

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт машиностроения

(Наименование института полностью)

Кафедра «Нанотехнологии, материаловедение и механика»

(наименование)

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

(код и наименование направления подготовки)

Инжиниринг перспективных материалов и диагностика поведения
материалов в изделиях

(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему «Электролитическое нанесение магниевых покрытий на
металлические поверхности»

Обучающийся

А.М. Гнусина

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный руководитель

д.ф.-м.н., доцент Н.Н. Грызунова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2022

Содержание

Введение	4
Раздел 1. Теоретический анализ проблемы исследования	8
1.1 Виды сырья для получения магния	9
1.2 Методы промышленного получения магния	11
1.2.1 Получение магния электролизом расплава хлоридов.....	11
1.2.2 Силикотермический способ производства магния	14
1.3 Протекторная защита металлов магнием	17
1.4 Свойства поверхности магниевых осадков из растворов электролитов. Выбор основных компонентов электролита.....	20
1.5 Сущность процесса электролиза и основные понятия	23
1.6 Гальваностатический электролиз	33
Раздел 2. Методы исследования и методика получения	35
2.1 Обзор сырья для получения металлического магния	35
2.2 Методика приготовления электролита для осаждения магния.....	38
2.3 Методика калибровки рН-метра и измерение кислотности.....	42
2.4 Методика измерения вязкости электролита.....	43
2.5 Методика приготовления подложек для электроосаждения.....	47
2.6 Электроосаждение. Получение магниевых осадков из электролита на основе изопропилового спирта.....	49
2.7 Специфика проведения экспериментов	52
Раздел 3. Анализ морфологии и состава магниевых покрытий.....	60
3.1 Метод химического анализа на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-8000.....	61
3.2 Получение снимков на оптическом микроскопе Альтами МЕТ 3Т ..	65
3.3 Получение снимков на лазерном конфокальном микроскопе Olympus OLS 4000 LEXT	68
3.4 Анализ морфологии покрытий на микроскопе JEOL JCM-6000	73
3.5 Получение микроснимков на сканирующем электронном микроскопе	

Zeiss Sigma.....	76
Раздел 4. Результаты исследований	80
Заключение	88
Список используемых источников.....	90

Введение

Несмотря на огромное многообразие существующих металлов и сплавов, особое внимание в научном сообществе по-прежнему уделяется магнию. Высокий интерес вызван широким спектром перспективных свойств, которым вряд ли сможет похвастаться любой другой материал. Высокая прочность, огнеупорность, энергоёмкость, биоинертность, превосходная обрабатываемость в сочетании с удивительной лёгкостью (в 2 раза легче алюминия) сделали материал незаменимым во всех отраслях промышленности.

Сегодня магний активно применяется в медицине в качестве материала для костной хирургии, а также в синтезе лекарств (кардиологические препараты, комплекс веществ поддержания тонуса мышц и обмена веществ организма) необходимых для сохранения жизни и здоровья. В агропромышленном комплексе магний является высокоэффективным удобрением, участвующим в выработке энергии растением. Ракето- и авиастроение повсеместно внедрило магний как материал для лопастей турбин двигателей, эксплуатирующихся при огромных температурах, которые другие материалы неспособны выдержать, а также в прочих конструктивных элементах, снижая при этом массу и повышая надёжность. Благодаря способности элемента отнимать кислород и хлор, его применяют в химической промышленности в качестве активного восстановителя чистых веществ, например, брома или титана, кроме того, свойство магния взаимодействовать с галогенами используется для синтезов разных классов органических соединений. Магний применяется в основе стратегических энергоносителей и как компонент огнеупорного цемента. Кроме того, магний проявляет хорошие каталитические свойства и входит в состав комплексных гетерогенных катализаторов. Такой огромный разброс в сферах применения и делает его уникальным материалом.

В природе магний не встречается в чистом виде, его добывают из металлической руды. Существует два основных метода получения магния – это термический способ (им получают около 30% всего металлического магния), и получение методом электролиза из расплава [1]. Вторым методом на сегодня является преобладающим. Получение магния является экологически неблагоприятным, поскольку сопровождается выделением в окружающую среду опасных хлорорганических соединений и хлора. В связи с этим, весьма актуальна разработка альтернативных методов получения магния.

Целью работы является разработка состава электролита и подбор технологических режимов получения магнийсодержащих покрытий на металлической основе.

В рамках диссертационной работы были поставлены следующие задачи:

- Провести анализ научной литературы и патентов по теме исследования;
- Изучить методику нанесения электролитических покрытий;
- Экспериментально подобрать состав электролита для электроосаждения магния;
- Провести анализ результатов экспериментов по подбору состава электролита;
- Отработать режимы получения магнийсодержащих покрытий из выбранного состава электролита.
- Осуществить исследование морфологии покрытий, провести химический анализ и гравиметрический контроль.
- Обобщить результаты и сделать выводы.

Объектами исследования являются электролиты для нанесения магнийсодержащих покрытий и покрытия.

Предметом исследования является процесс электроосаждения.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в получении состава электролита, позволяющего методом электроосаждения получать магнийсодержащие покрытия на металлических подложках.

Практическая значимость: в перспективе, можно применить отработанную методику для создания магниевого анода методом электролитического нанесения магниевого покрытия на подложку более дешевого металла методом электроосаждения из раствора солей.

Положение, выносимое на защиту: состав электролита и технологические режимы электроосаждения магнийсодержащих покрытий на медных подложках.

Апробация работы: основные результаты исследования докладывались на четырёх конференциях: научно-практическая конференция «Студенческие дни науки в ТГУ», Тольятти, 13 апреля – 29 мая 2020 года; научно-практическая конференция «Студенческие Дни науки в ТГУ» Тольятти, 05 апреля – 30 апреля 2021 года; X Международная школа «Физическое материаловедение» (ШФМ-2021), Тольятти, 13–17 сентября 2021 года; научно-практическая конференции «Студенческие Дни науки в ТГУ» Тольятти, 04 апреля – 15 апреля 2022 года. По результатам исследований было опубликовано четыре научных работы. Из них 3 тезиса конференций, одна статья в рецензируемом журнале, рекомендованном ВАК и цитируемом Scopus и РИНЦ.

Таким образом, работа посвящена исследованиям, связанным с взаимодействием магния с эфирными и спиртовыми растворами электролитов. В качестве магний содержащего вещества было решено использовать сульфид магния MgS и хлорид магния $MgCl_2$, который был получен путём выпаривания бишофита ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) — магниевой соли, которая имеет широкое применения в медицине и сельском хозяйстве

Магистерская диссертация изложена на 90 страницах, содержит 41 рисунок, 2 таблицы, 51 используемый источник. Работа состоит из введения, четырёх разделов, заключения и списка используемой литературы.

1 Теоретический анализ проблемы исследования

В 90-х годах группа советских учёных занималась получением магниевых покрытий методом электроосаждения в водных растворах электролитов, однако подобрать и добиться стабильности состава электролита и качества покрытий из них до сих пор не удалось. Этот вопрос до сих пор открыт, а тема исследований остается актуальной.

Темой исследования магистерской диссертации было обозначено электролитическое нанесение магниевых покрытий на металлические поверхности. Данная задача ставилась мной ранее в бакалаврской работе, но, поскольку, получить стабильное покрытие необходимой толщины не удалось, исследования в данной сфере решено было продолжить. Отметим, что ранее проведенные эксперименты показали:

- для получения на поверхности образца магниевых образований с использованием водного магниевого электролита, необходимо брать концентрацию на пределе растворимости;
- был выявлен факт слабой адгезии магниевого осадка с нержавеющей сталью марки 12Х18Н10.

В ходе исследований удалось выяснить, что получить магний из водного раствора солей крайне проблематично. Это обусловлено наличием кислорода в соединении воды, он не позволяет образоваться чистому магнию, а происходит зарождение на подложке для электроосаждения оксидной плёнки MgO.

Анализируя литературу, была выявлена возможность применения в качестве основы для электролита изопропилового спирта [2] и различных эфиров, таких как тетрагидрофуран и дибутилдиглим [3]-[5]. Однако, чистые спирты и эфиры имеют высокое электросопротивление, по свойствам близки к диэлектрикам, ввиду этого возникает необходимость применения комплекса солей различных металлов, для повышения электропроводности электролита.

В источнике [5] указывается резонность применения ультразвука и перманентного перемешивания состава электролита при электроосаждении

1.1 Виды сырья для получения магния

Металлического магния не существует в природе в чистом виде, он встречается лишь в соединениях в виде различных минералов. Для добычи магния в промышленности чаще всего применяется:

- карбонат магния ($MgCO_3$), известный под названием магнезит,
- карбонат магния и кальция ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) - доломит,
- водный хлорид калия и магния ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$) – карналлит,
- несквегонит ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$),
- лансфордит ($MgCO_3 \cdot 5H_2O$),

и в магниевых солях:

- эпсомит ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$),
- кизерит ($MgSO_4 \cdot H_2O$).

Магнезит ($MgCO_3$), – карбонат магния, который имеет наиболее широкое распространение в природе. Силикат, который применяется для создания различных огнеупоров и главным образом для производства чистого магния и его солей. Распространён в двух формах: в кристаллическом состоянии и в аморфном. Кристаллическому магнезиту характерно упорядоченное строение атомов, имеется ромбоэдрическая решетка, а визуально кристаллы магнезита имеют сходство с крупнозернистым мрамором. Магнезит аморфной структуры напоминает фарфоровую массу. По оценке шкалы Мооса, твёрдость обоих видов магнезита составляет порядка 3,5–4,5; уд. вес 2,9–3,1. По теоретическим сведениям, магнезит содержит 47,82% MgO и 52,18% CO₂. Процентные данные очень приблизительны, поскольку руда содержит множество различных примесей и её химический состав всегда различен [6]. Присутствие примесей в кристаллах способно окрашивать их в различные цвета: желтый, белый, серый, бурый и другие.

Аморфный магнезит часто имеет буровато- жёлтый оттенок, который ему придаёт наличие кремнезёма, при этом, стоит отметить, что в отличие от кристаллического магнезита, у аморфного в составе нет примесей железа [6]. При производстве металлического магния оптимальнее всего применять магнезит высокого качества, с низким содержанием примесей.

Доломит – распространённая в природе горная порода. Твёрдость доломита незначительно ниже, чем у магнезита и составляет 3,5–4,0; уд. вес 2,85–2,95 по шкале Мооса. Его процентное содержание теоретически составляет CaCO_3 – 54,27%; MgCO_3 – 45,73%. Зачастую, доломитовая порода имеет высокое содержание углекислого кальция. Помимо этого, в состав входят глинистые и другие примесные компоненты. В доломите главным образом содержатся железистые примеси, которые окрашивают породу в белый и жёлтые оттенки. Внешне доломит можно спутать с известняком, но доломит имеет одну отличительную особенность: он устойчив к воздействию слабой соляной кислоты, не вскипает при взаимодействии с ней, как это делает известняк [7]. Ещё одним источником магния является карналлит – галогенид магния. В его составе часто содержатся примеси глины, гематита и гидроксидных групп железа. Теоретический химический состав карналлита (Mg) 8,7%, калий (K) 14,1%, хлор (Cl) 38,3%, вода (H_2O) 38,9%. В природе находится в виде зернистых масс в составе полиминеральных отложений. Карналлиту характерна высокая гигроскопичность – он активно поглощает воду и водяные пары. Характерной чертой карналита при идентификации минерала является жгучий горько- солённый вкус, а также что при воздействии огня он окрашивает пламя в фиолетовый оттенок. [8].

Каждый из приведённых выше минералов имеет ГЦК- кристаллическую решетку. В зависимости от ожидаемой чистоты полученного магния, производят выбор той или иной породы. После чего, подобранные шихтовые материалы обжигают при температурах свыше 1500°C , производя тем самым периклаз. Периклазом называется каменная соль с совершенной спайностью – отличительной чертой всех огнеупоров. Область применения периклаза

подразумевает различную фракцию обжигаемой руды и различные примесные компоненты в составе. К примеру при направленности на литейное производство, (MgO – не менее 12%, $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + Mn_3O_4$ 3–6%, крупность для обжига и заправки мартеновских печей 5–25 и 25–80 мм, для порогов печей 35–100 мм) [9].

Оксидные группы магния подразделяют на: каустический кальцинированный оксид магния - слабо обожженный (температурный интервал обжига 815–900 °С) при этом имеет наибольшую реакционную способность; сильно обожженный оксид магния, (1300–1500 °С); и периклаз - оксид магния мёртвого обжига (обжиг при температурах свыше 1500 °С). Обжигом при температуре превышающей 2800°С получают плавеный периклаз, который используют в производстве огнеупоров и изоляционных материалов. Каустический магний применяется непосредственно для производства магния [10].

1.2 Методы промышленного получения магния

1.2.1 Получение магния электролизом расплава хлоридов

В промышленности активно получают магний методом электролиза расплавленного хлорида магния, в который для повышения стабильности и электрической проводимости вводят соли калия и натрия. Данный процесс сопровождается затруднениями, как с приготовлением электролита, так и с этапом электролиза. Основа расплава солей при электролизе может представлять собой силикаты магния, такие как безводный карналлит, магнезит или хлориды магния. С целью повышения концентрации элемента в расплаве, к основному компоненту добавляются различные соли магния, как правило, выбор солей осуществляется исходя из понятий доступности, поэтому наиболее часто используется бишофит, магнезит и доломит – наиболее распространённые в природе и недорогие. Трудности при процессе электролиза связаны, в первую очередь с выделением побочного продукта

электролиза – хлора, биологически опасного газа. В связи с этим, конструкция электролитической установки будет иметь сложное строение, поскольку должна не только поддерживать постоянную температуру расплава, иметь возможность доступа для корректировки содержания компонентов в расплаве, а также должна быть оснащена сетью отвода побочных продуктов. Помимо этого, стоит отметить, что после осаждения металл требует дополнительной переплавки и рафинирования.

Получение магния из магнезита. Магнезит обжигают и полученную магнезию (окись магния) смешивают с углеродистым восстановителем (бурый уголь, нефтяной кокс и др.) и раствором хлористого магния, на выходе шихту брикетируют и затем хлорируют в электрических печах шахтного типа. Полученный в результате хлорирования окиси магния расплавленный безводный хлористый магний загружают в электролизёры, в которых он непрерывно электролитически разлагается на магний и хлор. Затем хлор направляют в печи для хлорирования окиси магния. Полезное использование хлора во всей технологической схеме не превышает 60—70% (30 —40% уходит в окружающую среду вредным выбросом). На производстве в Германии эти потери возмещали, вводя в печи соответствующее количество газообразного хлора, который получали испарением жидкого хлора [11].

Получение магния из морской воды. В магниевой промышленности используют два варианта одного способа. Морская вода обрабатывается обожженным доломитом ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}$), хлористый магний, растворенный в морской воде, реагирует с обожженным доломитом:

$\text{MgCl}_2 + \text{CaO} \cdot \text{MgO} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CaCl}_2$; в результате получают раствор хлористого кальция и гидроксид магния. По этой схеме магний получается не только из морской воды, но и из доломита, примерно, в отношении 1 : 1.

Магниевые сплавы в жидком состоянии отличаются от расплавов других металлов высокой реакционной активностью: они легко вступают во взаимодействие с кислородом и азотом воздуха, разлагают водный пар и

поглощают из него водород. Поэтому магний расплавляют в тигельных печах под плотным слоем флюса, который плавится и образует защитную плёнку, или же в специальных герметичных печах. Выплавка магниевых сплавов подразумевает стальные тигли, так как графитовые разъедаются герметизирующими флюсами, а шамотные - привносят в сплав вредные добавки: силицид и оксид магния.

Флюсы должны соответствовать требованиям:

- температура плавления флюса должна быть ниже температуры плавления магниевого расплава;
- иметь способность к рафинации (удалению из сплава оксидов и нитридов);
- иметь высокую степень жидкотекучести;
- при повышенной температуре (750 °С) иметь плотность выше расплава.

При изучении процесса удаления твёрдых неметаллических включений из магниевых сплавов установлено, что повышение температуры приводит к быстрому осаждению включений на дно тигля. При температуре 750°С происходит практически полное осаждение из расплава твёрдых осадков и нитридов. Улучшение отстаивания расплава при повышении температуры связано с увеличением разности в плотностях сплава и взвешенных неметаллических частиц.

Для более полного удаления твёрдых неметаллических включений осуществляется обработка сплава расплавленным флюсом. Ускорение процесса полного удаления неметаллических примесей из расплава достигается путем перемешивания. По окончании перемешивания начинается процесс оседания этих частиц на дно тигля. Чем меньше поверхностная активация флюса к сплаву, больше его плотность и продолжительность отстаивания расплава, тем полнее будет происходить очищение расплава от взвеси хлоридов и оксидов. Для полного оседания флюса расплав перегревают (до 850 - 900°С), при этом вязкость металла уменьшается, а флюсы

практически полностью оседают на дно тигля. С другой стороны, при перегреве достигается измельчение структуры сплава, что приводит к улучшению механических свойств отливаемых деталей. Перегрев сплава осуществляют в тиглях с последующим охлаждением металла вместе с печью до температуры заливки металла в форму.

Благоприятное воздействие на измельчение структуры магниевых сплавов оказывает так же элементарный углерод, который образуется из газообразных или летучих соединений углерода, вводимых в сплав при температуре 740°C. В настоящее время нашёл широко применяется способ модифицирования магниевых сплавов с использованием углекислых калия и магния.

В России плавку проводят в обычных плавильных тиглях, закрытых крышкой из стали. Бесфлюсовую плавку магниевых сплавов проводят в открытой печи под защитой элегаза, который обеспечивает получение высококачественных сплавов. Соприкасающиеся поверхности механически обрабатывают для более плотного прилегания крышки к верхним кромкам тигля. Печь оборудована внешней отсасывающей вентиляцией. Периодически осуществляется подача в тигель газа, защищающего металл от окисления, из баллона через редуктор, ротаметр и трубопровод, введённый в верхнюю часть тигля через отверстие в крышке. Подгрузку шихты в тигель так же проводят через отверстие в крышке.

1.2.2 Силикотермический способ производства магния

Термические методы получения магния основаны на реакциях прямого восстановления окиси магния кремнием (силикотермический метод), углеродом (карботермический метод) и карбидом кальция (карбидотермический метод). Термические методы можно характеризовать относительной простотой аппаратурно — технологической схемой, например схемой подготовки сырья, применением переменного электрического тока или природного горючего газа и отсутствием выделяющихся вредных газов, поэтому в отдельных определённых условиях (оптимальное сочетание

сырьевой и энергетической базы, нецелесообразность использования хлора и др.) термические методы получения магния оказываются экономически выгодными [11,51].

Силикотермический метод получения металлического магния.

Данный метод основан на реакции: $2\text{MgO} + \text{Si} = \text{SiO}_2 + 2\text{Mg}$.

В качестве сырья в данном методе применяется доступная и недорогая руда – доломит, причём дополнительной химической обработки она не требует. Доломит обжигают, дробят в молотковой дробилке и вальцевой мельнице. После чего, получившийся шихтовый материал восстанавливают кремнием, в присутствии окиси кальция. После смешения производится брикетирование смеси в вальковых ячейковых прессах высокого давления. Далее производится непосредственное восстановление и переплавка получаемого магния — для этого его окись восстанавливается до металлического магния в горизонтальных ретортных печах [51].

Ретортная печь - сложное технологическое устройство, которое включает в себя реторту, состоящую в свою очередь из двух основных частей:

- непосредственно, зона реакции — крупный реакционный сосуд из жаропрочной высоколегированной стали;
- зона конденсации.

Зона конденсации представляет собой трубу из углеродистой стали, приваренную к выступающему из печи концу реакционной зоны, имеющую на другом конце водяную рубашку охлаждения, также закреплён штуцер для откачки газов. Зона конденсации герметично закрыта: в ней установлен конденсатор магния, на стенках которого происходит осаждение паров металла. Чтобы металлический магний осаждался в чистом виде, без других щелочных металлов, предусмотрены несколько дополнительных перегородок в задней части конденсатора (на основе процесса ректификации), которые образуют зону для осаждения более летучих паров, щелочных металлов (щелочные пары стремятся через отверстия конденсатора в зону, где более низкая температура, тем самым отфильтровываясь от паров магния) [51].

Данная схема разделения паров решает ещё одну задачу: исключает опасность воспламенения и взрыва магния при возгорании паров щелочных металлов. Непосредственно к стенкам реторты прилегают несколько перфорированных экранов, на которых выпуклости и впадины не совпадают. Такая оригинальная конструкция обеспечивает свободную циркуляцию паров магния из реакционной зоны в зону конденсации, кроме того не позволяет раскалённой шихте нагреть конденсатор. Ретортная печь может включать в себя до 20 реторт, установленных в один ряд [51].

Нагрев печи осуществляется посредством газового нагрева, горелки располагаются вверху и внизу печи (туда также обеспечивается и подача воздуха). Процесс получения магния занимает порядка 10 часов. Подача газа осуществляется таким образом, чтобы к времени окончания операций температура внутри реторты составляла порядка 1165°C. Конденсатор охлаждается с помощью циркулирования воды в водяных рубашках. Для выпадения максимального магниевых осадка оптимальная температура колеблется в пределах: 475 — 550°C.

После осаждения в конденсаторе магний извлекают, разливают в чушки (слитки) или используют для приготовления сплавов [51].

Экстремальные условия работы (вакуум в сочетании с высокой температурой) быстро приводят в негодность сталь реторт, всего через 100 суток реторты деформируются от таких перегрузок и их необходимо выправлять путём нагрева и нагнетания сжатого воздуха. Выправка может продлить срок службы реторт до 250 суток, после чего они окончательно приходят в негодность и подлежат замене [51].

Силикотермический метод характеризуется тем, что позволяет получать магний наиболее высокой чистоты, содержание примесей в металле, полученном данным методом на порядок ниже, нежели в металле, полученном электролизом.

Карботермический способ. По своей аппаратурно- технологической составляющей очень схож с силикотермическим методом, однако

восстановление здесь осуществляется не кремнием, а напрямую углеродом. С химической точки зрения: $Mg + Mg + C$.

Карбидно – термический (углетермический) метод.

Рассмотрим реакцию, на которой основан метод: $MgO + C = Mg + CO$.

Реакцию можно значительно ускорить, если использовать катализатор — флюорит (плавиковый шпат) (CaF_2). Магнезит, карбид кальция и плавиковый шпат обжигаются, дробятся, смешиваются и просеиваются через очень мелкое сито, что диаметр прошедших частиц в итоге составляет 0,06мм. Получается смесь по составу: 34,5% обожженного магнезита (85% MgO), 62,2% карбид а кальция (75% CaC_2) и 3% плавикового шпата. Получившуюся шихту прессуют после тщательного перемешивания, таблетуют (на небольшие таблетки), и загружают их в реторты. Затем отправляют в печь по 12 реторт за одну загрузку. Для нагрева печи, как и в предыдущем методе, используется газ.

1.3 Протекторная защита металлов магнием

Детали и комплексы, используемые в различных отраслях промышленности (нефтехимической, газодобывающей, агропромышленной, судопроизводство, химическое производство, медицина и многие другие) находятся в условиях высокой коррозионной агрессивности сред (подвержены воздействию влажных почв высокой кислотности, содержащих в себе комплекс растворённых солей, в постоянном взаимодействии с морской водой, под воздействием тяжёлого знакопеременного нагружения, в условиях едких щелочей и кислот) – это приводит к преждевременному разрушению. Коррозия металлов не только приводит к высоким экономическим издержкам, но и может создавать ситуации опасные для жизни и здоровья населения. В связи с этим, необходимо осуществлять комплекс мер, направленных на предупреждение коррозионного разрушения и ликвидацию его последствий, одним из которых является поверхностная защита металлических изделий.

Мероприятия по защите поверхности определяются условиями эксплуатации изделия: рабочей средой, видом нагружения, фазово- химического состава материала изделия и многих других моментов, определяющих природу разрушения.

Электрохимическая коррозия – самая распространённая причина поломок металлоконструкций. Целое направление механики разрушения изделий, которое включает в себя помимо общей коррозии также фреттинг-коррозию, водородное охрупчивание и многие другие механизмы разрушений. Виды коррозионного разрушения, интенсивность и скорость всегда будут зависеть от среды, в которой работает деталь: морские и подземные воды, растворы электролитов и прочие.

Металлический магний нередко используют для защиты металлических изделий от коррозионного разрушения. Причём, речь идёт не о поверхностном покрытии металла, как, к примеру, оцинковка и азотирование, а о методе протекторной защиты металла. Сущность такого вида защиты заключается в следующем: при наличии вблизи металла с меньшей химической активностью, например, стальной конструкции, магниевое элемента, в первую очередь разрушению будет подвержен элемент из магния, поскольку он отличается очень высокой химической активностью, тем самым, разрушение поверхности конструкции происходить не будет. С химической точки зрения, коррозия в паре магний- железо будет протекать так:

— анодный процесс: $\text{Mg} - 2\text{e} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ (окисление магния);

— катодный процесс: $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$ (восстановление водорода).

При покрытии металла магнием, будет наблюдаться такая же закономерность, а, следовательно, при нарушении целостности покрытия, разрушению будет подвержен именно магний. Несмотря на свою высокую химическую активность, реакционная способность магния ниже, чем у железа, а значит, несмотря на то, что в первую очередь начнёт разрушаться именно магний, его разрушение будет длительнее по времени, что позволит защитить железную конструкцию.

Магний отличается невысокой плотностью: 1,738 г/см³. Металл легче алюминия в 1,5 раза, железа в 4,5 раза, меди в 5 раз и титана 2,6 раз.

Электрическая проводимость металлического магния равна 38,6% от электропроводности меди [51]. Стационарный потенциал магния – баланс числа зарядов отданных металлом и приобретённых вновь при нахождении металла в агрессивной электролитической среде (почвах), по отношению к нормальному водородному электроду составляет 1,35 В. Перенапряжение водорода – величина, связанная с адсорбционной способностью металла к водороду, для литого металла равна 0,3В.

Легирование магния другими металлами: титаном, цирконием, цинком, алюминием, лантаном и другими, позволяет добиться уникальных свойств. Например, магний в сочетании с лантаном и церием становится жаропрочным, настолько, что его применяют в авиа и ракетостроении для лопастей турбин. В сочетании со скандием и алюминием магний демонстрирует высокую пластичность даже при ультрамелкозернистой структуре. Легирование цирконием увеличивает прочностные характеристики магниевого сплава.

Магний один из немногих элементов, способных к самопассивации. При воздействии агрессивных сред, поверхность подвергается разрушению и на ней образуется плёнка окислов – продуктов разрушения поверхностного слоя, которая снижает химическую активность магния и тормозит процессы коррозии. Однако, при температурах свыше 450°С окисная плёнка становится неустойчивой и разрушается, что влечёт свободный доступ кислорода к поверхности металла.

Пассивирующая плёнка, её целостность и плотность в значительной степени определяют диапазон стандартного потенциала магния, разброс которого в зависимости от среды колеблется в широких пределах - от +0,50 до -1,64 В [12].

Отличительным свойством магния является его устойчивость к растворам едких кислот, фтористым соединениям и плавиковой кислоте.

Данный металл стабильно переносит воздействие керосина, бензина и минеральных масел. Однако, с водой, особенно содержащей минеральные соли, магний активно взаимодействует, выделяя водород и образуя студенистый осадок гидроокиси [51].

1.4 Свойства поверхности магниевых осадков из растворов электролитов. Выбор основных компонентов электролита

Осаждение магния (Mg) имеет тенденцию к формированию однородных структур и гладкой поверхности, а не дендритных структур, как это наблюдается при осаждении, например, лития и натрия. Используя расчеты по теории функционала плотности (DFT), авторы статьи [13] показали, что магний проявляет тенденцию к росту гладких поверхностей, так как он демонстрирует более низкий уровень ионной активности поверхности, поскольку он имеет более низкие барьеры диффузии ионов, в сравнении с литием и натрием, и как гексагональный металл с тесной упаковкой, магний предпочитает более высокие координационные конфигурации, в отличие от кубоцентрированных кубических металлов, например, лития и натрия. Эти уникальные свойства делают покрытия на основе магния привлекательными кандидатами на создание качественных долговечных анодов. Поиск подходящей формулы электролита, которая уникальным образом подходит для осаждения магния из раствора солей является одной из основных технологических задач.

На сегодняшний день несколько солей магния позволяют проводить осаждение магния и снятие покрытия происходят с различной степенью обратимости. Наиболее известные электролиты для осаждения магния основаны на органогаллоалюминатных комплексах, [14] магнийалюминийхлоридный комплекс (МАХК) [15], монокарборан магния ($Mg(CB_{11}H_{12})_2$), [16] амидомагниевые галогениды, [17]-[18] и борат магния [19]-[22].

Новые системы электролитов с простым синтетическим путем, основанные на коммерчески доступных солях и растворителях, пользуются большим спросом. Трифторметансульфонат магния, также известный как трифлат магния ($\text{Mg}(\text{OTf})_2$), является термически стабильным (с температурой плавления выше 300°C), нетоксичным, нечувствительным к влажности окружающей среды, который можно с лёгкостью приобрести, с высокой степенью чистоты. Чтобы оценить его анодную стабильность, авторы статьи [13] провели расчеты DFT наивысшей занятой молекулярной орбитали (НОМО)/низшей незанятой молекулярной орбитали (LUMO) уровней и потенциала ионизации (IP) трифлат-аниона. Результаты DFT результаты показывают, что анион OTf имеет такую же анодную стабильность, как бис(трифторметансульфонил) имид (TFSI) и перхлорат (ClO_4) анионами и намного выше, чем у гексаметилдисилазида (HMDS). Потенциал ионизации аниона OTf составляет 4,81 В, что близко к потенциалу ионизации анионов TFSI (4,66 В) и ClO_4 (5,04 В) анионов. Это позволяет предположить что магниевая соль $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ также является перспективной солью для высоковольтной электролитной системы. Первоначальное исследование электролита на основе $\text{Mg}(\text{OTf})_2$, проведенное Lossius и Emmenegger [23] успешно наблюдали осаждение Mg из раствора электролита из $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ в диметилацетамиде.

Nu Li и др. [24] сообщили об обратимом осаждении и растворении магния из электролита на основе ионной жидкости, состоящего из магниевой соли и 1-н-бутил-3-метилимидазолия тетрафторбората. Однако, магниевая пассивация металла, как сообщается, происходит из-за отрицательного потенциального предела катиона ионной жидкости [25]-[26]. Кроме того, хорошо известно, что только эфирные растворители совместимы с металлическим анодом Mg из-за их высокой восстановительной стабильности. Однако магниевые соли имеют низкую растворимость в эфирных растворителях, таких как глимы, что приводит к их несовместимости. [27]. Это

считается самой большой проблемой для разработки электролитов на основе магниевых солей.

Недавние исследования показали, что обратимое осаждение/отщепление Mg возможно в электролитах на основе эфира, содержащих соль $Mg(OTf)_2$, при добавлении различных электролитов [27-28]. В частности, растворимость $Mg(OTf)_2$ была улучшена при использовании смеси эфирных растворителей, таких как тетрагидрофуран (THF) и тетраэтиленгликоль диметиловый эфир (TEG). гликоль диметиловый эфир (тетраглим), или добавлением смеси электролитных добавок, таких как $MgCl_2$, $AlCl_3$ и антрацен [27]-[28]. В дополнение к тому, что электролиты являются сложными и состоящего из множества компонентов, электрохимические характеристики электролита также были неудовлетворительными, так как средняя кулоновская эффективность (КЭ) была низкой, [27] и требовалось электрохимическое кондиционирование (на что указывало отсутствие осаждения Mg в начале циклов) [28]. Стоит отметить, что растворы электролитов, содержащие $AlCl_3$, как правило, демонстрируют поведение кондиционирования, что ограничивает простоту практического применения [29]-[30].

На сегодняшний день улучшение растворимости магниевых солей в эфирных растворителях с помощью простых средств является ключом к успеху электролитов на основе солей магния.

Анализируя пособие [2], была выявлена возможность получения стабильно электролита на основе изопропилового спирта и магниевой соли.

Хорошо известно, что Mg не может быть осажден из растворов простых солей Mg, таких как $Mg(ClO_4)_2$ в обычных органических растворителях, например, ацетонитриле, пропиленкарбонате или диметилформамиде [31] вероятно, потому, что поверхность электрода покрывается плотными пассивирующими продуктами восстановления раствора видов, ионная проводимость которых очень низка. Оказывается, что это свойство характерно для всех апротических органических растворов с простыми солями Mg.

1.5 Сущность процесса электролиза и основные понятия

Электролиз – процесс осуществления окислительно-восстановительной реакции, протекающей при пропускании электрического тока через электролит. [9]. Принципиальную важность играет сущность электролита: раствор это или расплав, поскольку электролитическое получение из расплава гораздо стабильнее, а из раствора солей можно получить покрытие не каждого металла.

Сущность процесса электролиза заключается в активации химических реакций, при пропускании через электроды электрического тока: на катоде происходит реакция восстановления, на аноде реакция окисления. Соответственно, электролиз нельзя назвать химической окислительно-восстановительной реакцией, поскольку с ней он имеет мало общего: химическое понятие окислительно-восстановительной реакции предполагает, что взаимодействуют два вещества, а в гальванике роль окислителя и восстановителя играют два определённых металла.

Электролизёр — это специализированная система для осуществления электролиза, которая состоит из сосуда с электропроводящей жидкостью, электродов и внешнего устройства подачи тока к электродам.

Существует множество различных по типу электролизёров, основные из которых:

- портативные,
- сухие,
- проточные,
- мембранные.

Портативные электролизёры представляют собой ёмкость, наполненную электролитом, в который погружены катод с анодом и имеется внешний источник питания системы (рисунок 1 а).

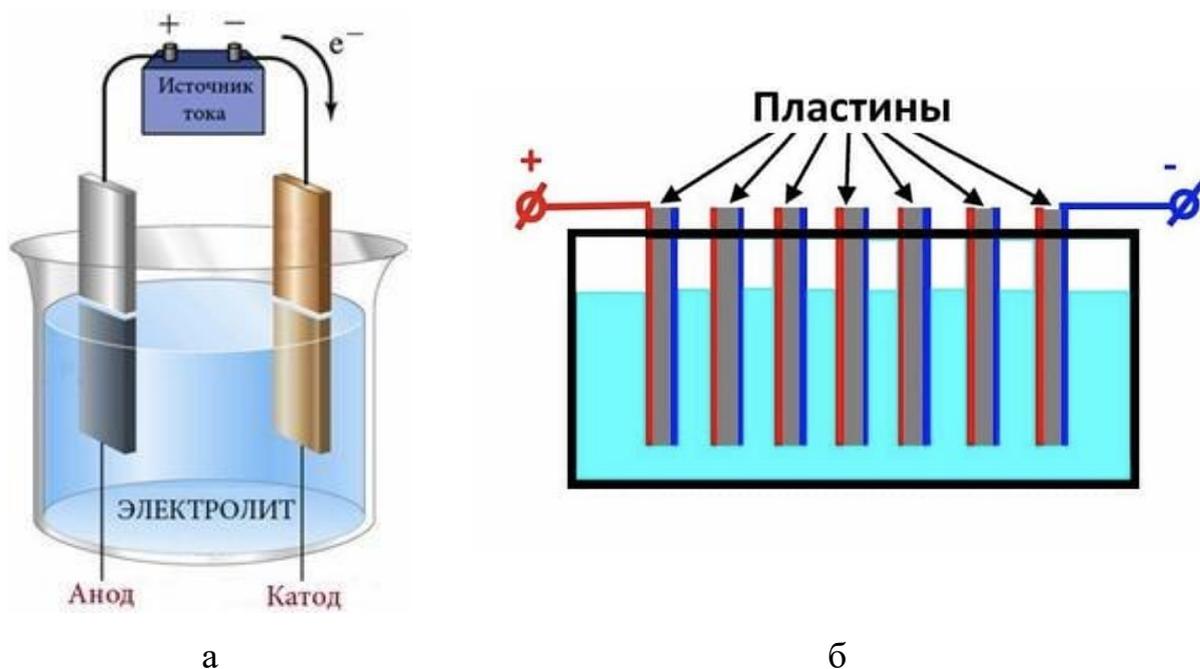


Рисунок 1 - Портативная электролизёрная установка (а); конструкция сухого электролизёра (б)

Сухие электролизёры внешне представляют собой ёмкость со множеством погруженных в электролит металлических пластин - электродов (рисунок 1б). Манипулируя числом пластин, можно подавать на ячейку напряжение, существенно превышающее электродный потенциал.

Устройство проточных электролизёров данного типа предполагает систему из наполненного электролитом сосуда и сообщающуюся с сосудом трубками ёмкость с электродами в виде пластин, в которую через электролит пропускают газ. Схематично конструкция проточного электролизёра представлена на рисунке 2а. Через трубу 2 газ с электролитом подаётся в ёмкость 4, там газ отделяется от электролита и выходит через клапан 3, электролит по трубке 5 возвращается в ванну 1.

Главная особенность строения мембранных электролизёров данного типа заключается в применении вместо электролитической жидкости твёрдых мембран на основе полимеров (рисунок 2б). Спецификой подобных устройств является разделение продуктов электрохимического процесса.

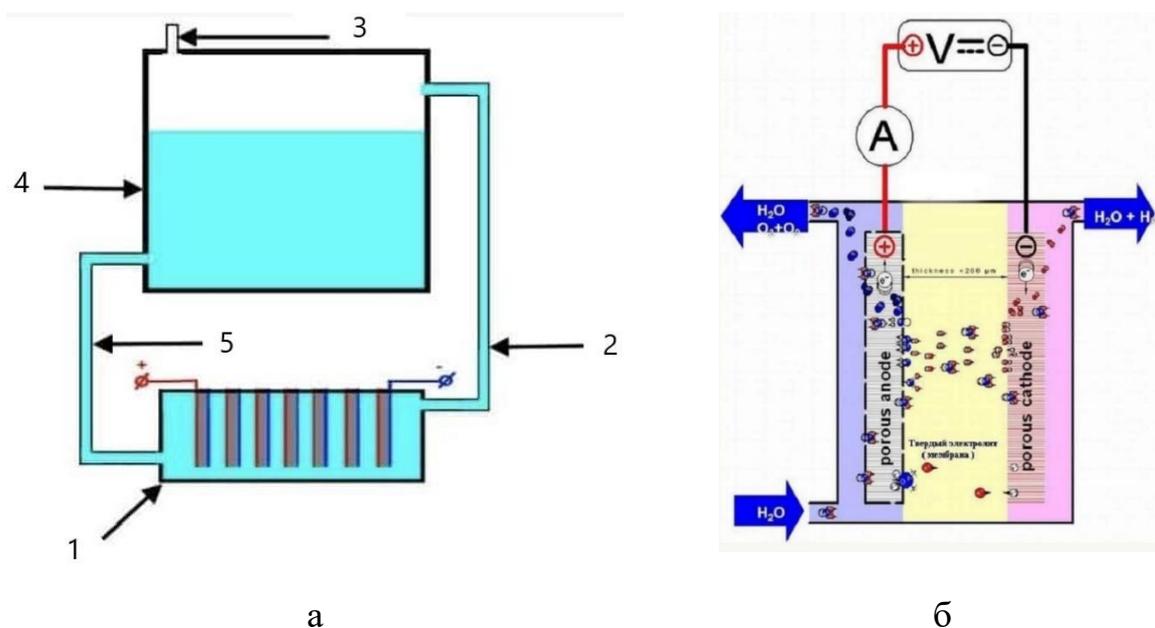


Рисунок 2 – Конструкция проточного электролизёра (а); мембранный электролизёр (б)

Диафрагменные электролизёры. Простейший пример строения электролизёра такого типа можно представить как U-образную колбу, с пористой перегородкой посередине, которая необходима во избежание диффузии продуктов электролиза. На рисунке 3а схематично представлены основные составные части электролизера: U-образная колба – 2, анод – 4, катод – 5, б- диафрагма, 1 и 3 – клапаны выходы газа. Электролизёр для получения водорода – горелка сложной схемы, работающая на смеси кислорода с водородом (рисунок 3б), где 1- сопло горелки, 2- трубки, 3 и 4- водяные затворы, 5 и 6, 7- электроды, 8 – ванна электролизёра.

Установки промышленного назначения более сложного типа и в зависимости от электролитических особенностей протекания реакции, в их строение будут внедрены дополнительные конструктивные элементы. К примеру, электролизер для электролиза магния учитывает в своём строении выделение хлористых компонентов при протекании электролитической реакции, поэтому он состоит из кожуха, огнеупорной футеровочной

облицовки ванны, перекрытия, разделяющего ванну, а также снабжён коммуникацией отвода хлора и токопроводящей магистралью [12].

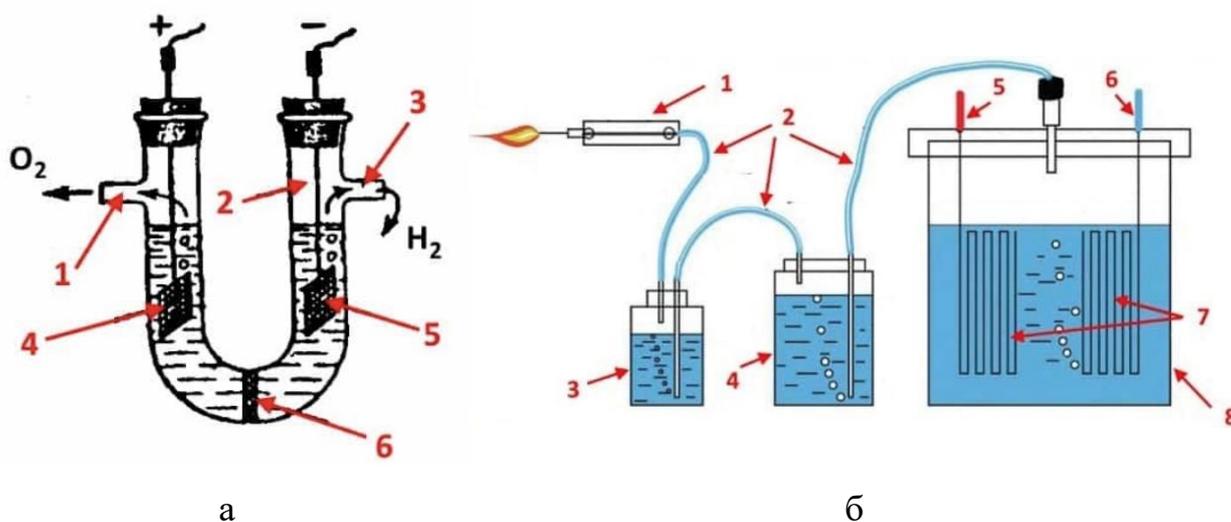


Рисунок 3 – Диафрагменный электролизёр (а); конструкция водородной горелки (б)

В промышленных масштабах электролиз проводят в специальных гальванических ваннах. Внешне данные установки представляют собой открытые резервуары, наполненные электролитической жидкостью (расплавом или раствором солей) (рисунок 4а). Ванны могут иметь различные габариты, в зависимости от конфигураций погружаемых деталей. Покрытие резервуара гальванической ванны должно быть химически устойчиво к воздействию агрессивных электролитов, перепадов температур и пропусканию электрического тока. Наиболее часто применимыми на предприятиях являются ванны из термостойкого стекла или полимерных материалов.

Контроль неизменности состава электролита – одна из первостепенных задач для реализации стабильной работы гальванических установок и получения высококачественных покрытий. Для достижения этой задачи осуществляют регулировку состава непрерывного циркуляционного потока на входе в ванну, производить которую позволяют предусмотренные для этой

цели сборные емкости, предназначенные для непрерывной циркуляции раствора и корректировки его состава.



а



б

Рисунок 4 — Производственная гальваническая ванна из полипропилена (а); лабораторная электролитическая ячейка (б)

Структуру гальванических ванн нельзя отнести к категории сложных устройств, её конструкция содержит незначительное число элементов: емкость, в которую заливается приготовленный раствор возможностью нагрева, и устройство, которое дает возможность использовать электрический ток. В конечном результате получается конструкция, которая позволяет нагревать и поддерживать определённую температуру электролитической жидкости в ёмкости устройства и использовать электрическое напряжение.

Простота изготовления подобной системы позволяет воспроизвести данное оборудование дома, без каких-либо затруднений. Важный момент, который необходимо учесть при конструировании – это материал для изготовления ёмкости: он должен быть термостойким и при взаимодействии с растворами не менять свои свойства и прочность [12].

Гальваника мелких изделий требует более высокого напряжения питающего тока, чем установленные показатели стационарных

гальванических ванн. Помимо этого, скорость образования защитного слоя значительно ниже, а следовательно, времени на гальванирование потребуется намного больше. Однако, все издержки окупаются благодаря возможности большей одноразовой загрузки оборудования и значительно меньшей трудоёмкости процесса (загрузка и выгрузка обрабатываемых мелких деталей проводится насыпью).

Приспособление для проведения испытаний электролитических процессов - электролитическая ячейка – применяется в основном в лабораториях, при единичных испытаниях и экспериментах (неприменима для массовых поточных процессов на производстве). Представляет собой небольшого объёма сосуд из стекла, заполненный электролитом, с плотно закрывающей крышкой из фторопласта, в которой имеются 3 отверстия с креплениями для электродов. Первое отверстие для катода – рабочий электрод, поскольку именно на нём протекает электрохимический процесс, который изучается. Другое отверстие для анода - вспомогательный электрод, который отдаёт свои частички обедняющемуся электролиту, тем самым, насыщая его. Третье отверстие (на равном расстоянии от анода и катода и по центру между ними) предназначается для электрода сравнения, но в гальваностатическом режиме работы потенциостата данное отверстие под электрод останется пустым. Расстояние между рабочим и вспомогательным электродом 30мм (рисунок 4б).

Протекание электрохимической реакции в зависимости от режима работы прибора питания может представлять собой гальванический элемент или электролитическую ячейку. (рисунок 3) Если в электролитической ячейке осуществляется преобразование энергии химической реакции в электрическую, то такую электролитическую ячейку можно считать гальваническим элементом. Режим работы в этом случае будет потенциостатическим (рисунок 5а), и расчёт реакций производится по потенциометрическим измерениям, то есть, учитывается разность потенциалов. В таком случае система электролитической ячейки включает в

себя три электрода: катод, анод и электрод сравнения – благодаря которому и производится подсчёт разности потенциалов.

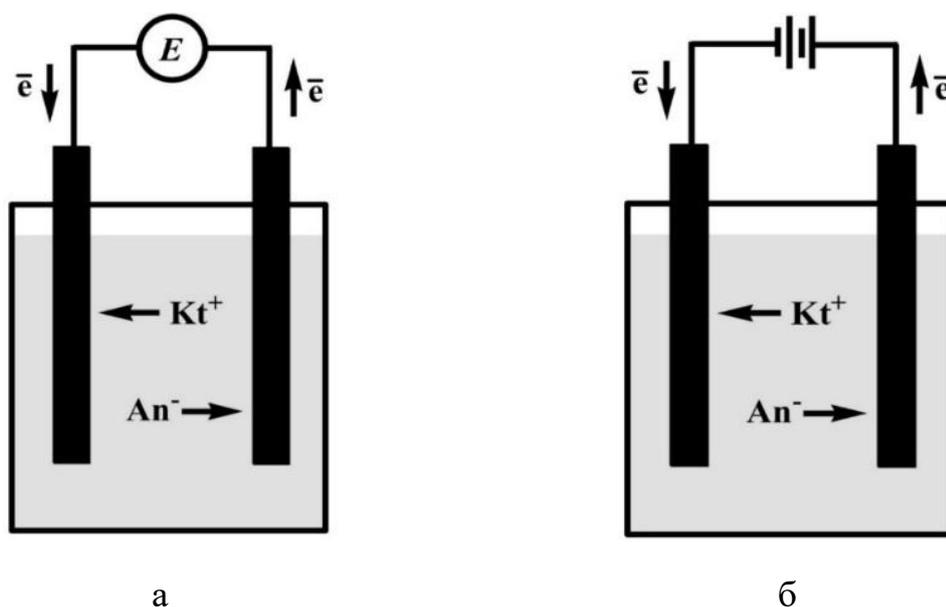


Рисунок 5 — Режимы работы электроосаждения: гальванический элемент (а); электролитическая ячейка (б)

В случае, если в электролитической системе электрическая энергия, подаваемая прибором, направлена на протекание химических процессов, то система представляет собой электролитическую ячейку, а режим работы системы будет гальваностатический (рисунок 5б). В гальваностатическом режиме используется 2 электрода: анод и катод, один из которых отдаёт электроны, а второй их присоединяет. Анализ подобной системы осуществляется согласно кулонометрии, электрогравиметрии и вольтамперометрии, то есть, основанный на измерении электрического заряда, потенциала от времени и зависимости тока поляризации от напряжения.

Для протекания электролиза необходимы электролиты. Электролит – это вещество, проводящее электрический ток, в результате диссоциации ионов. [32]. В качестве электролита могут выступать как жидкости (растворы или расплавы солей, кислоты и щёлочи), так и твёрдые кристаллические тела (суперионные проводники). В ходе окислительно- восстановительного

процесса, происходит разложение электролита, в конкретном случае, спиртового раствора солей. Под действием электрического тока электрод вступает в реакцию с ионным проводником – электролитом Исходный состав электролита, в котором уже имелись растворённые соли металла, а значит и активные ионы, растворяет подвижные ионы разного заряда с поверхности электродов. Катионы магния - положительно заряженные электроны движутся к катоду, а отрицательно заряженные анионы водорода устремляются к аноду, там происходит их коагуляция до молекул и дальнейший выход в атмосферу. Отличительной характеристикой электродов является электродный потенциал, который проявляется на границе между электродом и электролитом. При проводимых исследованиях были использованы электроды двух видов: рабочий и вспомогательный

Рабочий электрод (катод) - электрод, на котором протекает процесс восстановления. Катод отрицательно заряжен и отдаёт электроны электролиту, но вот положительно заряженные электроны – катионы, устремляются, прилипают к отрицательному заряду электрода и он их присоединяет.

Вспомогательный электрод (анод) — это электрод, на котором осуществляется процесс окисления. Отрицательно заряженные ионы из электролита и с поверхности катода налипают на поверхность положительно заряженного электрода. Поверхность анода окисляется, но при этом он является восстановителем, поскольку он отдаёт ионы положительного заряда, которые восстанавливают, наращивают поверхность катода. Существует два основных типа анодов по их природе действия: инертный (не вступающий в реакцию с электролитом) и растворимый (вступающий в химические реакции с электролитом, отдающий ионы в реакционную среду, что со временем приводит к его растворению и изменению первоначального объёма).

Потенциостат – электронное устройство для автоматического контроля потенциала электрода, способное поддерживать его заданную величину. Внешне выглядит как металлический прямоугольный блок, от которого

выведены 4 провода с клеммами (рисунок 6а). Прибор может работать в двух режимах: гальваностатическом (при фиксированной плотности тока) и потенциостатическом (с постоянным перенапряжением); имеет несколько режимов осаждения, из которых чаще используют стационарный (когда электрический ток постоянный по величине и направлению), либо ступенчатый (режим, при котором параметры осаждения меняются во времени по нарастанию, или убыванию, в случае, если запрограммирован обратный ход). Достоинство ступенчатого режима в том, что таким образом возможно получить наиболее гладкие покрытия с плотной однородной структурой.

Преимуществом прибора является его универсальность: он применим как для осаждения покрытий на образцы малых размеров, так и для гальванизации крупногабаритных изделий. Потенциостат предельно прост в использовании, за счёт сопряжения с компьютером и наличия специальной программы “ELINS Electrohemecal Instruments”, управление осуществляется на интуитивном уровне.

В интерфейсе программы предусмотрены области навигации, в которых производится выбор режима, его типа, выставляется плотность тока, если это гальваностатический режим, или устанавливается разность потенциалов, если это потенциостатический режим, задаётся время осаждения, а также можно выбрать параметр, достигнув которого произойдёт автоматическое отключение прибора: по току, по перенапряжению, или по времени. Программой предусмотрено построение графика на протяжении всего эксперимента, причём единицы построения графика и тип функциональной зависимости, по потребности, можно менять, например, для гальваностатического режима осаждения наиболее информативной функциональной зависимостью будет потенциал от времени, а для потенциостатического осаждения будет разумнее отслеживать изменение значения тока от времени.



а



б

Рисунок 6 — Используемый в работе потенциостат (а); подключение к клеммам при стационарном режиме электроосаждения (б)

Большой спектр диапазонов тока делает прибор универсальным с точки зрения направленности рабочей сферы: его можно применять как для коррозионных и электрокаталитических лабораторных испытаний, так и для работы с тонкими малыми изделиями, например биохимическими объектами

На рисунке ба показано функциональное устройство прибора и его основные элементы: клеммы “Comp” и “Work”, которые в совокупности отмечены знаком плюс и подают на электрод положительный заряд и две отрицательно заряженные клеммы, “Counter”, что в переводе означает “счётчик” и “Ref”. Схема питания электродов для потенциостатического и гальваностатического режима работы прибора принципиально отличается.

В случае гальваностатического режима работы, в осаждении участвуют только два основных электрода: катод и анод, в этом случае, клеммы положительного знака “Comp” и “Work” и клеммы отрицательного знака “Counter” и “Ref”. замыкаются между собой, положительное питание идёт на анод, отрицательное – к катоду.

При потенциостатическом режиме работы прибора, в электролитической системе находится три электрода: катод, анод и электрод сравнения, в таком случае клеммы положительного знака “Comp” и “Work”, аналогично вышеописанной схеме, замыкаются между собой (рисунок 6б) и обе подключаются к аноду, а отрицательные клеммы не сопрягаются, “Counter” подключается к катоду, а вторая отрицательная клемма - “Ref” идёт на электрод сравнения.

Важным аспектом проведения электроосаждения является правильное соблюдение полярности клемм, в случае нарушения которого произойдёт короткое замыкание цепи и автоматическое отключение подачи тока прибором.

1.6 Гальваностатический электролиз

Гальваностатический электролиз (также называемый электролизом постоянного тока) – электрохимический процесс нанесения слоя металла на поверхность подложки, или его растворения, осуществляемый путем подачи постоянного тока на рабочий и вспомогательный электроды с помощью гальваностата. Такой вид осаждения требует простой электролитической ячейки двухэлектродной конфигурации. Гальваностат обеспечивает постоянную плотность тока и, следовательно, контролируемую скорость электрохимической реакции. За счёт программируемых параметров осаждения, не возникает затруднений при расчёте полного заряда и выхода КПД по току, поскольку параметры плотности тока и заряд уже рассчитаны в программе потенциостата для каждого конкретного осаждения. Это означает, что пропадает необходимость проводить дополнительные отдельные измерения [33].

Гальваническое нанесение покрытий – перспективный метод придания материалам особых свойств, когда невозможно изготовление изделия из определённого материала или в случаях, когда цена на механическую

обработку будет неоправданно высока. Ярким примером актуальности применения гальванической обработки служит хромирование деталей. Стальные детали покрывают хромом с целью придания им высокой твёрдости, прочности и износостойкости. Хром – металл, имеющий уникальные прочностные свойства и высокую твёрдость, но в сочетании с хрупкостью, что делает нецелесообразным изготовление из него сплошных деталей.

Существует огромное множество различных методов нанесения металлических покрытий на изделия (напыление пульверизаторами, погружение в расплав, термодиффузионное покрытие и т.д.), однако гальванирование по праву можно считать лидером по качеству получаемых покрытий. Процесс нанесения покрытий гальваническим способом позволяет добиваться плотного однородного покрытия с хорошей адгезией, сохраняющего все свойства исходного осаждённого металла.

Выводы по разделу

Данный раздел посвящён анализу сырья для получения металлического магния, а также существующим методам производства магния в промышленности. Основных методов получения магния 2: метод получения электролизом расплава магниевых солей и силикотермический метод. Существует несколько альтернативных методов получения металла: из раствора трифлата магния в диметилдиглиме и в моноглиме (сложные эфиры), но, на данный момент, они находятся на стадии лабораторных разработок для создания перспективных магниевых батарей (аналогов литий-ионных)

Освещена роль магниевых покрытий в защите материалов от коррозии за счёт высокой химической активности элемента, что даёт перспективу использования магния в роли протектора.

Приведены основные постулаты электроосаждения металлов при единичных исследованиях и в промышленных масштабах.

2 Методы исследования и методика получения

2.1 Обзор сырья для получения металлического магния

Одной из основных проблем при использования магниевой соли в качестве основы в электролитах для Mg-содержащих покрытий и фольг является её низкая растворимость в воде и спиртах. Помимо этого, вызывает затруднение её низкая растворимость в эфирных растворителях, особенно в моноглиме и диглиме, которые обычно используются в качестве растворителей для Mg электролитов из-за их высокой восстановительной стабильности по отношению к металлическому Mg.

Решением данных проблем может являться применение эффектов ультразвука. Ультразвук прямым образом воздействует на процесс электроосаждения, в электрохимии можно выделить несколько основных факторов влияния, где это ясно прослеживается:

- ультразвук значительно усиливает массоперенос, тем самым изменяя скорость, а иногда и механизм электрохимических реакций;
- известно, что ультразвук влияет на морфологию поверхности посредством кавитационных потоков на границе раздела электрод-электролит, обычно увеличивая площадь поверхности;
- ультразвук уменьшает толщину диффузионного слоя и, следовательно, осуществляется ионное обеднение [5].

Исходные компоненты электролита выбирались исходя из критериев доступности и теоретических данных о химии растворов. В качестве жидкой основы для электролита решено было применить спирт.

Подбор спирта в качестве основного для электролита основывался на предыдущих наблюдениях: ранее проводились эксперименты на водном растворе электролита, которые выявили факт негативного влияния молекулы кислорода в формуле воды, вместо чистого металла осаждался оксид, ввиду этого, прочитав литературу было решено использовать эфиры, такие как

тетрагидрофуран, бензол, толуол, а так же для разнообразия попробовать спирт. Несмотря на то, что в формуле спирта тоже имеется молекула кислорода, радикал R-O-H является одним из сильнейших доноров электронов, связь OH очень слабо поляризована, другими словами, спирты в растворах сохраняют своё молекулярное строение и практически не диссоциируют на ионы, поэтому возникновение оксида здесь маловероятно.

При создании электролита на основе магниевой соли возникла ещё одно серьёзное затруднение: спирты и эфиры имеют очень низкую электропроводность. Чистый изопропиловый спирт, и бензол – компоненты, которые рассматривались в роли основы электролита, по сути, являются диэлектриками. Пропан-2-ол (изопропиловый спирт) C_3H_8O имеет электропроводимость, равную $3,5 \times 10^{-4}$. Бензол C_6H_6 — ещё более диэлектричен, его проводимость составляет $< 1 \times 10^{-16}$ [34]. Анализируя пособия по электрохимии растворов [2], было выяснено, что повысить электропроводимость системы возможно за счёт введения в неё солей различных металлов. MgS и $MgCl_2$ растворяются в спиртах и эфирах лишь в незначительной степени, его растворы имеют очень низкую ионную проводимость. Однако добавление $AlCl_3$ значительно увеличивает растворимость образующегося комплекса, а также ионную проводимость [3]. Важным моментом является концентрация магния в электролите. При увеличении концентрации Mg^{2+} до 1 М ионная проводимость была выше, однако при дальнейшем увеличении концентрации Mg^{2+} выше 1 М, происходит увеличение вязкости раствора электролита, что снижает подвижность ионов в растворе электролита [3, 13].

С целью повышения электропроводимости электролита, в его состав были добавлены соли калия, натрия и кальция – соли, которые чаще всего добавляют в расплав магниевых солей при электроосаждении. Составы электролитов приняли следующий вид:

Состав электролита №1 : Изопропиловый спирт – 50мл

На долю сухого вещества массой $m=25г$:

2,50 г		10% - Сульфид магния MgS (выпаривали из $Mg_2SO_4 \times 7H_2O$)
3,75 г		15% - Хлорид натрия NaCl
16,25г		65% - Хлорид калия KCl
0,25 г		1% - Хлорид кальция CaCl ₂

Состав электролита №2 : Изопропиловый – 50мл

На долю сухого вещества массой m=25г:

2,50 г		10% - Сульфид магния MgS (выпаривали из $Mg_2SO_4 \times 7H_2O$)
4,00 г		16% - Хлорид натрия NaCl
16,25г		65% - Хлорид калия KCl

Состав электролита №3 Бензол: – 50мл

На долю сухого вещества массой m=25г:

2,50 г		10% - Хлорид магния MgCl ₂ (выпаривали из $MgCl_2 \times 6H_2O$)
4,00 г		16% - Хлорид натрия NaCl
16,25г		65% - Хлорид калия KCl

Состав электролита №4 Бензол: – 50мл + Толуол – 25мл

На долю сухого вещества массой m=25г:

2,50 г		10% - Хлорид магния MgCl ₂ (выпаривали из $MgCl_2 \times 6H_2O$)
4,00 г		16% - Хлорид натрия NaCl
16,25г		65% - Хлорид калия KCl

После проведения пробных осадений на электролитах исходного состава, в зависимости от результата (если, например, визуально наличие покрытия не фиксируется, или ток по графику фиксируется очень малый или нестабильный), в исходный электролит вводились дополнительные компоненты (соли для повышения проводимости, или диметилформамид). Поэтому дальнейший подбор состава электролита также производится экспериментально:

Состав электролита №5 Изопропиловый – 50мл + 5мл ДМФА

На долю сухого вещества массой m=25г:

2,50 г		10% - Сульфид магния MgS (выпаривали из $Mg_2SO_4 \times 7H_2O$)
3,75 г		15% - Хлорид натрия NaCl
16,25г		65% - Хлорид калия KCl
0,25 г		1% - Хлорид кальция $CaCl_2$

Состав электролита №6 : Изопропиловый – 50мл + 5мл ДМФА

На долю сухого вещества массой $m=25г$:

2,50 г		10% - Хлорид магния MgS (выпаривали из $Mg_2SO_4 \times 7H_2O$)
4,00 г		16% - Хлорид натрия NaCl
16,25г		65% - Хлорид калия KCl

Состав электролита №7 Изопропиловый – 50мл + 5мл ДМФА + 5 гр. MgS

На долю сухого вещества массой $m=25г$:

2,50 г		10% - Сульфид магния MgS (выпаривали из $Mg_2SO_4 \times 7H_2O$)
3,75 г		15% - Хлорид натрия NaCl
16,25г		65% - Хлорид калия KCl
0,25 г		1% - Хлорид кальция $CaCl_2$

Состав электролита №8 : Изопропиловый – 50мл + 5мл ДМФА+ 5 гр. MgS

На долю сухого вещества массой $m=25г$:

2,50 г		10% - Хлорид магния MgS (выпаривали из $Mg_2SO_4 \times 7H_2O$)
4,00 г		16% - Хлорид натрия NaCl
16,25г		65% - Хлорид калия KCl

2.2 Методика приготовления электролита для осаждения магния

Направляющим вектором при изготовлении электролитов стала доступность компонентов смеси. Негласным правилом было создание электролита из имеющихся в наличии реактивов. За неимением чистой соли магния, было решено получить её из имеющихся в наличии солей: кристаллического хлористого шестиводного магния $MgCl_2 \times 6H_2O$ и гептагидрата сульфата магния $Mg_2SO_4 \times 7H_2O$, путём выпаривания в сушильном шкафу.

Для этого навески 100 грамм $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ и также $\text{Mg}_2\text{SO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ поместили в шкаф сушильный ES-4620 (30 л / 300°C) компании-производителя Экросхим (рисунок 7а). Выпаривание производилось суммарно в течении 2 часов, температура выпаривания: 180°C. Был установлен режим с оттоком воздуха внутри камеры и при истечении заданного времени выставлен режим охлаждения в камере до комнатной температуры. В результате температурного воздействия водная часть кристаллического магния была выпарена и на выходе получился белый порошок, (рисунок 7б) соответствующий по химическому составу MgCl_2 и MgS . (рисунок 7г) Стоит отметить, что часть порошка на дне оказалась спёкшейся в кристаллическое состояние и для дальнейшего использования её необходимо было подвергнуть измельчению путём дробления пестиком в ступице (рисунок 7в).

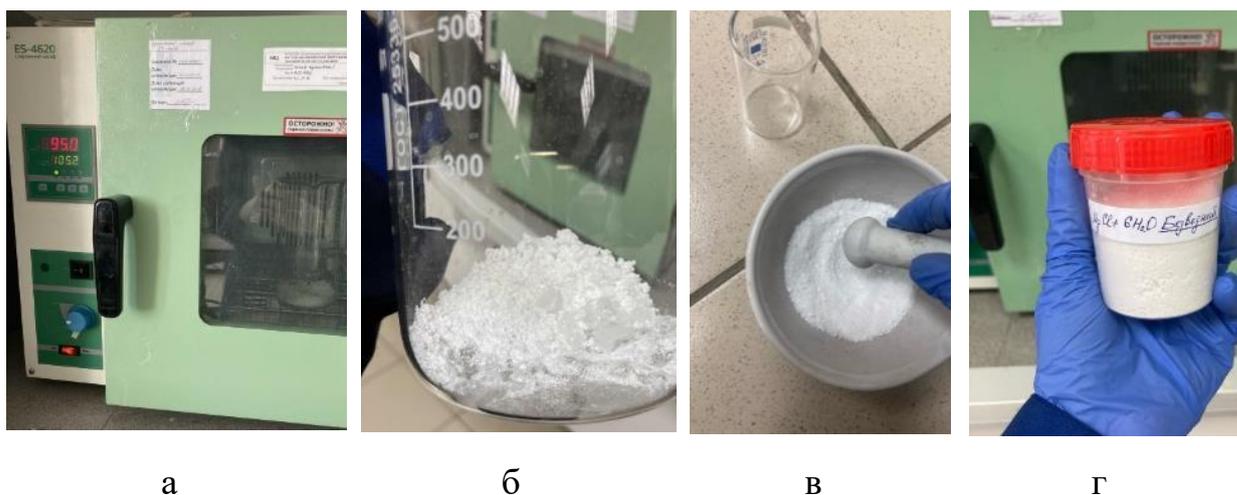


Рисунок 7 – Шкаф сушильный ES-4620 (а), белое порошкообразное вещество, получившееся в процессе выпаривания (б), растирание спёкшихся элементов в ступке (в), MgCl_2 (г)

- Приготовьте необходимые реактивы для изготовления электролитов. Понадобится сульфид магния MgS (выпаривали из $\text{Mg}_2\text{SO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) хлорид натрия NaCl , хлорид калия KCl , а также хлорид кальция CaCl_2
- Осуществите операции приготовления лабораторной посуды для взвешивания компонентов смеси электролита. Потребуется 4 чистые

сухие чашки Петри, 2 лабораторных мерных стакана из термостойкого стекла, объёмом 100 и 200 мл [35] (один потребуется для взвешивания спирта, второй для смешивания компонентов, возьмите больший объём, нежели сам объём электролита, чтобы при перемешивании электролита не допустить его вытекания за пределы тары), и мерная лабораторная ложечка промыть в проточной воде с моющим средством, тщательно ополоснуть в потоке воды, затем произвести ополаскивание дистиллированной водой, и высушить в сушильном шкафу).

— Включите весы. Важно применять весы высокой чувствительности (в данном случае, модель весов 5 класса точности [36], способная определить массу до 4-5 знаков после запятой), для достижения большей точности экспериментов. Откройте створки весов, установите пустую чашку Петри на чашу весов, нажмите кнопку обнуления «RE-ZERO», затем мерной ложечкой поместите на чашу навеску реактива. Данную операцию произведите со всеми реактивами, в соответствии с необходимой массой: 2,50 г — MgS; 3,75г — NaCl; 16,25г — KC; 0,25 г — CaCl₂. (рисунок 8а) Данные операции проделывались несколько раз, и компоненты сухой смеси для электролита помещались в герметичную колбу, для дальнейшего хранения, чтобы при приготовлении следующего состава электролита ускорить процесс. (рисунок 8г) Все навески поместите на стол. Затем подобным образом Отмерьте необходимое количество изопропилового спирта. (рисунок 8б)

— Смешайте навески реактивов с изопропиловым спиртом в лабораторном стакане из термостойкого стекла объёмом 200мл. Стакан поместите на магнитную мешалку с подогревом US-1500D компании-производителя ULAB. Поместите в ёмкость с электролитом магнит, накройте ёмкость чашей Петри (необходимо для предотвращения испарения летучих паров спирта) и запустите перемешивание (рисунок 8в). Перемешивать необходимо на средней скорости при комнатной

температуре 20 ± 5 °С, нагрев электрической мешалки включать не надо.
Время перемешивания ~30 мин.

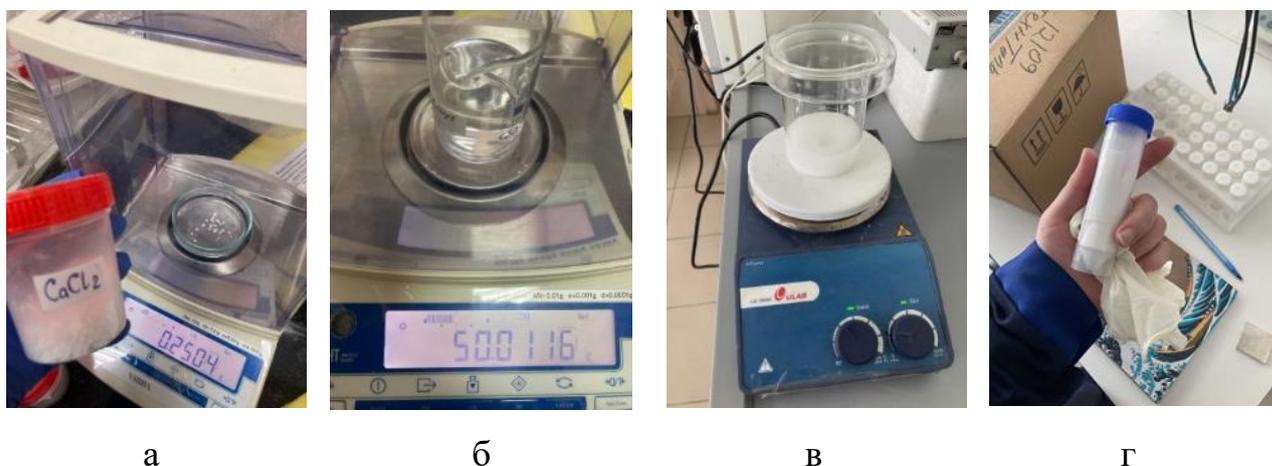


Рисунок 8 – Измерение массы компонентов (а), измерение массы изопропилового спирта (б), перемешивание компонентов электролита (в)

— По истечению времени приготовления электролита, перелейте его в герметично закрывающийся сосуд и промаркируйте.

— Аналогичным способом осуществите изготовление электролитов № 2-№8. При изготовлении данной смеси смешение компонентов производилось с нагревом до 50°C. Время растворения и технология аналогичны.

Стоит отметить фазовое состояние и внешние признаки получившихся электролитов. Первые мгновения после перемешивания, электролит представлял собой однородную суспензию белого цвета, после чего произошло расслоение раствора 3 слоя: на дне ёмкости выпал густой белый осадок, затем шёл слой чуть поменьше, в котором компоненты раствора находились в суспензированном состоянии, а затем значительный спиртовой слой (или слой бензола, как в случае с электролитами №3 и №4), который поднялся вверх, ввиду меньшей плотности. Это указывает на то, что добиться полного растворения всех компонентов электролита не удалось.

— Приведите в порядок рабочее место.

2.3 Методика калибровки рН-метра и измерение кислотности

Калибровка цифрового измерителя кислотности HI 2211 pH/ORP Meter фирмы HANNA Instruments. Для калибровки прибора применялись три рода жидкости с заявленным уровнем кислотности.

Методика калибровки:

— Подойти к прибору, достать чувствительный электрод и термометр из стакана с дистиллированной водой (рисунок 9 а), помакнуть их от воды фильтровальной бумагой, ни в коем случае не натирать досуха.

— Наполнить чистый сухой стакан первой калибровочной жидкостью. (рисунок 9б)

— Включить прибор нажатием кнопки на задней панели. (рисунок 9 в)

— Опустить электроды в калибровочную жидкость.

— Зафиксировать в блокноте показание температуры.

— Нажатием кнопки «CAL» запустить калибровку. Установить заявленное значение кислотности при помощи кнопок ▲ и ▼.

— Дождаться, пока показание электрода совпадёт с заданным значением, после чего зафиксировать результат нажатием кнопки «CFM».

— Промыть электролит путём погружения в дистиллированную воду. Данный ряд действий повторить для всех трёх жидкостей.

Приступить к измерению кислотности, для этого необходимо:

— налить исследуемый электролит в чистый сухой стакан;

— зафиксировать температуру жидкости и дождаться пока уравновесится значение на приборе (значение не должно увеличиваться, но при этом если оно будет стабильно скакать возле какого-то одного значения – это нормально)

— фиксируйте значение



а

б

в

Рисунок 9 – Чувствительные электроды (а), калибровочная жидкость (б), кнопка включения прибора HI 2211 pH/ORP Meter (в)

Кислотность электролитов:

Электролит №1+5мл ДМФА+ 5гр MgS = 3,91

Электролит №2+5мл ДМФА+ 5гр MgS = 4,39

2.4 Методика измерения вязкости электролита

— Осуществление подготовительных работ: необходимо подобрать сосуд для измерения вязкости, в данном случае, ёмкостью служила цилиндрическая колба из полипропилена. Сосуд необходимо промыть, ополоснуть дистиллированной водой. Затем насухо просушить в потоке воздуха, либо в сушильном шкафу при температуре порядка 80°C .

— Замер вязкости будет осуществляться на программируемом вискозиметре Брукфильда DV-II+PRO. Требуется определиться с родом жидкости и в соответствии с этим выбрать шпиндель – чувствительный элемент прибора. В данном случае применялся Шпиндель 1 (LV61).

- Подкручиванием регулировочных винтов у ножек штатива, отрегулируйте прибор до состояния равновесия, оценить которое позволяет встроенный в нижнюю часть прибора уровень.
- Подключите прибор к сети электропитания, затем запустите работу прибора нажатием кнопки пуска на задней поверхности вискозиметра.
- Обнулите прибор: при включении вы увидите заставку с названием прибора, после которого появляется экран «AutoZero» - табло обнуления. Требуется убедиться в том, что шпиндель не зафиксирован в приборе, а прибор выставлен по уровню. Выберите «Next» и запустите обнуление. Произойдёт прокрутка крепления шпинделя вхолостую и будет готов к предстоящим измерениям.
- Зафиксируйте (вкрутите) заранее выбранный шпиндель в крепление прибора.
- В подготовленный сосуд налейте тестируемый электролит, таким образом, чтобы его объём занимал $2/3$ допустимого объёма ёмкости.
- Возьмите лабораторный штатив с лапкой, установите его в непосредственной близости к прибору. В лапку зажмите сосуд с исследуемой жидкостью, но само крепление лапки оставьте незатянутым, опустите лапку вниз и подстройтесь под шпиндель и приподнимите лапку, таким образом чтобы шпиндель был помещён в жидкость до определённой отметки (практически, полностью), но при этом не касался дна и стенок сосуда (рисунок 10 а). Очень важно заметить, что шпиндель должен быть строго горизонтально дну и при этом необходимо избегать перекосов, в таком случае, трение жидкости о дно и стенки при вращении шпинделя выше и неоднородна и прибору не удастся зафиксировать точное значение.



а



б

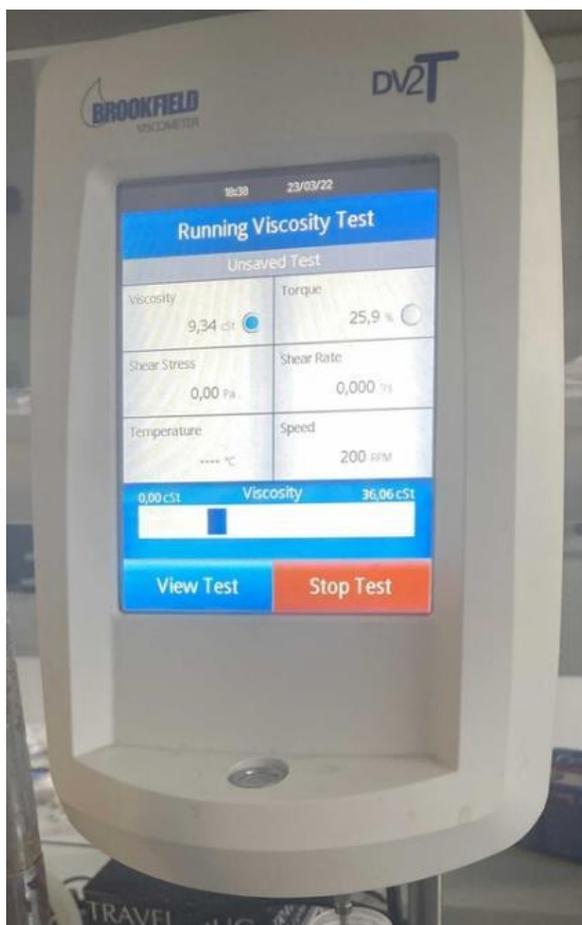
Рисунок 10 – Внешний вид сосуда исследуемой жидкости с погруженным шпинделем (а), контекстное меню «Настройка теста вязкости» (б)

— Видим на приборе «Configure Viscosity Test» (рисунок 10 б), «Unsaved Test», здесь необходимо задать параметр шпинделя, выбрав его код из списка, затем задаём скорость вращения шпинделя Speed Density= 200

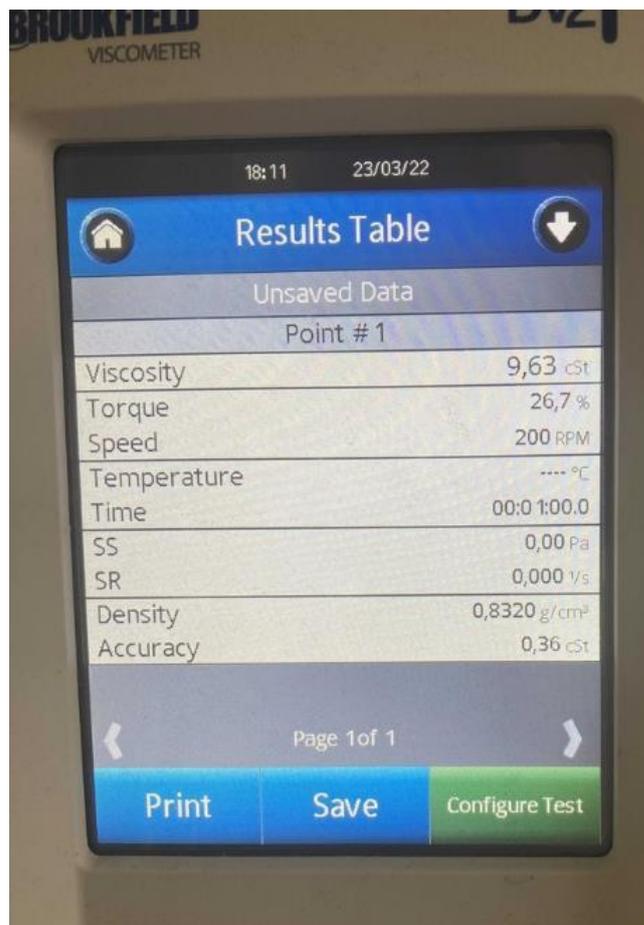
— Нажмите «Run» - запустите измерение.

— Экран транслирует «Running Viscosity Test» (рисунок 11а), что говорит о том, что происходит процесс измерения. В этот момент стоит прислушаться: прибор работает практически бесшумно, если есть звук приглушенного жужжания (тихого) – это указывает на то, что шпиндель где-то трётся о дно или стенку ёмкости, на это же будет указывать экран монитора: если на нём стабильно транслируется разброс показаний измерения – значит, замер происходит стабильно, если же экран выводит символ «EEEE» - это признак того, что замер вязкости происходит нестабильно и имеет место соприкосновение шпинделя с сосудом,

ошибка измерения. В подобных случаях необходимо остановить измерение, поправить положение ёмкости и запустить измерение вновь. — Спустя минуту на экран выводится «Results Table» - результаты замера (рисунок 11б). При необходимости можно сохранить данные в памяти прибора, но я этого не делала.



а



б

Рисунок 11 – Контекстное меню «Текущий тест на вязкость» (а);
результатирующее окно измерения «Таблица результатов» (б)

Данный прибор фиксирует значение кинематической вязкости, единицы которой учитываются в cSt – сантистоксах.

2.5 Методика приготовления подложек для электроосаждения

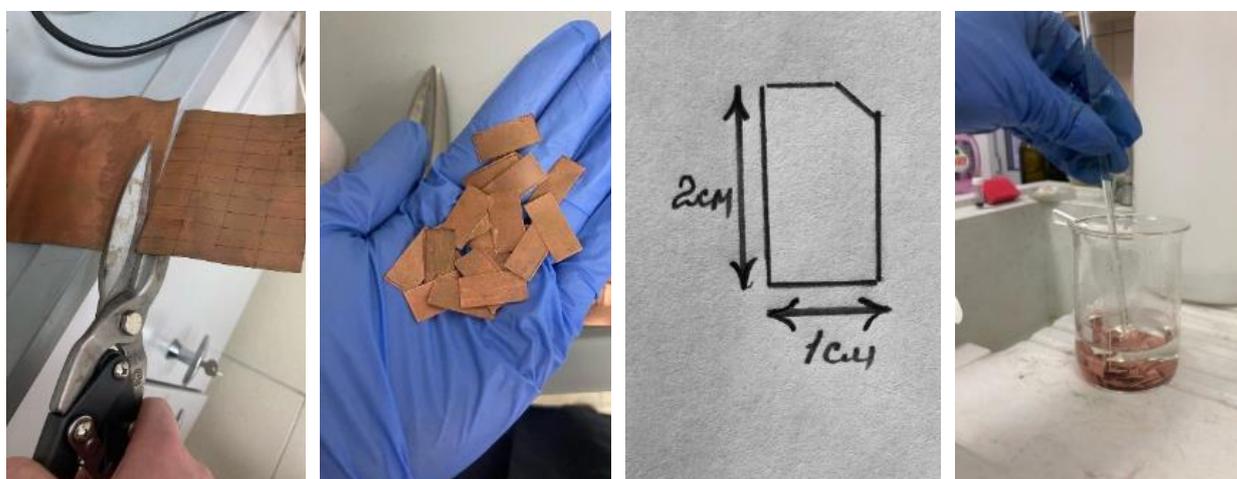
Важным аспектом получения гальванических покрытий является выбор катода- подложки для электроосаждения. При выборе катода нужно опираться, в первую очередь, на показатель адгезии материалов [37]. К сожалению, на сегодняшний день нет справочников, содержащую информацию о коэффициенте адгезии магния с другими металлами и сплавами, а значит, руководствоваться приходится лишь, опираясь на опыт. При исследованиях, вошедших в выпускную работу бакалавра, я также занималась осаждением магния, взяв в тот раз в качестве катода нержавеющей сталь марки 12Х18Н10. В ходе исследований была выявлена слабая адгезия магния со сталью данной марки. В связи с этим, было исключено применение данного материала в качестве катода. Следующим немаловажным фактором при выборе материала подложки является его доступность. Опираясь на данный фактор, было принято решение использовать в качестве основного металла подложки медь, также, были осуществлены осаждения на нитриде титана, высокоуглеродистой стали и графите. Огромным плюсом применения медного катода являлся цвет: при осаждении серый магниевый осадок можно будет фиксировать на золотисто- розовом медном катоде невооруженным глазом. Медь нередко используют в качестве материала катода, поскольку она имеет хорошую адгезию с большинством металлов [38]. Помимо этого, при электролизе на поверхности меди не образуется пассивирующих плёнок [39], что несомненно является очень благоприятным качеством для катода.

— От медного листа - плоского проката высококачественной меди [40], необходимо вырезать образцы прямоугольной формы (рисунок 12 а,б) с длиной сторон 10 и 20 мм. Правый верхний угол подложек срезать, для дальнейшей идентификации сторон осаждения. (рисунок 12 в)

— Зачистите поверхность подложек от окислов, путём замачивания в 30% р-ре серной кислоты H_2SO_4 . (рисунок 12г) Для этого приготовьте раствор: на 30гр H_2SO_4 возьмите 70 мл. дистиллированной воды. В

качестве тары для измеряемых компонентов примените 2 чистых сухих лабораторных стакана из термостойкого стекла, объемом 100 [35]. Для точности воспользуйтесь весами.

— Поместите образцы в 30% р-р H_2SO_4 для травления поверхности. Путём перемешивания образцов стеклянной палочкой, добейтесь однородности проникновения раствора к образцам. В данный момент будет происходить химическая реакция с активным выделением тепла. Травление производите в течении 20 минут с постоянным помешиванием.



а

б

в

г

Рисунок 12 – Процесс вырезки образцов (а), внешний вид вырезанных медных фрагментов (б), схематичное представление внешнего вида подложки (в), зачистка поверхности катодов (г)

— Извлеките пинцетом протравленные подложки для электроосаждения в чистую сухую чашку Петри. Промойте образцы с содой, а затем ополосните дистиллированной водой. Держа образец пинцетом, высушите в потоке воздуха, и уберите в герметично закрывающуюся пробирку на штатив. Данную операцию проделайте со всеми медными фрагментами.

2.6 Электроосаждение. Получение магниевого осадка из электролита на основе изопропилового спирта

— Изготовьте фиксаторы для анода и катода возьмите толстую медную проволоку, для лучшей проводимости металла, зачистите ее наждачной бумагой, чтобы убрать все окислы.. К концу зачищенной проволоочки для фиксации катода, плоскогубцами закрепите зажим типа «крокодил». Анодом, будет выступать толстая (толщина 50мм) пластина из чистого магния. ВАЖНО, что размер пластины – анода, вдвое больше катода. (рисунок 13 а).

— Подготовьте электролитическую ячейку: банку (рисунок 13б) необходимо сполоснуть проточной водой, затем дистиллированной, подождать пока она немного обтечет на бензольном фильтре, а затем поместить её в сушильный шкаф на 5 минут при температуре 90°C, а затем выставив температуру 20°C, тем самым остудив сосуд до комнатной температуры

— Зафиксируйте электроды в крышке электролитической ячейки. Взяв в шкафу штатив с подложками для осаждения, достаньте одну пробирку, пинцетом аккуратно закрепите катод в зажиме – крокодильчике. (рисунок 13 в) Подобным образом произведите фиксацию анода (предварительно анод был сполоснут дистиллированной водой и насухо высушен бензольным фильтром)

— Возьмите со штатива в шкафу герметичный сосуд с электролитом № 1 на спиртовой основе, перелейте его в чистую сухую банку электролитической ячейки, так, чтобы объём составил, примерно, 1/3 банки (для погружения всех электродов в раствор).

— Опустите электроды в банку с электролитом и туго закрутите (во избежание испарения летучих паров спирта).

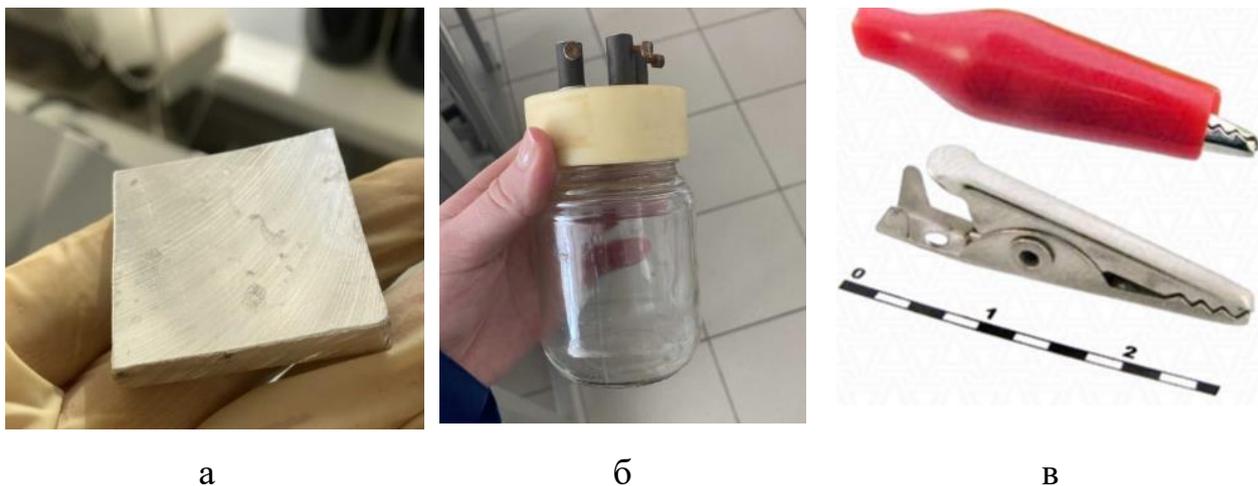


Рисунок 13 – Анод- магниевый брусок (а); банка электролитической ячейки (б); зажим типа крокодил (в)

— Поскольку проведение первого эксперимента осуществлялось с применением ультразвукового воздействия, необходимо собрать установку для подвода ультразвука к электролитической ячейке. Для этого возьмите лабораторный штатив с лапкой, поднимите лапку высоко вверх, а на подставку лабораторного штатива устойчиво поставьте ультразвуковую ванну (внутреннюю ёмкость которой предварительно помойте, ополосните дистиллированной водой и наполните новой, свежей дистиллированной водой до фиксированной внутри ванны отметки). После этого опустите лапку штатива над ванной, и зафиксируйте в ней электролитическую ячейку, погрузив её в воду так, чтобы уровень электролита в ячейке совпал с уровнем воды в ванне. (рисунок 14 а)

— Осаждение будет производиться в гальваностатическом режиме, в связи с этим, замкните между собой две плюсовые клеммы “Comp” и “Work” они пойдут на анод; и две минусовые клеммы “Counter” и “Ref” — на катод. (рисунок 14 б) Включите в сеть потенциостат, подсоедините клеммы к электродам. Важным аспектом является правильное соблюдение полярности клемм, в случае нарушения которого

произойдёт короткое замыкание цепи и автоматическое отключение потенциостата.



а



б



в

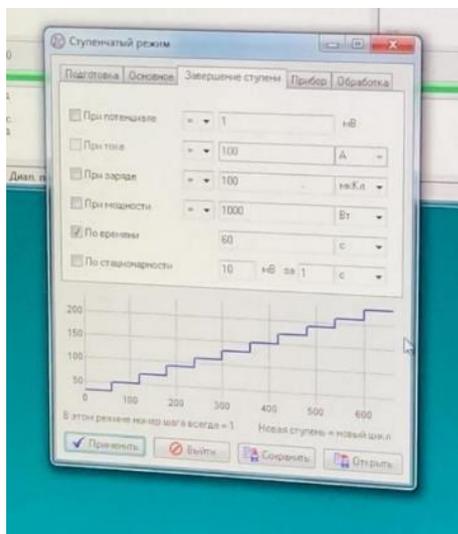
Рисунок 14 - электролитическая ячейка с электролитом (а); подключение потенциостата с перемычкой клемм (б); запуск электроосаждения с применением ультразвука (в)

— Включите компьютер, откройте программу «ELINS». В меню режимов, выберите «гальваностатический», «стационарный». Задайте время выдержки и разность потенциалов. (рисунок 15 а) Откройте диалоговое окно построения графика, задайте координаты потенциала от времени (рисунок 15 б)

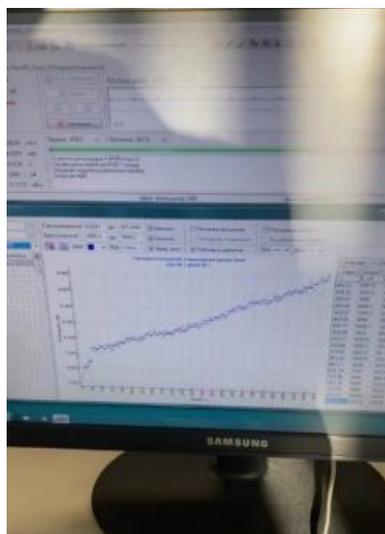
— Подключите к сети ультразвуковую ванну, задайте время ультразвукового воздействия (оно совпадает с временем осаждения). Запустите электроосаждение. (рисунок 14 в) Спустя заданный промежуток времени, потенциостат и ультразвуковая ванна автоматически отключатся.

— Пока программа запущена, подготовьте два мерных стакана с бидистиллированной водой, соответственно, перед этим сполосните их в двух водах и просушите.

— После этого можете отсоединять клеммы от электродов. Открутив крышку электролитической ячейки, разжав крокодилы, пинцетом извлеките исследуемый катод.



а



б



в

Рисунок 15 – Установка режима осаждения (а); график электроосаждения (б); электролитическая ячейка (в)

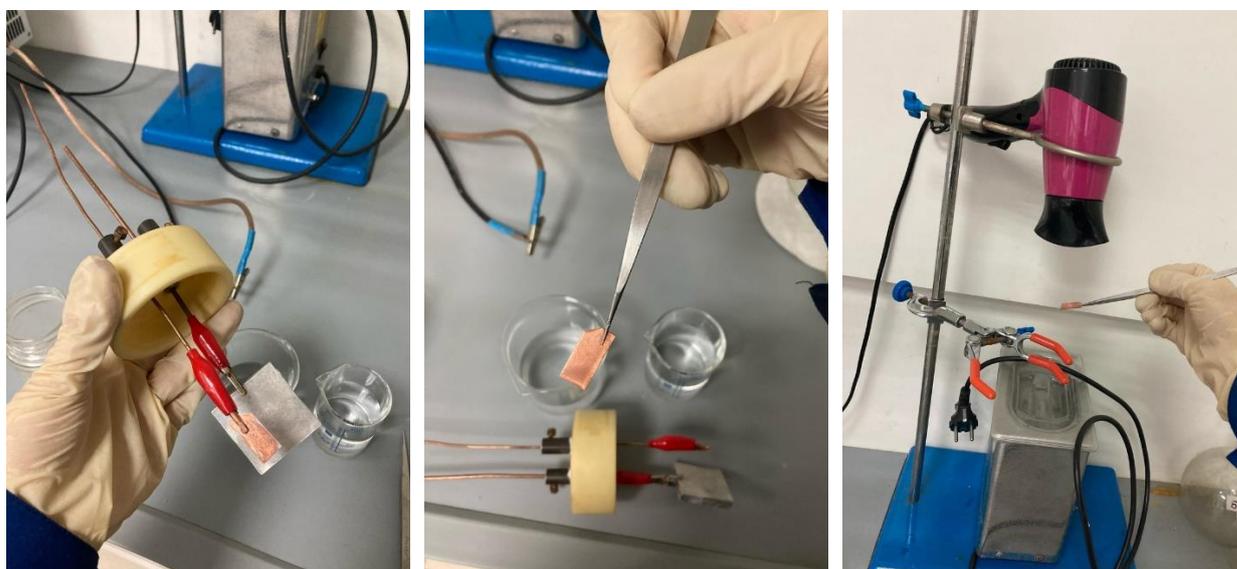
— Достав образец, тщательно сполосните его, сначала в одном стакане с дистиллированной водой, а затем в другом. После этого просушите образец в потоке воздуха. Положите образец обратно в пробирку, промаркировав ее.

Все последующие эксперименты осуществлялись подобным образом, но в зависимости от режима осаждения, могло не осуществляться на образец ультразвукового воздействия, в таком случае конструкция из штатива с ультразвуковой ванной не требовалась (рисунок 15 в). По завершению времени осаждения, обязательно сохраните график, иначе он утратится при запуске последующего осаждения.

2.7 Специфика проведения экспериментов

Образец МЗ (рисунок 16 а).

Медная подложка. Электролит №1. Режим осаждения гальваностатический, стационарный $I_{\text{тока}} = 250$ мА, время осаждения 10 мин. Графики осаждения нестабильны, значение силы тока в электролитической ячейке скачет. Образец был промыт в дистиллированной воде (дважды) (рисунок 16 б) и высушен (рисунок 16 в).



а

б

в

Рисунок 16 – Крышка электролитической ячейки с зафиксированными электродами разъем после проведения осаждения (а); промывание образца после осаждения (б); просушивание образца в потоке воздуха (в)

Образец М11 (рисунок 17).

Электролит №1 с добавлением 5мл ДМФА. Режим осаждения гальваностатический, ступенчатый, стартовый ток $=30$ мА, величина ступени 20 мА, количество ступеней 10, завершение ступени по времени 1 мин, без обратного хода.

Стоит отметить, что при данном режиме осаждения, возникало образование плотного белого осадка на поверхности медной подложки.

(рисунок 17 а) При промывке образца, покрытие отслаивалось и белыми хлопьями оставалось в объёме дистиллированной воды (рисунок 17 б).

При сушке образца, покрытие также активно разрушалось и уносилось потоком воздуха в окружающую среду. После просушивания образец был помещён в герметичную пробирку и убран к остальным образцам. (рисунок 17 в)

Образец М12 (рисунок 18)

Электролит №1 с добавлением 5мл ДМФА. Режим осаждения гальваностатический, стационарный, $I_{тока} = 250$ мА, время осаждения 10 мин

По-прежнему возникало образование плотного осадка, на рисунке представлен его внешний вид до просушивания (рисунок 18 а), который проявлялся после просушивания, и разрушался при обработке. Здесь стоит отметить хаотичный разброс значений, который фиксировался на графике (рисунок 18 б), а также что поверхность магниевого анода покрылась слоем окислов (рисунок 18 в).



а

б

в

Рисунок 17 – Внешний вид осаждённого покрытия (а); дистиллированная вода с растворёнными частицами осаждённого осадка (б); образец, помещённый в герметичную пробирку (в)

Образец М13

Электролит №1 с добавлением 5мл ДМФА. Режим осаждения гальваностатический, ступенчатый, стартовый ток =30 мА., величина ступени 20 мА, количество ступеней 10, завершение ступени по времени 1 мин, задан обратный ход.

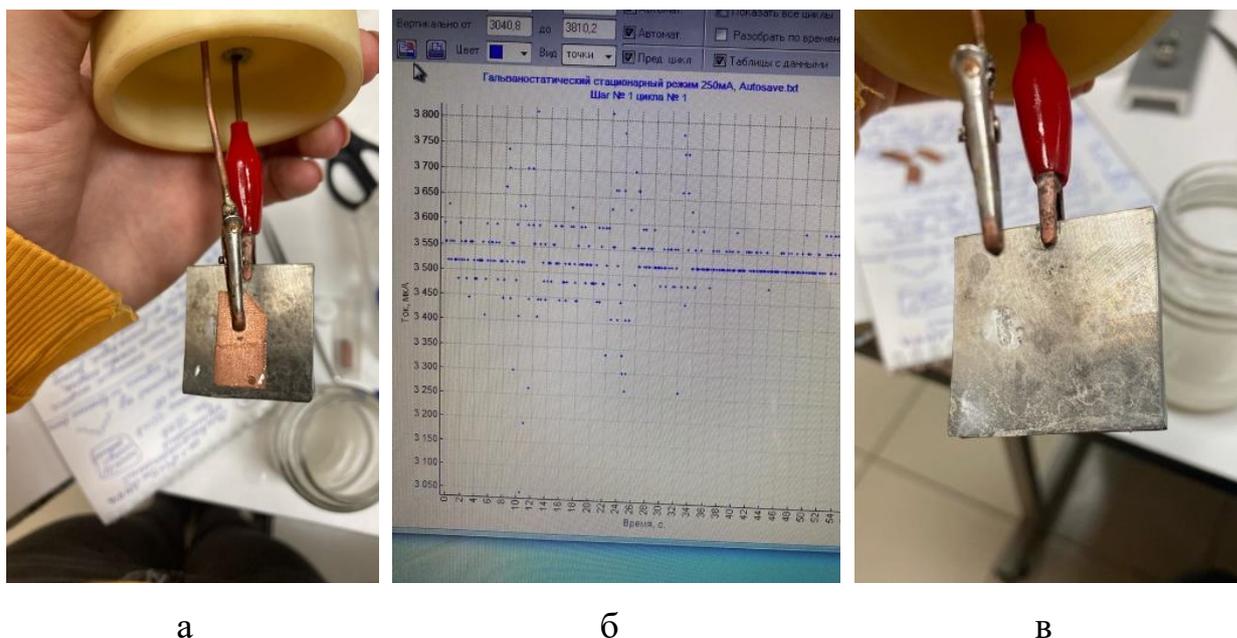


Рисунок 18 – Внешний вид катода с анодом до просушивания образца (а); график осаждения (б); оксидная плёнка на поверхности магниевого анода (в)

Банку электролитической ячейки была тщательно промыта, протёрта фильтровальной бумагой, затем досушена в потоке воздуха

Последующие образцы осаждались из электролита №2 при подобных режимах. Стоит отметить, что покрытия, получаемые из электролита №2 имели гораздо менее выраженный характер, были слабо заметны, а, следовательно, были менее подвержены разрушению при промывке и сушке. Возможно, это связано с тем, что поверхность анода была сильно окислена, а зачистку поверхности я не провела. На это также указывает различие цветовой гаммы электролитов после проведённых экспериментов (рисунок 19 а, б)

После проведения данных экспериментов, был проведён замер

имеющейся массы реактива MgS (сульфата магния, выпаренного из семиводного $MgSO_4$). Замеры проводились на высокочувствительных аналитических весах ViBRA HT-84CE. Масса имеющего вещества составила 20,96 гр. Были отобраны 2 навески по 5 гр, с некоторой допустимой погрешностью. 5 гр MgS были добавлены в электролиты. (рисунок 20а)



а

б

Рисунок 19 – Электролиты в герметичных колбах (а); различия в цвете (б)

Составы перемешивались на магнитной мешалке 1500D фирмы ULAB (рисунок 20 б, в) в течении 10 минут, после чего был осуществлён замер вязкости. Однако результаты показались сомнительными, поскольку после добавления компонента вязкость одного из электролита упала, а другого возросла совсем незначительно. Полагаю, это можно объяснить тем, что вещество выпало в осадок и утянуло с собой соли, а замер вязкости осуществлялся лишь для жидкой составляющей. Для подтверждения данной теории, было решено произвести повторный замер плотности, после более тщательного перемешивания.



а

б

в

Рисунок 20 – Фазовое состояние электролита (а); перемешивание компонентов смеси обоих электролитов на электромагнитной мешалке(б), (в)

Воспроизведение эксперимента по замеру вязкости электролитов.

Электролиты были тщательно перемешаны в герметичных сосудах на магнитной мешалке 1500D фирмы ULAB, на средней скорости, в течении 25 минут.

Значения вязкости, действительно возросли (рисунок 21 а, б).

Ввиду необходимости наработки образцов для сравнения морфологии, была обозначена необходимость воспроизведения одного из наиболее удачных режимов осаждения при различных составах электролитов.

Поверхность магниевго анода была зачищена наждачной бумагой, после чего помыта в проточной и дистиллированной воде и насухо высушена.

Образец М18 (рисунок 22)

Электролит №1 с добавлением 5мл ДМФА и 5гр MgS. Режим осаждения гальваностатический, стационарный $J_{тока} = 250$ мА, время осаждения 10 мин

На фотографии показана поверхность образца до осаждения (рисунок 22а) и после (рисунок 22 б). Как видно, анод снова покрылся слоем окислов.



а

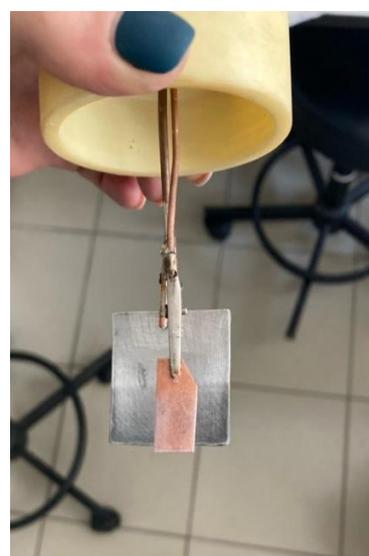


б

Рисунок 21 – Параметры процесса измерения вязкости (а); полученные результаты измерения(б)



а



б

Рисунок 22 – Внешний вид магниевго анода перед осаждением (а); внешний вид электродов после осаждения(б)

Выводы по разделу

В разделе содержится обоснование применения тех или иных компонентов электролита, приведены составы использованных в работе

электролитов.

Ультразвук прямым образом воздействует на процесс электроосаждения, в электрохимии можно выделить несколько основных факторов влияния, где это ясно прослеживается: он значительно усиливает массоперенос, тем самым изменяя скорость, а иногда и механизм электрохимических реакций, а также влияет на морфологию поверхности посредством кавитационных потоков на границе раздела электрод-электролит, обычно увеличивая площадь поверхности;

Важным аспектом получения гальванических покрытий является выбор катода- подложки для электроосаждения. При выборе катода нужно опираться, в первую очередь, на показатель адгезии материалов.

Приведены методики изготовления образцов для электроосаждения, изучения характеристик электролитов: кислотности и вязкости на современном оборудовании, а также приведена методика самого осаждения.

3. Анализ морфологии и состава магниевых покрытий

Морфология покрытия – один из первостепенных факторов при оценке качества покрытий, особенно важны характеристики анизотропии и толщины покрытия, которые серьёзно сказываются на эксплуатационных свойствах. Мелкие дефекты (ямки, кратеры и поры) в покрытии также оказывают серьёзное воздействие на электропроводность, проницаемость и коррозионную стойкость. Это указывает на необходимость оценки морфологии формируемых магниевых покрытий. Сегодня существует множество удобных методов неразрушающего контроля, которые могут обеспечить детальную оценку морфологии покрытия, определять шероховатость и толщину — важные характеристики при выборе подходящей технологии получения покрытия.

Количественное измерение толщины покрытия и качественные наблюдения морфологии покрытия традиционно выполняются отдельными методами. Первое осуществляется путем определения увеличения веса образца с покрытием (гравиметрия), в то время как второе обычно выполняется с помощью различных микроскопических методов, а именно, сканирующей электронной микроскопии (SEM) или сканирующей туннельной микроскопией (STM).

Другие методы, такие как магнитная индукция, вихревые токи, обратное рассеяние радиоизотопов, измерение удельного сопротивления и рентгеновская флуоресценция также нередко применяются для оценки покрытий.

Характеристики покрытия, материал подложки для электроосаждения, и многие другие факторы вносят ряд своих ограничений в методики анализа. Например, метод магнитной индукции может использоваться только для стальных подложек; метод вихревых токов требует, чтобы подложка и покрытие имели разную электрическую электропроводность; метод обратного рассеяния радиоизотопов требует, чтобы атомные числа покрытия и подложки

значительно отличались; метод измерения удельного сопротивления может быть применен только к изоляционным покрытиям и может быть подвержен многим факторам одновременно (например, влияет состав и однородность покрытия, наличие дефектов покрытия, адгезия между покрытиями, а также вариация в геометрии подложки и в подготовке поверхности). Зачастую процесс исследования усложняется тем, что для каждого отдельно случая приходится индивидуально калибровать прибор.

В данной работе был применён целый комплекс методов исследования, таких как: метод химического анализа с применением на энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-8000, благодаря которому можно было определить химический состав получаемых покрытий. С целью изучения морфологии поверхности применялся сканирующий электронный микроскоп Zeiss Sigma, оптический микроскоп прямого типа Альтами MET 3T, лазерный конфокальный микроскоп Olympus OLS 4000 LEXT, а также растровый электронный микроскоп JEOL JCM-6000. Все вышеуказанные методы являются быстрыми, информативными и простыми в использовании. Они позволяют получать изображения поверхности покрытия высокого разрешения.

В этой и следующей главах представлено описание приборов и принципы их работы, дана краткая оценка некоторых широко используемых методов микроскопии для морфологического анализа покрытий

3.1 Метод химического анализа на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-8000

Используется для проведения полуколичественного и количественного неразрушающего анализа элементного состава твердых, жидких и порошковых проб. Измерения выполняются по ГОСТ и др. методикам. Так же программное обеспечение прибора позволяет анализировать многоэлементный состав пробы «бесстандартным» методом с относительной

ошибкой 1-10 % в зависимости от элементов матрицы образца (Метод фундаментальных параметров).

Образец облучается гамма или рентгеновским излучением, если энергия кванта подводимого к образцу излучения выше энергии связи электрона на атомной оболочке, то излучение выбивает электрон (фотоэффект). Электроны с внешних оболочек вынуждены заполнять образовавшиеся вакантные места. В следствие чего, атомы начинают испускать излучение, энергия которого им характерна. Чем выше процентное содержание элемента образца, тем интенсивнее излучение он будет испускать.

Физический принцип работы прибора прост: образец облучается рентгеновским облучением прибора, в ответ он начинает флюорисцировать и датчик считывает энергию. У каждого химического элемента строго определённая энергия. Элементы, которые находятся в начале таблицы Менделеева (такие как углерод, азот и так далее) имеют малое количество электронов на внешней орбите и они очень мало излучают, то есть, очень низкая энергия излучения, которую датчик просто не может считать, достаточно хорошо. Поэтому определить такие крайние точки на нём сложно.

В целом, этот прибор (рисунок 23) не требует большой пробоподготовки, если необходимо проанализировать медь, или могут там быть различные сплавы с магнием, этот прибор без затруднений позволяет их идентифицировать. Если необходима повышенная точность, то прибор можно калибровать, то есть здесь есть метод с градуировкой по эталонным образцам. Если, например, какую-нибудь определённую марку стали нужно определить, то углерод (количество которого определяет марку стали), то углерод уже задаётся вручную. То есть, те элементы, которые он достаточно точно определить не может, их задают вручную.



Рисунок 23 - Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр EDX-8000

Вид образцов, которые он может исследовать, это различные твёрдые тела, металлы, неметаллы, порошки и жидкости. Жидкости помещаются в специальную кювету, она закрывается прозрачной для рентгеновского излучения плёнкой, затем переворачивается и ставится в зону прибора. Потом мы получаем спектр и уже по этому спектру можно смотреть, например, сколько магния, цинка, иттрия и других элементов. Прибор сразу определяет количественные характеристики, в виде процента по массе, или он также может определять в ppm - parts per million, (читается «пи-пи-эм» — «частей на миллион»), по - разному.

Исследуемые образцы были помещены в камеру, после чего был запущен процесс распознавания процентного химического состава. Процедура, с учётом создания рабочей среды прибора в камере, заняла порядка 5 минут, после чего на экране был получен результат в виде графика (рисунок 24) и таблицы (рисунок 25) с конкретными значениями содержания каждого из КОМПОНЕНТОВ.

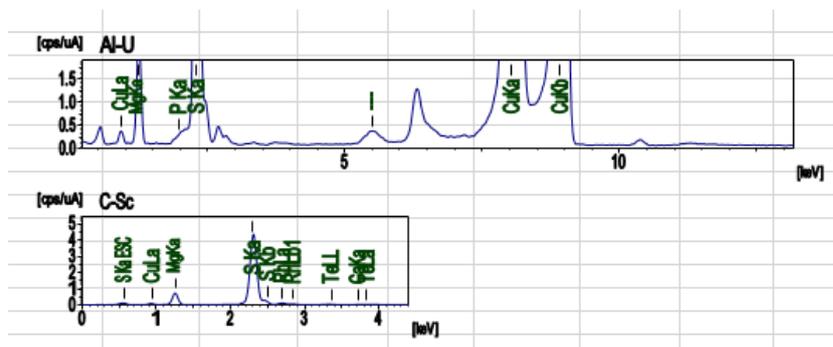


Рисунок 24 – Графический результат элементного состава

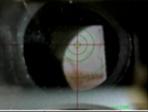
EDX Report							Report No.	
Sample Information								
Sample Name	M2							
Meas. Date	2022/04/06 13:53:16							
Comment	Quick&easy Air-Metal							
Group	detail							
Operator								
Measurement Condition							Collimator	10mm
Channel	kV	uA	Filter	Acq.	Analysis	Time	Atmos.	Vac.
Al-U	50	16-Auto	----	0 - 40	0.00-40.00	Live- 100		31
C-Sc	15	193-Auto	----	0 - 20	0.00- 4.40	Live- 100		30
Quantitative Result								
Analyte	Result		Std.Dev.	Calc.Proc	Line	Intensity		
Cu	57.801	%	[0.076]	Quan-FP	CuKa	3319.393		
Mg	24.772	%	[0.208]	Quan-FP	MgKa	6.4892		
S	17.428	%	[0.055]	Quan-FP	S Ka	45.7189		

Рисунок 25 – Количественный результат элементного состава

В параметрах программы есть возможность корректировки результатов: можно не учитывать содержание каких-либо определённых компонентов, например, если в исследовании оценивается нанесённое покрытие, то будет резонно не учитывать металл подложки для электроосаждения. Кроме того, т.к. распознавание химического компонента осуществляется по пикам энергии излучения, в некоторых случаях прибор может распознавать определённые элементы как спорный результат. Это происходит в случаях, если вещества имеют близкое число атомов на энергетическом уровне и их излучение практически идентично. Например, калий К и кальций Са находятся рядом в элементарной таблице Менделеева и их идентификация, временами, выдаёт спорный результат, который также можно править. К примеру, если заранее

известны исходные химические компоненты электролитической системы, то в получаемом покрытии, вероятно, будут присутствовать они же, с учётом этого, при получении спорного компонента, результат анализируется и производится корректировка.

3.2 Получение снимков на оптическом микроскопе Альтами МЕТ 3Т

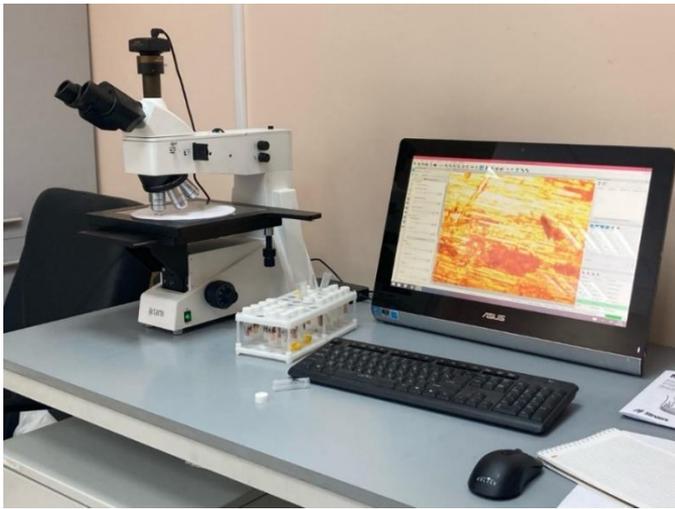
Получение снимков на данном микроскопе были одним из первичных методов анализа морфологии полученного магниевого осадка. Данный прибор оснащён несколькими оптическими линзами, позволяющими получать изображения при различных увеличениях, что имеет перспективу сравнения морфологии образцов при разном приближении. Исследование магниевых образований на оптическом микроскопе Альтами МЕТ 3Т (рисунок 26), позволило выделить наиболее «удачные» образцы с точки зрения плотности и толщины покрытий, что дало возможность определять наиболее перспективные составы электролитов и выделить режимы, при котором осаждение осуществляется наиболее стабильно.

У прибора имеется функция смены светофильтров, что позволяет снижать интенсивность какой-либо определённой волны, пропуская при этом другие, проще говоря, даёт возможность исследовать морфологию при различной освещённости, снизив искажения.

– С микроскопа необходимо снять чехол. Включить моноблок (сопряжённый с прибором), затем включить сам микроскоп, нажатием кнопки на боковой панели (рисунок 26 а).

– На рабочем столе найти программу прибора и запустить её.

– В панели инструментов программы найти изображение веб-камеры с крестом, кликнуть на этот значок, после чего выйдет диалоговое окно, где нужно подтвердить действие включения передачи изображений.



а



б

Рисунок 26 – Оптический микроскоп прямого типа Альтами МЕТ 3Т (а); исследование электроосаждённого покрытия(б)

Поворотом линзы выберите необходимое увеличение, затем найдите выбранное увеличение в правом нижнем углу программы, кликните по нему правой кнопкой, выберите подтвердить. При необходимости выведите на экран размерность и линейку (выставляется через панель инструментов программы).

На предметный столик прибора поместить исследуемый образец (рисунок 26 б) Поворотом большого тумблера на боковой панели осуществить регулировку столика по высоте, приблизить относительно линзы, подкрутив затем малый внутренний тумблер, можно добиться большей чёткости, тем самым сфокусировав изображение.

Поворотом ниспадающих с приборного столика тумблеров, (один чуть выше другого), осуществляется перемещение приборного столика с образцом вправо- влево и вперёд- назад относительно линзы.

Микроснимок можно сохранить, кликнув на значок «дискета» на панели инструментов программы.

На рисунке 27а представлен микроснимок образца М11, на котором наблюдается частичное отслоение покрытия от медной подложки. Рисунок

27б даёт представление о морфологии плотного покрытия образца МЗ.

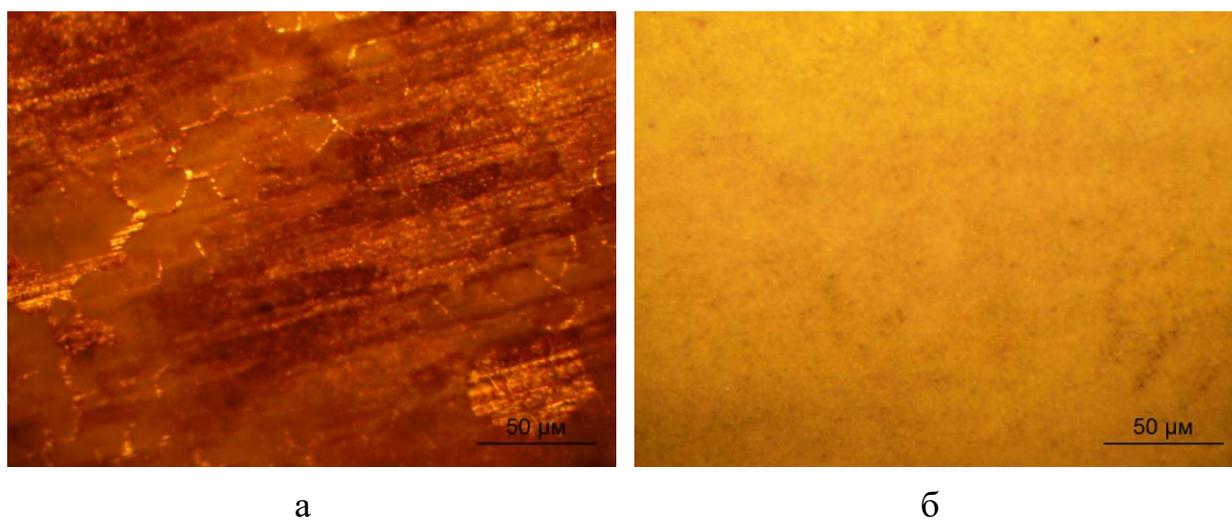


Рисунок 27 – Микроснимок образца М11 (а); образец МЗ (б)

Рисунок 28 а и 28 б позволяет сравнить качество электроосаждённого покрытия в зависимости от его расположения на подложке электроосаждения.

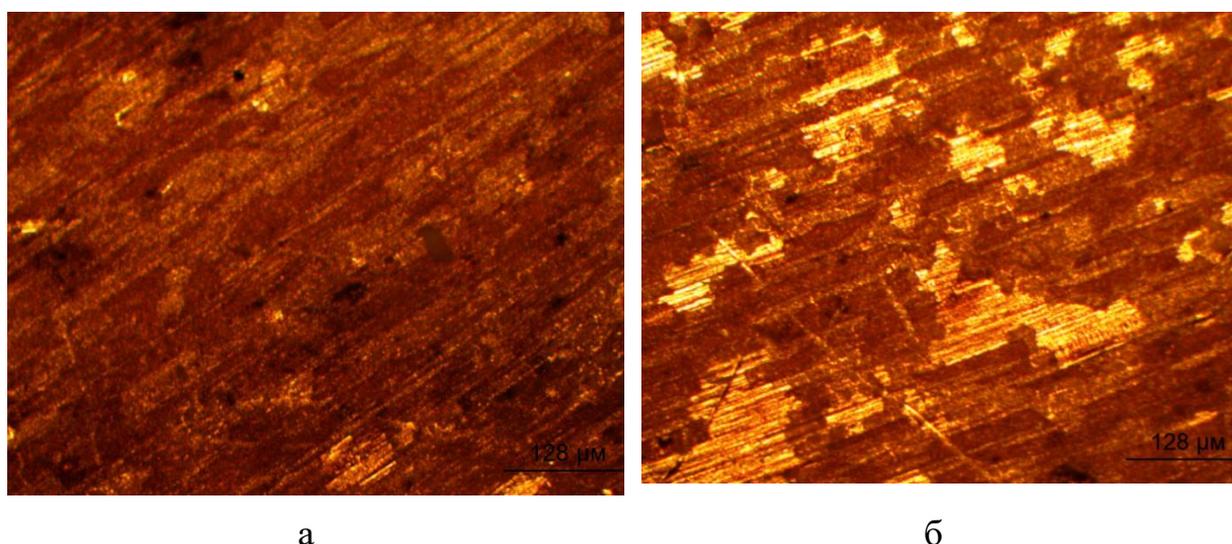


Рисунок 28 – Микроснимок образца М10 нижняя часть образца при увеличении $\times 400$ (а); М10 верхняя часть образца при увеличении $\times 400$ (б)

Результаты микроскопических исследований говорят о том, что

магнийсодержащее покрытие у образца M10 получилось неоднородное, не наблюдаются сплошности. Отсутствие сплошности покрытий, скорее всего, связано с плохой адгезией покрытия и подложки при электроосаждении из данного состава электролита и при выбранных режимах электроосаждения.

3.3 Получение снимков на лазерном конфокальном микроскопе Olympus OLS 4000 LEXT

Конфокальная лазерная сканирующая микроскопия (CLSM) – один из методов оптической визуализации, главное достоинство которого в достижении особой фокусировки с помощью точечной диафрагмы и детектора на основе пинхола, эффективно уменьшающей попадание света на детектор вне фокуса. Благодаря такому устройству прибора, можно различать рельефность поверхности, оценивать глубину и высоту, чего невозможно сделать на обычном микроскопе. Конфокальная лазерная микроскопия перспективный метод изучения флуоресцентных образцов, поскольку, флуоресценция, возникающая на пути распространения луча в областях вне фокуса, не вносит вклад в изображение и позволяет достигать высокого осевого разрешения изображения. Кроме того, за счёт того, что пространственная фильтрация подавляет боковые лучи, боковое разрешение также улучшается [41]. Именно эти характеристики прибора открыли дальнейшее его применение в материаловедении, например, в профилометрии или определении характеристик полупроводников [42]-[44]

Получение изображения в конфокальной микроскопии обычно строится на базе точек. Следовательно, для получения информации о трехмерном объекте требуется сканирование в трех измерениях. Реализовать такое сканирование можно различными подходами. В оригинальном методе, применяемом исследователем, открывшим принцип конфокальной микроскопии Марвином Минским и используемом некоторыми другими авторами, образец перемещался через фокус во всех трех измерениях [45].[46]

Метод сканирования предметного столика требует оптически простого устройства, поэтому отклонения и ошибки здесь возникают гораздо реже, чем в других более сложных методах. Основной недостаток заключается в том, что сканирование на предметном столике слишком медленное, и для записи одного кадра требуется несколько секунд [41] Это нецелесообразно для использования на биологических образцах. Кроме того, сканирование образца может быть нереализуемо, в зависимости от его размера и подвижности.

Существует альтернативный метод лазерного сканирования, при котором луч лазера фиксируется в боковом направлении от плоскости поверхности образца. Существует несколько типов методов, оптимизированных либо для скорости, либо для разрешения, например, сканирование с помощью гальванометрических зеркал, вращающихся дисков Нипкова или цифровых микрзеркальных устройств (DMD) [47]. Частота бокового сканирования обычно достигает 100-500 Гц [48].

Помимо бокового сканирования для получения трехмерных изображений требуется дополнительное осевое z-сканирование. Обычно его получают перемещением объектива, например, с помощью пьезоэлектрического устройства, или при перемещении образца через фокус объектива. Как правило, осевое сканирование является ограничивающим фактором для достижимой частоты трехмерной выборки, которая составляет около 10 Гц [49]. Увеличение этого значения затруднительно, так как сфокусироваться на быстро движущемся объекте сложно, с учётом того, что точность изображения будет невысока из-за инерции, приводящей к проскакиванию и колебаниям.

Сканирующий конфокальный лазерный измерительный микроскоп LEXT OLS 4000 (рисунок 29) предназначен для получения визуального представления морфологии поверхности на нанометровом уровне, трёхмерном измерении рельефа и измерения коэффициента шероховатости. Увеличительная способность прибора находится в диапазоне от $\times 10^8$ до $\times 17280$ раз. Другими словами, объектом исследования здесь могут быть

предметы различной величины, можно произвести оценку геометрии резьбы винтика, или исследовать объекты наноуровня. Разрешающая способность по оси Z до 10 нм, и по торцу до 100нм. Специально устройство линз микроскопа с высокой способностью собирать свет и противостоять дифракционному размытию оптической системы позволяют максимально продуктивно использовать излучение лазера.



а



б

Рисунок 29 – Микроскоп, сопряженный с компьютером (а); лазерный конфокальный микроскоп Olympus OLS 4000 LEXT (б)

Помимо этого, широкий угол наклона оптических линз позволяет достоверно измерять остроугольные образцы, поворот изображения осуществляется до 85 градусов, чего ранее не удавалось добиться. В данную модель прибора внедрена новейшая двойная конфокальная система, которая позволяет получать чёткое изображение исследуемого образца, даже при исследовании образца, содержащего материалы с различной отражающей способностью.

Для быстрого и комфортного управления новыми операторами, LEXT OLS400 оснащён функцией подсказок по управлению параметрами программы, которая называется «мастер». Данная функция позволяет быстро

адаптироваться к интерфейсу и комфортно работать, даже без прохождения специализированного обучения по руководству прибором.

Когда исследуется не один образец, а целый комплекс образцов со сравнением исследуемых характеристик, или когда необходимо выполнить несколько повторных измерений одного конкретного образца, для повторения заданных параметров на каждом образце требуется высокая точность. С помощью дополнительной функции автоматического измерения, LEXT OLS4000 может автоматически выполнять ряд операций - от выравнивания образца до получения результатов измерений - в соответствии с параметрами, заранее заданными пользователем

При исследовании с большим увеличением поле зрения сужается, во многих случаях оператор теряет представление о своем местоположении на образце. Для решения этой проблемы LEXT OLS4000 оснащен функцией макрокарты. На экране всегда отображается широкопольное изображение образца под малым увеличением, на котором отображается прямоугольный маркер для обозначения текущего местоположения.

Система LEXT OLS4000 была разработана как новый стандарт инструмента для измерения шероховатости поверхности и предлагает идеальные возможности для измерения текстуры поверхности, не говоря уже об измерении профиля поверхности. Эта система калибруется так же, как и стандартные щуповые приборы для измерения шероховатости, и имеет необходимые параметры шероховатости и фильтры, требуемые по ISO. Это позволяет пользователям со щуповыми приборами получать результаты от системы, соответствующие имеющимся у них приборам, с преимуществом большей скорости и бесконтактного измерения. LEXT OLS4000 имеет новый режим измерения шероховатости линии, позволяющий измерять профиль шероховатости для образцов длиной до 100 мм с помощью новой функции автоматического сшивания линий.

Щуповые приборы не могут измерять микронеровности меньше диаметра наконечника щупа контактный датчик шероховатости поверхности

имеет общую длину щупа: 1,6 мм. Лазерный микроскоп может измерять шероховатость поверхности микрогеометрии с гораздо более высоким разрешением за счет малого размера лазерного пятна.

Данный прибор имеет небольшие габариты, его можно назвать настольным микроскопом. Небольшая величина и возможность использования на любом рабочем столе достигается за счёт гибридного механизма гашения вибрации, состоящего из винтовых пружин и демпфирующей резины, встроенного в ножки прибора.

Вход в систему осуществляется через индивидуальные идентификаторы: логин и пароль. Для авторизованных пользователей система подразумевает операционный интерфейс и базу хранения данных, адаптированную в соответствии с их потребностями. Идентификатор каждого оператора отображается на каждом отчёте и изображении образца, что даёт возможность администратору сразу увидеть, когда был создан каждый отчёт или получено изображение, а также их авторов.

Исследованию подвергались образцы, осаждаемые на подложках из различных материалов: на нитриде титана (рисунок 30а) на высокоуглеродистой стали, на медной подложке и на графите (рисунок 30б).

Первичный анализ поверхности производился через линзу, дающую увеличение в 400 раз. Микроснимки производились с целью оценки наличия покрытия и его качества. На снимке образца осаждённого на нитриде титана видно, что покрытие не сплошное, но хорошо видны границы зерен магния. При увеличении времени электроосаждения можно добиться более плотного покрытия.

На графитовом образце покрытие практически отсутствует ~~вовсе~~, это может говорить о том, что используемый режим электроосаждения для графитовых подложек не применим, либо необходимо увеличить время электроосаждения, либо изменить и плотность тока и время электролиза.

Отдельные участки магнийсодержащего покрытия на поверхности графика, позволяют предположить, что электроосаждение происходит и в перспективе можно подобрать оптимальные режимы электроосаждения.

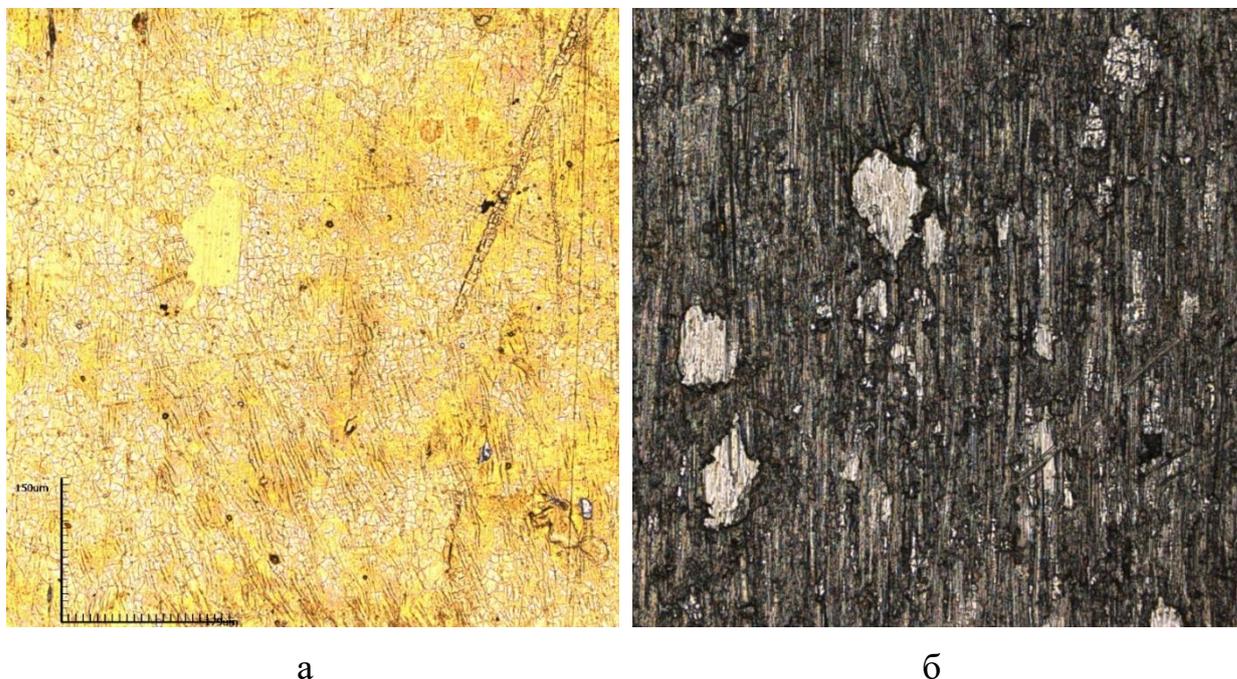


Рисунок 30 – Вид осаждённого магниевого покрытия на нитриде титана×400 (а); участки с вкраплениями магниевого осадка на подложке графита ×400 (б)

3.4 Анализ морфологии магниевых покрытий на микроскопе JEOL JSM-6000

Микроскоп очень компактный (рисунок 31), можно сказать, настольная версия, внешне не похож на свои предшествующие модели: здесь мы не увидим электронно-оптическую колонну и громоздких составляющих. Выглядит данный JEOL как небольшой квадратный ящичек с несколькими кнопками на передней панели. JEOL JSM-6000 имеется в оснащении НИО-3. Принцип работы данного прибора заключается в следующем: пучок электронов из лазерной пушки ударяет по исследуемому образцу, в результате чего образуются вторичные электроны, которые фиксируются детектором. Специальный тоненький зонд генерируется электронной пушкой, затем

фокусируется линзами и уже вот это сфокусированное изображение выводится на экран монитора.

Прибор может работать как в режиме высокого, так и низкого вакуума. Диапазон увеличений прибора составляет от 10 до 20'000 крат. Анализируемые образцы фиксируются на специализированно выделенный участок липкого слоя на предметном столике вакуумной камеры прибора (рисунок 32а). Спустя всего несколько минут после закрытия камеры, в ней устанавливается вакуум.

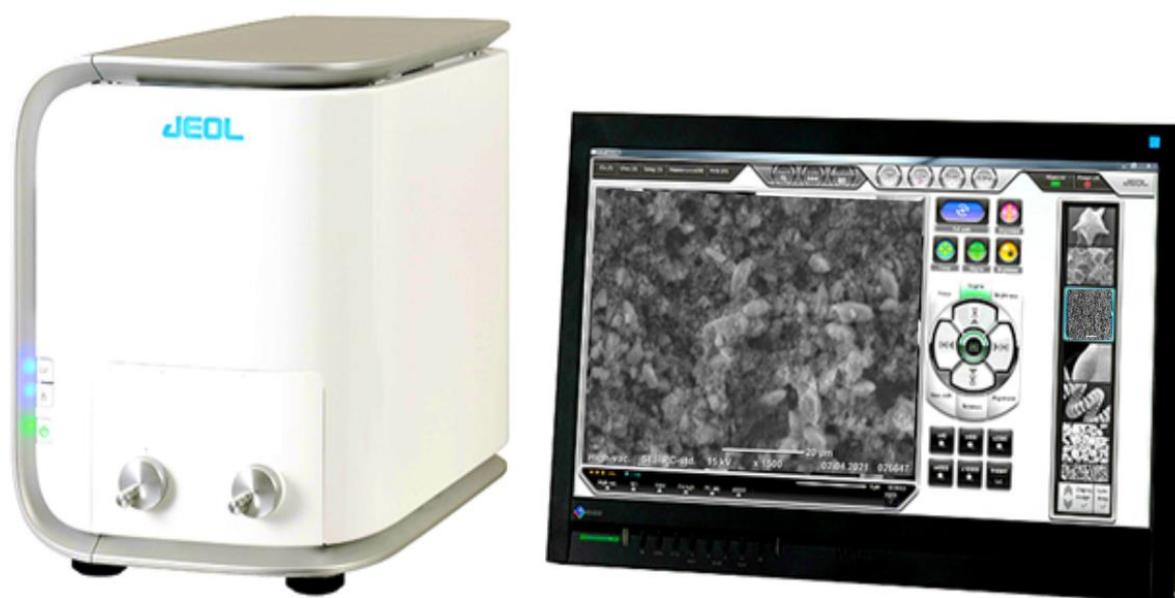
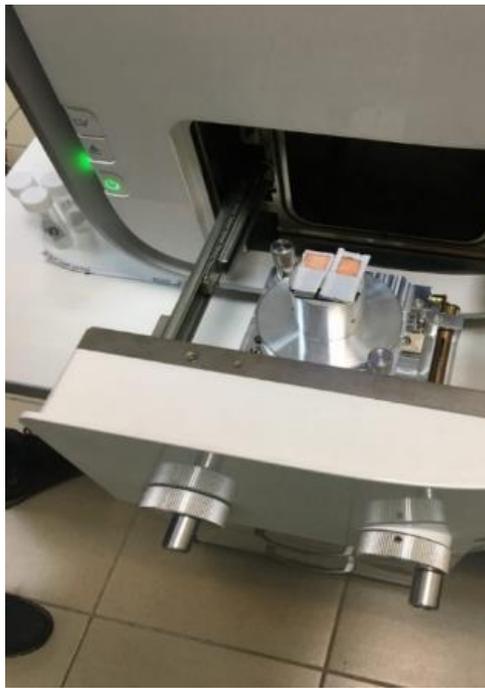


Рисунок 31 - растровый электронный микроскоп JEOL JCM-6000.

Приближение образца можно осуществлять с помощью регуляторов дальности на внешней панели камеры (рисунок 32 б).

Путём автомасштабирования можем настраивать чёткость микроснимков. Интересная особенность, что при исследовании на данном оборудовании микрообразцов, на поверхности которых есть какие-либо металлические оксиды, или загрязнения иного рода, снимки морфологии получаются нечёткими, на них видна рябь.



а



б

Рисунок 32 — Предметный столик вакуумной камеры прибора (а); регуляторы приближения прибора (б)

Сканирующая электронная микроскопия, здесь можно изучить морфологию образца. Можно определять по срезу образца размер осаждённого слоя, сразу хим состав прибор не определяет, только морфологию. Образец помещается в камеру, камера вакуумируется. Здесь можно как низкий, так и высокий вакуум применять. Здесь не такие широкие возможности, как у микроскопа, который Zeiss Sigma. Быстрая откачка вакуума — огромный плюс данного прибора, откачка воздуха происходит напрямую через насос и буквально через 2-3 минуты можно работать. Это прибор для быстрого анализа. Здесь увеличение до 10 000 заявлено, но сейчас он уже, в лучшем случае, 5- 6 тысяч выдаёт, поскольку из-за пыли, что попадает внутрь прибора, теряется его чувствительность и требуется его ремонт и дополнительная настройка

3.5 Получение микроснимков на сканирующем электронном микроскопе Zeiss Sigma

Электронная микроскопия. В отличие от оптической микроскопии, её источники – это электроны. И поэтому природа взаимодействия пучка с образцом будет несколько иная.

Самое главное в системе электронного микроскопа (рисунок 33) – это его колонна с технологией GEMINI, со встроенным в линзовую систему детектором вторичных электронов, SIGMA. Технология позволяет менять силу тока. Сила тока зависит от размера фокусного пятна, то есть от размера площади изображения, которое мы будем регистрировать на экране монитора.



Рисунок 33 - Электронный микроскоп Zeiss Sigma

Далее идёт система линз детекторов EsB и система вторичных электронов. Природа этих детекторов EsB детектор обратно рассеянных электронов in lens SE и детектора обратно рассеянных электронов с селекцией по углу. Детектор вторичных электронов - это природа взаимодействия пучка с образцом, когда электронный пучок взаимодействует с электронами на атомных орбиталях на самом образце. Все мы знаем, что все твёрдые вещества состоят из атомов и вокруг них вращаются электроны. При взаимодействии электронов и первичного пучка из пушки, получаем чёткие изображения, благодаря системе внутрилинзового детектора.

Позволяет получить очень чёткую прорисовку рельефа. Принцип работы: образец как можно ближе поддвигается к полюсу- наконечнику, откуда уже непременно вырываются электроны, электростатическая линза добавляет несколько киловольт пучку, что позволяет собирать больше информации с образца, особенно, если он рельефный. Далее, детектор обратно рассеянных электронов с селекцией по энергии. Благодаря тому, что в системе имеется так называемая сетка, которая убирает вторичные электроны, а они у нас низкоэнергитические, потому что взаимодействуют с электронами, оболочек. Сетка убирает эти электроны и на детектор обратно рассеянных электронов приходят только электроны, взаимодействующие уже с атомом образца. А если электрон взаимодействует с атомом образца, то уже можно улавливать порядковый номер элементов и уже виден так называемый фазовый контраст. Полюсный наконечник включает в себя магнитную линзу (позволяет работать с образцами, которые обладают намагниченностью, для того, чтобы изображение не плыло и было стабильным), электростатическую линзу (она нужна для введения добавочных киловольт, которые позволяют получить более точное изображение рельефа) Также имеется обычный детектор, который установлен в камере.

Данный микроскоп позволяет получать микроснимки при большом увеличении, на которых можно подробно изучить морфологию и структуру

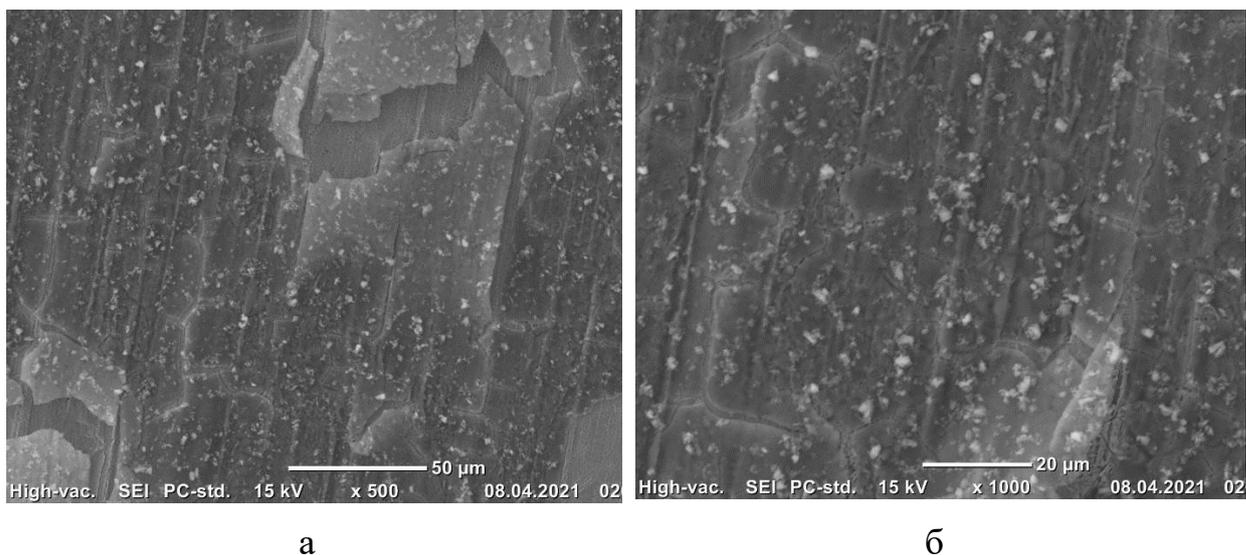


Рисунок 35 - Электронно-микроскопические снимки магниевого покрытия образца М5 при увеличении: а) 500, б) 1000

Выводы по разделу

Раздел содержит информацию об высокоточном оборудовании лабораторий НИО-3 и методах работы с ним.

Морфология покрытия - важная характеристика оценки качества покрытий, в частности, показатели анизотропии и толщины которые серьёзно сказываются на эксплуатационных свойствах. Раздел описывает комплекс методов исследования, таких как: метод химического анализа с применением на энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-8000, благодаря которому можно было определить химический состав получаемых покрытий, проведение анализа морфологии поверхности с применением сканирующего электронного микроскопа Zeiss Sigma, оптического микроскопа прямого типа Альтами МЕТ 3Т, лазерного конфокального микроскопа Olympus OLS 4000 LEXT, а также растрового электронного микроскопа JEOL JCM-6000. Все вышеуказанные методы являются быстрыми, информативными и простыми в использовании. Они позволяют получать изображения поверхности покрытия высокого разрешения, а в случае со спектрометром – точный химический состав компонентов.

4. Результаты исследований

В результате проведенных исследований по нанесению магниевых покрытий на металлические поверхности было подготовлено порядка 30 образцов при разных режимах электроосаждения. Основой - подложкой для них служила медь, нитрид титана, высокоуглеродистая сталь и графит. Электроосаждение осуществлялось в различных по составу электролитах.

Использование разнообразных материалов в качестве основы под покрытие обусловлено целью выявления материала, имеющего наилучшую адгезионную способность с магнием. Проанализировав визуально, а также путём электронной оптической микроскопии, образцы, осаждаемые на меди (рисунок 36), нитриде титана (рисунок 37 а), высокоуглеродистой стали (рисунок 37 б), и графите (рисунок 37 в), можно сделать вывод, что из всех применяемых материалов наилучшую адгезию с магнием имеет медь.

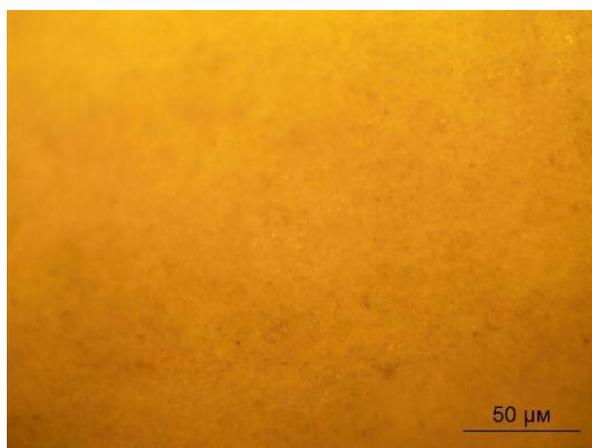


Рисунок 36 - Снимок магниевого покрытия, при увеличении $\times 100$ на меди

Состав электролита подбирался экспериментальным путём, основываясь на теорию электрохимии растворов. Было проработано 8 различных составов, жидкой основой для которых служил бензол C_6H_6 , смесь бензола с толуолом $C_6H_6 + C_7H_8$ и изопропиловый спирт C_3H_8O . В качестве

магнийсодержащего вещества использовался сульфид магния MgS , который был получен выпариванием кристаллогидрата $MgSO_4 \times 7H_2O$ и хлорид магния $MgCl_2$, выпаренный из бишофита $MgCl_2 \times 6H_2O$. Для повышения электропроводимости смеси добавлялся комплекс солей: $NaCl$, KCl , $CaCl_2$, в различной концентрации, а также полярный апротонный растворитель диметилформамид C_3H_7NO , который способствует протеканию электрохимических реакций.

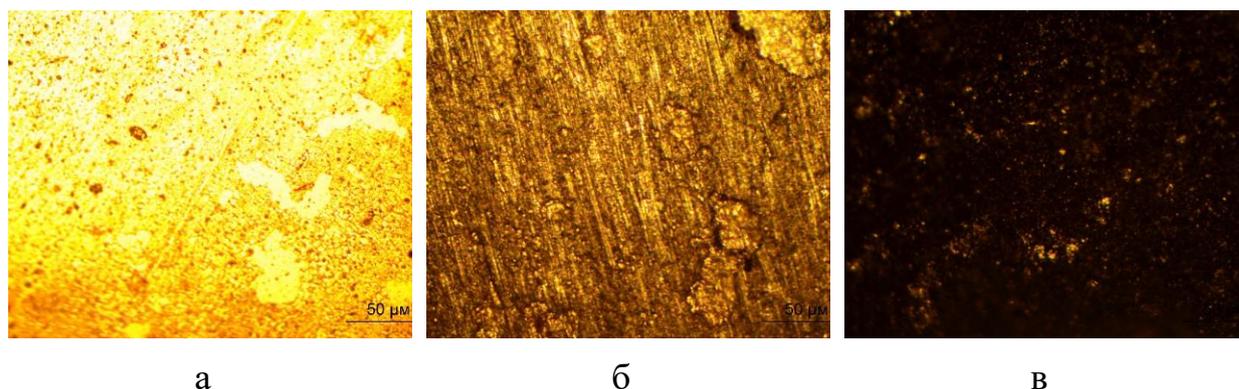


Рисунок 37 - Снимки магниевого покрытия, при увеличении $\times 100$ образцов на: а) нитриде титана; б) высокоуглеродистой стали; в) графитовой подложке

В результате опытных осадений, путём визуального исследования и оптической микроскопии покрытий, полученных осадением из подобранного раствора, был выделен наиболее перспективный состав электролита: 395 г. смеси солей (10% - MgS 15% - $NaCl$, 65% - KCl , 1% - $CaCl_2$) на 1 л. изопропилового спирта C_3H_8O .

В таблице 1 представлены режимы электроосаждения из электролита на основе изопропилового спирта для образцов М1-М3. Эти режимы позволили получить медьсодержащие сплошные покрытия на медных подложках

Питание электролитической ячейки осуществлялось посредством потенциостата фирмы Elins “Electrochemical Instruments” модели «P-150J» в гальваностатическом режиме, при различных параметрах работы. Испытывались вариации условий осаждения: устанавливался стационарный и

ступенчатый режим, в ступенчатых режимах проводились эксперименты с прямым и обратным ходом, а также с воздействием на образец ультразвука. В результате было выявлено несколько режимов (таблица 1), наиболее перспективных для получения качественных магниевых покрытий.

Таблица 1 - Информация о режимах электроосаждения

№ образца	Условия электроосаждения	Плотность тока, mA/cm^2	Полное время осаждения, с
M1	стационарный режим $T=25^\circ\text{C}$	100	900
M2	ступенчатый режим, высота ступени - 20 мА, ширина ступени - 60 с (всего 10 ступеней) $T=25^\circ\text{C}$	min 30 max 210	660
M3	стационарный режим $T=25^\circ\text{C}$	250	600

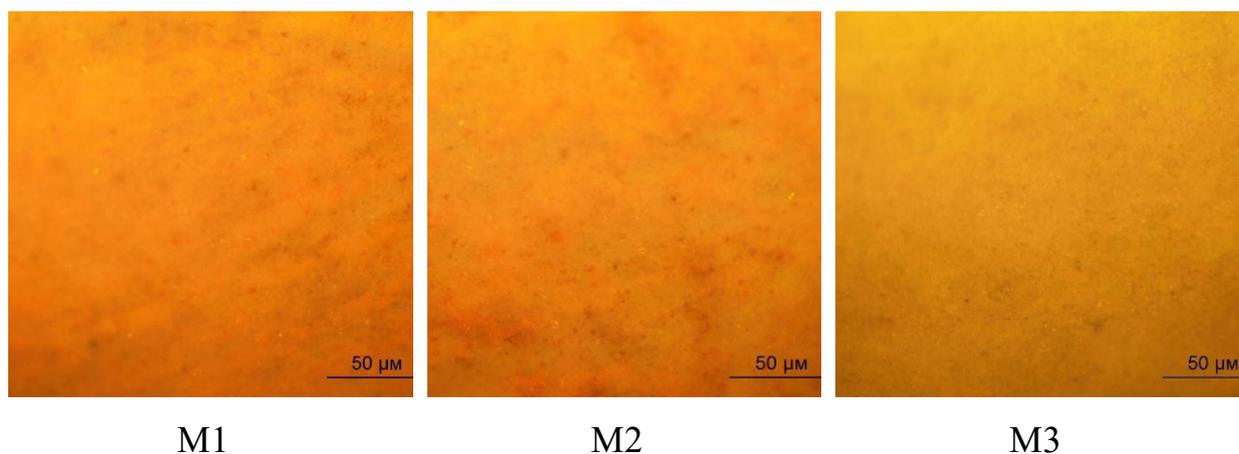


Рисунок 38 – Микроскопическое изображение образцов, полученное на оптическом микроскопе Альтами МЕТ 3Т при увеличении $\times 100$

В поисках наилучшего состава электролита и отработки режимов электроосаждения, были обнаружены образцы с наиболее качественным покрытием. Исследования проводились на оптическом микроскопе Альтами МЕТ 3Т при увеличении $\times 100$ с применением желтого цветофильтра (рисунок 38)

Данный микроскоп позволил увидеть толщину осадка. Более светлые участки – это магнийсодержащее покрытие, более темные – это просвечивает медь. Сравнивая все три образца по внешним признакам, можно заключить, что режим образца МЗ дает возможность получать более толстое покрытие.

Таким образом, эксперименты по электроосаждению магния из предложенного раствора солей выявили факт возможности получения на поверхности медной подложки магнийсодержащего покрытия при использовании режимов, представленных в таблице 1. Применение режимов с ультразвуком и обратным ходом ступенчатого режима не показали положительной динамики.

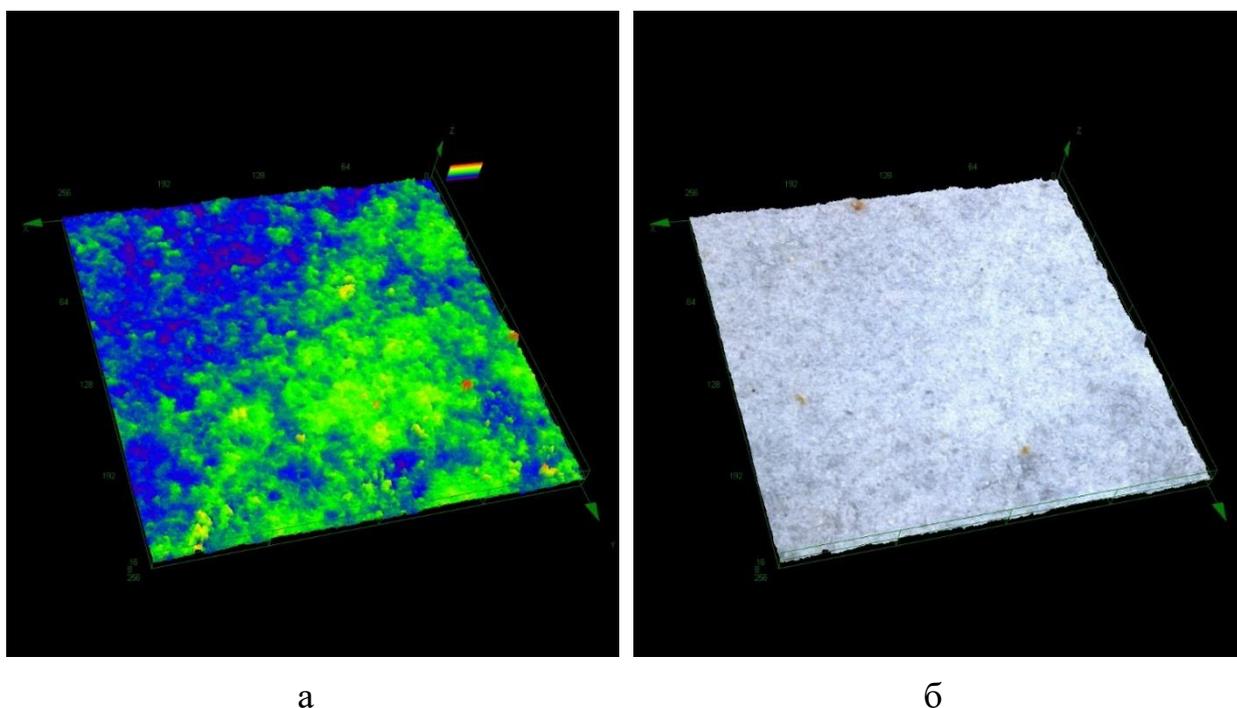


Рисунок 39 –Магниеовое покрытие на медной подложке 2D – изображение $\times 1000$ (а); 3D-изображение магниеового покрытия на меди $\times 1000$ (б)

С целью более подробного анализа толщины и сплошности покрытия, производился анализ магниеового покрытия (рисунок 39а) путём визуализации на лазерном конфокальном микроскопе Olympus OLS 4000 LEXT в 2D, а также трёхмерный анализ покрытия в 3D. (рисунок 39 б)

На снимке 39 а синим цветом обозначен металл-подложка (медь), зелёным цветом – магнийсодержащее покрытие. Таким образом, снимок подтверждает факт образования покрытия, однако указывает на то, что слой неравномерен по площади поверхности. В области более близкой к аноду, в центральной области подложки, покрытие носит более сплошной характер и больше по толщине. Это говорит о том, что осаждение магния происходит, но для получения однородного по толщине сплошного покрытия требуется увеличить время электроосаждения. Снимок (рисунок 39 б) даёт объёмное визуальное представление о покрытии, а также подтверждает неоднородность покрытия по толщине наличием более светлых и более тёмных участков.

Дальнейшее исследование производилось на сканирующем электронном микроскопе Zeiss Sigma, с целью определения структуры осаждённого покрытия.

Электронная микроскопия при больших увеличениях подтвердила факт наличия покрытий (рисунки 40 - 42).

Электронно-микроскопические снимки образца M1, (рисунок 40) демонстрируют рыхлое и крупнокристаллическое покрытие. Фракция кристаллов различна по всей площади и составляет от 0,5 мкм до 5 мкм. Средний размер кристаллов в покрытии равен примерно 3,5 мкм.

Другие два образца M2 и M2 демонстрируют более однородные покрытия (рисунки 41, 42), средняя величина кристаллов которых составляет 2,0 мкм. Немаловажным фактором является, что не было выявлено отслоения покрытия от подложки, что подтверждает факт хорошей адгезионной способности магния с медью.

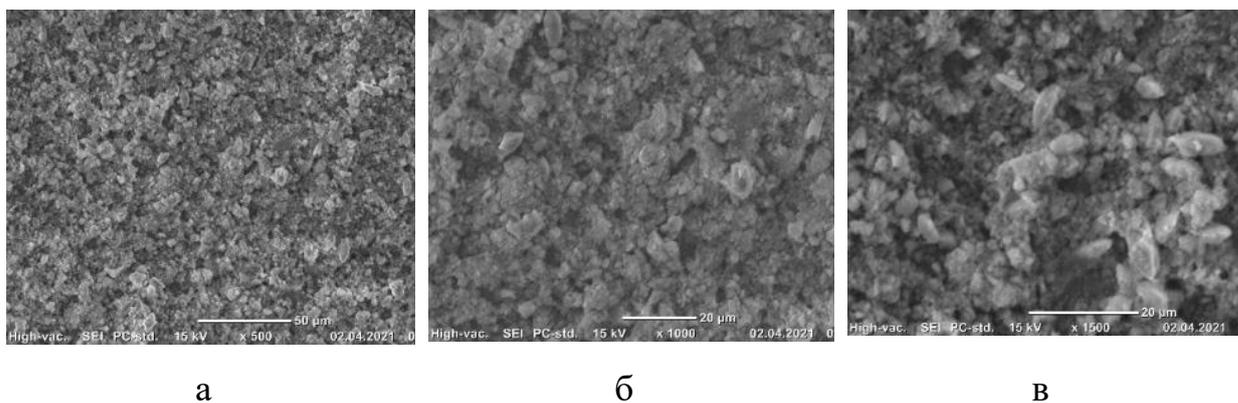


Рисунок 40 – Электронно-микроскопические снимки магниевого осадка на медной подложке образца М1 при увеличении в а) 500, б)1000, в)1500 раз

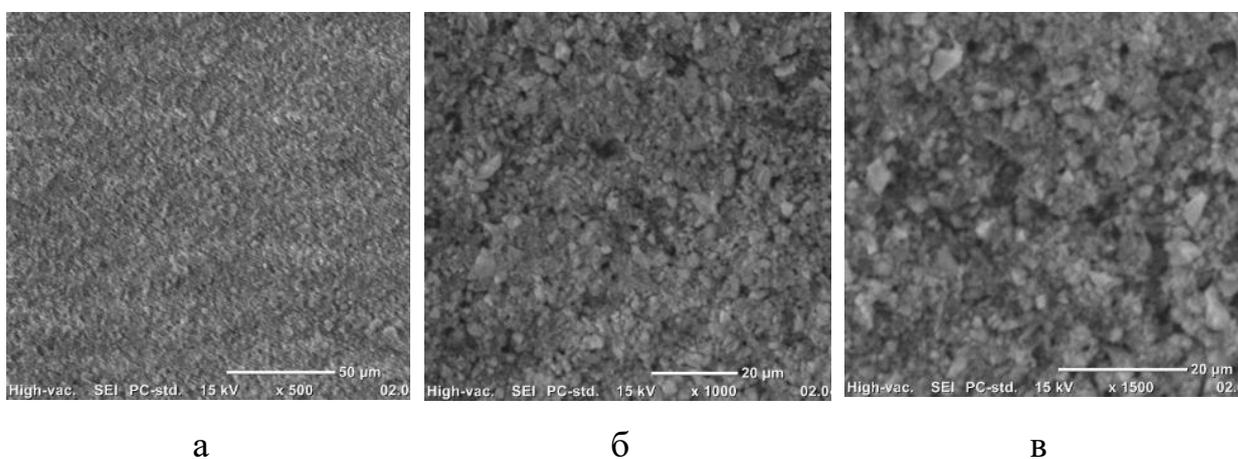


Рисунок 41 – Электронно-микроскопические снимки магниевого осадка на медной подложке образца М2 при увеличении в а) 500, б)1000, в)1500 раз

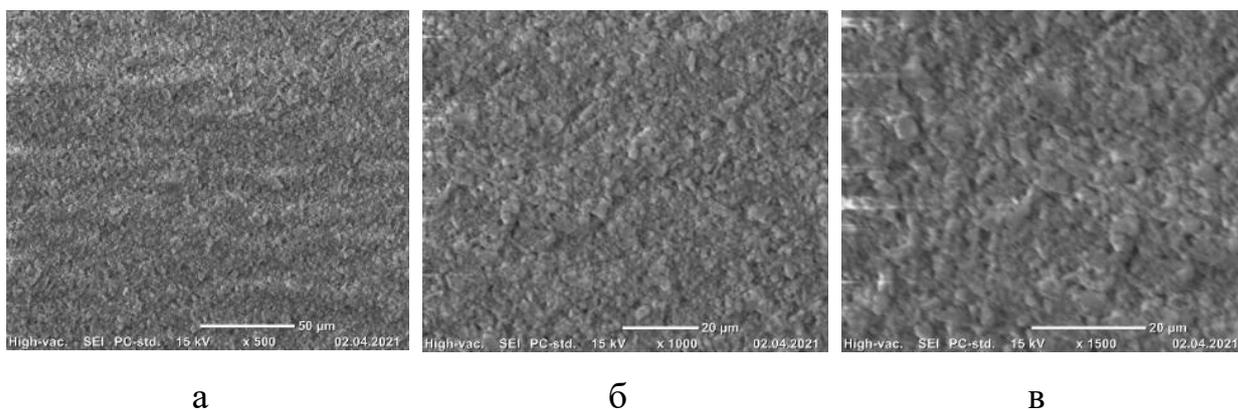


Рисунок 42 – Электронно-микроскопические снимки магниевого осадка на медной подложке образца М3 при увеличении в а) 500, б)1000, в)1500 раз

Завершающим этапом исследований было определение химического состава осаждённого покрытия. Процентный химический состав каждого из трёх образцов был установлен путём исследования на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре. EDX-8000, результаты которого сведены в таблицу 2

Таблица 2 - Элементный состав образцов

Количественный результат элементного состава			
Элементы	Содержание в образце М1, %	Содержание в образце М2, %	Содержание в образце М3, %
Cu	54,0	53,9	54,2
Mg	20,9	27,3	22,2
S	17,5	14,1	16,4
Cl	3,8	2,2	3,6
Na	1,6	1,1	1,6
K	1,3	1,0	1,3
Ca	0,9	0,4	0,7

Из таблицы 2 видно, что лидирующим по концентрации компонентом является медь, однако, в нашем случае, медь являлась подложкой для электроосаждения, и поскольку анализировался весь образец в совокупности, а не только покрытие, то медь можно не учитывать. Следующим лидером по процентному содержанию является магний. Третьей в таблице располагается сера – продукт побочных реакций электроосаждения, являющийся загрязняющим элементом для металла. Стоит отметить, что с увеличением содержания магния, содержание побочных продуктов реакции в покрытии уменьшалось, а самое чистое покрытие было получено при ступенчатом режиме электроосаждения. Далее в таблице следуют по убыванию прочие соли, растворённые в составе электролита.

Выводы по разделу

Анализ результатов позволяет предположить, что для получения на поверхности медной подложки магниевых покрытий из раствора электролита можно за жидкую основу брать изопропол, однако для увеличения электропроводности и увеличения выхода по току, необходимо внести корректировку по процентному содержанию солей в электролите. А для увеличения чистоты покрытия использовать двухступенчатые режимы осаждения.

Сложность применения такого электролита в промышленных масштабах связана с высокой летучестью изопропилового спирта.

Областью применения полученных магниевых покрытий может являться использование их в качестве материала для анодов при катодной защите от коррозии стальных и железных сооружений, находящихся во влажной среде [50].

Заключение

Металлический магний сопровождает практически все сферы жизни человека и является очень востребованным материалом. По мере развития технологий, в магниевой промышленности возникают новые требования и желания, основными из которых остаются экологичность и экономическая рентабельность. Это делает актуальным разработку новых перспективных методов получения магния.

В ходе выполнения выпускной квалификационной работы - магистерской диссертации - были освоены и отработаны методики электроосаждения металлов, приготовления электролита. Отработаны режимы электроосаждения магнийсодержащих покрытий на подложках из меди, нитрида титана, высокоуглеродистой стали и графита. Были отработаны практические профессиональные навыки работы в лаборатории с точным высокочувствительным оборудованием: приборами измерения физико-химических свойств, спектрального химического анализа, оптической, конфокальной и электронной микроскопии.

В результате проведения исследований удалось установить:

- факт хорошей адгезии магния с медью;
- возможность получения магнийсодержащих покрытий экологичным гальваническим методом из спиртового раствора простых (доступных) солей магния;
- зависимость основного компонента осаждения и продуктов распада: увеличение содержания магния в химическом составе покрытия приводит снижению продуктов побочных реакций;
- оптимальный режим электроосаждения, который позволяет получать магнийсодержащие покрытия с минимальным количеством примеси.

Летучесть паров изопропилового спирта может вызвать некоторые затруднения в промышленном применении разработанного состава электролита, следовательно, в перспективе потребуется доработка состава с

целью промышленного применения, или использование специализированной оснастки (гальванических ванн закрытого типа, что предполагает некоторые издержки, которые тем не менее, будут окупаемы.

Областью применения полученных магниевых покрытий может являться использование их в качестве материала для анодов при катодной защите от коррозии стальных и железных сооружений, находящихся во влажной среде.

Результаты исследований магистерской диссертации изложены в следующих публикациях:

— Гнусина А.М., Грызунова Н.Н. Электролитическое получение магниевых покрытий // Frontier Materials & Technologies. 2022. №1. С.24-30. <https://doi.org/10.18323/2782-4039-2022-1-24-30>

— Гнусина А.М., Грызунова Н.Н. Электролитическое получение магниевых покрытий // Стендовый доклад в рамках X Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2021), Тольятти, 13–17 сентября 2021 год.

— Гнусина А.М. Состав электролита и режимы электроосаждения для получения магниевых осадков / сборник тезисов научно-практической конференции «Студенческие Дни науки в ТГУ» 13 апреля – 29 мая 2020 года Тольятти : Изд-во ТГУ, 2021. С.163-165.

— Гнусина А.М. Электролитическое нанесение магниевых покрытий / сборник тезисов научно-практической конференции «Студенческие Дни науки в ТГУ» Тольятти, 05 апреля – 30 апреля 2021 года: Изд-во ТГУ, 2021. С.543-546.

Список используемых источников

1. Антипин П.Ф. Способ электролитического получения магния [Текст]: пат. SU36019A1 МПК C25C3/04
2. Сваровская Н.А., Колесников И.М., Винокуров В.А. Электрохимия растворов электролитов. Часть I. Электропроводность: Учебное пособие. – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2017. – 66 с.
3. Viestfrid Yu., Levi M.D., Gofer Y., Aurbach D. Microelectrode studies of reversible Mg deposition in THF solutions containing complexes of alkylaluminum chlorides and dialkylmagnesium // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2005. Vol. 576 №2. P. 183-195 DOI: 10.1016/j.jelechem.2004.09.034
4. Sáez V., Mason T.J. Sonoelectrochemical Synthesis of Nanoparticles // Molecules 2009. Vol.14 №10. P. 4284-4299 DOI: 10.3390/molecules14104284
5. Haas I., Gedanken A. Synthesis of metallic magnesium nanoparticles by sonoelectrochemistry// Chem. Commun 2008 №15. P.1795-1797 DOI: 10.1039/b717670h
6. Пальгова А. Ю. Обзор мировых запасов магнезиального сырья. Текст: электронный // Молодой ученый. 2015. № 3. С. 193-196
7. Белогурова О. А., Гришин Н. Н., Саварина М. А. Жаростойкие бетоны на основе негидратированных магнезиаль-но силикатных пород // Огнеупоры и техническая керамика. 2005. № 8. С. 30–36
8. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. Государственное Издательство геологической литературы, Москва, 1951, 542 с.
9. Лебедев В.А., Седых В.И. Металлургия магния: учебное пособие /В.А.Лебедев, В.И.Седых. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2010. 174 с.
10. Щипцов В. В. и др. Высокомагнезиальные промышленные минералы и горные породы Карелии в потенциальном производстве огнеупоров и керамических материалов различного назначения // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – №. 4-5. – С. 46.

11. Эйдензон М. А. *Металлургия магния и других легких металлов* [Текст] : научное издание Москва : Metallurgy, 1964. - 16 с.
12. Фазлутдинов К.К. Теория электрохимии и гальваники. // ООО "НПП Электрохимия" [Электронный ресурс] Режим доступа: https://zctc.ru/sections/magnesium_protection Дата последнего посещения: 29.12.20.
13. Nguyen D.T., Sheng Eng A.Y., Ng Man-Fai, Kumar V. A High-Performance Magnesium Triflate-based Electrolyte for Rechargeable Magnesium Batteries // *Cell Reports Physical Science*. 2020. Vol.1 №12 DOI: 10.1016/j.xcrp.2020.100265
14. Aurbach D., Lu Z., Schechter A., Gofer Y., Gizbar H., Turgeman R., Cohen Y., Moshkovich M., Levi E. Prototype systems for rechargeable magnesium batteries. // *Nature*. 2000. Vol. 407 № 6805. P.724–727. DOI:10.1038/35037553
15. Doe R.E., Han R., Hwang J., Gmitter A.J., Shterenberg I., Yoo H.D., Pour N., Aurbach D. Novel, electrolyte solutions comprising fully inorganic salts with high anodic stability for rechargeable magnesium batteries. // *Chem. Commun.* 2014 Vol.50. №2 P. 243-245. DOI:10.1039/c3cc47896c
16. Tutusaus O., Mohtadi R., Arthur T.S., Mizuno F., Nelson E.G., Sevryugina Y.V. An efficient halogen-free electrolyte for use in rechargeable magnesium batteries. *Angew. // Chem. Int. Ed. Engl.* 2015. Vol. 54 №27. P.7900–7904. DOI: 10.1002/anie.201412202
17. Liebenow C., Yang Z., Lobitz P. The electrodeposition of magnesium using solutions of organomagnesium halides, amidomagnesium halides and magnesium organoborates. // *Electrochem. Commun.* 2000. Vol. 2. №9. P. 641–645. DOI:10.1016/S1388-2481(00)00094-1
18. Kim H.S., Arthur T.S., Allred G.D., Zajicek J., Newman J.G., Rodnyansky A.E., Oliver A.G., Boggess W.C., Muldoon J. Structure and compatibility of a magnesium electrolyte with a sulphur cathode. // *Nat. Commun.* 2011. Vol. 2. № 427 DOI: 10.1038/ncomms1435
19. Zhang Z., Cui Z., Qiao L., Guan J., Xu H., Wang X., et al. Novel design

concepts of efficient Mg-ion electrolytes toward high-performance magnesium–selenium and magnesium–sulfur batteries. // *Adv. Energy Mater.* 2022 Vol. 7 №11 DOI:10.1002/aenm.201602055

20. Zhao-Karger Z., Gil Bardaji M.E., Fuhr O., Fichtner M. A new class of noncorrosive, highly efficient electrolytes for rechargeable magnesium batteries. // *J. Mater. Chem. A.* 2017. Vol.5, № 22. P.10815–10820. DOI: 10.1039/C7TA02237A

21. Du A., Zhang Z., Qu H., Cui Z., Qiao L., Wang L., Chai J., Lu T., Dong S., Dong T., et al. An efficient organic magnesium borate-based electrolyte with non-nucleophilic characteristics for magnesium–sulfur battery. // *Energy Environ. Sci.* 2017 Vol.10. № 22. P. 2616–2625.

22. Zhao-Karger Z., Liu R., Dai W., Li Z., Diemant T., Vinayan B.P., Bonatto Minella C., Yu X., Manthiram A., Behm R.J., et al. Toward highly reversible magnesium–sulfur batteries with efficient and practical Mg[B(hfip)4]2 electrolyte. // *ACS Energy Lett.* 2018. Vol. 3. № 8 DOI:10.1021/acsenergylett.8b01061

23. Lossius L.P., Emmenegger F. Plating of magnesium from organic solvents. // *Electrochim. Acta* 1996. Vol. 41. № 3. P.445–447. DOI: 10.1016/0013-4686(95)00326-6

24. NuLi Y., Yang J., Wu R. Reversible deposition and dissolution of magnesium from BMIMBF₄ ionic liquid. // *Electrochem. Commun.* 2005. Vol. 7 №11. P.1105–1110. DOI:10.1016/j.elecom.2005.07.013

25. Amir N., Vestfrid Y., Chusid O., Gofer Y., Aurbach D. Progress in nonaqueous magnesium electrochemistry. // *J. Power Sources* 2007 Vol. 174. №2. P.1234–1240 DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.206

26. Cheek G.T., O’Grady W.E., El Abedin S.Z., Moustafa E.M., Endres F. Studies on the electrodeposition of magnesium in ionic liquids. // *J. Electrochem. Soc.* 2008. Vol. 3 №35. DOI:10.1149/1.2798670

27. Yang Y., Wang W., Nuli Y., Yang J., Wang J. High active magnesium trifluoromethanesulfonate-based electrolytes for magnesium-sulfur batteries. // *ACS*

Appl. Mater. Interfaces 2019. Vol.11. № 9. P. 9062–9072 DOI: 10.1080/14328917.2022.2085004

28. Huang D., Tan S., Li M., Wang D., Han C., An Q., Mai L. Highly efficient nonnucleophilic Mg(CF₃SO₃)₂-based electrolyte for high-power Mg/S battery. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. Vol.12 № 15. P. 17474–17480. DOI: 10.1021/acsami.0c00196

29. Bieker G., Salama M., Kolek M., Gofer Y., Bieker P., Aurbach D., Winter M. The power of stoichiometry: conditioning and speciation of MgCl₂/AlCl₃ in tetraethyleneglycol dimethyl ether-based electrolytes. // ACS Appl. Mater. Interfaces 2019. Vol.11 № 27. P.24057–24066 DOI: 10.1021/acsami.9b05307

30. Canepa P., Jayaraman S., Cheng L., Rajput N.N., Richards W.D., Gautam G.S., Curtiss L.A., Persson K.A., Ceder G. Elucidating the structure of the magnesium aluminum chloride complex electrolyte for magnesium-ion batteries. // Energy Environ. Sci., 2015. Vol.8. № 12. P. 3718-3730. DOI: 10.1039/C5EE02340H

31. Brown O.R., McIntyre R. Making sense of teaching. // Journal of Education for Teaching. 1993. Vol. 19. №. 3. P. 341-342.

32. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия (учебник). – М.: Высшая школа, 1984, 4-е изд. – 509 с.

33. Scott A. J. Design of Polymeric Materials: Novel Functionalize Polymers for Enhanced Oil Recovery & Gas Sorption Applications : dissertation for the degree of PhD in chemical engineering. Waterloo, Ontario, Canada, 2019 – Режим доступа: https://uwspace.uwaterloo.ca/bitstream/handle/10012/15270/Scott_Alison.pdf?sequence=3&isAllowed=y

34. Фролов В. Ф., Абиев Р.Ш. Конструкции и выбор теплообменных аппаратов Новый справочник химика и технолога. [Электронный ресурс] Режим доступа: http://chemanalytica.com/book/novyuy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/12_obschie_svedeniya/6102 . 2019. свободный. – Загл. С экрана.

35. ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры (с Изменениями N 1-4) / ГОСТ от 15 июля 1982 г. № 25336-82.

36. ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания (с Изменением N 1) / ГОСТ Р от 25 декабря 2008 г.

37. Александров В.М. Материаловедение. Курс лекций. г. Архангельск 2009 – Режим доступа: https://narfu.ru/iet/divisions/ktkmim/literature/materialovedenie_kurs_lektsiy_.pdf

38. Ямпольский А.М., Ильин В.А. Краткий справочник гальванотехника – 3-е изд., перераб и доп. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние. 1981 – 269 с.

39. Клинов И. Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы. М., «Машиностроение» 1967, стр. 468.

40. ГОСТ 1173-2006 Фольга, ленты, листы и плиты медные. Технические условия Дата введения 01.01.2008

41. Webb Robert H. Confocal optical microscopy. // Reports on Progress in Physics. 1996. Vol.59 №3. P. 427-471. DOI:10.1088/0034-4885/59/3/003

42. Lange D. A., Jennings H. M., Shah S. P. Analysis of surface roughness using confocal microscopy. // Journal of Materials Science. 1993. Vol. 28 №14. P 3879–3884 DOI:10.1007/BF00353195

43. Udupa G., Singaperumal M., Sirohi R. S., Kothiyal M. P. Characterization of surface topography by confocal microscopy: I. Principles and the measurement system. // Measurement Science and Technology. 2000. Vol.11. №3. P. 305–314

44. Benschop J., van Rosmalen G. Confocal compact scanning optical microscope based on compact disc technology. // Applied optics. 1991. Vol. 30 №10. P. 1179–1184

45. Dixon A. E., Damaskinos S., Atkinson M. R. Transmission and double-reflection scanning stage confocal microscope. // Scanning. 1991. Vol. 13 №4. P.

46. Rajadhyaksha M., Anderson R. R., Webb R. H. Video-rate confocal scanning laser microscope for imaging human tissues in vivo. // *Applied optics*. 1999 Vol. 38. №10. P. 2105–2115

47. Grewe B. F., Langer D., Kasper H., Kampa B. M., Helmchen F. High-speed in vivo calcium imaging reveals neuronal network activity with near-millisecond precision. // *Nat Methods*. 2010. Vol.7 №5. P. 399–405

48. Göbel W., Helmchen F. New angles on neuronal dendrites in vivo. // *Neurophysiol*. 2007. Vol. 98 №6. P. 3770–3779

49. Гнусина А.М. Состав электролита и режимы электроосаждения для получения магниевых осадков // сборник тезисов научно-практической конференции «Студенческие Дни науки в ТГУ» 13 апреля – 29 мая 2020 года Тольятти : Изд-во ТГУ, 2021. С.163-165.

50. Гнусина А.М. Электролитическое нанесение магниевых покрытий // сборник тезисов научно-практической конференции «Студенческие Дни науки в ТГУ» Тольятти, 05 апреля – 30 апреля 2021 года: Изд-во ТГУ, 2021. С.543-546.

51. Гнусина А.М. Получение магниевых структур электролитическим методом. // Репозиторий Тольяттинского Государственного Университета 2020 - Режим доступа: <http://hdl.handle.net/123456789/12699>