

ОБОСНОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ ОБРАБОТКУ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СТРУКТУР ИЗ НИОБИЯ

Устименко В. Н., Хрулева О. Д., Федоренко А. М., доктор химических наук

Специфические свойства сверхпроводящих высокочастотных структур из ниобия и его сплавов открывают широкие перспективы в создании на их основе уникальных ускорителей элементарных частиц [1]. Успешное применение сверхпроводимости в ускорительной технике сопровождается повышением требований к качеству поверхности сверхпроводящих изделий, особенно, изделий сложной конфигурации (секций захвата ускорителя ЛУЭС-5) [2,3]. Достижение рабочих параметров сверхпроводников (значений собственной добротности порядка $10^9 \dots 10^{10}$ и амплитуд электрической компоненты высокочастотных полей порядка десятков мегавольт на метр) возможно при условии высокого качества рабочей поверхности со значением коэффициента шероховатости $R_a = 0.05 \dots 0.01$ мкм.

Технология изготовления сверхпроводящих изделий включает операции: механическую обработку, электронно-лучевую сварку, вакуумный отжиг и др. Заключительной и наиболее ответственной операцией является доводка поверхности изделия до рабочих параметров с помощью химической и электрохимической обработки. Несмотря на многие технологические усовершенствования, электрохимическое полирование (ЭХП) остается особо сложной операцией и зависит от многих факторов, которые до настоящего времени недостаточно изучены. При ЭХП полуючеек резонаторов и сварных резонаторов, а также секций захвата ускорителя ЛУЭС—5, выявлено, что достигается предел качества рабочей поверхности ($R_a \leq 0.03$ мкм), который невозможно преодолеть с помощью ранее разработанной технологии. Режимы ЭХП ниобия в растворах серной и плавиковой кислот являются нестационарными (сопровождаются колебаниями величины тока или потенциала) и неустойчивыми [4, 5]. Для их стабилизации в растворы вводятся добавки органических веществ, например, кетоны, альдегиды и ангидриды кислот [6] либо азотсодержащие вещества из карбамидного ряда [7, 8], а полирование ниобия ведется в пассивной или в транспассивной областях потенциалов на анодной ветви вольтамперной характеристики (ВАХ).

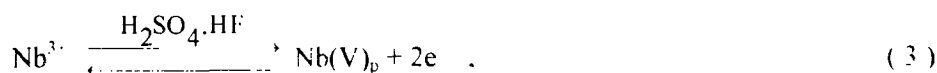
Была обнаружена сильная адсорбция азотсодержащих карбамидных добавок в растворах кислот [8] и в хлоридсодержащих расплавах мочевины с хлоридом аммония [9], причем, усиливались степень и скорость пассивирования поверхности. Методами инверсионной вольтамперометрии [7] обнаружено, что азотсодержащие добавки ослабляли адсорбцию воды и серной кислоты, но сами практически не участвовали в электрохимической стадии переноса электронов при окислении ниобия, — механизм такого действия добавок остался необъясненным. Было предположено комплексообразование ниобия с азотсодержащими соединениями [7] в ходе его ЭХП, поскольку известно, что ниобий способен координировать органические лиганды по кислородному атому лиганда (например, ацетон

и спирокарбон [10]), но комплексообразование его с карбамидными производными изучена недостаточно. Ранее было выявлено, что карбамид активно влияет на процессы химического полирования ниобия в сульфатно-фторидных растворах в присутствии азотной кислоты [11].

В настоящей работе приведена модель состояния анодно поляризуемого электрода Nb|раствор, по которой объяснено влияние добавок органических веществ карбамидного ряда на нестационарные режимы ЭХП ниобия в растворах плавиковой и серной кислот с учетом исследований комплексообразования ниобия с карбамидом и его производными.

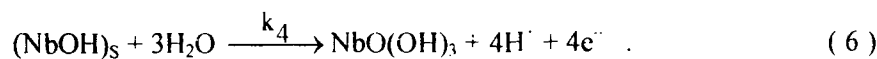
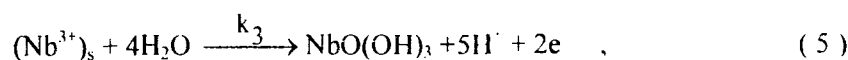
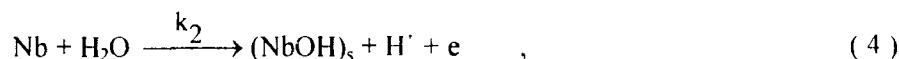
При построении модели исходили из основных стадий последовательно-параллельного окисления ниобия по схеме в работе [8], и из представлений адсорбционно-пленочной теории пассивации [12, 13]:

1 – стадии, определяющие сопротивление поляризации:

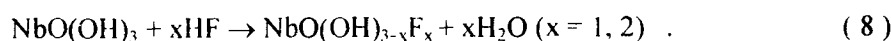
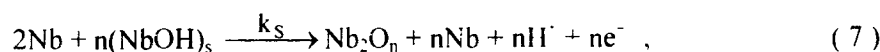


где индекс “s” относится к адсорбируемым частицам, индекс “p” – к растворимым соединениям ниобия, например [14 – 16]: $\text{H}[\text{NbO}(\text{OH})_2\text{SO}_4]$, $[\text{NbOSO}_4][\text{HSO}_4]$, $\text{H}_2[\text{NbO}(\text{SO}_4)]$, $[\text{NbOF}_3]$, $\text{H}_2[\text{NbOF}_5]$, $\text{H}_2[\text{NbF}_7]$, $\text{H}_2[\text{NbF}_x(\text{SO}_4)_{0,5(7-x)}]$ ($x = 1 \dots 7$):

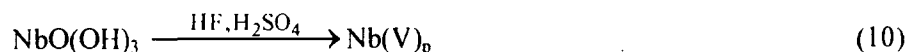
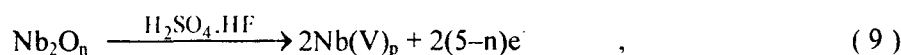
2 – образование “зародышей” и монослая пассивирующей пленки:



3 – тонохимические превращения на границе ниобий/пассивирующая пленка и пассивирующая пленка/раствор:



4 – растворение пассивирующей пленки (образование растворимых соединений ниобия):



Степень пассивирования (θ) зависит от скорости формирования поверхностного гидроксида (NbOH_2), глубины протекания в нем различных топохимических реакций, от скорости окисления поверхностных катионов (Nb^{3+}), с участием молекул воды. Предполагается, что топохимические реакции и ионный массоперенос внутри пассивирующей пленки мало изменяют степень закрытия поверхности (θ) по сравнению с химическими и электрохимическими стадиями растворения пассивирующего слоя и стадиями его формирования. Тогда, возможно составить уравнение состояния поверхности ниобия следующим образом:

$$\frac{d\theta}{dt} = H_0 + KC(1-\theta)f(\theta) - \theta[H_0 + V - V_n] , \quad (11)$$

где V , V_n – константы скоростей растворения и роста по толщине соответствующего пассивирующего слоя, $H_0 = k_2C(\text{H}_2\text{O})\exp(\eta_2/b_2)$ есть скорость пассивирования ниобия в чистой воде при заданном потенциале; $K = k_3k_5K_p^{-1}\exp(\eta_3/b_3)$; K_p – эффективная константа перехода (3), C – аналитическая концентрация ниобия у поверхности анода, η – перенапряжение реакций электронного перехода, b – тафельские коэффициенты, а $f(\theta)$ определяет тип изотермы адсорбции согласно работе [17].

При поступательном движении границы раздела фаз (со скоростью (v) для растворяемого анода [18]) на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) массоперенос описывается уравнением конвективной диффузии [18, 19]:

$$\frac{dC}{dt} + vVC = D\nabla^2C , \quad (12)$$

которое может быть приведено к виду:

$$\frac{dC}{dt} = -2v\nabla^2C - 2\left(1 - \frac{C_0}{C}\right) \left\{ \frac{D}{\delta^2} \cdot (C - C_0) - \frac{i}{zF\delta} \right\} , \quad (13)$$

где D – эффективный коэффициент диффузии ниобий-содержащих частиц, δ – толщина диффузионного слоя, C_0 – объемная концентрация ниобия в растворе, а поверхностная плотность тока (i) задается выражением [20, с.448]:

$$i = i_a(1-\theta) + i_n\theta , \quad (14)$$

где i_a определяется общей скоростью стадий (1) – (4) на непассивированной части поверхности, а i_n – предельный ток через пассивированную поверхность ВДЭ, – поэтому, справедливо уравнение:

$$\frac{di}{dt} = -(i_a - i_n) \frac{d\theta}{dt} . \quad (15)$$

Система уравнений (11), (13) – (15) полностью описывает состояние поляризуемого электрода $\text{Nb(ВДЭ)} | (\text{HF}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O})$. Все переменные величины в них функционально связаны с условиями поляризации электрода, именно:

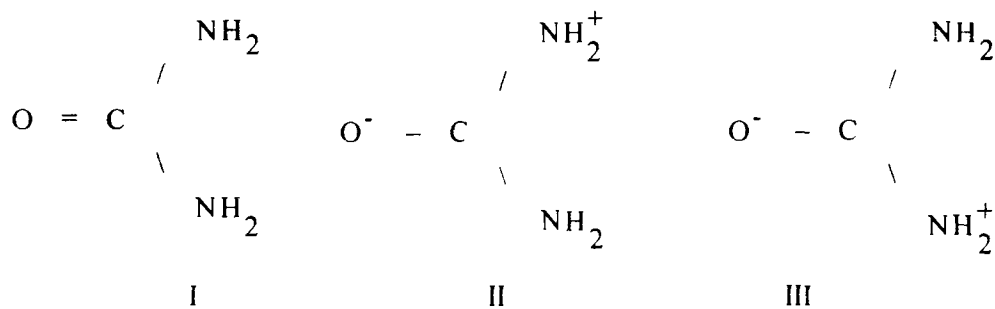
$$\begin{aligned}
 N_0 \propto \exp(\varphi), C(\text{H}_2\text{O}); \quad K \propto \exp(\varphi); \quad V_h \propto i_n; \quad V \propto C(\text{HF}); \quad i_a \propto \exp(\varphi); \\
 \delta \propto \omega^{-1/2}, \nu^{1/6}; \quad i_n \propto C(\text{HF}), \omega^{1/2}, \nu^{-1/6}, T^a \quad (a = 1, 2), \quad (16)
 \end{aligned}$$

исходя из уравнений для перечисленных кинетических параметров [18 – 21] (здесь: T – температура, φ – электродный потенциал, ν – гидродинамическая вязкость раствора, ω – угловая частота вращения ВДЭ). Соотношения этих величин влияют на стационарный ход электролиза. Очевидно, что их изменения влияют и на характер устойчивости решений системы уравнений состояния (11), (13) – (15). В частности, когда органические добавки ослабляют адсорбцию воды и серной кислоты [8, 9], то, тем самым, величина N_0 может уменьшиться до нуля, и основным становится механизм пассивации с участием только адсорбируемых катионов (Nb^{3+}), согласно известной модели Ориани и Тальбота [17], в которой показано генерирование устойчивых автоколебательных процессов, со стабилизацией нестационарного режима ЭХП ниобия.

Для выявления причины сильной адсорбции органических добавок был поставлен эксперимент. В эталонный раствор состава (мол. %): HF (10,34), H_2SO_4 (58,03), H_2O (31,63) – вводились добавки веществ: ацетилкарбамид, N,N'- метилацетилкарбамид, N,N'- диметилкарбамид, N,N'- фифенилкарбамид, карбамид, спирокарбон, тиокарбамид, фенилтиокарбамаид, N,N'- дифенилтиокарбамид, s- метилизотиокарбамид сернокислый. С учетом образования в растворе фторсерной кислоты, он соответствовал составу (мол. %): HF (0,95), HSO_3F (9,39), H_2SO_4 (48,64), H_2O (41,02). Такой раствор можно было отнести к безводной химической системе, поскольку вода в нем не может оставаться в свободном состоянии, образуя прочные гидраты с серной кислотой. Поэтому, решено было комплексные соединения ниобия с упомянутыми органическими веществами определять также в безводной системе: $\text{NbCl}_5 - L - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$, где L – карбамид, ацетилкарбамид, N,N'- метилацетилкарбамид. С применением метода относительной растворимости получены комплексные соединения карбамида и его производных в кристаллическом виде, которые затем исследовались методом инфракрасной (ИК) спектроскопии.

Соотнесение найденных в ИК - спектрах колебательных частот проводилось сравнением спектров карбамида и его производных со спектрами комплексных соединений ниобия (V) [22 – 25]. Известно, что для карбамида и его производных характерно образование координационных соединений через атом кислорода или азота. Принималось, что координация металла осуществляется через атом кислорода, если частота низкочастотной компоненты $\nu(\text{C}=\text{O})$ претерпевает заметные изменения, а интенсивные колебания $\nu(\text{CN})$ 1340 – 1540 cm^{-1} и $\nu(\text{NH})$ 3400 – 3100 cm^{-1} в координационных соединениях смещены в высокочастотную область. Эти изменения объяснялись тем, что атом азота NH - группы не связывается с атомами металла, а водородные связи в свободном от координации лиганде несколько ослаблены из-за взаимодействия атомов кислорода с ниобием. В случае образования координационных соединений карбамида с ниобием через атом азота частота $\nu(\text{C}=\text{O})$ должна повышать-

ся, а частота $\nu(\text{CN})$ понижаться. Доказательство образования координационных соединений хлорида ниобия (V) с карбамидом проводилось с учетом резонансного гибрида структур карбамида:



В свободной молекуле карбамида кратность связи $\text{C}=\text{O}$ понижена, а кратность связи $\text{C}-\text{N}$ повышена. Сопоставление ИК-спектров карбамида и координационного соединения позволило предположить, что координация с ниобием (V) осуществляется через атом кислорода. В этом случае, вероятность структуры I уменьшается [25]. Доказательством такому предположению являлись закономерные изменения частоты $\nu(\text{C}=\text{O})$ с 1625 см^{-1} до 1600 см^{-1} с понижением ее интенсивности, и повышение частоты $\nu(\text{CN})$ с 1450 см^{-1} до 1500 см^{-1} . Значение $\nu(\text{NH})$ практически не изменялось.

Инфракрасный спектр $\text{N,N}'$ -метилацетилкарбамида имеет валентные колебания $\nu(\text{C}=\text{O})$ в области 1685 см^{-1} , а $\nu(\text{CN})$ имеет значение 1548 см^{-1} . При этом, валентные колебания $\text{N}-\text{H}$ находятся в интервале $3321 - 3100 \text{ см}^{-1}$. При образовании комплексного соединения $\text{N,N}'$ -метилацетилкарбамида с NbCl_5 наблюдалось заметное смещение полос валентных колебаний $\nu(\text{CN})$ до 1495 см^{-1} , $\nu(\text{NH})$ до 3408 см^{-1} . Колебания $\nu(\text{C}=\text{O})$ изменялись слабо (до 1692 см^{-1}). Указанные изменения частот валентных колебаний дают основание считать, что в этом случае координация ниобия (V) происходит через атом азота, следовательно, вероятность образования структур II и III уменьшается.

По данным ИК спектроскопии имеются основания полагать, что координация ацетилкарбамида с ниобием (V) осуществляется через атом азота. Доказательством этого является характерные изменения волновых чисел в области $1400 - 1700 \text{ см}^{-1}$.

В общем случае, образование устойчивых полярных мезомерных форм определенного лиганда может объяснить его неактивное поведение в электрохимической стадии переноса электронов. Образование же катионных комплексов лиганда с ниобием может усиливать их десорбцию с поверхности анода, приводя к сглаживанию микровыступов, т.е. к усилению эффекта ЭХП. Таким образом, образование поверхностных координационных соединений ионов ниобия с карбамидом и его производными влияет на механизм анодного растворения ниобия, что позволяет управлять технологическим (колебательным) режимом ЭХП ниобия.

Литература.

1. Металлургия сверхпроводящих материалов. Под ред. Т.Люмана и Д.Дью Хьюза. Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1984. – 360 с.
2. Разработка технологии изготовления листового ниобия и методов его обработки // НИИ электрофизич. аппаратуры. – № ГР У67231. – Санкт-Петербург, 1991. – 43 с.
3. Разработка оптимальных режимов электрохимической обработки макетных изделий из ниобия и экспериментального образца технологической оснастки. // Симферопольский гос.ун-т. – № ГР 01.86.0045586. – Симферополь, 1987. – 117 с.
4. Diepers H., Schmidt O., Martens H., Sun F.S. A new method of electropolishing niobium // Phys. lett. – 1971. – Vol.37A, No2. – PP.139 – 140
5. Севрюкова Л.М. Электрохимическое полирование и анодное окисление сверхпроводящих резонаторов // Труды НИИЯФЭИА. Сверхпроводники и их использование в ускорительной технике. Вып. 5. – М.: Атомиздат, 1975. – С. 3– 8.
6. А.С. 1528820 СССР, МКИ С 25F 3/26. Электролит для анодного полирования ниобия Д.Б.Сандулов, В.Н.Устименко (Украина) – Заявл. 30.09.1987; Опубл.15.08.1989
7. Устименко В.Н., Хрулева О.Д. Карбамидные комплексы ниобия в полирующих растворах // Сб XIII Укр. конфер. по электрохимии 3 – 5 сентября 1992 г. (Ужгород). – К: КГУ. 1992. – С.123.
8. Хрулева О.Д., Устименко В.Н., Федоренко А.М. Действие добавок карбамидного ряда на процесс анодного растворения ниобия // Укр. химич. журн. – 1996. – Т.62, № 5–6. – С.109 – 113.
9. Туманова Н.Х., Богданович Д.В., Бабенков Е.А., Лапшин В.Ф. Химическое и электрохимическое растворение ниобия в низкоплавких электролитах // Укр. химич. журн. – 1996. – Т.62, № 5–6 – С.38 – 41.
10. Федоренко А.М. Метод относительной растворимости, теория и практика. Докт.дисс.– Симферополь, 1992. – 415 с.
11. Пат. РФ № 2023751. МКИ⁴ С 25 F 3/00, 3/08, 3/16, 5/00 Федоренко А.М., Цыганкова Т.А., Джафарова С.Э. Раствор для химического полирования ниобия. Опубл. 30.11.94.
12. Байрачный Б.И., Андрищенко Ф.К. Электрохимия вентильных металлов. – Харьков: Высшая школа, 1985. – 144 с.
13. Попов Ю.Н., Алексеев Ю.В. К основам теории пассивности металлов в водном электролите Электрохимия. – 1985. – Т.21. Вып. 4. – С. 499 – 504.
- 14.Кравцов В.И., Иваненко В.И., Кадырова Г.И. Исследование равновесий электродных реакции комплексов ниобия в кислых водных растворах. // Электрохимия. – 1987. – Т.23. Вып.1. – С.36–41
15. Бабко А.К., Набиванец Б.И. Состояние ниобия и тантала в растворах // Проблемы современной химии координационных соединений. Вып. 2. – Л.: ЛГУ, 1969. – С.111 – 128.

16. Барам И.И. Влияние C_{H_2F} и $C_{H_2SO_4}$ в их смеси на кинетику растворения Nb_2O_5 и Ta_2O_5 // Цветная металлургия – 1969. – № 4. – С. 78–82.
17. Talbot J.B., Oriani R.A. Steady state multiplicity and oscillations in passive film formation // J. Electrochim. Acta. – 1985. – Vol. 30, No. 10. – PP. 1277 – 1284.
18. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. – М.: Мир, 1974. – 552 с.
19. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия металлов. – Воронеж: Изд-во ВГУ. 1988. – 208 с.
20. Корыта М., Дворжак М., Богачкова Б. Электрохимия. – М.: Мир, 1977. – 472 с.
21. Анисимов Р.И., Коварский Н.Я. Потенциостатическое электрополирование ниобия в смесях серной и плавиковой кислот // Журнал прикладной химии. – 1984. – № 3. – С. 547 – 552.
22. Миничаева Л.Х., Сахарова В.Г., Иванова И.С. и др. Кристаллическая структура и колебательные спектры дибромида бис-(2,6-диэтил-4,8-диметил-2,4,6,8-тетраазобисцикло 3,3,0 окталином-3,7) тетраакводилития // Журн. неорганической химии. – 1988. – Т. 33, Вып. 2. – С. 281–288.
23. Зимакова И.Е. Экспериментальное обоснование возможности применения в медицине нового биологически активного класса химических веществ – производных бициклических бисмочевин. // Автореф. на соискание у.с. д.м.н. – Казань. 1978. – 42 с.
24. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. – М.: МГУ, 1977. – 85 с.
25. К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 411 с.