordienko P.S. Anodic-Spark oxidation of aluminium alloy in tungstate electrolytes // Russian Journal of Applied Chemistry. Vol. 75. 2002. №4. pp. 573–578.
8. Rudnev V.S., Kondrikov N.B., Tyrina L.M., Boguta D.L., Vasil'yeva M.S., Lukiyanchuk I.V. Kataliticheskiy aktivnyye struktury na metallakh // Kriticheskiye tekhnologii. Membrany. 2005. №4 (28). P. 63–67.
9. Tyrina L.M., Rudnev V.S., Ustinov A.YU., Lukiyanchuk I.V., Nedozorov P.M., Chernykh I.V., Dmitriyeva Ye.E. Modifitsirovannyye perekhodnymi i redkozemel'nymi metallami oksidnyye pokrytiya na alyuminii i ikh aktivnost' v reaktsii okisleniya CO // Fizikokhimiya poverkhnosti i zashita materialov. 2014. tom 50. №4. P. 420–427.
10. Lukiyanchuk I.V., Chernykh I.V., Rudnev V.S., Ustinov A.YU., Tyrina L.M., Nedozorov P.M., Dmitriyeva Ye.E. Kataliticheskiy aktivnyye kobaltmednyye oksidnyye sloi na alyuminii i titane // Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov. 2014. tom 50. №2. P. 183–191.
11. Rudnev V.S., Boguta L.D., Yarovaya T.P., Nedozorov P.M. Pokritiya iz oksidov i fosfatov niobiya na splave niobiya // Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov. 2014. tom 50. №3. P. 313–315.
12. Kafarov V.V. Metody kibernetiki v khimii i khimicheskoy tekhnologii, M.: Khimiya, 1985. 448 p.

УДК 620.197.5:544.651.1:542.973

Головенко В.О., к.техн.н., доцент, Калініченко О.О., к.техн.н., доцент,
Роєнко К.В., к.техн.н., доцент, Сніжко Л.О. д-р.хим.н., проф.

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ НАНЕСЕННЯ ВОЛЬФРАМУ НА ОКСИДНО-КЕРАМІЧНІ НОСІЇ

Забруднення атмосфери відходами, що утворюються при спалюванні органічного палива, є важливою екологічною проблемою. У зв'язку з розробкою і введенням нових екологічних стандартів все більша увага приділяється створенню ефективних ката-

лізаторів знешкодження автомобільних паливних газів. Активні компоненти каталізаторів наносять на керамічні матеріали і металеві поверхні різними способами.

З використанням планування експерименту порівняно ефективність плазмово-електролітичного оксидування (ПЕО) та екстракційно-піролітичного методів щодо впровадження металів в аніонній формі у поверхню каталізатору та встановлено оптимальні технологічні параметри процесів нанесення каталітично активних покриттів. За допомогою центрального композиційного рототабельного плану знайдено функції відклику, які відображають залежність товщини Y_{δ} , пористості Y_{Π} та вмісту вольфраму Y_W в покритті в залежності від технологічних умов ПЕО. Речовину, яка отримувала активний компонент W ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), додавали безпосередньо в електроліт, або використовували для подальшого просочування покриттів. Встановлено, що в першому випадку вміст активного компонента в покритті в середньому в 50 разів більше, ніж при просоченні попередньо отриманого покриття. Крім того, концентрація $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в електроліті має бути значно нижчою, ніж у розчині просочення. Показано, що при проведенні ПЕО у розчині рідкого скла пористість покриття прямо пропорційно зростає з концентрацією скла у електроліті. При додаванні до електроліту натрію вольфрамвокислого пористість залежить тільки від часу процесу і має екстремальну залежність з максимумом при 25 хв. Встановлено, що товщина покриття при проведенні ПЕО у розчині рідкого скла зростає більше при подовженні часу процесу, ніж при підвищенні концентрації скла у електроліті у 1,7 рази. При додаванні до електроліту натрію вольфрамвокислого покриття практично не росте з часом при концентрації скла до $5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$.

Ключові слова: плазмове електролітичне оксидування, екстракційно-піролітичний метод, каталітично активні покриття, електроліт, натрій вольфрамвокислий.

Головенко В.А., к.техн.н., доцент, Калиниченко О.А., к.техн.н., доцент,
Роенко К.В., к.техн.н., доцент, Снежко Л.А. д-р.хим.н., проф.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ НАНЕСЕНИЯ ВОЛЬФРАМА НА ОКСИДНО-КЕРАМИЧЕСКИЕ НОСИТЕЛИ

Загрязнение атмосферы отходами, образующимися при сжигании органического топлива, является важной экологической проблемой. В связи с разработкой и введением новых экологических стандартов все большее внимание уделяется созданию эффективных катализаторов обезвреживания автомобильных топливных газов. Активные компоненты катализаторов наносят на керамические материалы и металлические поверхности различными способами.

С использованием планирования эксперимента по сравнению эффективность плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) и экстракционно-пиролитического методов по внедрению металлов в анионной форме на поверхность катализатора и установлены оптимальные технологические параметры процессов нанесения каталитически активных покрытий. С помощью центрального композиционного рототабельного плана найдено функции отклика, отражающие зависимость толщины Y_{δ} , пористости Y_{Π} и содержания вольфрама Y_W в покрытии в зависимости от технологических условий ПЭО. Вещество, которое получала активный компонент W ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), добавляли непосредственно в электролит, или использовали для дальнейшего пропитывания покрытий. Установлено, что в первом случае содержание активного компонента в покрытии в среднем в 50 раз больше, чем при пропитке предва-

рительно полученного покрытия. Кроме того, концентрация $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в электролите должна быть значительно ниже, чем в растворе пропитки. Показано, что при проведении ПЭО в растворе жидкого стекла пористость покрытия прямо пропорционально возрастает с концентрацией стекла в электролите. При добавлении в электролит натрия вольфрамвокислого пористость зависит только от времени процесса и имеет экстремальную зависимость с максимумом при 25 мин. Установлено, что толщина покрытия при проведении ПЭО в растворе жидкого стекла растет интенсивней при увеличении времени процесса, чем при повышении концентрации стекла в электролите в 1,7 раза. При добавлении в электролит натрия вольфрамвокислого покрытия практически не растет со временем при концентрации стекла до $5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$.

Ключевые слова: плазменное электролитическое окислирование, экстракционно-пиролитический метод, каталитически активные покрытия, электролит, натрий вольфрамвокислий.

Holovenko V.O., Kalinichenko O.O., Roienko K.V., Snizhko L.O.

RESEARCH OF CONDITIONS OF APPLICATION OF TUNGSTEN ON OXIDE-CERAMIC CARRIERS

Atmospheric pollution by the waste generated by the combustion of organic fuel is an important environmental problem. With the development and introduction of new environmental standards, increasing attention is being paid to the creation of effective catalysts for the elimination of car fuel gases. The active components of the catalysts are applied to ceramic materials and metal surfaces in various ways.

Using the experimental design, the efficiency of plasma electrolytic oxidation (PEO) and extraction-pyrolytic methods for the introduction of anionic metals into the catalyst surface was compared and the optimal technological parameters of the processes of deposition of catalytically active coatings were established. With the help of a central composite rotatable plan, response functions were found that show the dependence of the thickness Y_δ , the porosity Y_p , and the content of tungsten Y_w in the coating, depending on the technological conditions of plasma PEO. The substance with the active ingredient W ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) was added directly to the electrolyte or used for further impregnation of the coatings. In the first case, the content of the active component in the coating is found to be on average 50 times greater than after the impregnation of the previously obtained coatings. In addition, the concentration of $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in the electrolyte should be much lower than in the solution for impregnation. It is shown that when conducting PEO in a liquid glass solution, the porosity of the coating increases directly in proportion with the glass concentration in the electrolyte. When added to the electrolyte of sodium tungsten porosity depends only on the time of the process and has an extreme dependence with a maximum at 25 min. It was found that the thickness of the coating when conducting PEO in solutions of liquid glass increases more with the lengthening of the process time than with increasing the concentration of glass in the electrolyte 1.7 times. When added to the electrolyte, the tungsten coating does not increase over time with a glass concentration of up to $5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$.

Keywords: plasma electrolytic oxidation, extraction-pyrolytic method, catalytically active coatings, electrolyte, sodium tungsten.