

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА

© 2012 В. М. Иевлев^{1,2}, С. Б. Куцев³, А. Н. Лагышев¹, О. В. Овчинников¹, Л. Ю. Леонова¹, М. С. Смирнов¹, А. А. Синельников¹, А. М. Возгорьков³, М. А. Ивкова¹

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

²Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Ленинский пр-т. 49, 11999 Москва, Россия

³Воронежский государственный технический университет, Московский пр-т 14, 394026 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 13.01.2012 г.

Аннотация. Исследована взаимосвязь люминесцентных свойств тонкопленочных структур на основе TiO_2 (рутил) с их структурой, определяемой условиями синтеза (термический отжиг и импульсная фотонная обработка). Установлена корреляция между интенсивностью наблюдаемой фотолюминесценции и изменением размера зерен и субзерен от нанокристаллических до субмикроструктурных. Выявлено влияние легирующих элементов (N и Ni) на интенсивность полосы люминесценции с максимумом около 825 нм.

Ключевые слова: диоксид титана, рутил, тонкие пленки, субструктура, фотолюминесценция, термический отжиг, импульсная фотонная обработка.

ВВЕДЕНИЕ

Разработке материалов и устройств фотовольтаики, в том числе излучателей повышенной яркости, уделяется большое внимание [1—5]. Среди наиболее распространенных подходов в решении такого рода задач — создание гетероструктур на основе пористого кремния, GaAs, квантовых точек, органических молекул. Большинство имеющихся на сегодня технологий получения высокоэффективных излучателей остаются далекими от совершенства и имеют высокую стоимость. Одними из наиболее перспективных и экологически чистых признаются технологии получения тонкопленочных керамических материалов, в том числе, на основе TiO_2 [6, 7]. Однако разработка технологий получения излучателей на основе TiO_2 сталкиваются с фундаментальной проблемой создания p - n -перехода $\text{TiO}_2(n)/\text{TiO}_2(p)$. Она связана с тем, что TiO_2 имеет ярко выраженный n -тип проводимости [8]. Поэтому необходима разработка керамик TiO_2 с примесной проводимостью p -типа, не приводящих к формированию новых кристаллических фаз. В настоящее время известны отдельные работы в этом направлении, предсказывающие, что введение атомов N, Co, Fe и Ni может обеспечить p -тип проводимости, а введение B, I, V, Cr — n -тип проводимости [9—13]. Имеются данные, свидетельствующие о том, что одна и та же примесь, например, азот, в разных условиях допирования может

приводить, как к усилению n -типа проводимости, так и p -типа проводимости [14]. Остается нерешенной проблема разработки способов эффективного легирования тонкопленочных керамик с целью получения примесной проводимости n - и p -типов и гетероструктур на их основе.

При выборе способа получения тонкопленочных керамик исходят из требований как к параметрам пленок (по структуре, субструктуре, свойствам), так и к предельно допустимым температурным режимам синтеза. Анализ опубликованных работ показывает, что ведутся интенсивные исследования роста пленок в относительно низкотемпературных процессах: химическое газофазное осаждение (ХГФО) с различными прекурсорами [15], магнетронное распыление [16], лазерная абляция [17]. Снизить температурную нагрузку позволяет фотонная активация процессов [18—20]. Однако остается невыясненным влияние сопутствующих процессу оксидирования примесей на физико-химические свойства получаемых тонкопленочных структур. Следует еще отметить, что большинство исследований выполнено для анатаза, синтезированного традиционными технологиями синтеза порошков и тонких пленок [21—25]. В ряде работ, наряду с изменениями абсорбционных свойств, анализировались и люминесцентные при фазовых превращениях анатаз — рутил [26—28]. Данные, полученные таким подходом, для тонкопленочных

образцов пока крайне ограничены и неоднозначны. Структура центров люминесценции остается малоисследованной. Вместе с тем люминесценцию отличает высокая чувствительность к наличию в кристаллической структуре примесей и дефектов. Они изменяют как спектральный состав, так и интенсивность люминесценции. В то же время системных исследований ее зависимости от размера зерен (субзерен) пленки рутила в широком интервале изменения их дисперсности не проводилось.

Цель настоящей работы — установление зависимости люминесцентных свойств тонкопленочных образцов диоксида титана от процессов их синтеза, структуры и легирующих элементов (N и Ni).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для выяснения зависимости люминесцентных свойств пленок TiO_2 от размера зерен и субзерен, вида легирующих элементов целесообразно иметь возможность изменения элементов субструктуры (зерен и субзерен) однофазных образцов с одноосной нормальной текстурой. Один из способов формирования ориентированных пленочных структур TiO_2 — хемозпитаксия в процессе оксидирования эпитаксиальных (монокристаллических) пленок Ti. Реализация топохимического процесса обеспечивает надежный прогноз ориентационных соотношений между оксидом и металлом на основе обобщенных кристаллогеометрических критериев [29]. Предсказываемая многоориентационная хемозпитаксия в эквивалентных ориентационных соотношениях вследствие разной симметрии сопрягаемых плоскостей оксида и металла, определяет формирование пленок заданной ориентации [30]. Режим процесса обеспечивает полное оксидирование металла и дисперсность субструктуры пленки оксида.

Монокристаллические (эпитаксиальные) пленки Ti ориентации (0001) толщиной 40÷50 нм выращивали методом электронно-лучевого испарения и конденсации на поверхности синтетической слюды (фторфлогопит) при температуре подложки не менее 773 К в установке с безмасляными средствами откачки (рабочее давление не выше 10^{-4} Па). Скорость конденсации Ti около $15 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$. Выбор в качестве ориентирующей подложки фторфлогопита (Ф) объясняется существенно большей шириной запрещенной зоны, чем у диоксида титана.

Оксидирование пленок осуществляли двумя способами:

— термический отжиг (ТО) в печи резистивного нагрева при температурах 673, 873, 1073 и 1273 К. Время отжига составляло 10 минут;

— импульсная фотонная обработка (ИФО) излучением мощных импульсных ксеноновых ламп ИНП 16/250. Время обработки варьировали от 1.4 до 1.8 секунд. При выборе условий ИФО учитывали, что пороговое значение плотности энергии (E_n), поступающего на образец излучения, при которой пленка Ti оксидируется до рутила, составляет $95 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ (время облучения 1.2 с).

Оксидирование производили не только в атмосфере воздуха, но и в атмосфере чистого кислорода. Такой подход использовали для выявления влияния на свойства получаемых образцов возможного азотирования оксидируемой пленки титана в первых условиях. Для выявления эффекта легирования пленок TiO_2 атомами Ni, были приготовлены пленки Ti с примесью Ni (~1 ат. %). Образцы получали совместной конденсацией Ti и Ni при подборе соответствующего соотношения скоростей конденсации Ni ($0.2 \div 0.3 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$) и титана ($15 \text{ нм} \cdot \text{с}^{-1}$).

Измерения фотолюминесценции образцов проводили на автоматическом спектрально-люминесцентном комплексе [31]. Спектры люминесценции в спектральной области 400÷860 нм регистрировали с помощью дифракционного монохроматора МДР-23 (ЛОМО, Россия), к выходной щели которого подключен фотоэлектронный умножитель R928P (Hamamatsu, Япония), работающий в режиме счета фотонов, с источником питания С4900-51 (Hamamatsu, Япония). Образец помещали в вакуумный оптический криостат, в котором достигали давление 10^{-4} Па, и охлаждали до температуры 77 К. Управление световыми потоками возбуждения и регистрация импульсов ФЭУ осуществляли с помощью компьютера, через блок сопряжения. Люминесценцию возбуждали азотным лазером ЛГИ-21 с длиной волны 337 нм, мощностью на выходе излучателя 3 кВт, длительностью импульса 8 нс и частотой следования импульсов 100 Гц.

Структуру и ориентацию пленок исследовали методами дифракции электронов и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопах ЭМВ-100БР и Tescnai G2 20F S-T (FEI)*. Качественную оценку наличия примеси проводили получением РЭМ-изображений в обратно рассеянных электронах на микроскопе NVision 40 (Carl Zeiss).

* Исследование на микроскопе Tescnai G2 20F S-T (FEI) выполнено в Центре НСМН БелГУ.

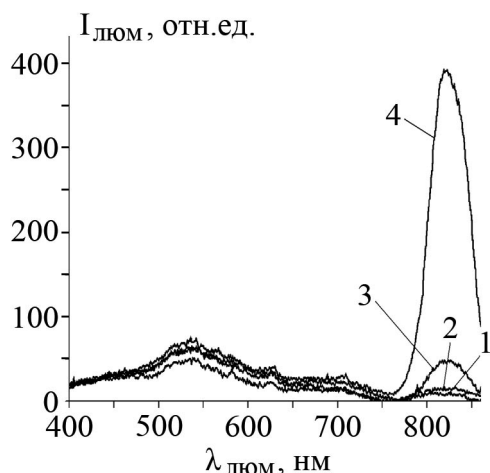


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции тонких пленок TiO_2 (записанные при $T = 77$ К и $\lambda_{\text{возб}} = 337$ нм), полученных ТО на воздухе при: 673 К — 1; 873 К — 2; 1073 К — 3; 1273 К — 4

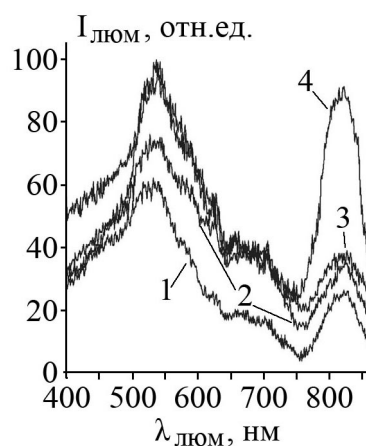


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции тонких пленок TiO_2 (записанные при $T = 77$ К и $\lambda_{\text{возб}} = 337$ нм), полученных ИФО при экспозициях: 1.2 с — 1; 1.4 с — 2; 1.6 с — 3; 1.8 с — 4

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основные закономерности поведения спектров люминесценции пленок TiO_2 , полученных оксидированием на воздухе ТО и ИФО, приведены, соответственно, на рис. 1 и 2. В спектрах низкотемпературной (77 К) люминесценции пленок TiO_2 , полученных ТО, наблюдается интенсивная полоса в ближней ИК области с $\lambda_{\text{max}} = 825$ нм (рис. 1). Кроме того, в коротковолновой части видимого участка для этих же образцов отмечалась широкая, бесструктурная полоса свечения с максимумом при $\lambda_{\text{max}} = 535\div 545$ нм, которая также как и первая принадлежит к собственным полосам люминесценции чистой двуокиси титана [25—28]. При этом наиболее интенсивное свечение в области 825 нм отмечается для образцов, полученных при максимальной температуре оксидирования, составляющей 1273 К (кривая 4, рис. 1). Для образцов, полученных при температурах ниже 1073 К, свечение в этой полосе предельно слабое. В тоже время увеличение температуры оксидирования в меньшей степени сказывается на интенсивности желто-зеленого свечения.

Для образцов, полученных методами ИФО на воздухе, как и для низкотемпературного ТО, люминесцентное свечение в ближней ИК области отсутствует, либо очень слабое (рис. 2); его интенсивность монотонно увеличивается с ростом экспозиции (рис. 2). Свечение с максимумом при 535—545 нм также наблюдается и увеличивается с ростом экспозиции.

Структурные исследования для этих образцов показали следующее. В процессе ТО ориентиро-

ванной нанокристаллической пленки Ti в температурном диапазоне 600—700 К в ее объеме образуется эпитаксиальная фаза рутила, текстурированная по соотношениям:

$$(010), [100]\text{TiO}_2 \parallel [(0001), [1\bar{1}00], [10\bar{1}0] \text{ и } [01\bar{1}0]\text{Ti}] \quad (1)$$

с небольшой азимутальной разориентацией до 2° : Нанокристаллы рутила за время отжига прорастают на всю толщину пленки вследствие активной взаимной диффузии кислорода по границам зерен. При 673 К средний размер зерен оксида достигает 25 нм. Все отражения на электронограмме для пленки, полученной оксидированием при 873 К, отвечают рутилу. Четкий дифракционный контраст ПЭМ-изображения при ускоряющем напряжении 200 кВ выявляет блочную субструктуру с размерами блоков до 150 нм, зерен и субзерен — около 30 нм. Дальнейшее повышение температуры процесса не изменяет ориентационных соотношений (1), и приводит к увеличению размера зерен. Для пленок рутила, полученных при 1273 К, характерны та же ориентации (1) и блочная субструктура (рис. 3) с размером зерен и субзерен от 50 до 500 нм. Собираетельная рекристаллизация в процессе оксидирования приводит к увеличению размера зерен, и не устраняет азимутальную разориентацию от соотношения (1). Основные ориентации (1) зерен TiO_2 и двойниковые к ним предопределяют основные типы большеугловых границ зерен: 120-градусные, двойниковые по плоскостям $\{101\}$ TiO_2 . Как известно [32], двойникование по плоскостям $\{101\}$ рутила равносильно повороту решетки двойника вокруг оси $\langle 010 \rangle$ на 117.2° . Таким об-

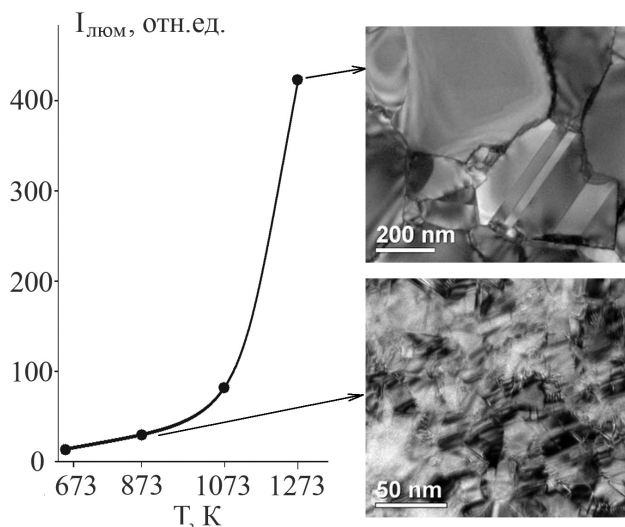


Рис. 3. Зависимость пиковой интенсивности люминесценции с $\lambda_{\text{max}} = 825$ нм ориентированных пленок TiO_2 от температуры отжига и ПЭМ-изображения исследуемых структур

разом, 120-градусные границы зерен можно отнести к специальным границам двойникового типа с угловым несоответствием $\Delta\theta$ около 2.8° .

В результате ИФО в течение 1.4 с монокристаллическая пленка Ti полностью оксидируется с образованием рутила. По ориентации и субструктуре она подобна пленке, полученной термическим оксидированием при 873 К. В тоже время для нее характерна большая дисперсность субструктуры зерна и более узкие двойники. Увеличение $E_{\text{п}}$ до $160 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ (времени экспозиции до 2.0 с) не приводит к каким-либо существенным структурно-фазовым изменениям.

Таким образом, и ИФО, и низкотемпературный ТО формирует пленку оксида TiO_2 (рутил), состоящую из блоков нанокристаллов размером до 30 нм. Дальнейшее повышение температуры отжига пленки Ti приводит к совершенствованию субструктуры, понижению пористости пленки, дисперсности нанозерен TiO_2 . При этом более интенсивная ИФО оставляет образцы более мелкодисперсными по сравнению с ТО.

Структурные данные, свидетельствующие о том, что TiO_2 представлен рутилом, согласуются с результатами люминесцентных исследований. Именно для кристаллической модификации TiO_2 -рутила характерна полоса в ближней ИК области с максимумом 825 нм [27]. Она имеет рекомбинационный характер, поскольку стоксов сдвиг составляет 2.1 эВ. В работе [27] это свечение наблю-

далось для монокристаллического рутила и связывалось с захватом свободного электрона на центр люминесценции из зоны проводимости (механизм Ламбэ-Клика). За эту люминесценцию по данным работ [27, 28, 33—37] ответственны собственные дефекты TiO_2 (вакансии кислорода V_{O}^- , межузельный титан Ti_i^+). Следует заметить, что в работах [34, 37] найдена зависимость интенсивности люминесценции в этой полосе от концентрации кислородных вакансий. Таким образом, будем учитывать при дальнейшем анализе результатов, что кислородные вакансии могут входить в состав центров ИК-люминесценции.

За свечение в коротковолновой области по данным работ [28] отвечают иные дефекты. Это свечение отмечалось, как для рутила, так и для анатаза, с тем лишь отличием, что во втором случае интенсивность свечения существенно выше [27, 28, 38]. Эта люминесценция также рекомбинационная (стоксов сдвиг относительно края фундаментального поглощения — 0.8 эВ). Однако его природа и механизмы более неоднозначны, чем в ИК-полосе [31—33]. Большинство авторов склоняется к связи этого свечения с дефектами, расположенными в приповерхностной области кристаллитов [28]. С учетом этих обстоятельств можно заключить, что поведение менее интенсивной желто-зеленой полосы не противоречит полученным структурным данным. Низкая интенсивность этой полосы связана с меньшей в фазе рутила концентрацией центров люминесценции за нее ответственных, чем в анатазе. Эти дефекты могут быть сконцентрированы в границах зерен, имеющих иную атомную структуру. Вместе с тем представленные на рис. 1 и 2 данные свидетельствуют о том, что с повышением структурного совершенства пленок интенсивность зелено-желтого свечения возрастает.

Еще одной принципиально важной обнаруженной закономерностью для всех из исследованных образцов является зависимость интенсивности ИК-люминесценции от степени структурного совершенства пленки TiO_2 . Для ТО эту закономерность демонстрирует рис. 3. Полученные зависимости пиковой интенсивности для свечения в полосе с $\lambda_{\text{max}} = 825$ нм ориентированных пленок TiO_2 от температуры отжига на воздухе сопоставляли с ПЭМ-изображениями исследуемых структур. С увеличением степени структурного совершенства снижается удельная поверхность границ (рис. 4) соответственно и концентрация поверхностных дефектов, выступающих в роли центров безызлу-

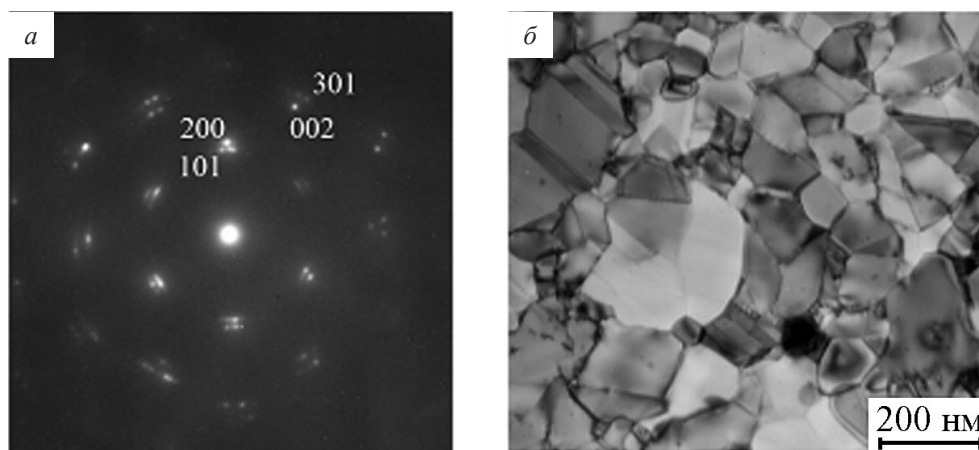


Рис. 4. Электронограмма (а) и ПЭМ-изображение (б) пленки рутила, полученной ТО при 1273 К

чательной рекомбинации. Это приведет к увеличению интенсивности свечения. Однако здесь следует учитывать, что реальная картина может быть усложнена. С одной стороны, увеличение температуры может приводить к росту концентрации кислородных вакансий, что должно способствовать росту интенсивности этой полосы. А с другой, известно [39] о возможности десорбции кислорода с поверхности (до двух монослоев), что будет способствовать формированию кластеров титана — каналов безызлучательной рекомбинации. Это обстоятельство следует рассматривать как конкурирующий канал в общей рекомбинационной картине, что и оставит интенсивность ИК полосы низкой.

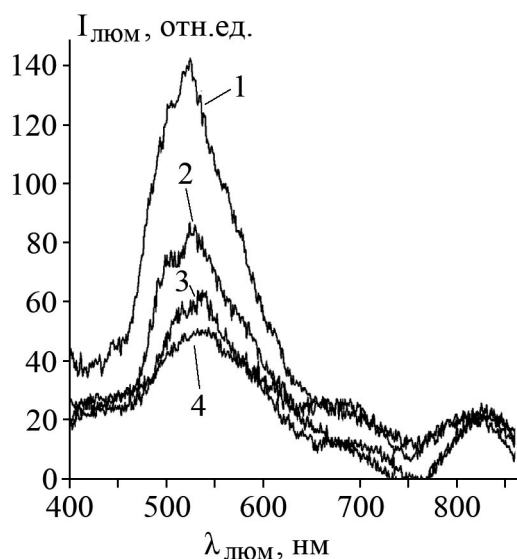


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции тонких пленок TiO_2 нелегированных 1, 3 и легированных никелем 2, 4 (записанные при $T = 77 \text{ К}$ и $\lambda_{\text{возб}} = 337 \text{ нм}$), прошедших ТО при 1073 К в кислороде 1, 2 и на воздухе 3, 4

Приведенные рассуждения и данные о субструктуре пленок, приготовленных ИФО, также вполне удовлетворительно объясняют обнаруженные закономерности (рис. 2).

Обратимся теперь к вопросу о том, как сказываются примеси, сопутствующие оксидированию на воздухе, и специальное легирование Тi никелем на структурные и люминесцентные свойства пленок TiO_2 . На рис. 5 представлены спектры фотолюминесценции тонких пленок TiO_2 , полученных ТО при 1073 К в кислороде без (кривая 1) и с легирующей примесью Ni — (1 %) (кривая 2). При сравнении этих спектров со спектрами аналогичных образцов, но оксидированных на воздухе (3 и 4), обращает на себя внимание факт сильного тушения ИК-полосы люминесценции и значительное, в 3—3.5 раза (кривая 1, рис. 5) возрастание зелено-желтой полосы без изменения ее формы и положения. Эта полоса снижается при введении примеси Ni (кривая 2, рис. 5) и приближается по интенсивности к пленке TiO_2 , полученных ТО при 1073 К на воздухе (кривая 3, рис. 5). Кривая 3, также как и кривая 4, соответствующая пленке TiO_2 с примесью Ni, полученной на воздухе, приближаются по интенсивности в этой области ко всем образцам, полученным при разных температурах (рис. 1).

На рис. 6 представлены электронограмма, светлопольное и темнопольное изображения, характеризующие фазовый состав, ориентацию и субструктуру пленки, полученной оксидированием при 873 К, легированной Ni пленки Тi. Как и в случае с оксидированием пленок чистого титана, при оксидировании легированных никелем пленок все отражения на электронограмме соответствуют рутилу, за исключением слабых отражений 001,

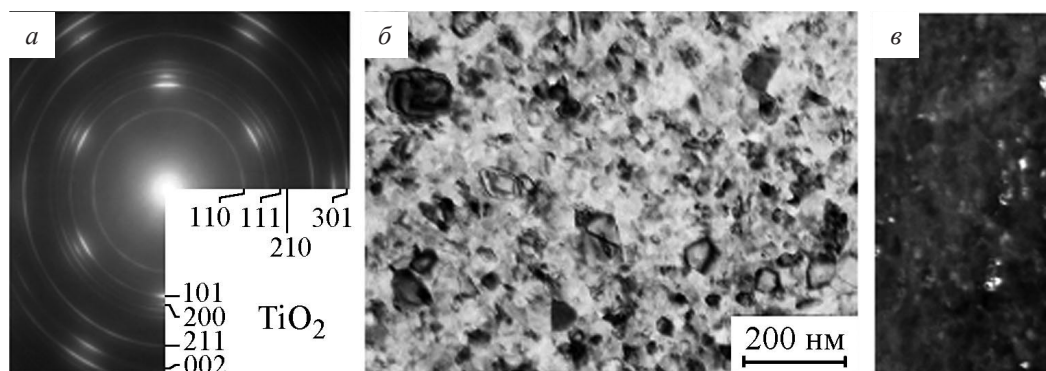


Рис. 6. Электронограмма (а), светлопольное (б) и темнопольное (в пучке 110) ПЭМ-изображения пленки рутила, полученной полным окислением легированной пленки титана (ТО в атмосфере воздуха при 873 К)

запрещенных структурным фактором для пространственной группы $P4_2/mnm$. Их возникновение возможно связано с влиянием легирования. Значения межплоскостных расстояний с точностью до 0.5 % совпадают со значениями для синтетического рутила, представленными в базе данных JCPD 78-2485. Субструктура легированной и нелегированной пленок оксида титана идентичны: три симметрично-эквивалентные ориентации и возможность двойникования кристаллов по плоскостям $\{101\}$, наличие произвольно ориентированных зерен обеспечивают высокую дисперсность сплошной пленки. Эпитаксиальные зерна рутила имеют блочную субструктуру: размер блоков до 150 нм, зерен и субзерен — около 20 нм. Поперечный размер отдельных зерен достигает 100 нм. Размер произвольно ориентированных зерен, определенный по темнопольному изображению в отражении 110 (рис. 6в), составляет от 5 до 15 нм.

Представленные на рис. 7 электронограмма и ПЭМ-изображение характеризуют ориентацию и субструктуру пленки, полученной ТО при $T = 1273$ К. Из них следует, что легирование Ni (1 ат.%) не влияет на ориентацию и субструктуру пленки рутила. Для легированных пленок рутила, полученных при 1273 К, характерны та же ориентация (1) и блочная поликристаллическая субструктура с размером зерен и субзерен от 50 до 500 нм. Собираетельная рекристаллизация в процессе окисления при $0.6T_{\text{пл}}$ приводит к увеличению размера зерен, но не устраняет азимутальную разориентацию от соотношения (1). Отличием от пленок нелегированного рутила является наличие и в этом случае на электронограмме запрещенных рефлексов 001. Методом обратно отраженных электронов (ESB) установлена неоднородность концентрации Ni в пределах пленки TiO_2 : она выше

в эпитаксиальных блоках (рис. 7в, з). Эти данные позволяют понять, в свою очередь, и поведение спектров люминесценции.

Итак, интенсивность ИК-полосы очень чувствительна к степени дисперсности пленки и к условиям окисления. Окисление в среде чистого кислорода, т.е. когда из процесса окисления исключен азот воздуха (кривая 1, рис. 5) приводит к практически полному тушению ИК-люминесценции. Этот факт согласуется с данными работ [36, 37] и подтверждает точку зрения о том, что в состав центра люминесценции входит кислородная вакансия. Окисление в чистом кислороде может снижать эффективность нестехиометрического вакансионного роста. В этом предположении становится понятным снижение интенсивности ИК-люминесценции. Окисление на воздухе, наоборот, способствует термодинамическому росту кислородных вакансий за счет влияния азота. Следствием этого может быть большая интенсивность ИК-свечения (рис. 1).

Введение примеси никеля при окислении в атмосфере кислорода не приводит к усилению ИК-люминесценции, оставляя ее очень слабой (кривая 2, рис. 5). При окислении в атмосфере воздуха примесь никеля тушит ИК-люминесценцию (кривая 4, рис. 5). Эта закономерность, с одной стороны, согласуется с фактом сверхструктурных преобразований в решетке TiO_2 , следствием которого будет тушение собственной люминесценции рутила. С другой стороны указывает на то, что примесь никеля блокирует абсорбцию азота и мешает эффективной десорбции кислорода из приповерхностной области, что не приводит к росту вакансий. Это заключение имеет подтверждение в спектрах фундаментального поглощения исследованных образцов.

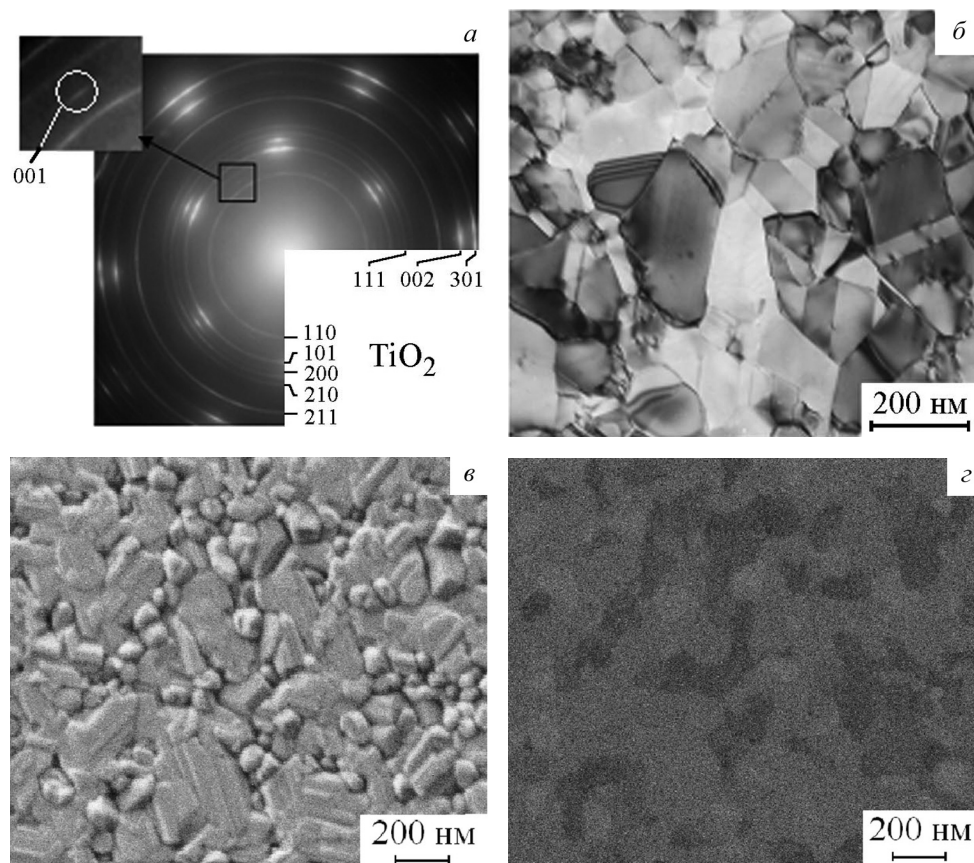


Рис. 7. Электронограмма (а) и светлопольное (б) ПЭМ-изображения, РЭМ изображение во вторичных (в) и обратно отраженных электронах (г) пленки рутила, полученной полным окисдением легированной никелем пленки титана (ТО при 1273 К)

Зеленая полоса зависит от введения примеси более сложным образом. Окисдование в атмосфере кислорода усиливает это свечение (кривая 1, рис. 5). При этом структурные исследования говорят о том, что фазовый состав пленок не изменялся от рутила к анатазу, чем объясняется изменение спектрального состава люминесценции в двуокиси титана в работах [33, 34]. Вместе с тем усиление свечения в этом случае указывает на то, что кислородные вакансии не входят в состав центров свечения. Эту точку зрения подтверждает и слабое тушение зелено-желтой полосы примесью никеля в случае окисдования в кислороде. С другой стороны, избыток кислорода может приводить к снижению концентрации поверхностных дефектов, выступающих в роли конкурирующих с люминесценцией центров безызлучательной рекомбинации. Этот факт свидетельствует о более сложной природе центров люминесценции, определяемой не только структурной модификацией решетки TiO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совместный анализ фотолюминесценции и структуры пленок TiO_2 указывает на сильную зависимость излучательных свойств пленок рутила от размера зерен. Установлена размерная зависимость фотолюминесценции тонких ориентированных пленок рутила, проявляющаяся в 30-кратном снижении интенсивности характерной для рутила полосы в ближней ИК-области ($\lambda_{\text{max}} \sim 820$ нм) при изменении дисперсности зеренной субструктуры от субмикроструктурной до нанокристаллической. Обнаружена зависимость люминесценции от кислородных вакансий. Введение примеси азота и никеля в диоксид титана приводит к перераспределению интенсивности в полосах люминесценции с $\lambda_{\text{max}} = 825$ нм и $\lambda_{\text{max}} = 535 \div 545$ нм, что отражает изменение концентрации центров локализации носителей заряда и безызлучательной рекомбинации.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ (11-03-12140-офи-м-2011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берг А., Дин П. Светоизлучающие диоды. М.: Мир, 1999. 686 с.
2. Abstreiter G., et al. // *Semicond. Sci Technol.* 1996. V. 11. P. 1525.
3. Trupke T., et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82. P. 2996.
4. Алферов Ж. И., Андреев В. М., Румянцев В. Д. // *ФТП.* 2004. Т. 38. Вып. 8. С. 937.
5. Michael O'Neill // *Силовая Электроника.* 2009. № 1. С. 2.
6. Haque S. A., et al. // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. P. 683.
7. Das S., et al. // *Appl Phys. Lett.* 2011. V. 98. P. 202102 1.
8. Ghosh A. K., Wakim F. G., Addiss R. R. // *Phys. Rev.* 1969. V. 184. № 3. P. 979.
9. Das S., et al. // *Mat. Chem. and Phys. Lett.* 2011. V. 127. P. 887.
10. Liao L. C.-K., Lin C.-C. // *Thin Solid Films.* 2008. V. 516. P. 1998.
11. Umebayashi T., et al. // *J. of Phys. and Chem. Sol.* 2002. V. 63. P. 1909.
12. Mowbray D. J., et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. P. 12301.
13. 'Ga o H., et al. // *Chem. Enh. Technol.* 2002. V. 32. № 6. P. 867.
14. Zhao Z., Liu Q. // *J of Physics D: Appl. Phys.* 2008. V. 41. P. 025105 1.
15. Moro L., et al. // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 81. № 9. P. 6140.
16. Ordine A., et al. // *Surface and Coatings Technology.* 2000. V. 133—134. P. 583.
17. Diegel M., et al. // *Applied physics. A, Materials science & processing.* 1998. V. 66. № 2. P. 183.
18. Huisken F., et al. // *Journal of Nanoparticle Research* 1. 1999. P. 293.
19. Losurdo M., et al. // *Physica Status Solidi (A).* 2009. V. 203. № 7. P. 1607.
20. Ghamsari M. S., Bahramian A. R. // *Materials Letters.* 2008. V. 62. P. 361.
21. Wang Z., Helmersson U., Käll P. O. // *Thin Solid Films.* 2002. V. 405. P. 50.
22. Hasan M. M., et al. // *International Journal of Chemical and Biological Engineering.* 2008. V 1—2. P. 92.
23. Yang C., et al. // *Applied Surface Science.* 2008. V. 254. P. 2685.
24. Amor S. B., et al. // *Surf. Coat. Technol.* 1998. V. 102. P. 63.
25. Asthana A., et al. // *Microscopy and Microanalysis.* 2010. V. 16. P. 1360.
26. Anpo M., Tomonary M., Fox M. A. // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. № 21. P. 7300.
27. Forss L., Schubnell M. // *Appl. Phys. B.* 1993. V. 56. P. 363.
28. Nakajima H., Mori T., Watanabe M. // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 96. № 1. P. 925.
29. Иевлев В. М., Бугаков А. В. Уразова О. А. // *Вестник ВГТУ. Сер. Материаловедение.* 2003. Вып. 1.4. С. 28.
30. Иевлев В. М. и др. // *Материаловедение.* 2011. № 11. С. 8.
31. Smirnov M. S., et al. // *Physica B.: Cond. Mat.* 2009. V. 404. P. 5013.
32. Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Издательство АН СССР, 1947. 144 с.
33. Shi J., et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. № 2. P. 693.
34. Addiss R. R., et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1968. V. 12. № 11. P. 397.
35. Ghosh A. K., Wakim F. G., Addiss R. R. // *Phys. Rev.* 1973. V. 8. № 10. P. 4842.
36. Montocello F., et al. // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 94. № 3. P. 1501.
37. Guidi V., et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. № 1. P. 120.
38. Haart L. G. J., Blasse J. // *J. Sol. State Chem.* 1986. V. 61. № 1. P. 135.
39. Lisachenko A. A., et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. P. 14440.

Иевлев Валентин Михайлович — д.ф.-мат.н., профессор, академик РАН, заведующий кафедрой материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208735, e-mail: rmileme@mail.ru

Кущев Сергей Борисович — д.ф.-мат.н., профессор, Воронежский государственный технический университет; тел.: (473) 2467633, e-mail: kushev_sb@mail.ru

Латышев Анатолий Николаевич — д.ф.-мат.н., профессор, кафедра оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Ievlev Valentin M. — grand PhD (Phys.-Math.), professor, Academician, RAS, head of Materials Science and Industry of Nanosystems chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208735, e-mail: rmileme@mail.ru

Kushev Sergey B. — grand PhD (Phys.-Math.), professor, Voronezh State Technical University; tel.: (473) 2467633, e-mail: kushev_sb@mail.ru

Latyshev Anatoly N. — grand PhD (Phys.-Math.), professor, Optics and Spectroscopy chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Овчинников Олег Владимирович — д.ф.-мат.н., заведующий кафедрой оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Леонова Лиана Юрьевна — к.ф.-мат.н., доцент кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Смирнов Михаил Сергеевич — к.ф.-мат.н., доцент кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Синельников Александр Алексеевич — к.ф.-мат.н., заведующий лабораторией, кафедра материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, тел.: (473) 2208735, e-mail: rmileme@mail.ru

Возгорьков Александр Михайлович — аспирант кафедры «Общей физики радиоэлектронного профиля, Воронежский государственный технический университет; тел.: (473) 2467633, e-mail: rmileme@mail.ru

Ивкова Маргарита Александровна — магистрант 2-го года обучения кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Ovchinnikov Oleg V. — grand PhD (Phys.-Math.), head of Optics and Spectroscopy chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Leonova Liana Yu. — PhD (Phys.-Math.), assistant professor of Optics and Spectroscopy chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Smirnov Michael S. — PhD (Phys.-Math.), assistant professor of Optics and Spectroscopy chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Sinelnikov Alexander A. — PhD (Phys.-Math.), head of laboratory of Materials Science and Industry of Nanosystems chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208735, e-mail: rmileme@mail.ru

Vozgorkov Alexander M. — the post-graduate student, General physics of radio-electronic profile chair, Voronezh State Technical University; tel.: (473) 2467633, e-mail: rmileme@mail.ru

Ivkova Margarita A. — the undergraduate of Optics and Spectroscopy chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

ВЛИЯНИЕ ГИДРОФОБНОСТИ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТНО-НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ-НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМАЗКИ

© 2012 А. Г. Сырков, В. В. Тарабан, Е. А. Назарова

*Санкт-Петербургский государственный горный университет, В. О., 21 линия, д. 2,
199106 Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 08.03.2012 г.

Аннотация. Обоснована целесообразность введения понятия «поверхностно-наноструктурированные металлы». Проанализированы возможности адсорбционного модифицирования поверхности порошков металлов в парах четвертичных соединений аммония для регулирования трибохимических свойств металлов и смазки, содержащей эти металлы в качестве присадки. Общая тенденция заключается в том, что для достижения минимального интегрального показателя трения D трибологической пары со смазкой необходимо сочетание хороших водоотталкивающих свойств и невысокой реакционной способности поверхностно-наноструктурированной металлической присадки.

Ключевые слова: адсорбционное модифицирование, металлические порошки, наноструктурированные металлокомпозиты, трение, адгезия, смазка.

ВВЕДЕНИЕ

Задачи сохранения стабильности свойств и улучшения качества металлов остро стоят не только при их получении, но и в процессе хранения и функционального использования. Актуальность решения этих задач в XXI веке возрастает в связи с потребностью промышленности в дисперсных, в том числе, в наноструктурированных металлических материалах. Последние характеризуются, как правило, невысокой устойчивостью в воздушной атмосфере и агрессивных техногенных средах. Металлы в тонкопленочном и высокодисперсном состояниях входят в состав металлodieлектрических структур и структур металл-диэлектрик-полупроводник (МДП), которые являются основой многих электронных устройств. Кроме того, наноструктурированные порошки металлов активно применяют для наполнения и улучшения свойств различных органополимерных композиций [1, 2].

Многие из разрабатываемых сегодня методов нанотехнологии металлов часто являются достаточно дорогими и энергоемкими (электровзрыв, синтез в плазме, пластическая деформация металлов). Главное же, они не решают центральную проблему современного твердотельного производ-

ства: обеспечить надежную воспроизводимость структуры и свойств материалов от образца к образцу и от синтеза к синтезу.

В ряде случаев достаточно успешным и оправданным является подход, основанный на хемосорбции в необратимых условиях различных веществ на поверхности дисперсных или компактных металлов [2, 3]. В этом случае будет более точно говорить о получении не просто наноструктурированных материалов, а о синтезе поверхностно-наноструктурированных металлов [2]. В самом общем случае, металл-подложка не обязательно должен быть наноструктурированным материалом и может представлять собой достаточно грубодисперсный порошок металла или, например, обычную сталь [4, 5]. Многие из областей применения металлов (адсорбция, катализ, смазка, трение, электроника) предъявляют достаточно высокие требования к свойствам поверхности материала, в том числе, к ее термо-химической стабильности. Поэтому в этом случае представляется логичным применять методы нанотехнологии, приводящие, прежде всего, к повышению качества поверхности металла.

Цель данной работы — проанализировать особенности трибохимических свойств поверхностно-

наноструктурированных металлов (Al, Cu, Ni), полученных путем адсорбционного модифицирования металлов катионактивными препаратами на основе четвертичных соединений аммония.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Соответствующие методики поверхностного модифицирования металлов и характеристика их строения подробнее рассмотрены нами ранее [2, 4—9]. В качестве веществ-модификаторов для обработки поверхности металлов из паровой фазы мы использовали препараты алкамон (А) и триамон (Т), которые в России традиционно применяются для придания антистатических свойств текстильным и полимерным материалам. Состав Т отвечает химической формуле $[(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N}^+\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{SO}_3^-]$. Состав А является более высокомолекулярным препаратом. Алкильный радикал в катионе алкамона соответствует числу атомов углерода $n = 10 \div 18$. Исходные порошки алюминия (ПАП-2, удельная поверхность $2,6 \text{ м}^2/\text{г}$), меди (ПМ1, $0,6 \text{ м}^2/\text{г}$) и карбонильного никеля ($0,4 \text{ м}^2/\text{г}$) обрабатывали по разной программе парами А и Т [2, 4, 9]. Металлы обрабатывали либо одним препаратом (А или Т), либо смесью (А + Т), либо последовательным взаимодействием с Т и А. Получили соответственно серию образцов вида: М/А, М/Т, М/ (А + Т), М/Т/А, где М = Al, Ni, Cu. Кроме того, в качестве образца сравнения использовали порошок вида М/ГКЖ. Этот порошок представляет собой дисперсный металл, обработанный парами гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (ГКЖ-94). Величину адсорбции паров воды ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) измеряли эксикаторным методом при $P/P_0 = 0,96 - 0,98$ ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Реакционную способность (р.с.) определяли гравиметрически по удель-

ному приросту массы образцов при окислении в печи (1173 К , 300 с) в условиях свободного доступа воздуха ($P = 1 \text{ атм}$, влажность $60 \pm 10 \%$). Антифрикционные свойства порошков в составе масла И-20 оценивали путем измерения акустическим методом интегрального показателя эмиссии D (пропорционального силе трения) в трибологической паре сверло-стальная пластина со смазкой, которая содержит исследуемый порошок металла. Измерение D проводили на специальном стенде в ультразвуковом диапазоне частот ($20 - 300 \text{ кГц}$) с помощью сертифицированного прибора АРП-11. Содержание добавки порошка в смазке — не более 1% по массе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее простые зависимости (рис. 1, 2) имеют место для смазки, наполненной Al- или Ni-образцами. Наблюдается общая тенденция: D уменьшается (трение падает) при невысоких значениях реакционной способности модифицированных порошков-наполнителей. В случае порошков на основе алюминия четко соблюдается следующая зависимость. D уменьшается по мере снижения величины $a_{\text{H}_2\text{O}}$ (то есть с ростом гидрофобности образцов), что видно из табл. 1.

Для удобства сопоставления с данными рис. 1—3 виды образцов порошка в табл. 1—3 расположены по мере возрастания их реакционной способности (например, в табл. 1 от Al/Т к Al/Т/А).

Из табл. 1 и 2 следует, что порошок вида М/ (А + Т), модифицированный в смесевом режиме обработки, наиболее сильно снижает трение в системе по сравнению с порошками вида М/А и М/Т (М = Al, Ni).

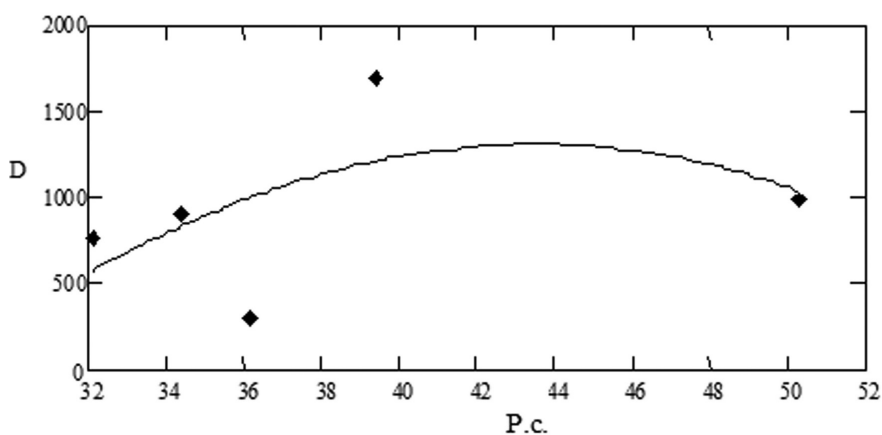


Рис. 1. Зависимость D от реакционной способности (%) наполнителя для смазки с модифицированными добавками на основе Al-пудры (ПАП-2). Аппроксимирующее уравнение (Math Cad) $D = 711y - 7.03y^2 - 4330 \ln y$, где y - реакционная способность при окислении

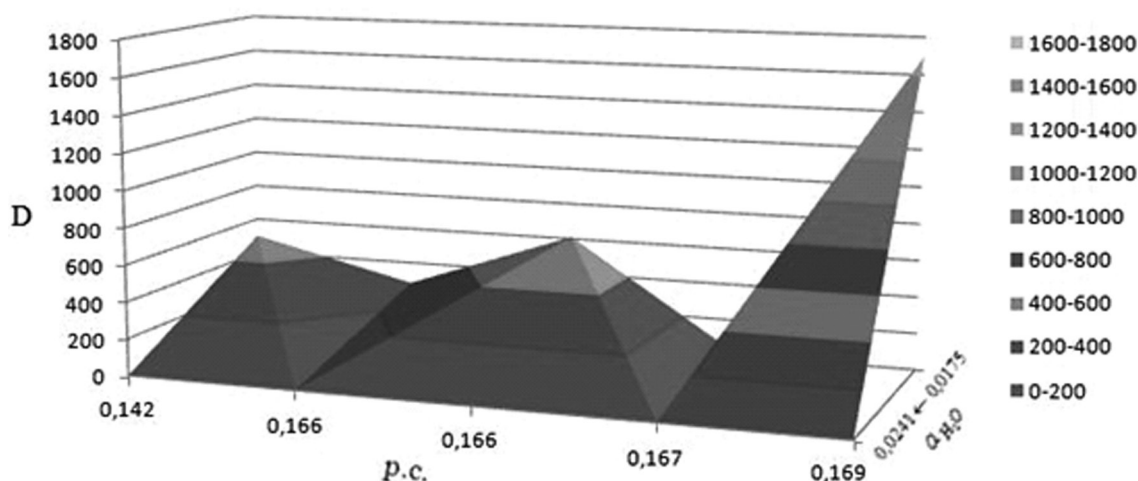


Рис. 2. Диаграмма взаимосвязи D с величиной адсорбции паров воды и реакционной способностью наполнителя для смазки с добавкой модифицированных металлов на основе карбонильного никеля

Таблица 1. Значения D и a_{H_2O} для Al-образцов

Вид порошка-наполнителя (1 масс. % в смазке)	a_{H_2O} , %	D для индустриального масла (И-20) с порошком ($P = 47$ МПа)
Al/T	0.17	780
Al/A	0.22	910
Al/(A+T)	0.13	300
Al	0.23	1690
Al/T/A	0.16	1000

Таблица 2. Значения D и a_{H_2O} для Ni-образцов

Вид порошка-наполнителя	a_{H_2O}	D для индустриального масла с порошком
Ni/ГКЖ	0.0175	500
Ni/ (A+T)	0.0212	280
Ni/ A	0.0212	610
Ni/T/A	0.0205	—
Ni/T	0.0191	1700 (сухое трение)
Ni	0.0241	280

Для смазки с добавкой Al/(A + T) значение показателя D является минимальным (300), смазки с добавками Al/A и Al/T имеют соответственно $D = 910$ и $D = 780$ (табл. 1).

По сути вещества (A и T), которыми обрабатываются присадки к смазочному маслу, являются синергистами. Они действуют таким образом, что активность действия их смеси (A + T) на D превышает активность отдельных компонентов.

Зависимость D от реакционной способности и a_{H_2O} , как видно из данных табл. 3 и рис. 3, для Cu-образцов носит более сложный характер. Синергетический эффект по D наблюдается на порошке, последовательно обработанном T и A (Cu/T/A). На образце, обработанном смесью модификаторов (A + T), в отличие от Al/(A + T) и Ni/(A + T), происходит заметное повышение D (табл. 3) до 1480, то есть трение в системе возрастает.

Общая тенденция, которая соблюдается для всех модифицированных металлических присадок на основе Al, Ni, Cu, состоит в следующем. Для достижения минимальных D (наименьшей силы трения) в трибологической паре со смазкой благоприятно сочетание хороших водоотталкивающих свойств и невысокой реакционной способности присадки. Наглядной иллюстрацией этого правила служат свойства присадок на рис. 1—3; Al/(A + T) в табл. 1, Ni/(A + T) в табл. 2 и Cu/T/A в табл. 3. Реакционная способность названных присадок, как следует из указанных рисунков и таблиц, либо имеет достаточно низкий уровень (Ni/(A + T)), либо не превышает средний уровень этого свойства в серии модифицированных образцов на основе соответствующего металла (см. образцы Al/(A + T) и Cu/T/A, рис. 1—3).

Синергетический эффект по D для последнего образца может быть объяснен следующим образом.

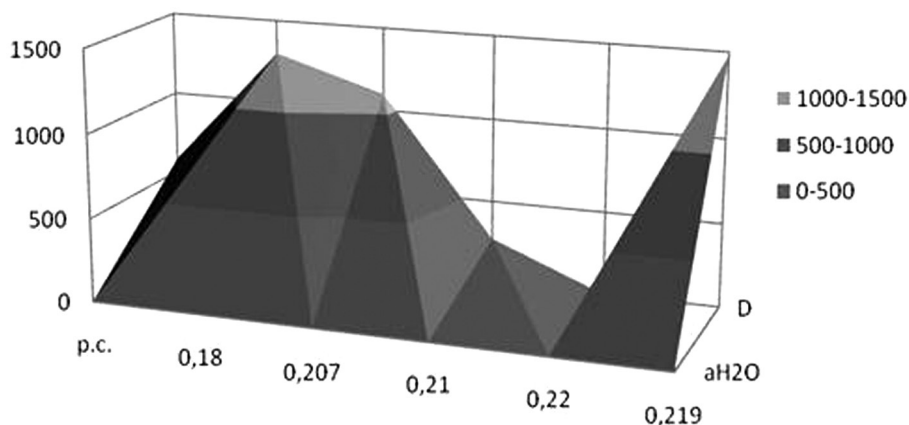


Рис. 3. Диаграмма взаимосвязи D с величиной адсорбции паров воды и реакционной способностью наполнителя для смазки с добавкой модифицированных металлов на основе порошка меди ПМ1

Таблица 3. Значения D и a_{H_2O} для Cu-образцов

Вид порошка-наполнителя	a_{H_2O}	D для промышленного масла с порошком
Cu/ ГКЖ	0.0205	580
Cu/ А	0.0299	1300
Cu/ Т	0.0268	1100
Cu/Т/А	0.0260	270
Cu	0.0445	—
Cu/ (А+Т)	0.0310	1480

По современным представлениям для достижения максимального антифрикционного эффекта твердой поверхности, обработанной поверхностно-активными веществами, необходимо сочетание высокой гидрофобности этой поверхности и хорошей адгезии нанесенной пленки к исходной поверхности [2]. Из данных наших работ следует, что из двух перечисленных факторов последний фактор (адгезия) является наиболее важным [9]. Обработка металла двумя видами поверхностно-активных веществ (А и Т), в целом, благоприятна для реализации обоих значимых факторов. Атом азота в составе молекул Т, который содержит небольшие органические радикалы, стерически хорошо доступен для химического взаимодействия азота с металлической поверхностью. Это взаимодействие, по данным РФЭС, возможно за счет донорно-акцепторной связи с передачей электронов по схеме $N \rightarrow M$ [2, 10]. За счет этой связи, очевидно, происходит ста-

билизация (усиление адгезии) бислоевой пленки Т/А на металле при последовательной обработке поверхности названными модификаторами, которые имеют структурное соответствие, поскольку оба являются четвертичными соединениями аммония (ЧСА). Обеспечение хорошей адгезии пленки Т/А при аналогичной обработке алюминия и никеля затруднено, поскольку их исходная поверхность содержит органические примеси [2]. Используемый Al-порошок (марка ПАП-2) имеет стеариновую нанопленку на поверхности, наносимую в заводских условиях. Выбранный для опытов порошок карбонильного никеля также характеризуется наличием повышенного содержания углеродсодержащих молекул в поверхностном слое [11].

В условиях граничного и сухого трения при высоких нагрузочных давлениях, когда жидкая смазка (масло) выдавливается из зоны трибологического контакта сверло-пластина, измеряемый показатель трения D в значительной мере определяется антифрикционными свойствами поверхности твердой металлической присадки [2]. Этим, очевидно, и объясняется то, что минимальное D для смазки с медными присадками наблюдается на смазке с порошком вида Cu/Т/А (табл. 3). При использовании присадок на основе Al-пудры минимальным D обладает смазка с порошком вида Al/(А + Т). Преимущество смесевой обработки присадки, по-видимому, связано с тем, что гетероатомное взаимодействие триамина и металла по схеме $N \rightarrow M$ затруднено из-за наличия стеариновой пленки на алюминии. Триамон-алкамоновая пленка может лучше стабилизироваться на поверхности присадки за счет структурного соответствия углеводородных радикалов алкамона и стеарина [2, 4].

ВЫВОДЫ

Проанализированы возможности метода адсорбционного модифицирования порошков металлов в парах катионактивных препаратов (триамина и алкамона) с сильно отличающимися по размеру углеводородными радикалами у атома азота. Установлены ряды усиления гидрофобности и реакционной способности поверхностно-наноструктурированных металлов в зависимости от программы модифицирования порошков. Выявлена общая тенденция изменения интегрального показателя трения D для трибологической пары со смазкой, содержащей различные порошки модифицированных металлов. Для достижения минимального D (наименьшего трения) в системе благоприятно сочетание хороших водоотталкивающих свойств поверхности полученных металлических порошков и их невысокой реакционной способности при окислении. Обнаружены и интерпретированы синергетические эффекты по антифрикционным свойствам смазки, наблюдаемые при использовании модифицированных добавок на основе порошков Al, Ni, Cu. Найденные взаимосвязи D -адсорбция паров воды — реакционная способность порошка представляют интерес для отбора перспективных антифрикционных присадок на основе пластичных металлов для индустриального масла, опираясь на результаты несложных гравиметрических измерений адсорбционных свойств и химической активности дисперсных металлических присадок.

Работа выполнена по Разделу 01 «Научно-исследовательских работ, проводимых в рамках государственного задания Минобрнауки РФ» (2012—2014 гг.), проект № 5279.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thomas S., Zaikov G., Calsaraj S., et al. Recent Advances in Polymer Nanocomposites: Synthesis and Characterisation NY: CPI Antony Rowe, 2010. 211 p.
2. Белоглазов И. Н., Сырков А. Г. Химико-физические основы и методы получения поверхностно-наноструктурированных металлов. СПб: СПбГУ, 2011. 72 с.
3. Алесковский В. Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. Л.: Наука, 1976. 140 с.
4. Syrkov A. G. // Non-ferrous Metals. Nano-Structured Metals and Materials. 2006. № 4. P. 10—15.
5. Pleskunov I., Syrkov A., Bystrov D. // CIS Iron and Steel Review. 2008. № 1—2. P. 23—25.
6. Syrkov A. // Proc. Int. Symp. on Reactivity of Solids, Hamburg, 1996. P. 31—33.
7. Yartsev I., Pleskunov I., Syrkov A. et al. // CIS Iron and Steel Review. 2008. № 1—2. P. 26—29.
8. Syrkov A., Mahova L. // Proc. of Int. Conf. on Electronic Ceramics — Production and Properties. Riga. 1990. P. 113—115.
9. Пецелко Н. С., Сырков А. Г., Вахренива Т. Г. и др. // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 11—12. С. 42—47.
10. Махова Л. В., Сырков А. Г., Степанова И. В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 3. С. 423—428.
11. Сыркин В. Г. Карбонильные металлы. М.: Металлургия, 1978. 256 с.

Сырков Андрей Гордианович — д.т.н., профессор, Санкт-Петербургский государственный горный университет; тел.: (812) 3289019, e-mail: syrkovandrey@mail.ru

Тарабан Владимир Всеволодович — к.ф.-мат.н., доцент, Санкт-Петербургский государственный горный университет

Назарова Елена Александровна — студент, Санкт-Петербургский государственный горный университет

Syrkov Andrey G. — grand PhD (Eng.), professor, St.-Peterburg State Mining University; tel.: (812) 3289019, e-mail: syrkovandrey@mail.ru

Taraban Vladimir V. — PhD (Phys.-Math.), senior lecturer, St.-Petersburg State Mining University

Nazarova Elena A. — student, St.-Petersburg State Mining University

СПИНОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В РАССЕЯНИИ НА АКСИАЛЬНО-СИММЕТРИЧНОМ ПОТЕНЦИАЛЕ В ПРИСУТСТВИИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

© 2012 И. С. Барбаров¹, П. А. Мелешенко¹, А. Ф. Клиниских²

¹ Воронежский государственный аграрный университет им. императора Петра I,
ул. Мичурина 1, 394087 Воронеж, Россия

² Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 02.03.2012 г.

Аннотация. В данной работе представлена элементарная модель двумерного рассеяния релятивистского фермиона со спином $1/2$ на аксиально-симметричном потенциале в присутствии магнитного поля. Найдено точное решение двумерного уравнения Дирака в непрерывном спектре. Получено явное выражение для амплитуды рассеяния. Последняя может быть записана в виде суммы двух слагаемых. Одно из них представляет собой амплитуду Ааронова — Бома, второе соответствует рассеянной цилиндрической волне. В полученных выражениях может быть в явном виде выделена зависимость от спина налетающей частицы. Проведено численное моделирование дифференциального сечения рассеяния в зависимости от различных параметров системы. На основе полученных результатов сформулированы необходимые условия для существования спиновых эффектов.

Ключевые слова: уравнение Дирака, эффект Ааронова — Бома, спиновый перенос.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время значительно возрос интерес к исследованиям релятивистских низкоразмерных квантовых систем в присутствии внешних полей. Это обусловлено тем, что в физике конденсированных сред обнаружено большое количество систем, динамика которых описывается релятивистскими квантовыми уравнениями. Одним из наиболее ярких примеров является двумерный кристалл — графен [1, 2]. Было показано, что носители заряда в графене подобны безмассовым фермионам, поведение которых описывается двумерным уравнением Дирака. Данная особенность приводит к ряду интересных эффектов, таких как «необычный» целочисленный квантовый эффект Холла [3, 4] или аномально высокая подвижность зарядов. Упомянутые электронные свойства графена делают его перспективным кандидатом на роль основы электроники будущего [5]. В этой связи большое число теоретических работ посвящено исследованию процессов переноса заряда в графене [6—9].

Отметим, что динамика частиц со спином $1/2$ в двух пространственных измерениях имеет интересную особенность. Так спиновые состояния ха-

рактеризуются псевдоскаляром, который может принимать только два значения равных $\pm 1/2$. Для массивных частиц эти значения определены лишь в системе покоя фермиона и соответствуют проекции трехмерного вектора спина на ось перпендикулярную плоскости движения. Для безмассовых частиц упомянутый псевдоскаляр определяет значение спиральности (проекция спина на направление импульса). Существование спиновых эффектов определяется наличием у характеристик системы зависимости от величины этого псевдоскаляра.

Простейшим процессом, в котором проявляются спиновые степени свободы, является рассеяние. Взаимодействие спина фермиона с полем рассеивающего центра приводит к тому, что характеристики рассеяния, такие как амплитуда и дифференциальное сечение, зависят от величины проекции спина. Чтобы продемонстрировать основные закономерности, мы рассмотрим случай, когда система обладает аксиальной симметрией и содержит как электрическое, так и магнитное поле. Причем магнитный поток, пронизывающий плоскость будем считать отличным от нуля. Основной целью данной работы является определение необходимых

условий для существования спиновых эффектов при рассеянии на таком потенциале.

МОДЕЛЬ

В этом разделе представлена простейшая модель рассеяния релятивистских фермионов на аксиально-симметричном потенциале в присутствии однородного магнитного поля в двух измерениях.

В общем случае динамика релятивистских фермионов со спином 1/2 во внешнем поле описывается уравнением Дирака:

$$(\gamma^\mu \hat{P}_\mu - mc)\Psi = 0, \mu = 0, 1, 2, 3. \quad (1)$$

Здесь γ^μ — набор гамма-матриц Дирака, \hat{P}_μ — оператор обобщенного импульса, m — эффективная масса фермиона, c — скорость света, Ψ — волновая функция, представляющая собой биспинор.

В двух пространственных измерениях матрицы γ^μ являются двухрядными, и могут быть разложены по базису, состоящему из единичной матрицы и матриц Паули σ_i [10]. Выбор гамма — матриц Дирака определяется лишь одним условием:

$$\gamma^\mu \gamma^\nu + \gamma^\nu \gamma^\mu = g^{\mu\nu}, \mu, \nu = 0, 1, 2,$$

где $g^{\mu\nu}$ — метрический тензор. Мы запишем их следующим образом:

$$\gamma^0 = \eta\sigma_z, \gamma^1 = -i\sigma_y, \gamma^2 = i\sigma_x. \quad (2)$$

Здесь параметр $\eta = \pm 1$ определяет выбор одного из двух неэквивалентных представлений матриц Дирака, соответствующих различным уравнениям. С учетом явного вида матриц γ^μ , исходное уравнение (1) может быть записано в гамильтоновой форме:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}_D \Psi, \quad (3)$$

где Гамильтониан имеет следующий вид:

$$\hat{H}_D = c \left[\vec{\alpha} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \right] + \beta mc^2 + e\Phi. \quad (4)$$

Здесь e — заряд фермиона, Φ и $\vec{A} = \{A_x, A_y\}$ — скалярный и векторный потенциалы соответственно, а матрицы α и β определены следующим образом:

$$\vec{\alpha} \equiv \{\alpha_x, \alpha_y\} = \{-\eta\sigma_x, -\eta\sigma_y\}, \beta = \eta\sigma_z.$$

Как показано в работе [11], для массивных фермионов параметр η определяет спин частицы. В двух измерениях спин является псевдоскаляром, который может принимать только два значения. Значение $\eta = +1$ соответствует частице со спином «вверх», а значение $\eta = -1$ соответствует частице

со спином «вниз». Более того, эти значения определены лишь в системе покоя фермиона. В случае безмассовых фермионов параметр η задает значение спиральности. Решения уравнения (4) при заданном η определяют чистые спиновые состояния. Существование спиновых эффектов обусловлено наличием явной зависимости от параметра η в выражениях для характеристик рассеяния.

В качестве аксиально-симметричного потенциала для простоты выберем цилиндрический потенциальный барьер с радиусом r_0 и высотой U . Пусть магнитное поле с индукцией B является однородным и отличным от нуля лишь области барьера. Очевидно, что магнитный поток в этом случае не равен нулю. Скалярный и векторный потенциалы в области $r < r_0$ должны быть выбраны следующим образом:

$$\Phi = U/e, \quad \vec{A} = \left\{ -\frac{Br}{2} \sin \theta, \frac{Br}{2} \cos \theta \right\}. \quad (5)$$

Вне барьера ($r > r_0$) векторный потенциал уменьшается, как r^{-1} . Для обеспечения его непрерывности необходимо выбрать потенциалы в виде:

$$\Phi = 0, \quad \vec{A} = \left\{ -\frac{Br_0^2}{2r} \sin \theta, \frac{Br_0^2}{2r} \cos \theta \right\}. \quad (6)$$

Здесь r и θ — полярные координаты.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ РАССЕЯНИЯ

Рассмотрим рассеяние фермионов на выбранной ранее конфигурации потенциалов (5) и (6). Задача рассеяния в данном случае может быть решена аналитически. Для этого необходимо найти точные решения уравнения Дирака в различных областях потенциала и затем сшить их вместе на границе $r=r_0$. Асимптотика волновой функции позволит найти все основные характеристики рассеяния, а именно, амплитуду рассеяния и дифференциального сечения рассеяния.

Решение уравнения (3) с гамильтонианом (4) для фермионов с «положительной частотой» необходимо искать в виде:

$$\Psi_l(\vec{r}, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi_l(\vec{r}) = e^{-iEt/\hbar} \begin{pmatrix} R_{1l}(r)e^{i\theta} \\ R_{2l}(r)e^{i(l+1)\theta} \end{pmatrix}. \quad (7)$$

где E — энергия налетающей частицы, а l является целым числом. Заметим, что такое решение само по себе является собственной функцией оператора полного момента:

$$\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\hbar}{2} \sigma_z,$$

с собственными значениями $j_z = \hbar(1 + 1/2)$. Полный момент системы, как и спин, в двух измерениях является псевдоскаляром. Очевидно, что орбитальный момент и спин не сохраняется по отдельности. Только полный момент является интегралом движения. Следовательно, любая волновая функция фермиона может быть представлена в виде суперпозиции:

$$\psi(r) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} C_l \psi_l(r). \quad (8)$$

Теперь, рассмотрим решения в различных областях потенциала. При $r > r_0$ подстановка выражений (6) и (7) в уравнение (3) приводит к системе:

$$\begin{cases} i \left(\frac{d}{dr} - \frac{l-a}{r} \right) R_{1l}(r) + \frac{\eta E + mc^2}{\hbar c} R_{2l}(r) = 0; \\ i \left(\frac{d}{dr} + \frac{l-a+1}{r} \right) R_{2l}(r) + \frac{\eta E - mc^2}{\hbar c} R_{1l}(r) = 0. \end{cases}$$

Здесь введен параметр $a = eBr_0^2 / 2\hbar c$. Выражая радиальную компоненту волновой функции R_{2l} из первого уравнения:

$$R_{2l}(r) = -\frac{i\hbar c}{\eta E + mc^2} \left(\frac{d}{dr} - \frac{l-a}{r} \right) R_{1l}(r), \quad (9)$$

и подставляя во второе, получим уравнение Бесселя:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} - \frac{(l-a)^2}{r^2} + \frac{E^2 - m^2 c^4}{\hbar^2 c^2} \right) R_{1l}(r) = 0.$$

Решение R_{1l} можно представить в виде суперпозиции функции Бесселя $J_{l-a}(kr)$ и функция Ханкеля первого рода $H_{l-a}^{(1)}(kr)$:

$$R_{1l}(r) = C_{1l} J_{l-a}(kr) + C_{2l} H_{l-a}^{(1)}(kr).$$

где $k = \sqrt{E^2 - m^2 c^4} / \hbar c$ — волновой вектор. Выражение $|l-a|$ позволяет исключить другие линейно зависимые решения.

Для упрощения дальнейших выкладок зафиксируем коэффициенты C_{1l} и C_{2l} следующим образом:

$$C_{1l} = (-i)^{|l-a|}, \quad C_{2l} = \tilde{C}_{2l} (-i)^{|l-a|}.$$

Именно такой выбор коэффициента C_{1l} обеспечивает правильную асимптотику решения на бесконечности. При этом волновая функция представляет собой сумму падающей плоской волны и расходящейся цилиндрической.

Возвращаясь ко второй компоненте R_{2l} , используя выражение (9) и учитывая (8), мы получаем волновую функцию фермиона вне потенциального барьера:

$$\begin{aligned} \psi_l(\vec{r}) = & \sum_{l=-\infty}^{\infty} \left(\begin{array}{c} (-i)^{|l-a|} J_{|l-a|}(kr) e^{i l \theta} \\ \omega (-i)^{|l-a+1|} J_{|l-a+1|}(kr) e^{i(l+1)\theta} \end{array} \right) + \\ & + \tilde{C}_{2l} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \left(\begin{array}{c} (-i)^{|l-a|} H_{|l-a|}^{(1)}(kr) e^{i l \theta} \\ \omega (-i)^{|l-a+1|} H_{|l-a+1|}^{(1)}(kr) e^{i(l+1)\theta} \end{array} \right), \end{aligned} \quad (10)$$

где введено обозначение $\omega = \hbar ck / (\eta E + mc^2)$.

Вид волновой функции (17) позволяет найти выражение для амплитуды рассеяния. Учитывая известный результат Ааронова — Бома [12] и асимптотику функций Ханкеля на больших расстояниях, волновую функцию можно представить в виде суммы падающей и рассеянной волн $\psi(\vec{r}) = \psi^{(i)}(\vec{r}) + \psi^{(s)}(\vec{r})$, равных соответственно:

$$\psi^{(i)}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} 1 \\ \omega \end{pmatrix} e^{-ikr \cos \theta - ia\theta}, \quad (11)$$

$$\psi^{(s)}(\vec{r}) = \frac{e^{ikr}}{\sqrt{ir}} \left[f_{AB}(\theta) \begin{pmatrix} 1 \\ \omega \end{pmatrix} + \right. \quad (12)$$

$$\left. + \sqrt{\frac{2}{\pi k}} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \tilde{C}_{2l} \begin{pmatrix} (-1)^{|l-a|} e^{i l \theta} \\ \omega (-1)^{|l-a+1|} e^{i(l+1)\theta} \end{pmatrix} \right].$$

Величина $f_{AB}(\theta)$, входящая в последнее выражение (12), представляет собой нерелятивистскую амплитуду Ааронова — Бома:

$$f_{AB}(\theta) = -\frac{i}{\sqrt{2\pi k}} \frac{e^{i\theta/2}}{\cos(\theta/2)} \sin(\pi a). \quad (13)$$

Выражение (13) является частным случаем результата, полученного в работе [13] для трех измерений с учетом возможных значений спина, и в точности совпадает с амплитудой, впервые найденной в работе [14].

Учитывая явный вид рассеянной волны (12), получим полную амплитуду рассеяния:

$$f(\theta) = f_{AB}(\theta) + \sqrt{\frac{2}{\pi k}} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \tilde{C}_{2l} (-1)^{|l-a|} e^{i l \theta}. \quad (14)$$

Она представляет собой сумму двух слагаемых. Первое соответствует амплитуде Ааронова — Бома и зависит только от магнитного потока. Второе определяет рассеянную цилиндрическую волну. Этот результат является общим для рассеяния на аксиально-симметричном потенциале при наличии магнитного поля с ненулевым потоком.

Для того чтобы найти точное выражение для амплитуды рассеяния, нам необходимо определить явный вид коэффициентов \tilde{C}_{2l} из граничных условий. Для этого необходимо найти волновые функции в области $r < r_0$. Решение уравнения (3) снова следует искать в форме (7). Учитывая, конфигура-

цию потенциалов (5), получаем систему уравнений на радиальные компоненты волновой функции:

$$\begin{cases} i \left(\frac{d}{dr} - \frac{l}{r} + \frac{ar}{r_0^2} \right) R_{1l}(r) + \frac{\eta(E-U) + mc^2}{\hbar c} R_{2l}(r) = 0; \\ i \left(\frac{d}{dr} + \frac{l+1}{r} - \frac{ar}{r_0^2} \right) R_{2l}(r) + \frac{\eta(E-U) - mc^2}{\hbar c} R_{1l}(r) = 0. \end{cases}$$

Соотношение между компонентами имеет вид:

$$R_{2l}(r) = - \frac{i\hbar c}{\eta(E-U) + mc^2} \left(\frac{d}{dr} - \frac{l}{r} + \frac{ar}{r_0^2} \right) R_{1l}(r). \quad (15)$$

Его подстановка во второе уравнение системы дает следующий результат:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l^2}{r^2} - \frac{a^2 r^2}{r_0^4} + \frac{a(2l+2)}{r_0^2} + \frac{(E-U)^2 - m^2 c^4}{\hbar^2 c^2} \right) R_{1l}(r) = 0.$$

Используя замену $\xi = ar^2/r_0^2$, получим:

$$\left(\xi \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{d}{d\xi} - \frac{l^2}{4\xi} - \frac{\xi}{4} + \frac{2l+2}{4} + b \right) R_{1l}(\xi) = 0,$$

где $b = ((E-U)^2 - m^2 c^4) / 2eB\hbar c$. Решение этого уравнения следует искать в виде произведения $R_{1l}(\xi) = e^{-\xi/2} \xi^{|l|/2} w(\xi)$. В результате подстановки, приходим к уравнению на гипергеометрическую функцию:

$$\xi w''(\xi) + (|l|+1-\xi)w'(\xi) + \left(b + \frac{l-|l|}{2} \right) w(\xi) = 0. \quad (16)$$

С учетом решения уравнения (16), компонента $R_{1l}(\xi)$, конечная в нуле ($\xi = 0$), принимает вид:

$$R_{1l} = C_{3l} e^{-\xi/2} \xi^{|l|/2} {}_1F_1 \left(\frac{|l|-l}{2} - b, |l|+1, \xi \right),$$

где ${}_1F_1$ — вырожденная гипергеометрическая функция. Вторая радиальная компонента $R_{2l}(\xi)$ находится с помощью соотношения (15).

Последний шаг заключается в сшивке решений на границе потенциального барьера $r=r_0$. Явные выражения для коэффициентов \tilde{C}_{2l} оказываются достаточно громоздкими и здесь не приводятся. Запишем лишь результат для частного случая безмассовой частицы, для которой $mc^2 = 0$ и $E=U$. При этом коэффициенты \tilde{C}_{2l} могут быть представлены в виде:

$$\tilde{C}_{2l} = \begin{cases} -J_{|l-a+1}(kr_0) / H_{|l-a+1}^{(1)}(kr_0), l \geq 0; \\ -J_{|l-a}(kr_0) / H_{|l-a}^{(1)}(kr_0), l < 0. \end{cases} \quad (17)$$

Следует также отметить, что полярный угол θ не является на самом деле углом рассеяния. Угол

рассеяния может быть получен с помощью замены $\theta' = \pi - \theta$. Дифференциальное сечение рассеяния определяется стандартным образом:

$$\frac{d\sigma}{d\theta'} = |f(\theta')|^2.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В этом разделе мы представляем результаты численного моделирования процесса рассеяния электронов на аксиально-симметричном потенциальном барьере в присутствии однородного магнитного поля. Построим зависимости дифференциального сечения рассеяния в зависимости от характеристик потенциала (например, радиуса и высоты барьера, магнитного потока, пронизывающего плоскость) с учетом спиновых состояний электрона. Амплитуда рассеяния представляет собой бесконечный ряд. Но расчет дифференциального сечения рассеяния не вызывает особых трудностей, так как данный ряд обладает хорошей сходимостью. Численные расчеты показывают, что члены ряда (14) становятся меньше заданной точности уже при $|l| \geq 7$ (для наших расчетов мы используем $|l| \leq 20$). Все вычисления проводятся в безразмерных единицах. Так энергия электрона и высота потенциального барьера измеряются в единицах энергии покоя $E_0 = mc^2$. Соответственно характерные для системы расстояния (радиус барьера r_0 , магнитная длина $\lambda_B = \sqrt{\hbar c / eB}$) следует измерять в единицах приведенной Комптоновской длины волны $\lambda_C = \hbar / mc$. В связи с тем, что исследуемая система является двумерной, дифференциальное сечение рассеяния имеет размерность длины и также измеряется в единицах λ_C .

Для начала рассмотрим зависимость дифференциального сечения рассеяния от радиуса потенциального барьера. Результаты численного моделирования представлены на рис. 1. Зафиксируем значение энергии электрона $E = 1.75 E_0$ и высоту потенциального барьера $U = 0.5 E_0$. Магнитный поток считаем постоянным ($a = 1 / 200$). Угол рассеяния принимается равным $\theta' = \pi$ (случай рассеяния назад). Представленные кривые соответствуют зависимостям дифференциальных сечений рассеяния от радиуса потенциального барьера для электронов с различной спиновой поляризацией. Жирная кривая соответствует $\eta = +1$, тонкая кривая соответствует $\eta = -1$. Видно, что данные кривые не совпадают, а значит электроны с различным спином рассеиваются по-разному на одном и том же барьере. При $r_0 = 0$ сечения стремятся к одному

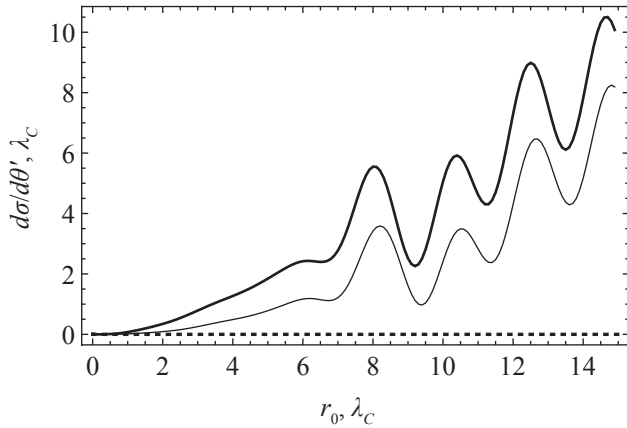


Рис. 1. Зависимость дифференциального сечения рассеяния от радиуса барьера ($E = 1.75E_0$, $U = 0.5E_0$, $a = 1/200$, $\theta = \pi$). Жирная кривая соответствует $\eta = +1$, тонкая кривая соответствует $\eta = -1$, пунктирная кривая соответствует сечению Ааронова — Бома

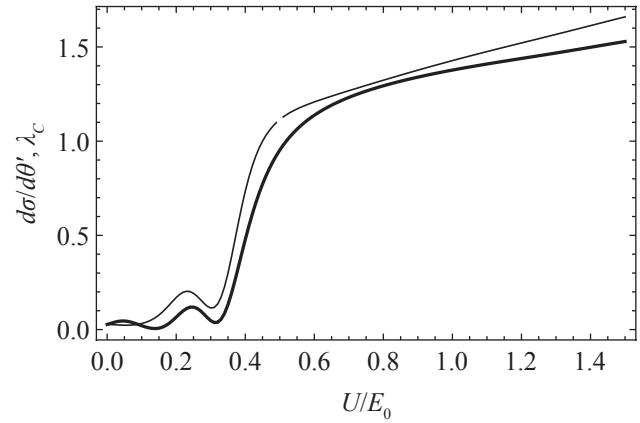


Рис. 2. Зависимость дифференциального сечения рассеяния от высоты потенциального барьера ($E = 1.5E_0$, $r_0 = 4\lambda_C$, $\lambda_B = 20\lambda_C$, $\theta = \pi$). Жирная кривая соответствует $\eta = +1$, тонкая кривая соответствует $\eta = -1$

пределу. Полученный результат имеет простое объяснение. Коэффициенты \tilde{C}_{2l} обращаются в нуль, когда $r_0 \rightarrow 0$. Это особенно хорошо заметно для коэффициентов (17). В результате полная амплитуда рассеяния (14) превращается в амплитуду Ааронова — Бома (13), в выражении для которой отсутствует спиновая зависимость (параметр η). Таким образом, наличие потенциального барьера с ненулевым радиусом является необходимым условием существования спиновых эффектов в рассеянии.

Далее исследуем роль высоты потенциального барьера. Соответствующие зависимости дифференциального сечения рассеяния приведены на рис. 2. Как и ранее, фиксируем энергию электрона $E = 1.75 E_0$, магнитный поток равен $a = 0.02$, а радиус барьера $r_0 = 4\lambda_C$. Изображенные кривые показывают, что дифференциальные сечения рассеяния для электронов с различным спином отличаются. Их поведение совпадает, если значение U стремится к нулю. Данный факт становится очевидным, если учесть вид волновой функции в различных областях. Зависимость волновой функции от параметра η содержится только во второй радиальной компоненте. Выражение для R_{2l} снаружи и внутри барьера пропорциональны множителям $1/(\eta E + mc^2)$ и $1/(\eta(E - U) + mc^2)$ соответственно. Когда потенциальный барьер отсутствует, эти множители равны и сокращаются при сшивке решений на границе. В результате дифференциальное сечение рассеяния не зависит от спина электрона. Приведенные рассуждения по-

зволяют сделать вывод, что спиновые степени свободы не проявляются в отсутствии электростатического поля. Упомянутая особенность волновой функции, позволяет заключить, что спиновые эффекты исчезают также в случае безмассовой частицы.

Наконец, рассмотрим влияние магнитного поля на рассеяние. Зависимость дифференциального сечения от магнитного потока для различных углов рассеяния, представленные на рис. 3. Параметры потенциального барьера приняты равными $U = 0.25 E_0$, $r_0 = 4\lambda_C$. Энергия электронов $E = 1.5 E_0$. Представленные кривые не совпадают и являются асимметричными по отношению к обращению магнитного поля. Видно, что в общем случае в отсутствии магнитного потока ($a = 0$) частицы с различными спинами рассеиваются по-разному. Таким образом, наличие магнитного поля не является необходимым условием для проявления спина в рассеянии.

Отметим, что рассматриваемая модель может быть использована для описания рассеяния квази-частиц в однослойном графене. Хорошо известно, что носители заряда в графене ведут себя как частицы с линейным законом дисперсии вблизи Дираковских точек зоны Бриллюэна. Но при удалении от точек K и K' закон дисперсии приобретает корневую зависимость, которая может быть интерпретирована, как наличие ненулевой эффективной массой. Для моделирования процесса рассеяния в графене, исходный гамильтониан (4) следует заменить на:

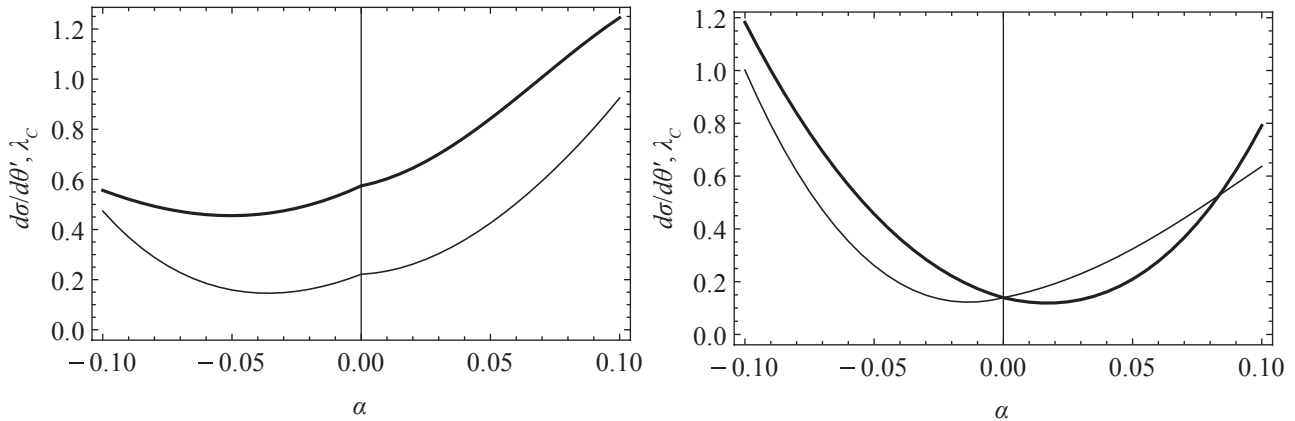


Рис. 3. Зависимость дифференциального сечения рассеяния от магнитного потока ($E = 1.5E_0$, $U = 0.25E_0$, $r_0 = 4\lambda_C$): a — угол рассеяния $\theta = \pi/2$; b — угол рассеяния $\theta = \pi$. Жирная кривая соответствует $\eta = +1$, тонкая кривая соответствует $\eta = -1$

$$\hat{H}_D^{(G)} = v_F \left[\vec{\alpha} \cdot \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \right] + \beta mc^2 + e\Phi,$$

где $v_F = c/300$ — скорость Ферми. В этом случае параметр η определяет псевдоспин частицы. Он не связан со спином фермиона, а лишь отражает вклад двух подрешеток в формирование двухкомпонентной волновой функции частицы в графене.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной статье рассмотрена модель двумерного рассеяния «квасирелятивистских» фермионов со спином $1/2$ на аксиально-симметричном потенциале в присутствии однородного магнитного поля. В рамках модели найдено аналитическое решение задачи рассеяния, при этом полученные выражения для амплитуды рассеяния в общем случае имеют явную зависимость от спина налетающей частицы. Анализ численных результатов позволил сформулировать условия, необходимые для проявления спиновых эффектов в рассеянии, а именно:

— рассеивающий центр есть источник электростатического поля с конечным радиусом действия;

— кинетическая энергия сравнима с энергией покоя частицы.

Нарушение этих условий приводит к тому, что характеристики рассеяния теряют зависимость от спина фермиона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., et al.* // Science. 2004. V. 306. P. 666.
2. *Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., et al.* // Nature. 2005. V. 438. P. 197.
3. *Novoselov K. S., Jiang Z., Zhang Y., et al.* // Science. 2007. V. 315. P. 5817.
4. *Gusynin V. P., Sharapov S. G.* // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 146801.
5. *Geim A. K.* // Science. 2009. V. 324. P. 5934.
6. *Yan X.-Z., Romiah Y., Ting C. S.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 125409.
7. *Ramezani M., Vasilopoulos P., Matulis A., et al.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 235443.
8. *Barbier M., Peeters F. M., Vasilopoulos P., et al.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 115446.
9. *Xu H., Heinzl T., Evaldsson M., et al.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 245401.
10. *Schakel A. M. J.* // Phys. Rev. D. 1991. V. 43. P. 1428.
11. *Khalilov V. R.* // Theor. Math. Phys. 2004. V. 140. P. 1229.
12. *Aharonov Y., Bohm D.* // Phys. Rev. 1959. V. 115. P. 485.
13. *Hagen C. R.* // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. P. 503.
14. *Alford M. G., Wilczek F.* // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 1071.
15. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теоретическая физика. Т. 2. Квантовая электродинамика. М.: Физматлит, 2001. 719 с.
16. *Bjorken, J. D., Drell S. D.* Relativistic quantum mechanics. New York, 1964. P. 296.

Барбаров Илья Сергеевич — аспирант кафедры физики Воронежского государственного аграрного университета им. К. Д. Глинки; тел.: (919) 1807376, e-mail: bis777@mail.ru

Barbarov Ilya S. — the post-graduate student chair of Physics, Voronezh State Agricultural University after K. D. Glinka; tel.: (919) 1807376, e-mail: bis777@mail.ru

Мелешенко Петр Александрович — к.ф.-мат.н., научный сотрудник Воронежского государственного аграрного университета им. К. Д. Глинки; тел.: (920) 2115601, e-mail: melechp@yandex.ru

Клинских Александр Федотович — д. ф.-мат.н., профессор кафедры теоретической физики Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2537843, e-mail: klinskikh@live.ru

Meleshenko Peter A. — PhD (Phys.-Math.), scientific employee of Voronezh State Agricultural University after K. D. Glinka; tel.: (920) 2115601, e-mail: melechp@yandex.ru

Klinskikh Alexander F. — grand PhD (Phys.-Math.), professor of Theoretical Physics chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2537843, e-mail: klinskikh@live.ru

АКУСТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ПРЕСНОМ ЛЬДУ

© 2012 Г. С. Бордонский, С. В. Цыренжапов, Ю. В. Харин

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, ул. Недорезова 16а, 672014 Чита, Россия

Поступила в редакцию 18.10.2011 г.

Аннотация. Выполнены измерения электродвижущей силы (ЭДС), возникающей в ледяных структурах под воздействием механических напряжений. Обнаружено возникновение периодической ЭДС в пресном монолитном льду. Экспериментальные данные позволяют предположить, что электрические автоколебания связаны с акустоэлектрическим эффектом. Он возникает при пластической деформации кристаллов льда при их течении по базисным плоскостям.

Ключевые слова: лед, акустоэлектрический эффект, пластическая деформация, автоколебания.

ВВЕДЕНИЕ

Лед, являясь протонным полупроводником [1], обладает рядом особых электрических свойств. Например, при замерзании на границе лед — вода возникает значительная разность потенциалов [2]. При освещении образцов из льда светом меняется его проводимость [1], в случае загрязненного льда в нем возникает ЭДС при появлении градиентов температуры [3] и т. д. В работе [4] приведены результаты изучения особенностей ЭДС, возникающей вследствие воздействия на лед механических напряжений, — «псевдопьезоэффекта». Механизм возникновения псевдопьезоэффекта связан с миграцией ориентационных (L- и D-) дефектов под действием неоднородных механических напряжений [4]. Эффект зависит от характера механических напряжений, вида примесей и концентрации дефектов.

В наших исследованиях с замороженными в ледяной покров пресного озера электродами, изготовленными из одинакового металла и расстоянием между ними ~ 0.1 м, были обнаружены электрические потенциалы порядка 0.1 В. Они заметно изменялись при механическом воздействии на лед, например, при движении вблизи установленных электродов транспортных средств. Последующие измерения неожиданно выявили периодический характер возникающей ЭДС, которая по форме напоминала меандр. Следует отметить, что в [5] также были обнаружены периодические импульсы низкочастотного излучения, однако они возникали при росте льда из жидкой фазы.

Импульсные электромагнитные излучения с частотой до единиц мегагерц ранее изучались при хрупком разрушении льда, например, при торшении ледяных полей [6].

В наших исследованиях, однако, ЭДС была обнаружена в монолитном льду без признаков его разрушения, явно выраженных градиентов механических напряжений и фазовых превращений воды в лед. Возникновение электродвижущей силы внутри объектов и на границах с другими телами необходимо учитывать при разнообразных электрических измерениях мерзлых сред, а также при определении электрических и электрохимических явлений на поверхности твердых включений и конструкций при их контакте со льдом. Поэтому изучение особенностей электрических явлений в ледяных структурах представляет интерес для многочисленных приложений.

В настоящей работе выполнено экспериментальное исследование особенностей переменной ЭДС в ледяных структурах с целью уточнения механизма ее возникновения. Измерения проведены для двух объектов: природного ледяного покрова озера и лабораторного образца, образованного при замораживании воды в холодильнике. При этом было обращено внимание на влияние механических напряжений на изучаемый эффект.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперимент с ледяным покровом проведен на неглубоком пресном водоеме Забайкальского края — озере Арахлей, расположенном на Яблонном хребте на высоте около 1 км над уровнем

моря. Минерализация вод озера приблизительно равна 120 мг/л, вода — гидрокарбонатная натриево-кальциевая. Озеро имеет вытянутую форму с размерами 10 км на 5 км и глубиной до 22 метров. Минерализация льда ~ 2—3 мг/кг.

В начале зимнего периода 2008—2009 гг. под тонкий лед (при его толщине около 40 см) устанавливалась система электродов для измерения ЭДС и четыре терморезистора для контроля распределения температуры по высоте (рис. 1). Система электродов состояла из центрального электрода (1) и шести электродов ($p1—p6$), расположенных на расстоянии 10 см от центрального и ориентированных по линиям перпендикулярным друг другу, как в горизонтальной плоскости, так

и по высоте. Центральный электрод был установлен на глубину 65 см. Терморезисторы устанавливались на глубину от 5 см до 50 см от верхней границы ледяного покрова. Электроды представляли собой графитовые пластины размерами $15 \times 10 \times 5$ мм³. Выводы от них изготовлены из тонкого медного провода во фторопластовой изоляции. Место контакта провода и пластины покрывалось лаком для изоляции ото льда. Использование электродов одинакового химического состава позволяет исключить электрохимические явления при измерениях потенциалов в замкнутой цепи. Датчики устанавливались в западной части озера на расстоянии 1 км от береговой линии. После вморзания датчиков в ледяной покров выполнялись измерения электродвижущей силы относительно центрального электрода. Толщина льда в конце марта достигала 140 см, а снежного покрова ~ 10—20 см.

Для регистрации сигналов использована многоканальная система сбора данных фирмы Agilent Technologies и ноутбук. Запись всех сигналов в каналах проводилась с периодичностью 1 с, что позволяло регистрировать переменную ЭДС в спектре с верхней частотой до 0,5 Гц. Приборы питались от аккумуляторных батарей и функционировали в автономном режиме.

Были выполнены отдельные измерения в разные месяцы, а также в течение нескольких суток перед началом таяния льда. Кроме того, выполнены лабораторные измерения ЭДС с использованием вмороженных в лед медных и позолоченных электродов. В этом случае лед получали в пластиковом стакане объемом 250 мг при температурах $-(20—50)$ °С. После замораживания воды образец нагревали за время около 15 минут до температуры -1 °С. Далее, снова охлаждали образец до -20 °С за время около 10 минут. Относительно быстрые температурные изменения приводили к неоднородным напряжениям во льду из-за переменных градиентов температуры в среде.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

В середине февраля 2009 года ЭДС в системе электроды — лед имела значение около 1 мВ. Температура воздуха днем в это время опускалась ниже -20 °С, а в ночное время ниже -30 °С (температура льда около электродов составляла приблизительно -10 °С).

В конце марта значение ЭДС на электродах достигало ± 50 мВ при температуре льда -3 °С. Наименьшее значение (приблизительно в два раза)

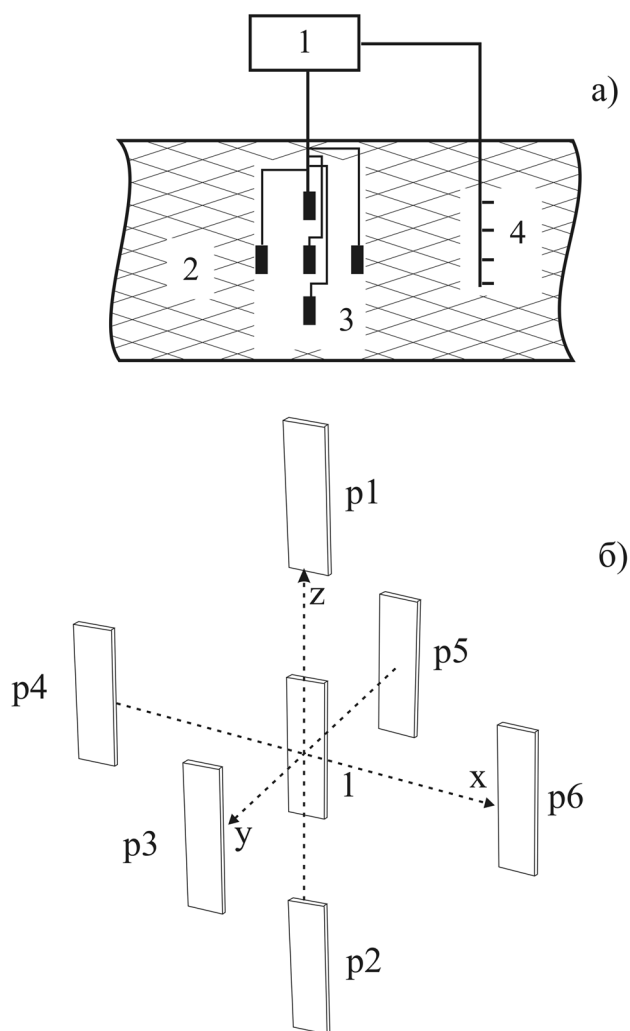


Рис. 1. а — Схема экспериментальной установки: 1 — система сбора информации, 2 — ледяной покров, 3 — система электродов; 4 — датчики температуры; б — Расположение электродов (в трех измерениях x, y, z), 1 — центральный электрод; $p1, p2$ — электроды, расположенные в вертикальной плоскости; $p3—p6$ — в горизонтальной плоскости

наблюдалось на электроде ($p1$), расположенным выше центрального электрода. Характерной особенностью зависимости напряжения от времени в конце марта является нерегулярный характер его изменения, регистрируемый используемой аппаратурой в полосе частот 0—0,5 Гц (рис. 2). Полярность ЭДС различается на противоположных электродах ($p1—p2, p3—p5, p4—p6$). По мере роста температуры льда на записях электрического сигнала появилась периодичность, причем период колебаний стал расти; 03.04.2009 он достиг ~ 4 минут. Эволюция изменения характера ЭДС с 29 марта по 6 апреля представлена на рис. 2 для одного из электродов, расположенного в горизонтальной плоскости. 9 апреля, когда ледяной покров стал проницаем для воды по порам, пульсации ЭДС практически исчезли, однако наблюдали ее градиент по высоте покрова.

Были выполнены лабораторные измерения ЭДС в образце льда, приготовленного путем замораживания дистиллированной воды в тонкостенном пластиковом стакане с небольшими медными электродами.

Измерение ЭДС в данном случае осуществляли с интервалом времени 0,2 с. В холодильной камере задавали изменения температуры в интервале от 0 °С до -65 °С за время порядка 10 минут. В этих экспериментах также наблюдали пульсирующий сигнал с периодом ~ 1 минуты, изменяющимся во времени. Размах ЭДС составлял значение ~ 4 мВ. В другом лабораторном эксперименте с позолоченными штыревыми электродами диаметром

1,5 мм наблюдали период колебаний около 1 с. Наблюдали также редкие сигналы пилообразного вида большой длительности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обнаруженные осцилляции электрических сигналов в пресном льду регистрировались также и другими исследователями. Как отмечено выше, в ранее выполненных работах изучался рост кристаллов льда, и одновременно регистрировалось переменное электрическое поле вблизи образца. В экспериментах наблюдались периодические выбросы электрического поля с характерными частотами до единиц килогерц [5]. Эти импульсы авторы объясняли скачкообразным ростом ледяных кристаллов.

В нашем эксперименте, однако, роста кристаллов не наблюдали, т.к. ледяной покров сформировался и находился при отрицательных температурах. Зарегистрированные сигналы в электрически симметричной системе весьма необычны. Действительно, в случае расположения электродов в ледяном покрове, т.е. в системе со слабыми температурными эффектами сжатия-растяжения льда и отсутствии градиентов температуры, а также неоднородных напряжений в горизонтальных слоях, заметные электрические эффекты не должны были бы возникать. Появление ЭДС указывает на то, что в системе имеет место определенного вида асимметрия. Поскольку обнаружена переменная ЭДС, то асимметрия каким-то образом должна быть связана с динамическими явлениями.

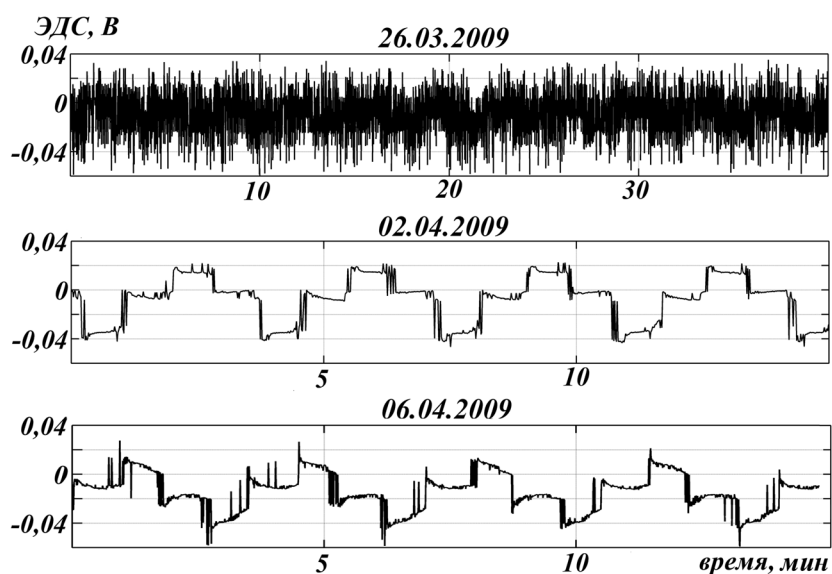


Рис. 2. Изменение характера записей ЭДС для электрода $p1$: выборки в близкое время суток в разные дни измерений с 26.03 по 06.04.2009

Для объяснения наблюдаемых эффектов было высказано следующее предположение, основанное на двух особенностях ледяных структур. Во-первых, некоторая начальная асимметрия может возникать в процессе роста кристаллов льда в ледяном покрове, которая связана с определенной преимущественной пространственной ориентацией кристаллических осей. Во-вторых, возникшая структурная анизотропия может проявиться при динамическом процессе — течении (пластической деформации) среды под действием механических напряжений. Второе предположение — о связи электрических явлений с пластической деформацией, насколько нам известно, другими авторами не рассматривалось. В работах гляциологов экспериментально установлено, что кристаллы льда обладают анизотропией и нелинейностью механических свойств, при относительно малых нагрузках. Кристаллы льда наиболее легко деформируются, сдвигаясь вдоль базисных плоскостей кристалла [1, 2], причем имеет место нелинейная связь механических напряжений и деформации с появлением области отрицательной производной для данной функциональной зависимости. Поэтому при некотором значении напряжения происходит резкое изменение размеров кристалла со сбросом механических напряжений. В такой системе имеет место отрицательная дифференциальная вязкость, что может приводить к неустойчивости в среде и возникновению автоколебаний [7, 8].

Для подтверждения данного предположения были выполнены дополнительные измерения деформации льда с помощью специального датчика в виде стального тросика, соединенного с пружиной и закрепленного в натянутом состоянии между двумя точками ледяного покрова на расстоянии три метра. Деформацию регистрировали по изменению электрического сопротивления высокоточного переменного резистора, ось которого через рычаг соединялась с концом тросика, соединенного с пружиной. Эти измерения выявили в некоторые моменты времени скачкообразные деформации верхнего слоя ледяного покрова — рис. 3. На рисунке приведен график изменений размеров датчика, из которого следует нелинейность локальной деформации ледяного покрова от времени.

Изменение размеров ледяного поля, по видимому, анизотропно и должно зависеть от кристаллической структуры, например, от преимущественной пространственной ориентацией главных оптических осей кристаллов льда (С-оси).

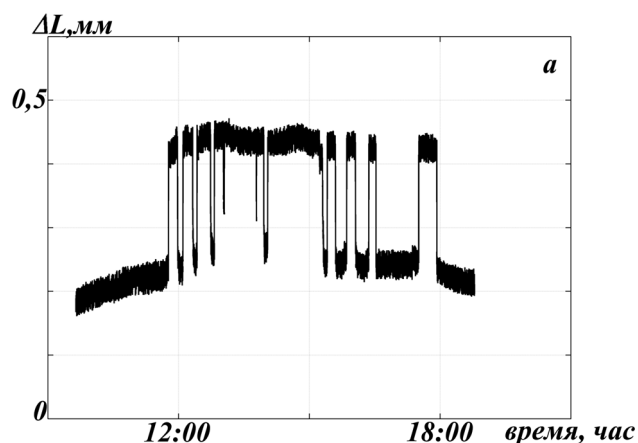


Рис. 3. Результаты измерений деформации (ΔL) верхнего слоя ледяного покрова оз. Арахлей на длине датчика 3 м 12 апреля 2010 г.

Изучение кернов льда вблизи места установки образцов показало, что на глубине установки электродов главные оптические оси кристаллов располагались преимущественно вертикально. Это было установлено по механическому разрушению керна льда. То же подтвердилось и при оптических поляризационных измерениях. Поскольку базисная плоскость кристалла льда перпендикулярна С-оси, имеет место облегченная деформация льда вдоль горизонтальных плоскостей ледяного покрова. Подобная ориентация С-осей в ледяных покровах неглубоких озер известна в гляциологии [9].

Лабораторный эксперимент также подтверждает возникновение пульсирующей ЭДС в среде между двумя одинаковыми по химическому составу электродами. Однако в этом случае, отсутствовала явно выраженная зависимость амплитуды сигнала от температуры. Сам характер сигнала напоминал автоколебания в нелинейной среде. [7].

Полученные экспериментальные результаты позволяют предложить конкретный механизм появления ЭДС в ледяном теле, отличающийся от предложенного в [4], и основанный на особенностях механических свойств льда. Он связан с акустоэлектрическим эффектом, возникающим в кристаллах, в частности, в пленке непьезоэлектрика при воздействии на них акустической волны [10]. Акустоэлектрический эффект заключается в возникновении разности потенциалов в кристаллической среде при распространении в ней акустической волны и увлечении носителей заряда; он появляется также во многих плоских структурах и широко применяется в акустоэлектрических устройствах [11]. Направление электрического поля в среде, т.е. знак измеряемой ЭДС, опреде-

ляется направлением акустической волны. В случае со льдом акустоэлектрический эффект своеобразен, так как он возникает в слоях, вдоль которых имеет место скольжение частей кристалла. В данном случае возникновение ЭДС связывается с появлением продольной акустической волны вдоль базисной плоскости при возникновении пластической деформации кристаллов. Такой эффект в кристаллических телах исследован, например, в работе [12]. Если кристаллы льда ориентированы, то из-за анизотропии их свойств эффект должен быть наиболее выражен по определенным направлениям ледяного тела из-за преимущественной деформации. Из рис. 2 можно сделать заключение, что деформации льда имеют периодический характер, т. е. сигнал имеет различную полярность. Знакопеременная ЭДС может быть объяснена изменением направления генерируемой продольной акустической волной между начальной и завершающей фазами скольжения частей кристаллов по базисным плоскостям из-за изменения направления относительного ускорения слоев. При этом приращение деформации может иметь любой знак, достаточно, чтобы она носила скачкообразный характер.

Представленные графики ЭДС (рис. 2) и деформаций (рис. 3) относятся к разным датам измерений. Кроме того, для достижения большей чувствительности используемого датчика деформации измеряли на участке длиной 3 м, в то время как электроды устанавливали на расстоянии 0.1 м. Однако эти особенности измерений не представляются существенным недостатком, так как нелинейность деформации льда является общим свойством любой ледяной структуры и проявляется всегда. Естественно ожидать, что ее особенности будут зависеть от геометрии объекта, его физико-химических свойств и характера приложенных механических напряжений. Поэтому форма ЭДС оказалась отличающейся для различных опытов. Например, в ледяном покрове наблюдали в некоторые моменты времени, нулевое значение ЭДС. Такое состояние можно объяснить отсутствием генерации акустической волны, которая, возможно, исчезнет при установившемся скольжении слоев кристаллов, и наиболее выражена при начальной и завершающей стадиях скачков деформации. Подобное поведение рассмотрено в [12], где акустический сигнал оказывался предвестником неустойчивой пластической деформации, т.е. возникал в начальной стадии развития ее скачка.

Отметим, что 06.04.2009 при измерениях на ледяном покрове наблюдали и некоторую постоянную составляющую ЭДС. Возможно, что при потеплении и приближении температуры среды к 0 °С из-за появления на электродах некоторого слоя жидкости, возникает ЭДС электрохимической природы (если пленки жидкости различаются на двух электродах). Вместе с тем, не исключается одновременное существование двух механизмов возникновения ЭДС — акустоэлектрического и связанного с миграцией (L и D) дефектов [4] при неоднородных механических напряжениях. Определение соотношения двух механизмов требует специального исследования.

На преобладание механизма акустоэлектрического происхождения переменной ЭДС во льду в наших экспериментах указывает одновременное существование двух особенностей: 1 — скачкообразное изменение ЭДС без плавных переходов; 2 — наличие знакопеременной ЭДС. Если бы имела место миграция заряженных дефектов, то ЭДС изменялась бы плавно с последующим резким падением после снятия механических напряжений при деформации кристаллов. При этом электрическое поле в среде должно было бы упасть до нулевого уровня, при релаксации зарядов, а не изменять направление (т. е. знак ЭДС).

ВЫВОДЫ

В ледяных структурах под действием механических напряжений возникает переменная ЭДС, которую можно объяснить акустоэлектрическим эффектом при пластической деформации, сопровождающейся генерацией продольных акустических волн. Волны возбуждаются при скачкообразной деформации и скольжении частей кристаллов по базисным плоскостям.

Направленная пластическая деформация создает знакопеременную ЭДС вследствие изменения направления акустической волны в начальной и завершающей стадиях деформации кристаллов. Эффект, по-видимому, наиболее выражен для объектов с преимущественным пространственным расположением главных оптических осей кристаллов в ледяной структуре из-за облегченного скольжения по базисной плоскости. Его особенность, в отличие от механизма, предложенного в [4] (где эффект связан с проявлением статических неоднородных деформаций), заключается в возникновении ЭДС при динамических процессах деформации, при которых генерируются акустические волны.

Пластические деформации льда всегда имеют место в ледяных структурах из-за термических напряжений, волновых движений среды и гравитационных воздействий. Поэтому измерение ЭДС, возникающей в разнообразных ледяных телах, может быть использовано для диагностики их состояния и детектирования внешних воздействий.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 10-02-00088а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Petrenko V. F., Whitworth R. W.* Physics of ice. Oxford Univ. Press, 2002. 374 p.
2. *Богородский В. В., Гаврило В. П.* Лед. Гидрометеоздат, 1981. 384 с.
3. *Колунин В. С., Колунин А. В.* // Криосфера Земли. 2008. № 3. С. 41.
4. *Евтушенко А. А., Петренко В. Ф.* // ФТТ. 1991. Т. 33. № 5. С. 1509.
5. *Shibkov A. A., Golovin Yu. I., Zheltov M. A., et al.* // J. of Crystal Growth. 2002. V. 236. P.434.
6. *Качурин Л. Г., Григорьев Н. О., Кузин Ю. Н. и др.* // ДАН. 1979. Т. 248. № 3. С. 583.
7. *Мун Ф.* Хаотические колебания. М.: Мир, 1990. 312 с.
8. *Баширцева И. А., Зубарев А. Ю., Исакова Л. Ю. и др.* // Нелинейная динамика. 2009. Т. 5. № 4. С. 603.
9. *Мансфельд Г. Д., Гуляев Ю. В., Косаковская З. Я. и др.* // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 4. С. 649.
10. *Пустовойт В. И.* // УФН. 1969. Т. 97. Вып. 2. С. 257.
11. *Кайно Г.* Акустические волны: Устройства, визуализация и аналоговая обработка сигналов. М.: Мир, 1990. 652 с.
12. *Шибков А. А., Золотов А. Е., Желтов М. А.* // ФТТ. Т. 52. Вып.11. С. 2223.

Бордонский Георгий Степанович — д.ф.-мат.н., профессор, зам. директора Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН; тел.: (3022) 354063, e-mail: lgc255@mail.ru

Харин Юрий Владимирович — инженер лаборатории геофизики криогенеза Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН; e-mail: HarinJV@mail.ru

Цыренжапов Сергей Васильевич — м.н.с. лаборатории геофизики криогенеза Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН; e-mail: arahley@mail.ru

Bordonskiy George S. — grand PhD (Phys.-Math.), professor, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS; tel.: (3022) 354063, e-mail: lgc255@mail.ru

Kharin Yuri V. — engineer of Geophysics laboratories, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS; e-mail: HarinJV@mail.ru

Tsyrenzhapov Sergey V. — scientific employee of Geophysics laboratories, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS; e-mail: arahley@mail.ru

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ

© 2012 С. С. Глазков, Е. В. Снычева, Ю. С. Альбинская, О. Б. Рудаков

*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,
ул. 20-летия Октября, 84, 394006 Воронеж, Россия*

Поступила в редакцию 12.01.2012 г.

Аннотация. Приведены результаты исследований свободной поверхностной энергии и трех ее составляющих — неполярной, кислотной и основной для древесины и модификаторов различной природы и структуры. Определение указанных параметров проведено методом тестовых жидкостей. Установлено изменения полярности, а также соотношение между кислотной и основной компонентами свободной поверхностной энергии в ряду древесных пород и модификаторов. Полученные результаты согласуются со структурными и функциональными особенностями исследованных материалов.

Ключевые слова: поверхность контакта, составляющие свободной поверхностной энергии, кислотно-основная теория, краевой угол смачивания

ВВЕДЕНИЕ

Энергетическое состояние поверхности играет определяющую роль в фундаментальных физических процессах адсорбции, хемосорбции, миграции адсорбированных частиц вдоль поверхности, химическом взаимодействии частиц вблизи раздела двух фаз и т.д. Качество композиционных материалов в большой степени определяется уровнем адгезионного контакта на границе раздела фаз «наполнитель — связующее», который в свою очередь зависит от характера межфазного взаимодействия [1]. Однако природа этого взаимодействия очень сложна и до конца не выяснена [2]. В ряде работ [3—6] авторы приводят результаты теоретических и экспериментальных исследований роли энергетических параметров на поверхности контакта. Однако ограниченность исследований данного направления и нередко противоречивые результаты свидетельствуют о необходимости дальнейшего более глубокого рассмотрения и совершенствования методических возможностей с позиций современных представлений — молекулярной теории смачивания Джирифалко-Гуда-Фоукса или макроскопической модели термодинамического уравнения состояния [7, 8].

Целью настоящих исследований являлось определение условий направленного изменения поверхностных энергетических характеристик твердого тела методом тестовых жидкостей Ван

Осса — Чадхри — Гуда [7, 8]. Задачей работы было выявление факторов, влияющих на воспроизводимость величины краевого угла смачивания; определение составляющих СПЭ исходных и модифицированных поверхностей твердых тел; выявление и анализ полученных зависимостей.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования служила древесина березы. Образцы березы модифицировали методом изотермической диффузионной пропитки растворами поливинилацетатной дисперсии (ПВА) различной концентрации. Пропитанные образцы березы в течение 2—24 часов сушили в вытяжном шкафу при температуре 105 ± 3 °С до постоянной массы. Для растворов ПВА различной концентрации определяли вязкость по вискозиметру ВЗ-4, поверхностное натяжение методом де Нуи. Образованные образцы исследовали на прочностные свойства (машина разрывная ИР 5057), определяли показатели водостойкости (объемное набухание и водопоглощение) по стандартным методикам [9]. Также изучались энергетические характеристики поверхности березы и модифицированных ПВА березовых образцов. Согласно современным представлениям (метод Ван-Осс — Чадхри — Гуда) свободную поверхностную энергию (СПЭ) любого тела можно представить в виде трех составляющих: неполярной — Лившица — Ван-дер-

Вaalсово́й (σ^{LW}) и двух полярных — кислотной (σ^+) и основной (σ^-). Соотношения между этими компонентами в определяющей степени влияют на поверхностные явления: смачивание, адсорбцию и адгезию. Взаимосвязь между компонентами СПЭ выражаются по формулам [7, 8]:

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma^{LW} + \sigma^{AB}, \\ \sigma^{AB} &= 2\sqrt{\sigma^+ \sigma^-}, \\ \sigma &= \sigma^{LW} + 2\sqrt{\sigma^+ \sigma^-}.\end{aligned}$$

При изучении энергетических характеристик поверхности твердых тел применяются тестовые жидкости (вода, дийодметан, формамид) с известными энергетическими характеристиками [7, 8]. На поверхность исследуемого образца с помощью шприца-дозатора наносили каплю тестовой жидкости определенного объема, профильное изображение которой снимали с помощью видеокамеры, подсоединенной к персональному компьютеру (схема установки приведена на рис. 1).

Далее полученные изображения капли в состоянии равновесия обрабатывали с помощью программ ПК для редактирования изображений и получали величину равновесного краевого угла смачивания тестовой жидкостью поверхности древесины и модифицированной ПВА поверхности древесины. СПЭ образцов и ее составляющие определяли решением системы уравнений по найденным краевым углам смачивания каждой тестовой жидкостью исследуемых материалов:

$$\begin{aligned}\sigma_{l1}(1 + \cos \theta_1) &= 2(\sqrt{\sigma_s^{LW} \sigma_{l1}^{LW}} + \sqrt{\sigma_s^+ \sigma_{l1}^-} + \sqrt{\sigma_s^- \sigma_{l1}^+}), \\ \sigma_{l2}(1 + \cos \theta_2) &= 2(\sqrt{\sigma_s^{LW} \sigma_{l2}^{LW}} + \sqrt{\sigma_s^+ \sigma_{l2}^-} + \sqrt{\sigma_s^- \sigma_{l2}^+}), \\ \sigma_{l3}(1 + \cos \theta_3) &= 2(\sqrt{\sigma_s^{LW} \sigma_{l3}^{LW}} + \sqrt{\sigma_s^+ \sigma_{l3}^-} + \sqrt{\sigma_s^- \sigma_{l3}^+}),\end{aligned}$$

где $\sigma_s^{LW}, \sigma_l^{LW}$ — Лившиц — Ван-дер-Вaalсовы компоненты поверхностной энергии соответствующих границ раздела, нижние индексы s и l указывают на принадлежность параметров к твердому телу или тестовой жидкости соответственно, σ_s^+, σ_l^+ и σ_s^-, σ_l^- — компоненты свободной энергии, обусловленные электроакцепторными и электронодонорными взаимодействиями твердого тела с жидкостью, θ — краевой угол смачивания поверхности твердого тела тестовой жидкостью [7, 8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства исходной древесины березы представлены в табл. 1 [9, 10]. Анализируя данные табл. 1, приходим к следующим наблюдениям. Для приведенных пород древесины в ряду сосна, береза, дуб с увеличением плотности древесины происходит уменьшение пористости и, соответственно, удельного объема пустот, максимальной влажности, и отмечается рост прочностных показателей, в частности, твердости торцевой. Однако коэффициент набухания, который может характеризовать формостабильность древесного материала, нарушает указанную закономерность. Если рассматривать величины объемного коэффициента набухания, то в отличие от сосны и дуба береза характеризуется значительно большей величиной коэффициента объемного набухания (табл. 1).

Объемное набухание или изменение линейных размеров древесины в первую очередь зависит от изменения размеров клеточной стенки, которые в свою очередь зависят от состава компонентов клеточной стенки и их соотношения между собой. Так для сосны характерно присутствие смолистых веществ, включающих производные терпенов, которые повышают устойчивость клеточных сте-

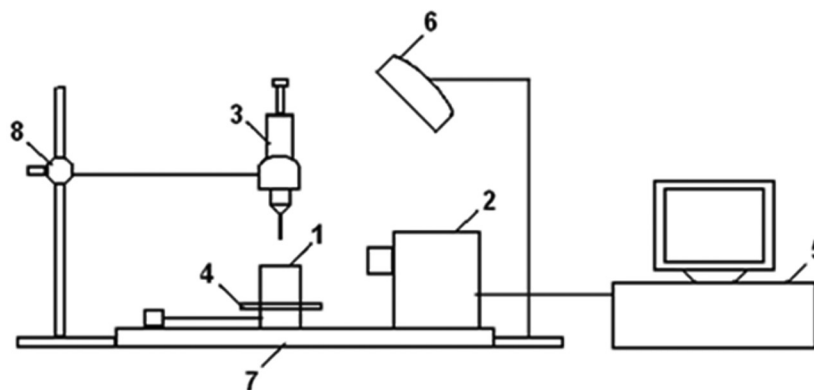


Рис. 1. Установка для определения краевого угла смачивания: 1 — исследуемый образец; 2 — цифровая видеокамера; 3 — шприц-дозатор; 4 — подвижная платформа; 5 — компьютер; 6 — светильник; 7 — стационарная платформа; 8 — лабораторный штатив

нок к действию молекул воды, как путем закупорки смоляных ходов, так и возможной изоляции внешних клеточных стенок [9, 10].

В предварительных исследованиях были изучены в качестве модификаторов древесины представители различных классов полимеров и олигомеров (табл. 2).

Результаты исследований показали, что перспективными модификаторами являются те функциональные полимеры и олигомеры, которые

способны за счет полярных групп при свободной сегментальной подвижности периодически изменять полярность модифицируемой поверхности древесного композита [5]. Поэтому модификацию проводили пропиткой древесины растворами ПВА различной концентрации методом изотермической диффузионной пропитки (табл. 2).

Свойства растворов ПВА различной концентрации представлены на рис. 2 а и рис. 2 б. Вязкость растворов с повышением концентрации полимера

Таблица 1. Сравнительная характеристики исходной древесины березы

Порода	Плотность, кг/м ³	Пористость, %	Удельный объем пустот, мл/г	W _{max} , %	Коэфф. разбухания, % на % влажности			Твердость торцевая, Н/мм ²
					рад.	танг.	объем.	
Сосна	505	66,4	1,31	185	0,18	0,31	0,51	28,4
Береза	640	58,0	0,91	135	0,29	0,34	0,65	46,3
Дуб	690	54,9	0,80	116	0,20	0,30	0,52	65,5

Таблица 2. Свойства модификаторов

Название	Структурная формула	M _n	n	d ₁₅ ⁰ _c , кг/м ³	T _{пл} /T _{размг.} , °C
Парафин	$\text{C H}_3 - [\text{C H}_2]_n - \text{C H}_3$	300-400	16-33	880-930	45-65/
Воск	$\text{C}_{15}\text{H}_{31} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \text{C}_{31}\text{H}_{63}$	690	-	945	70-85/
ПФС	$\text{H} - \left[\text{O} - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_2-\text{OH}}{\underset{\text{CH}_2-\text{OH}}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{C}_6\text{H}_4 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n - \text{OH}$	1500-5000	5-15	920-990	95/30
ПВА	$-\left[\text{C H}_2 - \overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \right]_n - \text{C H}_3$	10-150т.	17-58	1050-1190	180/35-50

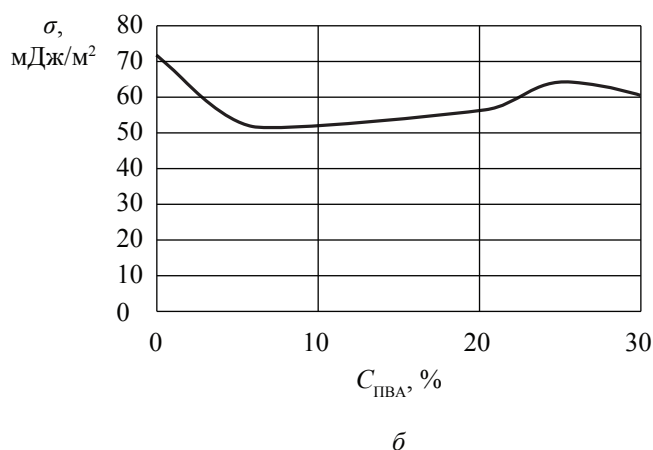
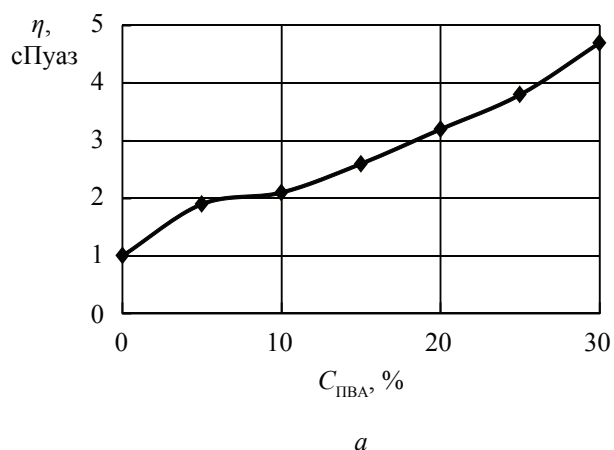


Рис. 2. Зависимости вязкости η (а) и поверхностного натяжения σ (б) растворов ПВА от концентрации

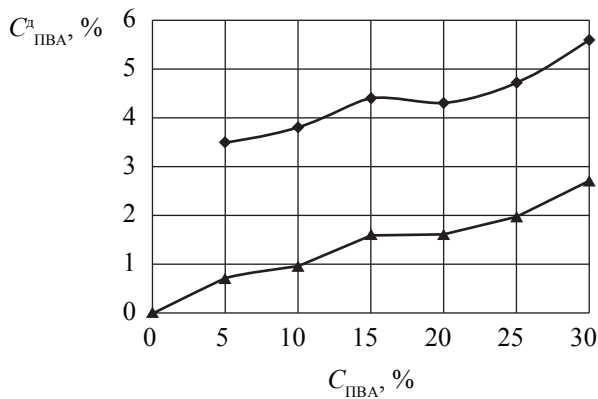
монотонно возрастает (рис. 2а). При низких концентрациях полимера (5—10%) наблюдается снижение поверхностного натяжения (рис. 2б), что благоприятно для модификации древесины методом пропитки.

Обработанные образцы исследовали на прочностные свойства, показатели водостойкости и энергетические характеристики поверхности. С ростом концентрации полимера ПВА в образце древесины прочность увеличивается не существенно (рис. 3а и рис. 3б). То есть увеличение содержания полимера в древесине более чем в 5 раз не приводит к повышению прочностного показателя более чем на 5—10%.

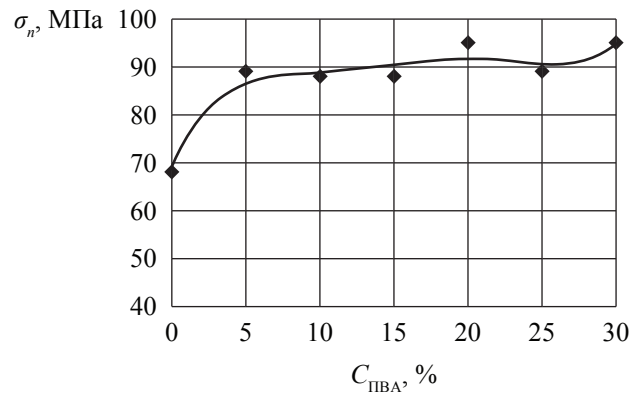
Установлено, что с ростом концентрации раствора ПВА в древесине от 5% до 10% объемное набухание образцов снижается, при концентрации раствора ПВА в древесине от 10% до 15% этот параметр повышается, а затем снова уменьшается (рис. 4а). Кривая зависимости водопоглощения от

концентрации раствора ПВА в древесине в аналогичных отрезках концентраций имеет такой же характер (рис. 4б). Это определяется тем, что при определенных концентрациях ПВА в древесине образуются устойчивые ассоциаты модификатора со структурно-функциональной поверхностью древесины.

Для нахождения остаточного содержания влаги модифицированные образцы березы вымачивали и тщательно высушивали. В исследуемых материалах с увеличением концентрации пропиточного раствора в древесине наблюдается существенный рост остаточного содержания влаги (рис. 5а). Обнаружено, что при низком содержании ПВА в древесине березы величины объемного набухания имеют нулевое или отрицательное значение (рис. 5б). Таким образом, повышенная формостабильность модифицированных образцов подтверждает образование более устойчивых ассоциатов полимера с древесиной.

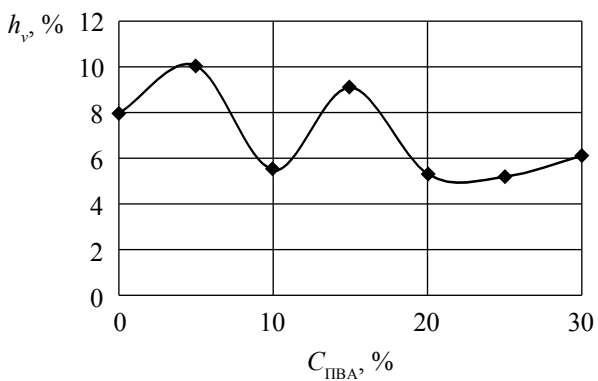


а

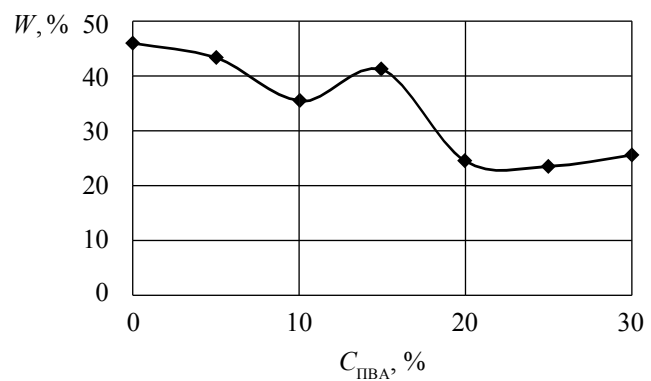


б

Рис. 3. Влияние концентрации раствора ПВА на содержание полимера в древесине $C_{ПВА}^{д}$ (а) и прочность древесного образца σ_n (б)



а



б

Рис. 4. Зависимости показателей объемного набухания h_v (а) и водопоглощения W (б) для модифицированной березы от концентрации пропиточных растворов ПВА

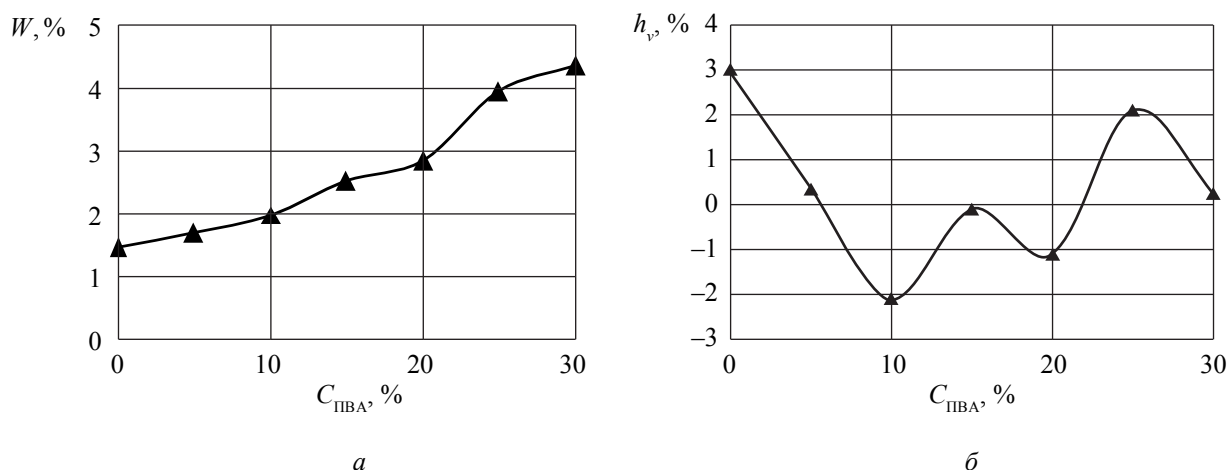


Рис. 5. Зависимости показателя водопоглощения W (а) и объемного набухания h_v (б) для модифицированной и вымоченной и тщательно высушенной березы от концентрации пропиточных растворов ПВА

В работе были определены энергетические характеристики поверхности древесины березы и модифицированной поверхности данной породы. Значения компонентов СПЭ исследуемых материалов сведены в табл. 3.

Анализ расчетно-экспериментальных данных показал, что древесина березы — монополярное вещество с преобладанием основной по Льюису компоненты СПЭ (доля основной составляющей от СПЭ составляет 47%). При пропитке древесного материала растворами ПВА концентрацией 0—25% полярность его уменьшается (за счет уменьшения основной составляющей СПЭ), а также уменьшается СПЭ (с 42,03 мДж/м² до 38,07 мДж/м²). Таким образом, введение ПВА концентрацией раствора до 25% в состав древесины меняет природу поверхности, значительно усиливая ее гидрофобность (содержание полярной составляющей падает до

4%). Это объясняется тем, что при увеличении концентрации раствора (даже при большом разбавлении) начинается взаимодействие вытянутых и гибких макромолекул между собой и образуются структурированные системы, ассоциаты. Образование ассоциатов также влияет на увеличение вязкости растворов ВМС (рис. 1а) [11, 12]. При более высоких концентрациях пропиточного раствора наблюдаются рост СПЭ древесины и ее гидрофильности — увеличивается электронодонорная по Льюису составляющая СПЭ (до 16%). Это можно объяснить увеличением количества кислородных атомов эфирных связей ПВА в древесине, имеющих избыток электронов (неподеленную электронную пару) (табл. 3).

Изменение краевого угла смачиваемости древесины водой (тестовой жидкостью), содержащей модификатор, приведено в табл. 4.

Таблица 3. Энергетические характеристики поверхности березы и модифицированной ПВА поверхности древесины березы

Содержание ПВА, % масс.	σ^{LW} , мДж/м ²	σ^- , мДж/м ²	σ^+ , мДж/м ²	σ^{AB} , мДж/м ²	σ , мДж/м ²	σ^-/σ , %
0	42,03	19,92	0,00	0,00	42,03	47
5	42,93	4,27	0,00	0,00	42,93	10
10	39,10	3,68	0,00	0,00	39,10	9
15	37,01	1,55	0,00	0,00	37,01	4
20	40,11	1,65	0,00	0,00	40,11	4
25	38,07	1,57	0,00	0,00	38,07	4
30	45,03	7,18	0,00	0,00	45,03	16

Таблица 4. Краевые углы смачивания водой модифицированной ПВА древесины березы

Концентрация раствора ПВА, %	0	5	10	15	20	25	30
Краевые углы смачиваемости, °	72	96	98	108	100	104	88

При пропитке древесины растворами ПВА наблюдается увеличение краевых углов смачиваемости ее водой — рост гидрофобности древесины (табл. 4). Тем не менее, увеличение содержания модификатора в древесине приводит к чередованию, увеличению или снижению изучаемого параметра. Последующие слои модификатора или увеличивают число атомов кислорода в древесине — увеличивается смачиваемость древесины водой или приводят к ассоциации молекул, экранированию гидрофильных центров — смачиваемость водой падает (табл. 4), что согласуется со значениями физико-механических показателей древесины (рис. 4, 5).

Из табличных данных следует (табл. 3, 4), что пропитанную древесину рекомендуется совмещать с полярными связующими. Повышенная полярность поверхности модифицированной ПВА древесины будет улучшать растекание адгезива по поверхности субстрата [13].

ВЫВОДЫ

Таким образом, в работе были получены данные физико-механических испытаний модифицированной поливинилацетатной дисперсией древесины березы, а также ее свободной поверхностной энергии. Наблюдается корреляция формостабильности образцов с энергетическими характеристиками модифицированной поверхности. Выявлены эффективные концентрации растворов поливинилацетатной дисперсии, обеспечивающие рост прочности и показателей водостойкости древесины. На основании анализа результатов проведенных исследований можно судить о перспективности данных исследований и возможности в

дальнейших работах развить и уточнить выявленные тенденции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глазков С. С. Древесные композиционные материалы на основе вторичного сырья. Воронеж: Издательство Воронежского государственного университета, 2002. С. 174.
2. Глазков С. С., Рудаков О. Б. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 1. С. 67—73.
3. Глазков С. С., Козлов В. А. // Известия вузов. Строительство. 2008. № 9. С. 99—105.
4. Глазков С. С. // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. Вып. 9. С. 1562—1565.
5. Глазков С. С. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 2. С. 233—238.
6. Глазков С. С., Рудаков О. Б., Снычева Е. В. // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2006. № 5. С. 102—106.
7. Van Oss C. J., Chaudhury M. K., Good R. J. // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 927—941.
8. Good R. J., van Oss C. J. The modern theory of contact angles and the hydrogen bond components of surface energies // In "Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications" (Schrader M., Loeb G., Eds.) N.Y.: Plenum, 1992. P. 1—27.
9. Богомолов Б. Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Лесн. пром-ть, 1973. С. 400.
10. Харук Е. В. Проницаемость древесины газами и жидкостями. Н: Наука, 1976. С. 190.
11. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1981. С. 656.
12. Бартенев Г. М., Френкель С. Я. Физика полимеров. М.: Химия, 1990. С. 432.
13. Леонович А. А. Физико-химические основы образования древесных плит. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2003. С. 153.

Снычева Елена Васильевна — к.х.н., н.с. кафедры физики и химии, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет; тел.: (473) 2717617, e-mail: snycheva.lena@yandex.ru

Глазков Сергей Сергеевич — д.т.н., профессор кафедры физики и химии, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет; тел.: (473) 2717617, e-mail: glackov@mail.ru

Snycheva Elena V. — PhD (Chem.), science of Physic and Chemistry chair, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; tel.: (473) 2717617, e-mail: snycheva.lena@yandex.ru

Glackov Sergey S. — grand PhD (Eng.), professor of Physic and Chemistry chair, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; tel.: (473) 2717617, e-mail: glackov@mail.ru

Альбинская Юлия Сергеевна — аспирант кафедры физики и химии, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет; тел.: (473) 2717617, e-mail: usa.17@yandex.ru

Рудаков Олег Борисович — д.х.н., профессор, зав. кафедрой физики и химии, Воронежский государственный архитектурно-строительный университет; тел.: (473) 2717617, e-mail: robi57@mail.ru

Al'binskaya Uliya S. — the post graduate student of Physic and Chemistry chair, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; tel.: (473) 2717617, e-mail: usa.17@yandex.ru

Rudakov Oleg B. — grand PhD (Chem.), professor, head of Physic and Chemistry chair, Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; tel.: (473) 2717617, e-mail: robi57@mail.ru

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ АСПАРАГИНАТНЫХ И СУКЦИНАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2012 О. В. Долгих, Н. В. Соцкая, Л. В. Сапронова

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, Воронеж, 394006 Россия

Поступила в редакцию 13.03.2012 г.

Аннотация. Исследована кинетика восстановления ионов никеля из аспарагинатных и сукцинатных электролитов. Показано, что независимо от природы лиганда изучаемый процесс является необратимым, имеет адсорбционные осложнения и протекает в режиме смешанной кинетики с преобладающим контролем стадии переноса заряда. В разряде участвуют все существующие в растворе комплексы. Природа органической кислоты влияет в основном на скорость процесса и его кинетические характеристики: с увеличением прочности комплексных частиц коэффициент переноса заряда растет, а константа скорости переноса заряда уменьшается. В сукцинатных электролитах заметный вклад в суммарный ток дает реакция выделения водорода.

Ключевые слова: никель, электровосстановление, кинетика, комплексы, аспарагиновая кислота, янтарная кислота.

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические методы в настоящее время успешно применяются для создания металлических покрытий с широким спектром функциональных свойств. Возможности управления свойствами покрытий базируются на изучении кинетики процессов электровосстановления ионов металла. Одним из эффективных способов воздействия на процесс катодного осаждения является введение в электролит различных органических и неорганических лигандов. Однако выбор их для конкретного электролита представляется довольно сложной задачей, поскольку возможность существования ионов металла в виде комплексов различной прочности значительно усложняет равновесный состав электролита и может непредсказуемо повлиять на кинетику процесса осаждения и свойства покрытий. В работах [1, 2] показана перспективность использования в качестве лигандов аминокислот, а в [3, 4] — дикарбоновых. Целью данной работы являлось сравнительное исследование кинетических закономерностей электроосаждения никеля из растворов с янтарной (НООС—СН₂—СН₂—СООН) и аспарагиновой (НООС—СН(НН₂)—СН₂—СООН) кислотами. Выбранные кислоты имеют одинаковую длину углеродной цепи, но различаются природой функциональных групп, что значительно влияет на состав

и прочность образуемых ими комплексов с ионами никеля.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили в электролитах состава 0.08 M NiCl₂ + xM H₂L (pH 5.5), где L — Succ²⁻ или Asp²⁻. Концентрацию органических кислот изменяли от 0.02 до 0.60 моль/л. Растворы готовили на бидистиллированной воде из реактивов квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.». Нужного значения pH достигали прибавлением 10%-ного раствора NaOH и контролировали универсальным иономером ЭВ-74 (точность ±0.05).

Поляризационные кривые снимали методом линейной вольтамперометрии при помощи потенциостатического комплекса ИПС-Сомраст в стандартной трехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. В качестве рабочих электродов применяли литой никель статичный ($s = 0.45 \text{ см}^2$) и вращающийся дисковый ($s = 0.71 \text{ см}^2$), вспомогательного — платину большой площади. Электрод сравнения — хлоридсеребряный. Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода. Перед исследованиями рабочий электрод зачищали шлифовальной бумагой, затем полировали мягкой замшей, обезжировали этиловым спиртом. После каждой операции электрод тщательно про-

мывали дистиллированной водой. Подготовленный электрод опускали в раствор, дожидались установления постоянного значения потенциала, принимаемого за стационарное (E_{st}), а затем регистрировали потенциодинамические кривые с выбранной скоростью сканирования потенциала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проследим влияние концентрации органических кислот C_{H_2L} в исследуемых электролитах никелирования на стационарный потенциал рабочего электрода. Значения E_{st} приведены в табл. 1, откуда следует, что он становится заметно более отрицательным с ростом C_{H_2L} .

Типичные циклические вольтамперограммы, регистрируемые в исследуемых аспарагинатных и сукцинатных электролитах никелирования, показаны на рис. 1. Они характеризуются наличием катодного максимума в области потенциалов $-0.96 \dots -1.12$ В, отвечающего процессу восстановления ионов Ni(II), а также слабо выраженного анодного при $E = 0.2 \dots 0.3$ В, отвечающего растворению Ni-покрытия. Зависимости величин плотности тока пика (i_p) и потенциала пика (E_p) от концентрации органических кислот, скорости развертки потенциала и скорости вращения дискового электрода (ВДЭ) имеют критериальный характер. Поэтому определение механизма процесса электроосаждения никеля возможно с помощью анализа зависимости параметров поляризационных кривых от перечисленных факторов [5].

Зависимости тока пика от концентрации органических кислот $i_p = f(C_{H_2L})$ приведены на рис. 2. Особенностью растворов с янтарной кислотой

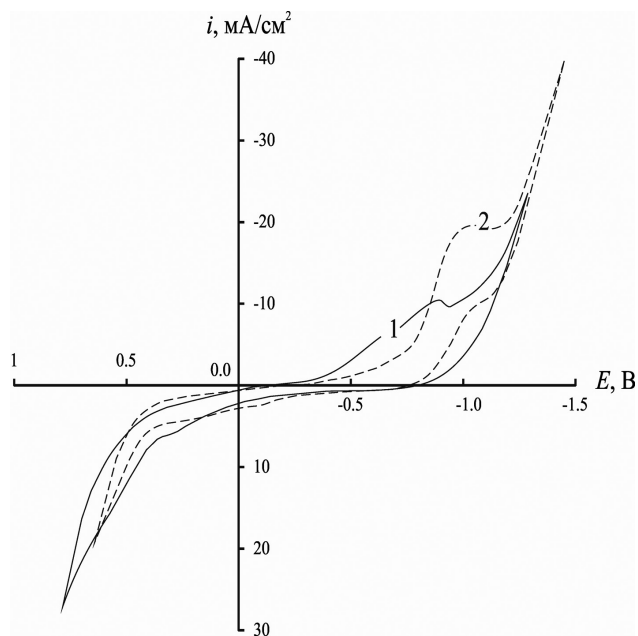


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые, полученные в электролитах никелирования состава $0.08 \text{ M NiCl}_2 + 0.20 \text{ M H}_2\text{L}$, где L^{2-} : 1 — Asp^{2-} ; 2 — Succ^{2-} ($v = 0.05 \text{ В/с}$)

является ускорение реакции в широком интервале концентраций $0.02 \dots 0.10 \text{ M}$. При $C_{H_2L} = 0.2 \text{ M}$ наблюдается небольшое снижение скорости процесса. Для растворов с аспарагиновой кислотой, наоборот, рост скорости реакции происходит в небольшом интервале концентраций $0.02 \dots 0.04 \text{ M}$. С увеличением концентрации аминокислоты скорость катодного процесса снижается. Прямой пропорциональности между скоростью процесса и концентрацией органических кислот не наблюда-

Таблица 1. Влияние концентрации органических кислот на стационарный потенциал никелевого электрода, потенциал катодного пика

$C_{H_2L}, \text{ M}$	H_2Asp		H_2Succ	
	$E_{st}, \text{ В}$	$E_p, \text{ В}$	$E_{st}, \text{ В}$	$E_p, \text{ В}$
0.02	0.076 ± 0.004	-1.06 ± 0.02	0.045 ± 0.008	-0.97 ± 0.01
0.04	0.063 ± 0.006	-1.12 ± 0.03	0.035 ± 0.003	-0.99 ± 0.01
0.08	0.048 ± 0.007	-1.05 ± 0.01	0.033 ± 0.004	-1.02 ± 0.03
0.10	0.031 ± 0.005	-0.97 ± 0.02	0.027 ± 0.009	-1.05 ± 0.01
0.20	0.017 ± 0.007	-0.96 ± 0.01	0.029 ± 0.006	-0.96 ± 0.01
0.60	0.009 ± 0.004	-1.12 ± 0.01	—*	—*

* — раствор нестабилен (ограниченная растворимость янтарной кислоты)

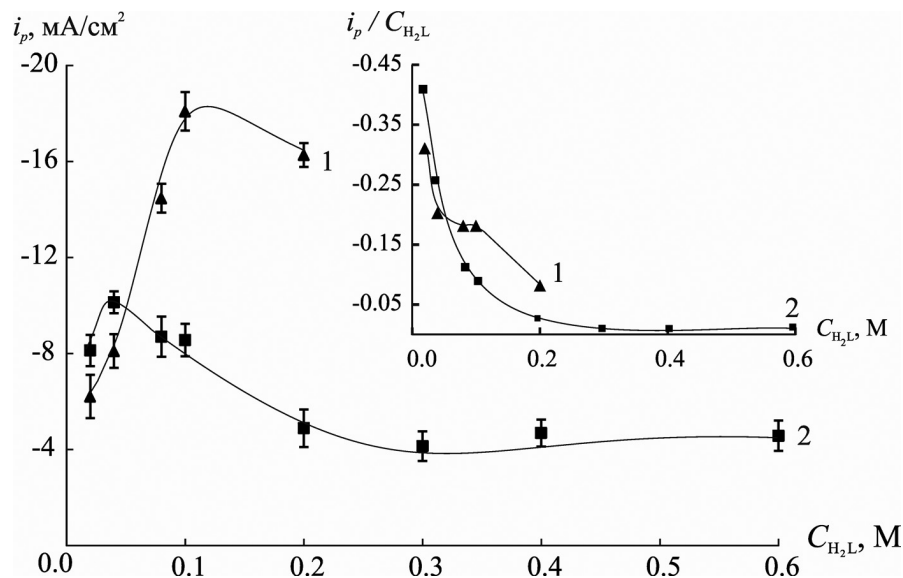


Рис. 2. Зависимости плотности катодного тока пика поляризационных кривых и параметра i_p/C_{H_2L} (врезка) от концентрации органических кислот: 1 — H₂Succ; 2 — H₂Asp ($v = 0.05$ В/с)

ется. Значения концентрационного критерия Семерано $X_C = (\partial \lg i_p / \partial \lg C_{H_2L})_v$ составляют -0.25 и $+0.49$ для аспарагинатного и сукцинатного электролитов соответственно. Значения параметра $X_C < 1$ указывают на наличие адсорбционных осложнений процесса. Об этом же свидетельствует и быстрый рост отношения i_p/C_{H_2L} при малых концентрациях кислот (см. врезку к рис. 2). В изменении потенциала пика определенной закономерности выявить не удалось (табл. 1).

Исследования влияния скорости сканирования потенциала (v) и скорости вращения дискового электрода (ω) на параметры катодных вольтамперограмм проводили в электролитах, содержащих изомольные концентрации органических кислот. Было установлено, что для обеих исследуемых систем ток пика с увеличением скорости сканирования потенциала растет пропорционально $v^{1/2}$ (рис. 3а), что характерно для обратимых процессов, контролируемых как диффузией, так и стадией переноса заряда. При этом значение скоростного критерия Семерано $X_v = (\partial \lg i_p / \partial \lg v)_C$ для аспарагинатного электролита близко к 0.5, а для сукцинатного $X_v = 0.36$, что указывает на необратимость процесса восстановления ионов никеля в этом растворе [6]. Вместе с тем, потенциал пика в обоих электролитах при увеличении скорости сканирования потенциала становится более отрицательным и линейно зависит от $\lg v$ (рис. 3б). Это является свидетельством в пользу контроля процесса стадией переноса заряда.

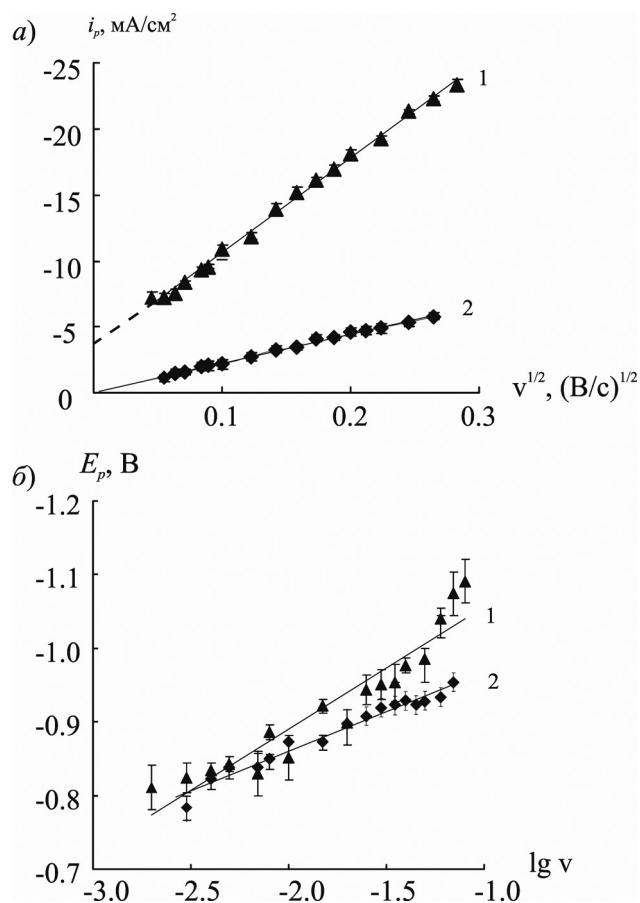


Рис. 3. Влияние скорости развертки потенциала на плотность тока пика (а) и потенциал пика (б) вольтамперограмм, полученных в электролитах никелирования состава $0.08M NiCl_2 + 0.20M H_2L$, где L^{2-} : 1 — Succ²⁻; 2 — Asp²⁻

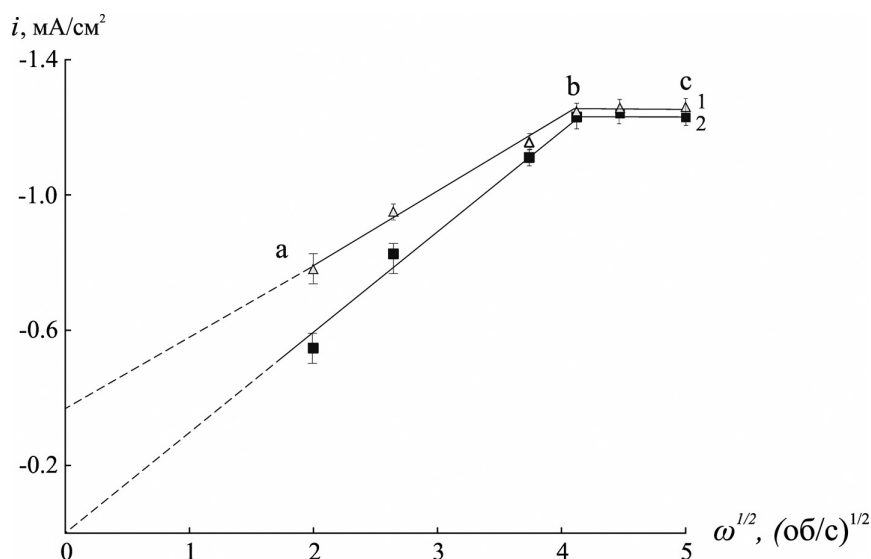


Рис. 4. Влияние скорости вращения дискового электрода на плотность тока пика вольтамперограмм, полученных в электролитах никелирования состава 0.08 M NiCl₂ + 0.20M H₂L, где L²⁻: 1 — Succ²⁻; 2 — Asp²⁻ (ν = 0.05 В/с)

Для уточнения механизма процесса проанализировали влияние скорости вращения дискового электрода на плотность тока катодного пика в исследуемых электролитах никелирования (рис. 4). На зависимостях $i_p = f(\omega^{1/2})$ можно выделить два линейных участка. Участок bc, наблюдаемый при высоких скоростях вращения дискового электрода (17—25 об/с), характеризует протекание процесса электровосстановления в кинетическом режиме. Вместе с тем, пропорциональность $i_p \sim \omega^{1/2}$ в широком диапазоне скоростей вращения (участок ab) свидетельствует о наличии диффузионных ограничений. Таким образом, можно предположить, что электровосстановление ионов никеля протекает в режиме смешанной кинетики. Отметим, что зависимости $i_p = f(\nu^{1/2})$ и $i_p = f(\omega^{1/2})$ экстраполируются в начало координат только в случае раствора, содержащего аспарагиновую кислоту. Для сукцинатного электролита этого не наблюдается, что указывает на наличие некоего побочного процесса. Им может быть выделение водорода, в том числе и из молекул кислоты [7].

На основании экспериментальных зависимостей параметров вольтамперограмм от скорости развертки потенциала были рассчитаны основные кинетические характеристики процесса осаждения никеля, такие как коэффициент переноса заряда αn_α и гетерогенную константу скорости переноса заряда k_s , используя уравнения [5, 8]:

$$\alpha n_\alpha = - \frac{2.3RT}{F(\partial E_p / \partial \lg \nu)}$$

и

$$k_s = \frac{4.405i_p}{nFC_{Ni} \exp \left[- \frac{\alpha n_\alpha F}{RT} (E_p - E_{st}) \right]}$$

Найдено, что коэффициенты αn_α составляют 0.59 и 0.36 для аспарагинатного и сукцинатного электролитов, а соответствующие им величины k_s равны $1.7 \cdot 10^{-12}$ и $9.1 \cdot 10^{-9}$ см/с.

Полученные характеристики относятся ко всему процессу в целом. Вместе с тем, равновесный состав комплексных электролитов никелирования достаточно сложен. Согласно литературным данным [3, 4, 9, 10], ионы никеля в исследуемых растворах могут существовать в виде аквакомплексов Ni(H₂O)₆²⁺, а также в виде комплексов с анионами органических кислот. В аспарагинатных электролитах образуются хелатные комплексы NiAsp⁰ и NiAsp₂²⁻, в которых координация лиганда осуществляется по одной карбоксильной группе и аминогруппе [11]. У сукцинат-ионов склонность к комплексообразованию с никелем выражена значительно слабее. Они координируются в виде неустойчивых 7-членных циклов с образованием комплексов NiSucc⁰; имеется также упоминание о возможности существования более прочных комплексов с протонированной формой лиганда NiHSucc⁺ [4, 10, 12].

Определить поля преобладания того или иного вида комплексных частиц можно с помощью термодинамического анализа ионных равновесий,

Таблица 2. Константы ионных равновесий в электролитах никелирования с аспарагиновой и янтарной кислотами

Электролит	Равновесие	lg K [10]	Равновесие	lg β
Аспарагинатный	$H^+ + Asp^{2-} \rightleftharpoons HAsp^-$	9.60	$Ni^{2+} + Asp^{2-} \rightleftharpoons NiAsp^0$ $Ni^{2+} + 2Asp^{2-} \rightleftharpoons NiAsp_2^{2-}$	7.12 [10] 12.39 [10]
	$H^+ + HAsp^- \rightleftharpoons H_2Asp^+$	3.70		
	$H^+ + H_2Asp^+ \rightleftharpoons H_3Asp^+$	1.34		
Сукцинатный	$H^+ + Succ^{2-} \rightleftharpoons HSucc^-$	5.64	$Ni^{2+} + Succ^{2-} \rightleftharpoons [NiSucc]^0$	1.84 [3, 10] 2.56 [5]
	$H^+ + HSucc^- \rightleftharpoons H_2Succ^-$	4.21	$Ni^{2+} + HSucc^- \rightleftharpoons [NiHSucc]^+$	7.88 [11] 6.39 [5]

реализующихся в данных электролитах. Эти равновесия с указанием соответствующих констант приведены в табл. 2. Термодинамический анализ проведен с использованием уравнений материального баланса по ионам никеля и лигандов, протонного равновесия и условия электронейтральности по стандартной процедуре, описанной в [13].

Полученные распределительные диаграммы для исследуемых систем показаны на рис. 5, откуда видно, что при $C_{Ni} < 0.08 M$ в обоих растворах преобладают аквакомплексы $Ni(H_2O)_6^{2+}$. При больших концентрациях в сукцинатных электролитах ионы никеля практически полностью находятся в виде наиболее прочных комплексов $NiHSucc^+$ (рис. 5а), а в аспарагинатных с ростом концентрации аминокислоты происходит накопление моно-, а затем и билигандных комплексов с анионом кислоты (рис. 5б).

Равновесный состав исследуемых электролитов можно количественно охарактеризовать с помощью функции Бьеррума, которая представляет собой среднее координационное число ионов металла в растворе:

$$\bar{n} = \frac{[L^{2-}] \cdot \partial \Phi(L) / \partial [L^{2-}]}{\Phi(L)},$$

где $\Phi(L) = 1 + \sum m \cdot \beta_m [L^{2-}]^m$ — функция, характеризующая глубину протекания комплексообразования в данной системе; $m = 1, 2$. Значения функции Бьеррума для различных концентраций исследуемых кислот представлены в табл. 3.

Сложность ионного состава исследуемых электролитов ставит вопрос о природе электроактивного комплекса. Здесь возможны следующие варианты:

- все существующие в растворе комплексы разряжаются параллельно;
- разряжается какой-либо один тип комплексов, а остальные переходят в него в результате предшествующей химической реакции.

Для ответа на этот вопрос мы воспользовались подходом, предложенным авторами [14]. Он осно-

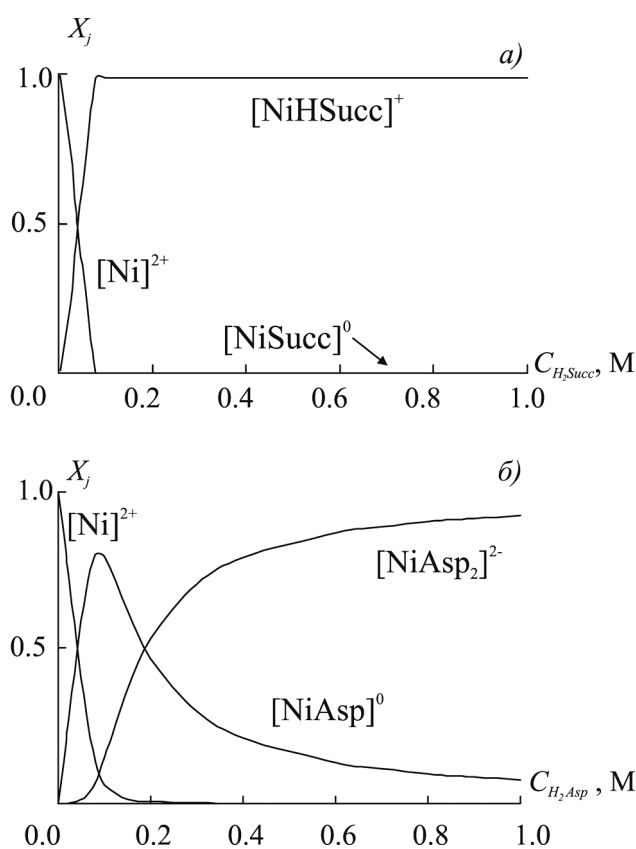


Рис. 5. Зависимости долей комплексов никеля в электролитах состава 0.08M $NiCl_2 + xM H_2L$ (pH 5.5) от концентрации органических кислот

Таблица 3. Среднее координационное число ионов металла (\bar{n}) и среднее координационное число по разряжающему иону (\bar{k}) в аспарагинатных и сукцинатных электролитах никелирования

C_{H_2L}, M	Электролит			
	аспарагинатный		сукцинатный	
	\bar{n}	\bar{k}	\bar{n}	\bar{k}
0.02	0.25	0.12	0.25	0.02
0.04	0.49	0.49	0.50	0.44
0.08	0.93	0.85	0.99	0.92
0.10	1.09	1.14	1.00	1.00
0.20	1.52	1.42	1.00	1.00
0.60	1.87	1.96	1.00	—*

ван на расчете среднего координационного числа по разряжающему иону \bar{k} из экспериментальных зависимостей стационарного потенциала рабочего электрода и плотности тока при постоянном потенциале $i_{(-)}$ от концентрации лиганда по уравнению:

$$\bar{k} = \frac{\partial \ln i_{(-)}}{\partial \ln [L^{2-}]} + \frac{\partial \ln \Phi}{\partial \ln [L^{2-}]} + \frac{\alpha n_{\alpha} F}{RT} \cdot \frac{\partial E_{st}}{\partial \ln [L^{2-}]}$$

и сопоставлении полученных зависимостей $\bar{k} = f(C_{L^{2-}})$ и $\bar{n} = f(C_{L^{2-}})$. Значения параметра \bar{k} , найденные для различных концентраций исследуемых кислот, приведены в табл. 3. Из ее анализа следует, что величины \bar{n} и \bar{k} практически совпадают. Этот факт говорит о том, что электроактивными являются те же самые частицы, которые находятся в объеме электролита или в прикатодном слое. При этом оказалось, что с увеличением прочности комплексных частиц коэффициент переноса заряда αn_{α} растет, а константа скорости переноса заряда k_s снижается.

На основании проведенного анализа были предложены схемы процесса электроосаждения

никеля из растворов с янтарной и аспарагиновой кислотами (рис. 6).

Согласно этим схемам, в обоих электролитах процесс восстановления ионов никеля является необратимым и протекает в режиме смешанной кинетики с преобладающим контролем стадии переноса заряда. Он осложнен адсорбцией молекул кислот и комплексных частиц, а также побочной реакцией выделения водорода, вклад которой особенно велик в сукцинатном электролите за счет дополнительного разряда молекул кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов С. В., Герасимова О. О. // Защита металлов. 1997. Т. 33. № 5. С. 510.
2. Иванов С. В., Троцюк И. В. // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 3. С. 265.
3. Urbanska J. // Analytica chimica acta. 1992. V. 259. С. 311.
4. Седойкин А. А., Цупак Т. Е. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2007. Т. 15. № 4. С. 10.
5. Седойкин А. А., Цупак Т. Е. // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 3. С. 343.
6. Bard A. J. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons. Inc. 2001. P. 833.
7. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. С. 552.
8. Будене Ю., Сурвилене А., Сурвила А. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 4. С. 443.
9. Nur Azam Badarulzaman // J. Coat. Technol. Res. 2010. V. 7. № 6. P. 815.
10. Новый справочник химика и технолога: в 7 т. — Т.3: Химическое равновесие. Свойства растворов. СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. 998 с.
11. Корнев В. И., Семенова М. Г., Меркулов Д. А. // Координационная химия. 2009. Т. 35. № 7. С. 527.
12. Буков Н. Н. Автореф. дис. ... док. хим. наук. Краснодар, 2007. 31 с.
13. Батлер Д. Н. Ионные равновесия. Л.: Химия, 1973. С. 446.
14. Никитенко В. Н., Литовченко К. И., Кублановский В. С. // Украинский химический журнал. 1987. Т. 53. № 3. С. 265.

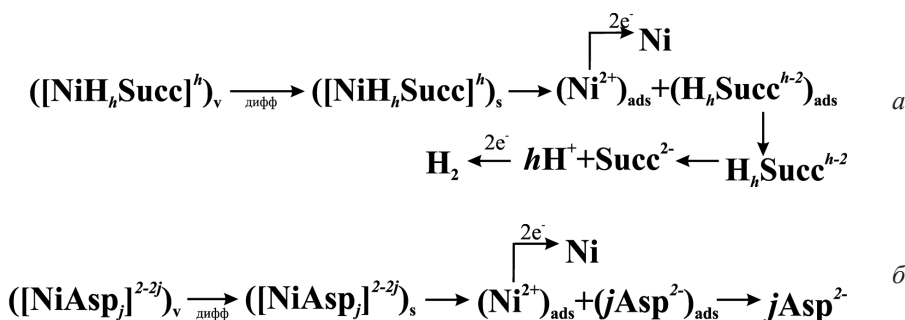


Рис. 6. Схемы процесса электроосаждения никеля из растворов с янтарной (а) и аспарагиновой кислотами (б)

Долгих Ольга Валериевна — к.х.н., ассистент кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; e-mail: dov@chem.vsu.ru

Соцкая Надежда Васильевна — к.х.н., доцент кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208538, e-mail: NVS@chem.vsu.ru

Сапронова Людмила Викторовна — аспирантка 1-го года обучения кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета

Sotskaya Nadezhda V. — PhD (Chem.), associate professor of Physical Chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (4732) 208538, e-mail: NVS@chem.vsu.ru

Dolgikh Olga V. — PhD (Chem.), assistant of Physical Chemistry chair, Voronezh State University; e-mail: dov@chem.vsu.ru

Sapronova Lyudmila V. — the postgraduate student, Physical Chemistry chair, Voronezh State University

ТОКИ ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

© 2012 Н. А. Захаров¹, В. А. Клюев², М. Ю. Сенцов¹, Ю. П. Топоров²

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Ленинский пр. 31, 119991 Москва, Россия

² Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр. 31, 119071 Москва Россия

Поступила в редакцию 10.02.2012 г.

Аннотация. В биомиметических условиях синтезирован нанокристаллический стехиометрический гидроксипатит кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (НК ГА) — аналог неорганической компоненты костной ткани. Методами физико-химического анализа (РФА, ИКС, ТГА, ДСК, ЭСХА, СЭМ, ПЭМ, ДЭ) проведена идентификация продуктов синтеза. В интервале температур 300—600 К исследована температурная зависимость термостимулированных токов (ТСТ) НК ГА и проанализировано влияние степени дисперсности ГА на ТСТ.

Ключевые слова: гидроксипатит кальция, нанокристаллы, термоактивационные токи.

ВВЕДЕНИЕ

Термоактивационные процессы являются эффективным методом анализа физико-химических характеристик материалов [1]. Термоактивационная токовая спектроскопия открывает широкие возможности определения фундаментальных взаимосвязей состав — структура — свойства, оценки энергетических процессов, протекающих в веществе, установления физической природы происходящих процессов [2, 3].

Биологические апатиты нативных тканей относятся к основным (~60%) составляющим костной и зубной тканей [4]. Они представляют собой наноразмерные (~5—50 нм) кристаллы игловидного габитуса с катионными (Na^+ , K^+ , Mg^{2+}) и анионными (CO_3^{2-} , Cl^- , F^-) замещениями в кристаллической структуре гидроксипатита кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) [5]. ГА, являясь кристаллохимическим аналогом неорганической компоненты минерализованных тканей млекопитающих, служит базовым компонентом синтетических материалов для имплантатов в ортопедии и стоматологии.

Задача создания методов направленного синтеза ГА с заданным комплексом физико-химических характеристик для использования в качестве материала медицинских имплантатов предполагает развитие методов его исследования. Целью настоящей работы явилось использование метода термостимулированных токов (ТСТ) для изучения

свойств синтетического стехиометрического нанокристаллического ГА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ГА проводили в биомиметических условиях (37 °С) в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — H_3PO_4 — H_2O по методике [6], моделирующей процесс биоминерализации. В качестве исходных реактивов использовали $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и H_3PO_4 квалификации ОСЧ и дистиллированную воду.

Рентгенофазовый анализ (РФА), определение кристаллографических характеристик и размеров кристаллов проводили с использованием автоматизированного дифрактометра ДРОН-4 (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор, управляющая программа EXPRESS). Модифицированный полнопрофильный анализ, оценку размеров блоков Коши (D_{hkl}) и величин микродеформаций кристаллической решетки проводили с использованием программ PHAN и PHAN%. ИК спектры диффузного отражения продуктов синтеза регистрировали в диапазоне 4000—400 cm^{-1} с использованием ИК-Фурье спектрометра Nexus фирмы Nicolet. Термический анализ ГА (термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)) проводили на воздухе с использованием приборов Universal V4.4A TA Instruments и DSC Q100 V9.8 Build, соответственно, в диапазоне температур 293—1273 К. Структуру и химический состав образцов определяли с использова-

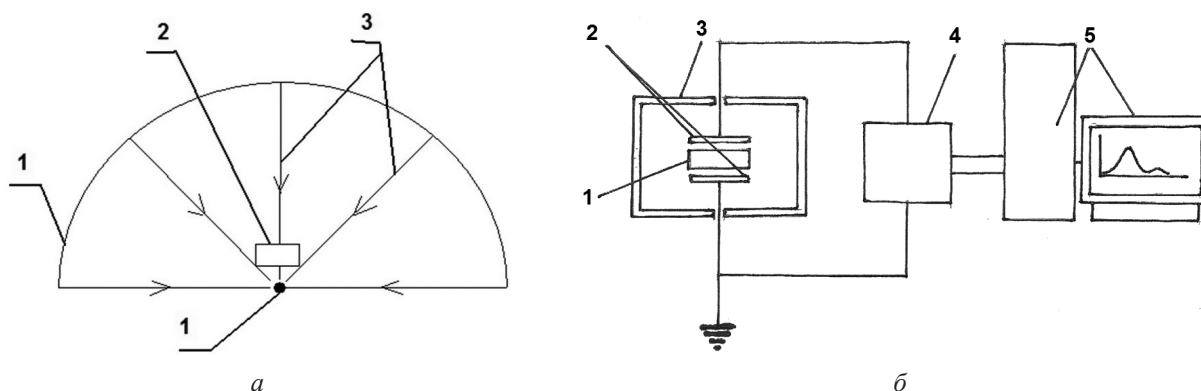


Рис. 1. Схематическое изображение ячейки для поляризации образцов в коронном разряде (а) и измерительной установки для регистрации и записи ТСТ (б). (а): 1 — электроды установки коронного разряда; 2 — образец для измерения; 3 — силовые линии электрического поля. (б): 1 — испытуемый образец; 2 — измерительные электроды; 3 — разборный экран; 4 — высокоомный измеритель-преобразователь; 5 — персональный компьютер с программным обеспечением

нием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) CamScanS4 с приставкой микроанализатора Linc Analytical. Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием электронного микроскопа JEOL JEM 1210.

Образцы для измерения ТСТ готовили в форме дисков (диаметр 10 мм, толщина 1,5—2 мм) пресованием нанокристаллических порошков ГА в металлической пресс-форме (без добавления пластификатора и применения обжига) и инициировали в поле отрицательного коронного разряда в течение 20 минут.

При этом происходит перенос заряда из области электрического разряда в воздушном зазоре на поверхность образца НК ГА. Ионы либо передают свой заряд образцу и возвращаются в воздух, либо проникают в приповерхностную область НК ГА, где фиксируются ионными ловушками. Создание короноэлектрического состояния может сопрово-

ждаться частичным нарушением электронейтральности диэлектрика.

Регистрацию ТСТ проводили в режиме нагрева образцов на воздухе с постоянной скоростью. В ходе измерения регистрировали электрический ток цепи, замыкающей электроды (рис. 1 б). Нагревание проводили с постоянной скоростью μ :

$$\mu = \frac{dT}{d\tau} = const \quad (1)$$

в интервале температур 293—573К.

Результаты РФА свидетельствуют об образовании в ходе синтеза стехиометрического нанокристаллического ГА гексагональной сингонии, пр. гр. $R\bar{6}_3/m$, брутто-формула которого может быть описана формулой $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot 4H_2O$ (табл. 1), включающей сорбированную воду. Дифрактограммам синтезированного ГА (рис. 2) отвечают неявно выраженные пики отражения от плоскостей (211), (300) и (202) в характерной области отраже-

Таблица 1. Фазовый состав продуктов синтеза и кристаллографические характеристики синтезированного стехиометрического НК ГА

Образец	Неорганическая фаза	Массовая доля (%)	Параметры эл. ячейки, Å		Размеры блока Коши, нм*	
			<i>a</i>	<i>c</i>	<i>D</i>	<i>D</i> ⊥
Продукт синтеза (ГА)	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	100	9,442	6,878	56,8	13,6
Данные JCPDS, №9-432	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$		9,418	6,884		

* Размеры блока Коши параллельно (*D* ||) и перпендикулярно (*D* ⊥) оси «*c*» НК ГА.

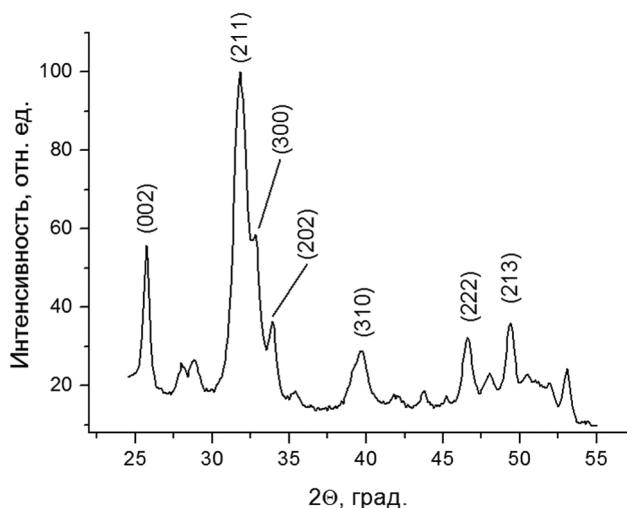


Рис. 2. Дифрактограмма синтезированного стехиометрического НК ГА

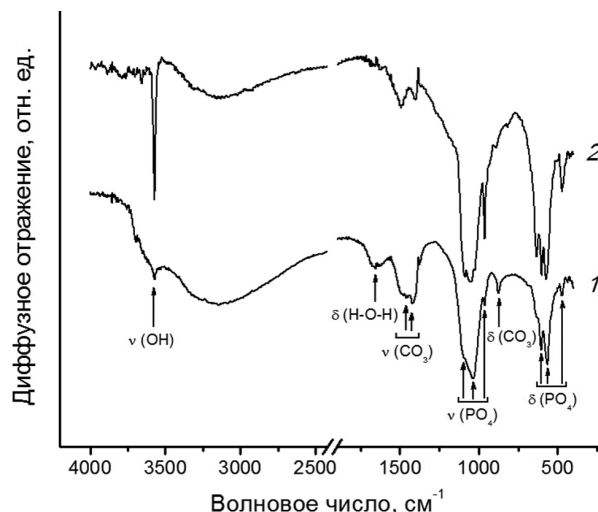


Рис. 3. ИК спектры диффузного отражения стехиометрического НК ГА до (1) и после (2) термической обработки (1273 К, 1 ч)

ния $2\theta \sim 32$ град. Нанокристаллы ГА (табл. 2) удлинены вдоль оси «с» (отношение размеров нанокристаллов вдоль осей $c/a > 4$) и имеют размеры и кристаллографические характеристики, близкие к таковым для нанокристаллов апатитов нативной кости [4]. Параметры элементарной ячейки синтезированного ГА близки по значениям к табличным данным (данные JCPDS, №9-432 [7]).

ИК спектры продуктов синтеза типичны для стехиометрического нанокристаллического ГА. ИК спектры НК ГА характеризуются полосами поглощения основных структурных компонентов ГА (тетраэдров PO_4^{3-} и гидроксильных групп OH^-), а также адсорбированной воды H_2O и карбонатных групп CO_3^{2-} (за счет поглощения CO_2 окружающей атмосферы при синтезе) (рис. 3, табл. 2).

По результатам ЭСХА образующийся в ходе синтеза ГА однороден и соответствует стехиометрическому составу (рис. 4а). Данные ПЭМ (рис. 4б, в) свидетельствуют об агломерации наночастиц ГА в блоки с размерами около 50 нм,

взаимодействующие между собой за счет образования перемычек или срастания блоков смежными гранями.

В ходе нагревания порошкообразного НК ГА до 1200 К происходит непрерывная потеря веса (рис. 5а) с общей потерей веса $\sim 10\%$. Перегибы кривой имеют неявно выраженный характер и происходят при температурах 352 К (потеря веса $\sim 0.5\%/град.$), 878 К ($\sim 0.003\%/град.$), 903 К ($\sim 0.003\%/град.$), 1158 К ($\sim 0.01\%/град.$). Потерю веса в области 373 К и выше 1073 К можно, по литературным данным [8—13], соотнести с испарением сорбированной воды (~ 373 К) и выгоранием выше 1073 К карбоната из синтезированного ГА, соответственно. Данные ДСК (рис. 5б) находятся в соответствии с подобным выводом. На кривой ДСК (рис. 5б) имеет место характерный эндоэффект в области 373 К с тепловыми характеристиками, соответствующими такому процессу. Типичными для нанокристаллического ГА и композиционных материалов ГА/полимер на его осно-

Таблица 2. Колебательные частоты стехиометрического НК ГА (1) и продукта его термической обработки (2)

Образец	Термообработка	Структурные составляющие продуктов синтеза и их частоты (cm^{-1}) в колебательном спектре					
		ν OH групп ГА	δ Н—О—Н в H_2O	ν CO_3 групп	ν PO_4 групп	δ CO_3 групп	δ PO_4 групп
1	нет	3569	1655	1490—1420	1096, 1036, 963	876	604, 563, 472
2	1273 К, 1 ч	3571	—	1490—1420*	1089, 1050, 963	890*	602, 573, 472

* интенсивности линий CO_3 групп после термообработки значительно снижаются.

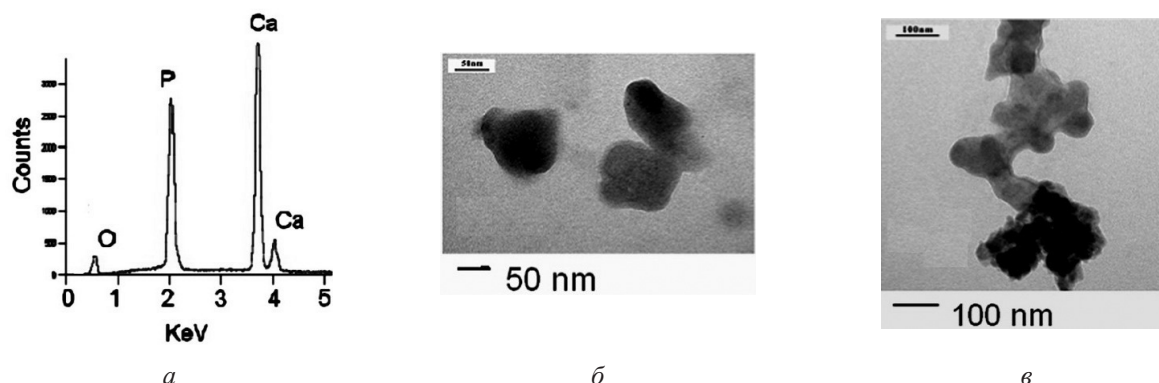


Рис. 4. Результаты анализа ЭСХА (а) образцов синтезированного ГА, ПЭМ агломератов наночастиц ГА (б, в)

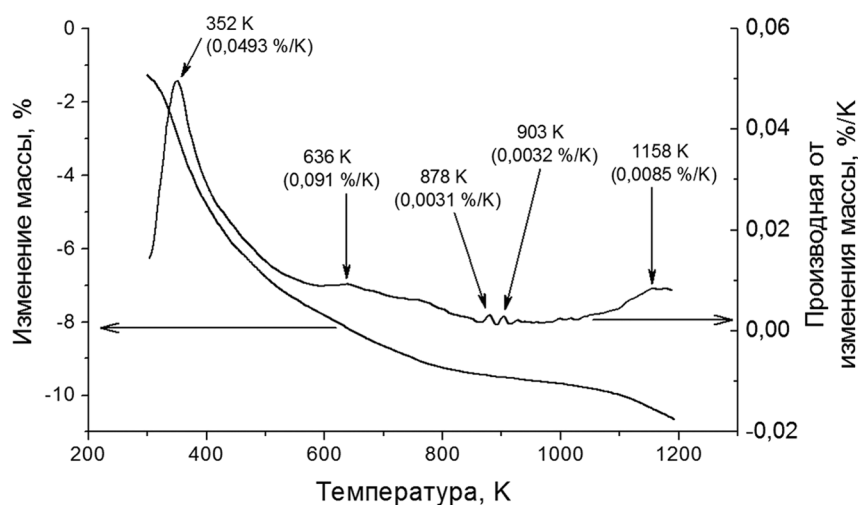


Рис. 5. Кривые ТГА и ДТА образцов стехиометрического НК ГА

ве являются участки кривой ТГА в областях 273—473 К и 523—823 К с наибольшими потерями веса образцов [8—14]. В интервале 823—1023 К потери веса ГА практически не наблюдается. Процесс потери веса интенсифицируется выше 1023 К в связи с процессами декарбонизации ГА.

Экспериментально установленная потеря веса образцов синтезированного ГА разумно согласуется с количествами сорбированной воды и CO_2 , результатами ДТА и данными по исследованию термических эффектов апатитов иного состава и композиционных материалов ГА/полимер [14—16].

В серии исследованных образцов имел место незначительный разброс значений абсолютной и относительной величин интенсивности пиков ТСТ. Для всех исследованных образцов НК ГА представлялось возможным выделить температурные области, соответствующие двум характерным пикам (рис. 6) с максимумами в области температур ~373 К и ~503 К, согласующимися с данными термического анализа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Феноменологические параметры термоактивационных процессов (энергию термической активации ($E(i)$), характеризующую глубину уровня ловушек данного типа относительно дна зоны проводимости; частотный фактор ($K_0(i)$), характеризующий вероятность освобождения электрона из ловушек определенного типа; время жизни делокализованного электрона в зоне проводимости $\tau = 1/K_0$) определяли на основе уравнений формальной кинетики реакций первого порядка [1, 17] для образцов с наиболее типичным видом температурных зависимостей ТСТ:

$$-\frac{dC}{d\tau} = K_0 C^l e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (2)$$

где C — концентрация активных центров, ответственных за ТСТ; τ — время; K_0 — частотный фактор; l — показатель порядка реакции; E — энергия активации; k — постоянная Больцмана; T — температура, К;

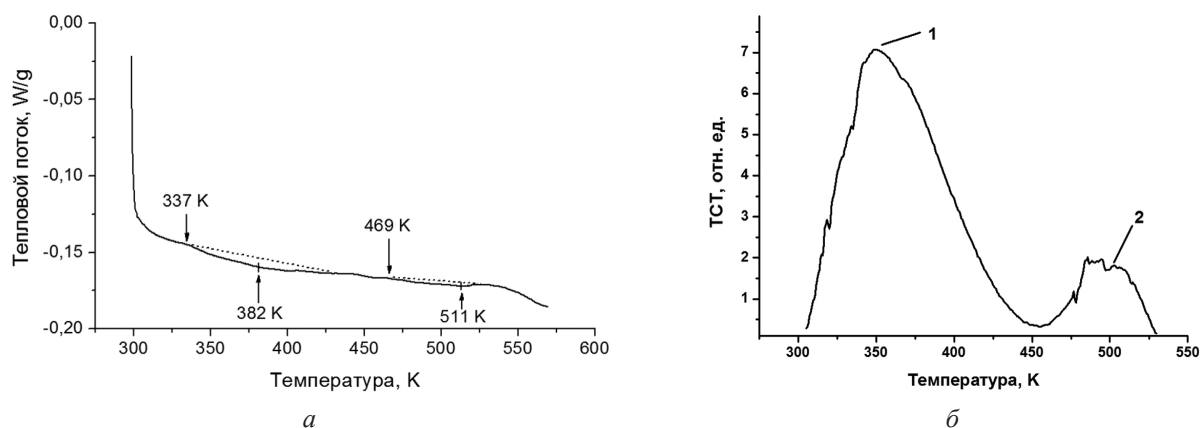


Рис. 6. Кривая ДСК (а) и температурная зависимость ТСТ (б) образцов стехиометрического НК ГА

$$K_0 = \mu \frac{E}{kT_m^2} e^{-\frac{E}{kT_m}}, \quad (3)$$

где T_m — температура, соответствующая максимуму кривой ТСТ; μ — скорость нагревания.

Значения подгоночных максимумов ($T_{m/calc.}(i)$, i — номер пика), полученных с использованием аппроксимации экспериментальных зависимостей полиномами, для обоих пиков ТСТ разумным образом согласуются по величине с экспериментально наблюдаемыми ($T_m(i)$) (табл. 3).

Интерпретация физической природы температурных зависимостей ТСТ НК ГА может быть проведена по аналогии с интерпретацией термоактивационных процессов в мелкокристаллическом ГА, исследованном с использованием термостимулированной экзоэлектронной эмиссии (ТСЭЭ) [1, 18]. В соответствии с [1, 18] для спектров ТСТ можно выделить два вида процессов, ответственных за возникновение пиков. Во-первых, это процессы, обусловленные как адсорбцией дефектной структурой поверхности НК ГА воды и кислорода воздуха, так и участием в термоактивационных процессах структурированной воды и воды, образующейся в результате термиче-

ского разложения ГА. Для рассматриваемой задачи участие адсорбированных и структурированных молекул H_2O и O_2 , а также радикалов OH и O^{\cdot} , в возникновении низкотемпературного пика (рис. 1) особенно правдоподобно в связи с результатами физико-химического анализа объекта исследования — НК ГА с брутто-формулой $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot 4H_2O$, включающей несколько молекул адсорбированной воды.

Во-вторых, помимо влияния адсорбции на ТСТ активную роль в термоактивационных процессах играют фазовые превращения исследуемого объекта, сопровождающиеся нарушениями кристаллической решетки (образование напряжений и трещин при пластической деформации в ходе термического расширения) [1, 18]. Высокотемпературный пик (2) ТСТ, в соответствии с данными по температурной зависимости ТСЭЭ [1, 18], можно связать со структурным переходом ГА (моноклинная $P2_1/b$ — гексагональная $P6_3/m$ фаза), вызванным переориентацией дипольных групп OH^- в треугольных каналах из ионов Ca^{2+} . При этом, как отмечалось для ТСЭЭ [1, 18], тонкая структура и возможное смещение $T_m(2)$ в область высоких температур может быть связана с дефектностью структуры ГА.

Таблица 3. Экспериментальные характеристики и расчетные параметры электронных ловушек спектров ТСТ с максимумами $T_m(i)$ ($i = 1; 2$)

i	μ	$T_m(i)$, К	$T_{m/calc.}(i)$, К	$E(i)$, эВ	$K_0(i)$, c^{-1}	$\tau = 1/K_0$, с
1	0,35	349	382	0,65	$6,62 \cdot 10^6$	$1,51 \cdot 10^{-7}$
2	0,15	499	497	1,72	$6,65 \cdot 10^{14}$	$1,50 \cdot 10^{-15}$

$\mu = dT/dt$, град/с — скорость нагрева образцов; $T_m(i)$ — температура максимума пика (i) кривой ТСТ экспериментальная; $T_{m/calc.}(i)$ — температура максимума пика (i) кривой ТСТ для аппроксимирующей кривой; $E(i)$ — энергия термической активации ловушек; $K_0(i)$ — частотный фактор; $\tau = 1/K_0$ — время жизни делокализованного электрона в зоне проводимости.

Сравнение экспериментальных данных для термоактивационных процессов в ГА, полученных на основе использования методов ТСТ и ТСЭЭ, позволяет сделать ряд выводов о влиянии степени дисперсности на свойства ГА и характер протекающих в нем процессов. В связи с этим обращают на себя внимание, прежде всего, характеристики низкотемпературного пика (1) спектра ТСТ: его ширина, абсолютная и относительная (по отношению к высокотемпературному пику (2)) интенсивности. Образцам, подвергшимся термическому циклированию (при неоднократных измерениях на одном образце в пределах нагревания до 600 К), была также характерна отмеченная особенность спектров ТСТ. Ширина низкотемпературного спектрального пика (1) ТСТ превосходит ширину соответствующего пика ТСЭЭ [18]. Эта особенность спектров ТСТ может быть отнесена за счет высокой степени дисперсности НК ГА и связанной с ней значительной адсорбционной способностью НК ГА.

Вместе с тем, в отличие от спектров ТСЭЭ [18], относительная интенсивность высокотемпературного пика (2) ТСТ, связанного со структурным переходом ГА, уменьшается. К этому может приводить высокая степень дефектности НА ГА, затрудняющая процессы переориентации дипольных групп ОН⁻ в треугольных каналах из ионов Са²⁺.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты наглядно свидетельствуют о полезности использования метода ТСТ при изучении кристаллических материалов. Благодаря существенно более высокой чувствительности к структурным изменениям в материале по сравнению с методами ДТГ и ДСК (что наглядно видно из сопоставления соответствующих кривых) анализ спектров ТСТ позволяет более точно фиксировать наличие и температуру структурных переходов, происходящих при нагреве. При этом появляется возможность получить сведения о кинетике переходных процессов.

Использование метода ТСТ в комплексе с другими методами позволило изучить особенности структуры синтезированного гидроксиапатита кальция и характер структурных изменений, происходящих при его нагреве. При этом обнаружено, что у нанокристаллического материала, каким является синтезированный гидроксиапатит, перераспределение электронной плотности, приводящее к появлению ТСТ и обусловленное структурным переходом, наблюдается в диапазоне темпе-

ратур более широком, чем диапазон, фиксируемый другими методами.

Полученные результаты могут, наряду с существующими методами, быть использованы для физико-химического анализа НК ГА и создания методов направленного синтеза материалов с заданным комплексом свойств для медицинского применения.

За частичную финансовую поддержку исследований авторы выражают признательность Фондам Президиума РАН (ФНМ), ОХНМ РАН, РФФИ (ФОИН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гороховатский Ю. А., Бордовский Г. А.* Термоактивационная токовая спектроскопия. М.: Наука, 1991. 248 с.
2. *Захаров Н. А., Орловский В. П. и др.* // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 8. С. 1017—1022.
3. *Захаров Н. А.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. № 24. С. 22—28.
4. *Dorozhkin S. V.* // J. of Materials Science. 2007. V. 42. P. 1061—1095.
5. *Смолеговский А. М.* История кристаллохимии фосфатов. М.: Наука, 1986. 266 с.
6. *Захаров Н. А., Сенцов М. Ю.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 2. С. 177—184.
7. Powder diffraction file (inorganic phases). Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) File № 9-432, International Centre of Diffraction Data, Newton Square, PA, 1980.
8. *Murugan R., Panduranga Rao K.* // Biomaterials. 2002. V. 15. P. 407—410.
9. *Wang X., Li Y., Wei J., et al.* // Biomaterials. 2002. V. 23. P. 4787—4791.
10. *Murugan R., Panduranga Rao K.* // J. of Biomaterials Science, Polymer Edition. 2003. V. 14. P. 457—458.
11. *Murugan R., Panduranga Rao K.* // Macromolecular Research. 2003. V. 11. P. 14—18.
12. *Zakharov N. A., Ezhova Zh. A., Koval E. M., et al.* // Inorganic Materials. 2005. V. 41. № 5. P. 509—515.
13. *Chen F., Wang Z. C., Lin C. J.* // Materials Letters. 2002. V. 57. P. 858—861.
14. *Ежова Ж. А., Захаров Н. А., Коваль Е. М. и др.* // Журнал неорганической химии. 2006. Т. 51. № 2. С. 375—379.
15. *Rey C., Miguel J. L., Faccini L., et al.* // Bone. 1995. V. 16. № 5. P. 583—586.
16. *Калинников В. Т., Ежова Ж. А., Захаров Н. А. и др.* // Журнал неорганической химии. 2007. Т. 52. № 1. С. 85—89.
17. *Balarin M., Zetzsche A.* // Physica Status Solidi. 1962. V. 2. P. 1670—1682.
18. *Захаров Н. А., Орловский В. П., Клюев В. А. и др.* // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 8. С. 1017—1022.

Захаров Николай Алексеевич — д.ф.-мат.н., с.н.с.,
зав. сектором биосовместимых материалов, ИОНХ РАН;
тел.: (495) 9554884, e-mail: zakharov@igic.ras.ru

Zakharov Nikolay A. — grand PhD (Phys.-Math.), se-
nior research scientist, head of the biocompatible materials
sector; IGIC RAS; tel.: (495) 9554884, e-mail: zakharov@
igic.ras.ru

Клюев Валерий Андреевич — к.ф.-мат.н, с.н.с.,
ИФХЭ РАН

Klyuev Valerii A. — PhD (Phys.-Math.), senior research
scientist, IPCE RAS

Сенцов Максим Юрьевич — аспирант; ИОНХ РАН;
e-mail: sentsov.maxim@gmail.com

Sentsov Maxim Yu. — the post graduate student; IGIC
RAS; e-mail: sentsov.maxim@gmail.com

Топоров Юрий Павлович — д.х.н.; гл.н.с., ИФХЭ
РАН

Toporov Yury P. — grand PhD (Chem.), chief scientist,
IPCE RAS

КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ ПАЛЛАДИЯ ПРИ АНОДНОМ СЕЛЕКТИВНОМ РАСТВОРЕНИИ Ag,Pd-СПЛАВОВ

© 2012 О. А. Козадеров, А. В. Дорохов, А. В. Введенский

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 14.11.2011 г.

Аннотация. Экспериментально с применением нестационарных электрохимических методов установлены условия (интервал потенциалов, состав сплава и раствора электролита) истинно селективного растворения Ag,Pd-сплавов в кислой нитратной среде. С привлечением сканирующей зондовой микроскопии найдены критические параметры (потенциал и заряд) морфологического развития электродной поверхности при анодном окислении этих сплавов. Выявлены природа и кинетические параметры стадии гетерогенной нуклеации в ходе фазовой перегруппировки палладия в поверхностном слое сплавов Ag₄Pd и Ag₈Pd при закритических анодных потенциалах.

Ключевые слова: сплав, серебро, палладий, селективное анодное растворение, фазовые превращения, гетерогенная нуклеация, кинетика

ВВЕДЕНИЕ

Анодное селективное растворение (СР) металлического гомогенного А,В-сплава приводит к образованию неравновесного высокодефектного поверхностного слоя, обедненного растворяющимся компонентом А [1—7]. С применением методов термодинамики необратимых процессов показано [8—11], что отклонение вакансионной подсистемы неидеального твердого раствора от равновесия и ее замедленная релаксация задают термодинамические и кинетические предпосылки для фазовой перегруппировки (ФП) компонента В из дефектного метастабильного состояния В* в собственную устойчивую фазу В⁰:



Данный процесс сопровождается развитием электродной поверхности и формированием нано- и микропористой структуры на поверхности А,В-сплава, обогащенной металлом В. Процесс сопровождается резким увеличением фактора шероховатости, что подтверждено различными методами изучения поверхности на примере бинарных металлических твердых растворов систем Ag — Au [12, 13], Cu — Au [14—17], Ag — Pd [18], Cu — Pd [19], Zn — Cu [20, 21], Al — Cu [5], Mn — Cu [22], Mg — Cd [23], In — Sn [24].

Фазовая перегруппировка компонента В возможна при избирательном растворении сплавов,

богатых электроотрицательным компонентом, причем при превышении некоторого критического потенциала $E_{кр}$, а также после растворения определенного количества $m_A^{кр}$ металла А, которое можно охарактеризовать (с привлечением закона Фарадея) некоторым критическим зарядом $q_A^{кр}$ [25]:

$$q_A \geq q_A^{кр} = \int_0^{\tau_{кр}} i_A(t) dt. \quad (2)$$

Здесь $i_A(t)$ — плотность тока СР А из А,В-сплава, в отсутствие побочных электродных процессов совпадающего с общим измеряемым током в цепи поляризации. Прохождению критического заряда будет отвечать момент времени $t = \tau_{кр}$, при котором вакансионная дефектность неравновесного поверхностного слоя достигает критического уровня.

Изучение кинетики ФП осложняется одновременным протеканием процесса (1) и анодного окисления компонента А, протекающего зачастую по твердофазному диффузионному механизму. Формально-кинетический анализ, проведенный в [26], показал, что скорость фазового превращения (в токовых единицах — $i_A^{фп}$) при $E > E_{кр}$ можно считать по соотношению:

$$i_B^{фп}(t) = \begin{cases} 0, & t \leq \tau_{кр}; \\ i_A(t) - i_A^{диф}(t), & t > \tau_{кр}. \end{cases} \quad (3)$$

Здесь $i_A^{диф}(t)$ — скорость процесса твердофазной диффузии, отвечающая области закритических

потенциалов. Согласно процедуре выделения $i_B^{\text{фп}}$ из общего измеряемого тока, предложенной в [26], опытную i_A, t -кривую, полученную в потенциостатических условиях при $E > E_{\text{кр}}$, следует перестроить в билигарифмических координатах, после чего выявить на ней линейный участок для $t < \tau_{\text{кр}}$, отвечающий единственному процессу — растворению А из сплава в диффузионном режиме. Учитывая, что $i_A^{\text{диф}}$ уменьшается во времени по обобщенному закону Коттреля:

$$i_A^{\text{диф}}(t) = \text{const} \cdot t^{-k}, \quad (4)$$

определяют графически параметры k и const . Затем по (4) рассчитывают значения $i_A^{\text{диф}}$ для разных моментов времени $t \geq \tau_{\text{кр}}$, а зная $i_A(t)$, по (3) определяют $i_B^{\text{фп}}$.

Интерпретацию потенциостатических токовых транзиев анодного фазообразования удобно вести, представив их в форме зависимостей $i_B^{\text{фп}}$ от времени фазообразования $t_{\text{фп}} = t - \tau_{\text{кр}}$. Для установления природы лимитирующей стадии фазовых превращений привлекается теоретическая база процессов 2D- и 3D-нуклеации, использующая систему диагностических критериев обработки токового транзिएнта [27—30]. Известно, что СР серебра из **Ag,Pd-сплавов лимитируется твердофазной взаимодиффузией компонентов** [31], что позволяет распространить развитый в [26] подход к изучению кинетики ФП при закритических потенциалах и на эти сплавы. Ситуация, однако, осложняется возможностью окисления палладиевой компоненты в водном растворе [31] и, как следствие, необходимостью тщательного изучения морфологического состояния и химического состава поверхностного слоя **Ag,Pd-сплавов, подвергнутых анодному окислению**.

Цель работы: установить кинетические закономерности гетерогенного фазообразования палладия в ходе анодного селективного растворения Ag,Pd-сплавов на основе серебра.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились на поликристаллических сплавах системы Ag-Pd (объемная атомная доля палладия $x_{\text{Pd}} \leq 0,30$), полученных прямым сплавлением компонентов в индукционной вольфрамовой печи в тиглях из Al_2O_3 при 1723 К с последующим охлаждением до 1373 К и закалкой в воде. Согласно диаграмме состояния, температуре отжига и режиму закалки полученные системы представляли собой статистически разупорядоченные твердые растворы [32].

При изготовлении электродов сплавы разрезали, шлифовали и помещали в оправу из полимеризуемой эпоксидной смолы. Подготовка поверхности электрода включала зачистку на шлифовальной бумаге, полировку до зеркального блеска на замше с водной суспензией MgO, обезжиривание этиловым или изопропиловым спиртом и промывку бидистиллированной водой.

Рабочие растворы $a \text{ M KNO}_3$ ($a = 0—1$)+ $b \text{ M HNO}_3$ ($b = 10^{-3}—0,1$)+ 10^{-3} M AgNO_3 готовили на бидистиллированной воде из ч.д.а. или х.ч. солей, а также фиксанального раствора азотной кислоты. Деаэрацию рабочих растворов химически чистым аргонном проводили непосредственно в ячейке в течение не менее 2 часов. Эксперименты вели в неперемешиваемых растворах в стандартной трехэлектродной ячейке с разделенными пространствами рабочего и вспомогательного (платинового) электродов. Хлоридсеребряный электрод сравнения находился в отдельном сосуде и соединялся с ячейкой электролитическим мостиком, заполненным насыщенным раствором нитрата аммония, с капилляром Луггина. Значения потенциалов приведены относительно стандартного водородного электрода, плотности тока рассчитаны на видимую геометрическую площадь электрода $S_{\text{геом}}$. Для получения поляризационных I, E -кривых и токовых I, t -транзиев применяли компьютеризованный потенциостатический комплекс IPC-Pro-L.

Степень развития поверхности Ag,Pd-сплавов после поляризации относительно исходного состояния определяли диффузионно-кинетическим методом [33]. Морфологию электродной поверхности исследовали методами сканирующей зондовой и электронной микроскопии. AFM-исследования реализованы на приборе Solver P47PRO с кантилевером марки NSG 20, изготовленным из кремния и покрытым золотом, в полуконтактном режиме сканирования образца; SEM-исследования проводились на приборе JSM-6380LV.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анодный процесс на Ag,Pd-сплавах в кислой нитратной среде протекает с заметной скоростью лишь при достижении определенного потенциала $E_{\text{кр}}$, когда на поляризационной кривой наблюдается резкий рост тока (рис. 1—3). При этом существенных морфологических изменений на поверхности сплава Ag₃₀Pd после его анодного растворения, судя по AFM- и SEM-микрофотографиям, не наблюдается (рис. 1). Незначительно изменяется и степень развития поверхности $S/S_{\text{исх}}$, найденная по

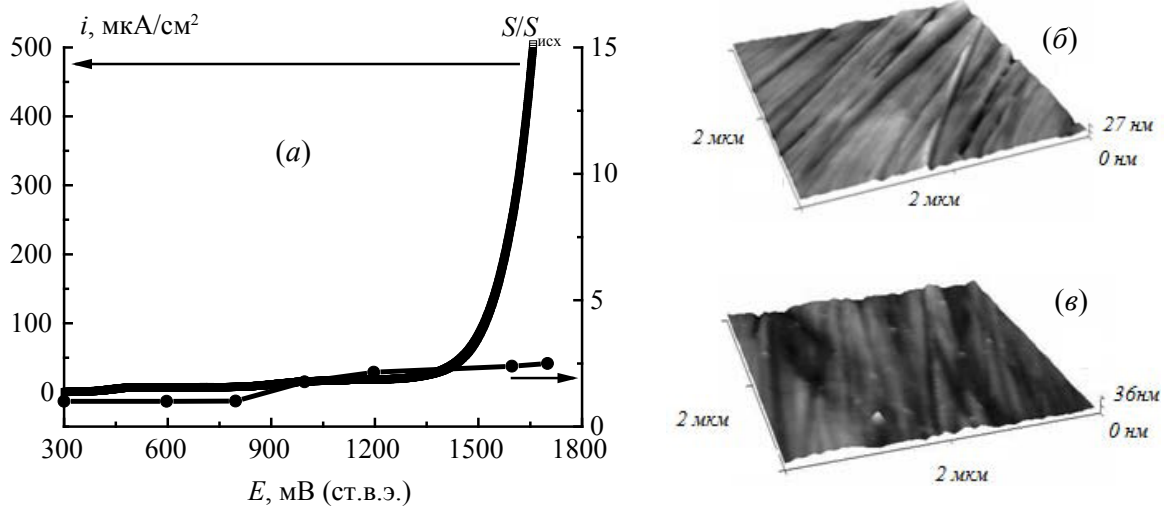


Рис. 1. (а) — Анодная поляризационная кривая и зависимость степени развития электродной поверхности от потенциала для сплава Ag30Pd в 0,1 М KNO₃ + 10⁻³ М AgNO₃ + 10⁻³ М HNO₃; (б) — AFM-изображение исходной поверхности сплава Ag30Pd; (в) — AFM-изображение поверхности сплава Ag30Pd после анодной поляризации в 0,1 М KNO₃ + 10⁻³ М AgNO₃ + 10⁻³ М HNO₃ при потенциале $E = 1620$ мВ; пропущенный заряд составил 230 мКл/см²

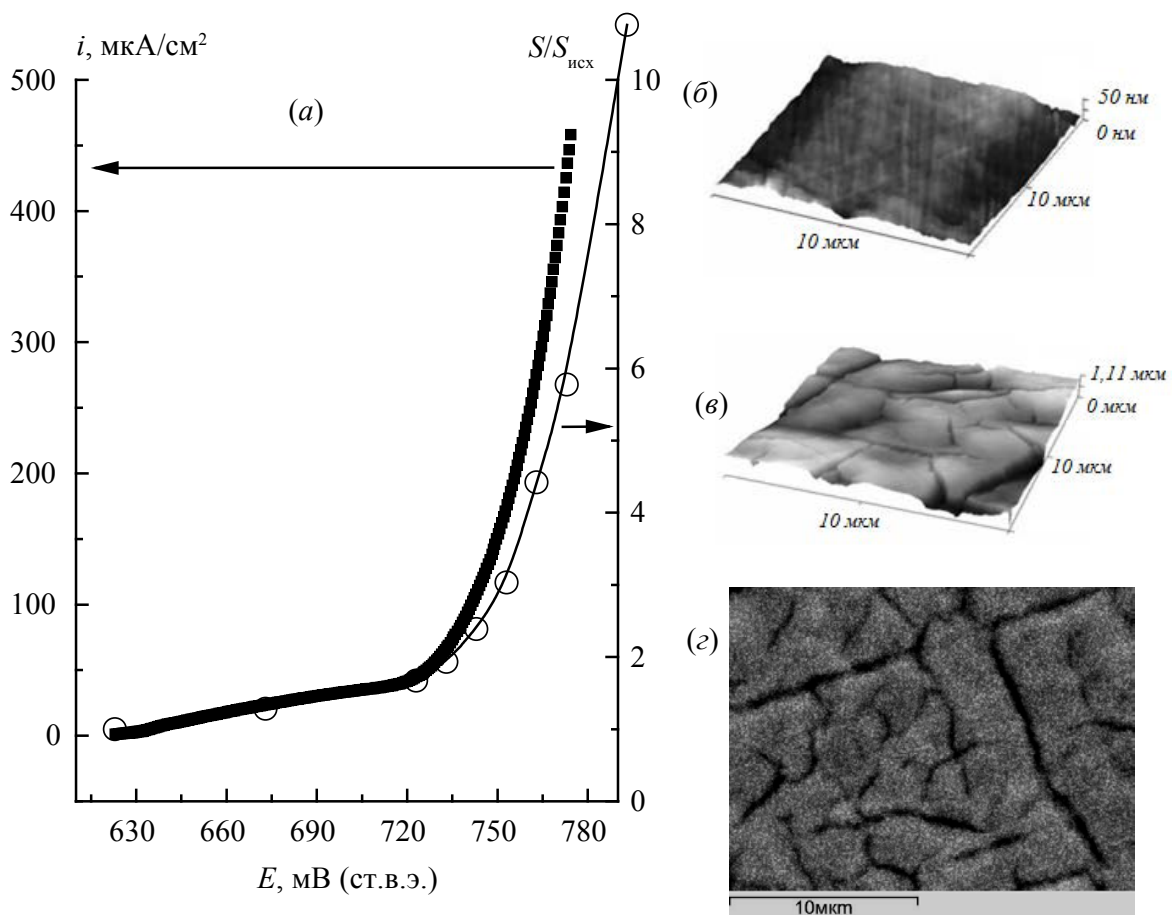


Рис. 2. (а) — Анодная поляризационная кривая и зависимость степени развития электродной поверхности от потенциала для сплава Ag4Pd в 0,1 М KNO₃ + 10⁻³ М AgNO₃ + 10⁻³ М HNO₃; (б) — AFM-изображение исходной поверхности сплава Ag4Pd; (в) — AFM-изображение и (г) — SEM-изображение поверхности сплава Ag4Pd после анодной поляризации в 0,1 М KNO₃ + 10⁻³ М AgNO₃ + 10⁻³ М HNO₃ при потенциале $E = 800$ мВ; пропущенный заряд составил 125 мКл/см²

отношению предельных диффузионных токов катодного восстановления ионов Ag^+ на исходной и анодно-модифицированной поверхности. По всей видимости, потенциал перегиба на анодной поляризационной кривой твердого раствора Ag_30Pd отвечает началу процесса анодного выделения кислорода, при этом электродная поверхность остается морфологически стабильной.

Иная ситуация наблюдается в случае сплавов с меньшим содержанием палладия. Так, степень развития поверхности сплавного электрода Ag_4Pd , начиная с $E = E_{\text{кр}}$, растет симбатно с анодным током окисления (рис. 2). Сопоставление анодных вольтамперограмм и кулонограмм сплава, полученных в ходе его анодного растворения в нитратных растворах с различным содержанием ионов Ag^+ , показывает, что критическому потенциалу отвечает вполне определенный электрический заряд $q_{\text{Ag}}^{\text{кр}}$ (рис. 4). Его значение, как и предполагалось в [8—11], является инвариантным к ионному составу раствора, в частности, к изменению концентрации ионов Ag^+ , ибо $q_{\text{Ag}}^{\text{кр}}$ является термодинамическим параметром развития электродной поверхности, отвечающим достижению критического уровня вакансионной дефектности неравновесного по-

верхностного слоя растворяющегося Ag_xPd -сплава.

Судя по микрофотографиям поверхности (рис. 2), анодное окисление сплава Ag_4Pd при $E > E_{\text{кр}}$ и выполнении условия $q_{\text{Ag}} > q_{\text{Ag}}^{\text{кр}}$ приводит к существенным изменениям в морфологии электрода, на поверхности которого выявляются выступы и трещины нано- и микрометрового масштаба, отсутствующие до начала поляризации. Энергодисперсионный анализ морфологически развитого поверхностного слоя свидетельствует о его заметном обогащении (в среднем до 13—14 ат. %) палладием, что подтверждает истинно селективный характер анодного растворения сплава.

Аналогичная картина наблюдается и при анодном окислении сплава Ag_8Pd (рис. 3 и 4), однако развитие поверхности этого сплава начинается при пропускании большего электрического заряда и при более положительных анодных потенциалах, хотя также локализуется преимущественно по границам кристаллитов (рис. 3). Помимо обогащения поверхности палладием (до 18—19 ат. %), энергодисперсионный анализ указывает на наличие кислородсодержащих соединений в областях с развитой морфологией, в которых атомная доля x_{O} достигает 38 ат. %. Учитывая, что растворение

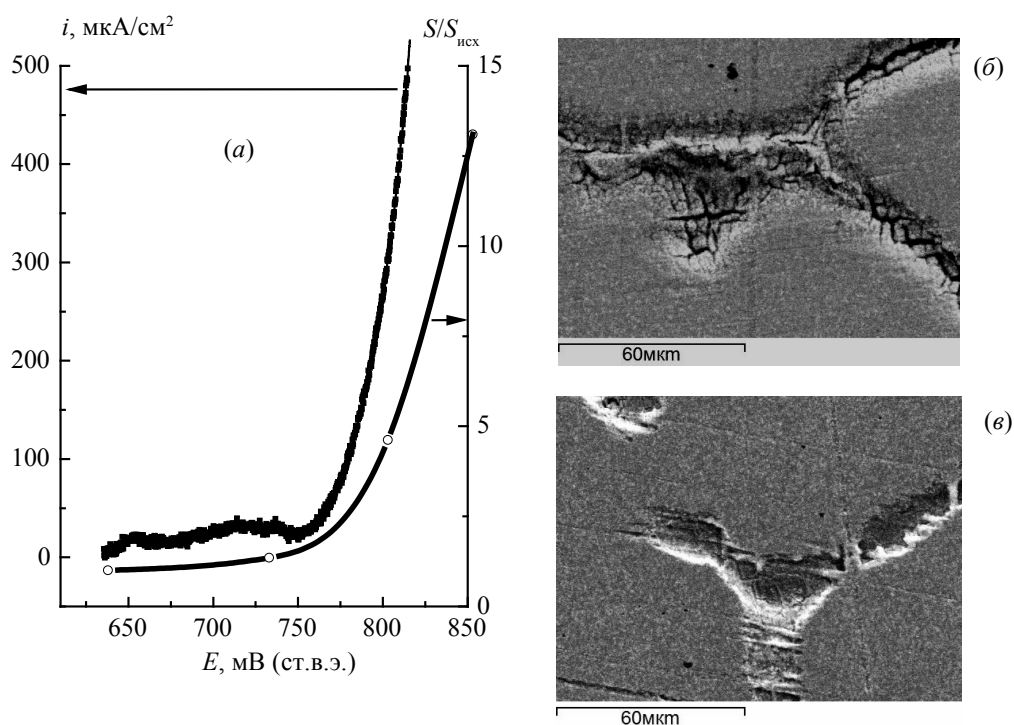


Рис. 3. (а) — Анодная поляризационная кривая и зависимость степени развития электродной поверхности от потенциала для сплава Ag_8Pd в $0,1 \text{ M KNO}_3 + 10^{-3} \text{ M AgNO}_3 + 10^{-3} \text{ M HNO}_3$; (б) — SEM-изображение поверхности сплава Ag_8Pd после анодной поляризации в $0,1 \text{ M KNO}_3 + 10^{-3} \text{ M AgNO}_3 + 10^{-3} \text{ M HNO}_3$ при потенциале $E = 860$ мВ, пропущенный заряд составил $150 \text{ мКл}/\text{см}^2$; (в) — SEM-изображение поверхности сплава Ag_8Pd после анодной поляризации в $0,1 \text{ M HNO}_3 + 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$ при потенциале $E = 823$ мВ, пропущенный заряд составил $150 \text{ мКл}/\text{см}^2$

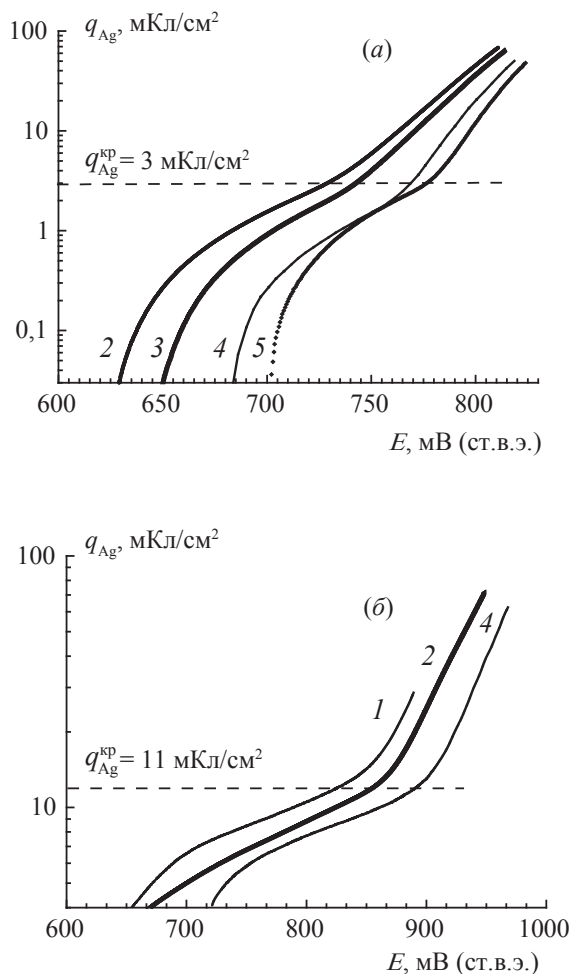


Рис. 4. Анодные кулонограммы селективного растворения сплавов Ag4Pd (а) и Ag8Pd (б) в 0,1 М $\text{KNO}_3 + 10^{-3}$ М $\text{HNO}_3 + x$ М AgNO_3 при $x = 10^{-4}$ (1); $5 \cdot 10^{-4}$ (2); 10^{-3} (3); $5 \cdot 10^{-3}$ (4); 10^{-2} (5)

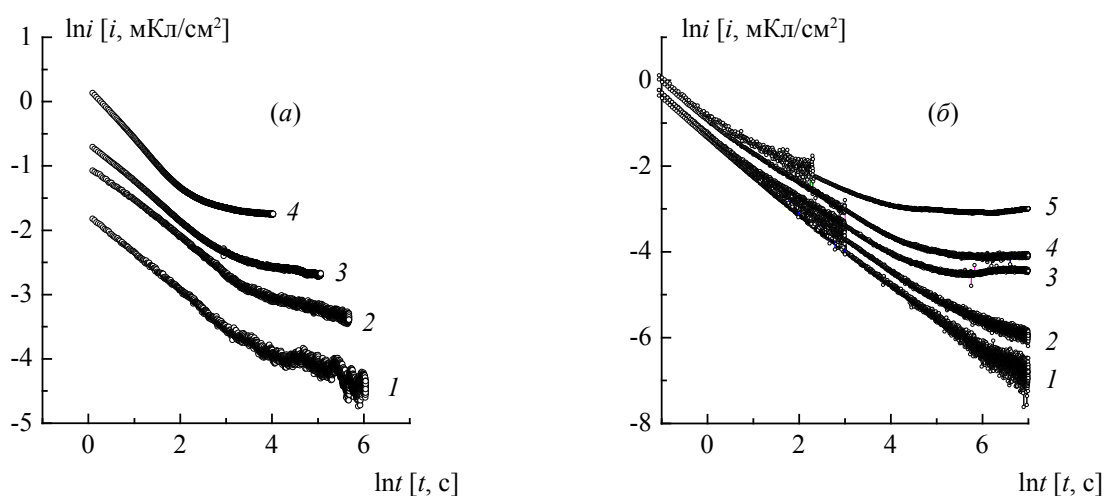


Рис. 5. (а) — Хроноамперограммы сплава Ag4Pd, полученные в растворе 0,1 М $\text{KNO}_3 + 10^{-3}$ М $\text{AgNO}_3 + 10^{-3}$ М HNO_3 при потенциале 723 мВ (1), 733 мВ (2), 743 мВ (3), 763 мВ (4); (б) — Хроноамперограммы сплава Ag8Pd, полученные в растворе 0,1 М $\text{HNO}_3 + 10^{-3}$ М AgNO_3 при потенциале 733 мВ (1), 753 мВ (2), 763 мВ (3), 773 мВ (4) и 783 мВ (5)

серебра в подкисленном нитратном растворе осуществляется в форме простых ионов Ag^+ [34] и не сопровождается образованием Ag_2O , можно предположить окисление палладиевой компоненты сплава в области критического потенциала с накоплением оксида палладия.

Действительно, согласно диаграмме Пурбэ для системы Pd — H_2O [35] при pH = 3—3,5 возможно окисление палладия до PdO при потенциалах ~700 мВ. Поскольку термодинамическая активность палладия в развитом поверхностном слое анодно-модифицированного сплава превышает единицу [25, 31], то его окисление в области анодных закритических потенциалов сплава Ag8Pd в растворе состава 0,1 М $\text{KNO}_3 + 10^{-3}$ М $\text{HNO}_3 + 10^{-3}$ М AgNO_3 представляется весьма вероятным. Ясно, что расширению области стабильного существования Pd⁰ должно способствовать снижение pH раствора. Действительно, на SEM-микрофотографиях поверхности сплава Ag8Pd, подвергнутого закритической потенциостатической анодной поляризации в более кислом растворе 0,1 М $\text{HNO}_3 + 0,1$ М AgNO_3 (pH ~ 1,5) при $E < 850$ мВ (рис. 3 в) также наблюдаются морфологические изменения и выявляется обогащение поверхности палладием, однако теперь присутствие кислорода не регистрируется, а значит растворение сплава можно считать истинно селективным.

Хроноамперограммы сплавов Ag4Pd и Ag8Pd, полученные в ходе анодной закритической поляризации (рис. 5), в целом нелинейны, но частично спрямляются в двойных логарифмических координатах при $t \leq \tau_{кр}$. Поскольку при таких временах

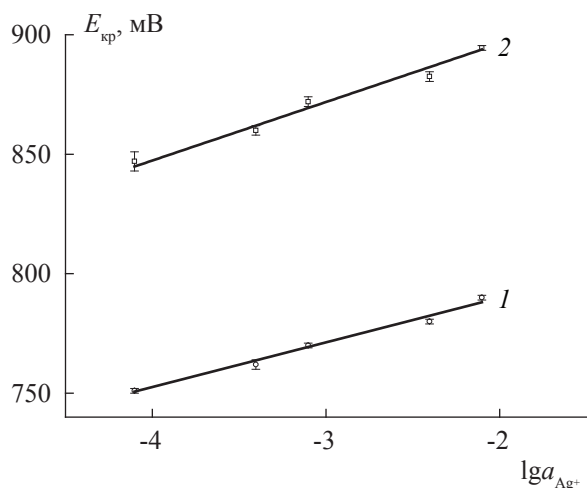


Рис. 6. Влияние активности ионов Ag^+ на критический потенциал сплавов Ag_4Pd (1) и Ag_8Pd (2)

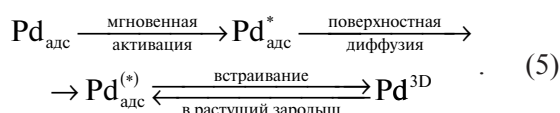
в системе возможен единственный процесс — ионизация серебра, то спрямление участка бимолекулярной кривой спада тока, согласно (4), свидетельствует о диффузионном характере кинетических ограничений этого процесса при докритических условиях поляризации.

Твердофазный массоперенос в значительной мере определяет кинетику растворения серебра из Ag,Pd -сплава и при закритической анодной поляризации. К такому заключению приводит анализ зависимости критического потенциала от активности Ag^+ , линеаризующейся в полулогарифмических координатах (рис. 6). Для сплавов Ag_4Pd и Ag_8Pd параметр $dE_{кр}/d \lg a_{Ag^+}$ равен $0,018 \pm 0,001$ и $0,024 \pm 0,001$ В соответственно. Согласно [36] это свидетельствует о том, что ни стадия разряда/ионизации, ни диффузия ионов, для которых $dE_{кр}/d \lg a_{Ag^+} = 0$, в чистом виде не определяют кинетику селективного растворения Ag,Pd -сплавов в закритической области потенциалов. То же касается и смешанной электрохимически-жидкофазно-

диффузионной кинетики. Полностью не контролирует процесс СР сплава при $E \geq E_{кр}$ и твердофазная диффузия серебра, так как в этом случае $dE_{кр}/d \lg a_{Ag^+} = 0,059$ В. Скорее всего, речь должна идти о смешанном контроле растворения стадиями переноса заряда и диффузии в сплаве, либо о затруднениях сопряженного жидкофазно-твердофазного транспорта.

Подтвердив диффузионный характер кинетических ограничений избирательного растворения серебра, по формуле (3) можно найти скорость нуклеационной стадии фазовой перегруппировки ад-атомов палладия. Полученные зависимости токов фазовой перегруппировки палладия i_{Pd}^{fn} перестраивали в координатах, критериальных для различных моделей процесса гетерофазной нуклеации (табл. 1); K_i — эффективные константы скорости фазообразования, вид которых достаточно сложен. Различали ситуации с прямым встраиванием ад-атома палладия или его поверхностной диффузией к растущему двумерному или трехмерному зародышу Pd^0 в условиях мгновенной ($v = 0$) или непрерывной ($v = 1$) активации центров зародышеобразования [27—30].

Оказалось, что для обеих сплавных систем линеаризация токовых зависимостей фазовой перегруппировки (рис. 7) наблюдается только в координатах, критериальных для трехмерной нуклеации в поверхностно-диффузионном режиме в соответствии со схемой:



При одном и том же превышении критического потенциала $\Delta E_{кр} = E - E_{кр}$ переход от сплава Ag_4Pd к Ag_8Pd приводит к снижению i_{Pd}^{fn} . В то же время рост $\Delta E_{кр}$ заметно увеличивает скорость фазовой перегруппировки палладия, что указы-

Таблица 1. Токовые транзиенты процесса анодного фазообразования через стадии 2D- и 3D-нуклеации

Геометрия роста зародыша	Режим роста зародыша	Координаты линеаризации токового транзиента	Источник
2D	Кинетический	$\ln(i_{Pd}^{fn}/t_{fn}^{1+v}) = const_1 - K_1 t_{fn}^{2+v}$	[27]
	Поверхностно-диффузионный	$\ln(i_{Pd}^{fn}/t_{fn}^v) = const_2 - K_2 t_{fn}^{1+v}$	[27,28]
3D	Кинетический	$i_{Pd}^{fn} = K_3 t_{fn}^{2+v}$	[29,30]
	Поверхностно-диффузионный	$i_{Pd}^{fn} = K_4 t_{fn}^{\frac{1}{2}+v}$	[27, 28]

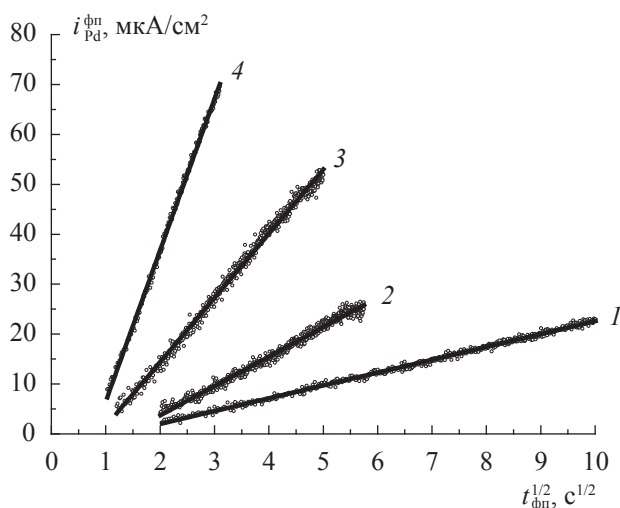


Рис. 7. Транзиенты токов гетерогенной нуклеации палладия в ходе анодного селективного растворения сплавов Ag8Pd (1) и Ag4Pd (2—4) при превышении соответствующего критического потенциала на 40 (2), 50 (1, 3) и 60 мВ (4) в кислом нитратном растворе. Токосые зависимости перестроены в координатах, отвечающих диффузионному режиму роста трехмерного зародыша с мгновенной активацией потенциальных центров зародышеобразования

вает на определяющую роль растворения серебра из сплава в кинетике фазообразования. Именно селективное растворение, ускоряющееся с ростом x_{Ag} и $\Delta E_{кр}$, приводит к резкому увеличению концентрации вакансий в поверхностном слое сплава и, как следствие, пересыщению по ад-атомам палладия при достижении критического потенциала.

С ростом анодного потенциала увеличивается и параметр K_4 , определяемый из наклона линейной $i_{Pd}^{fn}, t_{fn}^{1/2}$ -зависимости (рис. 7). Интересно отметить, что для аналогичного процесса в ходе СР золото-содержащих сплавов константа скорости принимает заметно более высокие значения [37, 38]. Учитывая, что константа $K_4 = \text{const} \cdot n_0 (D_S \Delta c)^{3/2}$ [27] зависит от числа активных центров нуклеации n_0 , концентрации ад-атомов Δc и коэффициента поверхностной диффузии D_S благородного металла, для металлических систем сходного состава и при одинаковом превышении критического потенциала данный эффект можно объяснить лишь более низкой диффузионной подвижностью ад-атомов палладия по сравнению с золотом.

ВЫВОДЫ

1. Критический потенциал и критический заряд развития поверхности при анодном селективном

растворении Ag,Pd-сплавов в кислой нитратной среде увеличиваются с ростом атомной доли палладия в сплаве. В отличие от критического потенциала, критический заряд инвариантен к ионному составу раствора электролита.

2. Переход серебра из Ag,Pd-сплава в раствор электролита при закритических потенциалах в значительной степени лимитируется объемно-диффузионным массопереносом в жидкой и твердой фазах.

3. Анодное формирование собственной фазы палладия Pd⁰ на этапе гетерогенной нуклеации на поверхности Ag,Pd-сплавов протекает в условиях мгновенной активации центров зародышеобразования и определяется поверхностно-диффузионным подводом ад-атомов палладия к растущему трехмерному зародышу.

4. Парциальная скорость и эффективная константа скорости нуклеационного процесса возрастают по мере превышения анодного потенциала над критическим, однако снижаются с ростом объемного содержания палладия в сплаве.

Выражаем признательность Гречкиной М. В. и Агапову Б. Л. за помощь в проведении AFM- и SEM-исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pickering H. W. // J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114. № 7. P. 698.
2. Pickering H. W. // J. Electrochem. Soc. 1968. V. 115. № 2. P. 143.
3. Pickering H. W. // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117. № 1. P. 8.
4. Holliday J. E., Pickering H. W. // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. № 4. P. 470.
5. Gardiazabal I. I., Galvele I. R. // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. № 2. P. 255.
6. Jung D. Y., Metzgen M. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. № 8. P. 319.
7. Gniewek J., Pezy J., Baker B. G., et al. // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125. № 1. P. 17.
8. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 1. С. 3.
9. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 6. С. 883.
10. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. // Защита металлов. 1992. Т. 28. № 3. С. 355.
11. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 4. С. 544.
12. Forty A. I. // Gold Bull. 1981. V. 14. № 1. P. 25.
13. Forty A. I., Rowlands G. // Phyl. Mag. 1981. V. 43A. № 1. P. 171.
14. Swann P. R. // Corrosion (USA). 1969. V. 25. № 4. P. 147.

15. *Pickering H. W.* // J. Electrochem. Soc. 1968. V. 115. № 7. P. 690.
16. *Pickering H. W., Kim Y. S.* // Corrosion Sci. 1982. V. 22. № 7. P. 621.
17. *Wu Y. C., Pickering H. W., Geh S., et al.* // Surf. Sci. 1991. V. 246. № 1—3. P. 468.
18. *Landolt D.* // Surf. And Interf. Anal. 1990. V. 15. № 7. P. 395.
19. *Kabius B., Kaiser H., Kaesche H.* // Surface, Inhibitors and Passivation: Proc. Int. SymP. Honor. Dr. N. Hackerman on his 75th Birthday — Pennington (N.Y.). 1986. P. 562.
20. *Pickering H. W., Byrne P. J.* // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. № 2. P. 209.
21. *Pickering H. W.* // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. № 11. P. 1492.
22. *Pryor M. I., Fister I. C.* // J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. № 6. P. 1230.
23. *Keir D. S., Pryor M. I.* // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. № 10. P. 2138.
24. *Kaiser H.* // Werkst. Und Korros. 1989. Bd. 40. № 1. S. 1.
25. *Маршаков И. К., Введенский А. В., Кондрашин В. Ю. и др.* Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1988. 208 с.
26. *Козадеров О. А., Королева О. В., Введенский А. В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 1. С. 34.
27. *Гамбург Ю. Д.* Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-М, 1997. 384 с.
28. *Armstrong R. D., Harrison J. D.* // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. № 3. P. 328.
29. *Исаев В. А., Барабошкин А. Н.* // Электрохимия. 1985. Т. 21. № 7. С. 960.
30. *Исаев В. А., Барабошкин А. Н.* // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 2. С. 227.
31. *Стороженко В. Н.* Дисс. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронежский государственный университет, 1994. 354 с.
32. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов: справочник. М.: Metallurgizdat, 1962. Т. 1 608 с.
33. *Козадеров О. А.* Дисс. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронежский государственный университет, 2005. 171 с.
34. *Введенский А. В., Стекольников Ю. А., Тутукина Н. М. и др.* // Электрохимия. 1982. Т. 18, №12. С. 1646.
35. *Pourbaix M. J. N.* // Platinum Metals Rev. 1959. V. 3. № 3. P. 100.
36. *Введенский А. В., Козадеров О. А., Королева О. В.* // Коррозия: материалы и защита. 2007. Вып. 3. С. 7.
37. *Козадеров О. А., Королева О. В., Введенский А. В.* // Физикохимия по-верхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 3. С. 259.
38. *Козадеров О. А., Саратовова А. В., Введенский А. В.* // Физикохимия по-верхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 6. С. 579.

Козадеров Олег Александрович — к.х.н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: ok@chem.vsu.ru

Дорохов Андрей Владимирович — студент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: ok@chem.vsu.ru

Введенский Александр Викторович — д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Kozaderov Oleg A. — PhD (Chem.), assistant professor of Physical Chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: ok@chem.vsu.ru

Dorokhov Andrei V. — the student of Physical Chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: ok@chem.vsu.ru

Vvedenskii Alexandr V. — grand PhD (Chem.), professor, chief of Physical Chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

ЛИМИТИРУЮЩИЕ ФАКТОРЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

© 2012 В. И. Корчагин¹, А. В. Протасов¹, В. Н. Вережников², И. В. Останкова²

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий,
пр-т. Революции 19, 394007 Воронеж, Россия

²Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 17.05.2012 г.

Аннотация. Использование стабилизатора на основе диспропорционированной канифоли и таллового масла при кавитационной обработке в поле ультразвука удельной мощностью 75—100 Вт/дм³ обеспечивает получение водной дисперсии технического углерода канального типа с минимальным среднестатистическим размером частиц — 78 нм. Показано, что сорбирующая способность технического углерода канального типа выше печного при близких структурных характеристиках. Прогнозирование адсорбционных характеристик технического углерода марок ПЗ24 и К354 по стабилизатору достигается использованием эмпирической зависимости с коэффициентами корреляции в пределах 0.97—0.98 при относительной ошибке 0.008—0.0009%.

Ключевые слова: диспергирование, адсорбция, техуглерод.

ВВЕДЕНИЕ

Эффект усиления физико-механических свойств эластомеров высокодисперсным техническим углеродом (ТУ) при жидкофазном совмещении с латексными системами определяется его структурными характеристиками (формой и размером агломератов, удельной поверхностью и т.п.), степенью диспергирования в водной фазе и поверхностной модификацией. Сложность диспергирования ТУ в водной фазе латекса осложнена способностью к агломерации сажевых частиц и, как следствие, наблюдается неравномерное распределение активного наполнителя по полимерной фазе при выделении. Создание устойчивой водной дисперсии углеродсодержащих наполнителей, относящихся к гидрофобным материалам, достигается введением стабилизатора (диспергатора) — ПАВ [1—7].

Известно [7], что ТУ относится к непористым сорбентам с высокоразвитой удельной поверхностью, которая может составлять сотни квадратных метров в одном грамме (м²/г). Основными структурными элементами сажи и активных углей являются графитоподобные нанокристаллиты в виде дефектных и искаженных пачек гексагональных углеродных сеток. Протяженность кристаллитов составляет 2,0 ÷ 3,0 нм и более, толщина 1,0 ÷ 1,7

нм при расстоянии между слоями 0,34 ÷ 0,37 нм. Присутствует также аморфный углерод и гетероатомы. В свою очередь сажевые частицы могут объединяться в агрегаты самой разнообразной формы (цепочки, спирали, грозди и т. д.).

Химические свойства ТУ определяются наличием полярных гидроксильных, хинонных и карбоксильных групп. Обычные печные ТУ, не прошедшие специальную обработку, содержат углерод 95,0—99,5%, водород 0,2—0,5%, кислород 0,2—1,3%, в небольших количествах присутствует сера (0,1—1,0%) и минеральные вещества до 0,5%. Специально окисленные марки ТУ могут содержать кислород более 10,0%. [5].

В зарубежной и отечественной литературе встречаются различные способы и виды воздействий на суспензии для обеспечения минимального размера ТУ в водной фазе:

- интенсивное перемешивание [2];
- использование гидравлических ударов и сдвигов для разрушения агломератов сажи [6];
- применение пароструйных аппаратов [8—10];
- использование кавитационной обработки [1].

Анализ литературных источников показал, что интенсивность и эффективность диспергирования ТУ в водной среде лимитируется следующими

факторами: видом и продолжительности воздействия, природой и структурными элементами ТУ, стабилизирующей способностью ПАВ от водородного показателя.

Цель работы: интенсификация диспергирования технического углерода (на примере марок ПЗ24 и К354) в водной среде с учетом коллоидно-химические свойств системы.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Водную дисперсию получали на основе ТУ с основными структурными характеристиками, представленными в табл. 1.

В качестве стабилизатора водной дисперсии ТУ использовали «Эдискан», который представляет собой эмульсию, получаемую на основе диспропорционированной канифоли и таллового масла. «Эдискан» широко используется в качестве эмульгатора при синтезе эмульсионных каучуков.

Определение стабилизатора после адсорбции ТУ проводили прямым титрованием щелочью после извлечения диэтиловым эфиром из водной фазы смоляных и жирных кислот [4].

Эквивалентный радиус частиц ТУ в водной дисперсии, полученной с применением пульсационного аппарата роторного типа и ультразвукового генератора марки УЗГ13-0,1/22, измеряли на приборе Photocog — Complex (длина волны $\lambda = 647\text{ нм}$, лазер гелий — неон).

В пульсационном аппарате роторного типа, обеспечивается механическое воздействие в зазоре между перфорированными неподвижным статором и ротором. В результате высокой скорости сдвига (50 с^{-1}) создаются сдвиговые и касательные напряжения, пульсации давления и скорости потока жидкости, интенсивная кавитация, развитая турбулентность, ударные волны и кумулятивные струйки от схлопывания кавитационных пузырьков [1].

В качестве высокоэффективного варианта приготовления водной дисперсии ТУ использовали диспергирование в аппарате с перемешивающим устройством и ультразвуковым генератором, в

котором с помощью акустических волн создается кавитационное поле высокой интенсивности до 100 Вт/дм^3 , превышающее почти на порядок соответствующее значение, возникающее при пульсационном воздействии.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение интенсивности пульсационного и ультразвукового воздействия проводили в сравнении с традиционным механическим перемешиванием по изотермам адсорбции (рис. 1 а и 1 б), которые позволили косвенно оценить эффективность способа внешнего воздействия.

На изотермах адсорбции при пульсационном воздействии отмечается S-образный изгиб, соответствующий завершению формирования первого монослоя, что характерно для малопористых и непористых адсорбентов при концентрациях близких к критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в равновесных растворах. Увеличение содержания «Эдискана» в водной фазе свыше ККМ способствует образованию нескольких слоев на поверхности ТУ.

При ультразвуковом воздействии S-образный изгиб на кривой изотермы адсорбции не наблюдается, что свидетельствует о достаточной сорбционной емкости, которая обеспечивает заполнение сорбционной площадки в один слой.

Изотермы адсорбции при ультразвуковом воздействии характеризуются резким подъемом в области малых концентраций «Эдискан» в водной среде до $0,04\text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$, что обуславливает физический механизм адсорбции ТУ.

Установлено, что ультразвуковое воздействие более предпочтительно (рис. 1 б), чем пульсационное диспергирование и значительно превосходит механическое перемешивание. Снижение равновесного содержания стабилизатора «Эдискан» водной фазе отмечается в следующем порядке, $\text{моль}\cdot\text{дм}^{-3}$:

- механическое перемешивание — $68,5\cdot 10^{-3}$;
- пульсационное воздействие — $40,0\cdot 10^{-3}$;
- ультразвуковое воздействие — $38,5\cdot 10^{-3}$.

Таблица 1. Основные характеристики ТУ

Марка ТУ	Способ производства	Средний арифметический диаметр частиц, нм	Удельная адсорбционная поверхность по БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$	Адсорбция дибутилфталата, $\text{см}^3/100\text{ г}$
К354	канальный	25—30	130—160	90—105
ПЗ24	печной	25—30	70—90	90—105

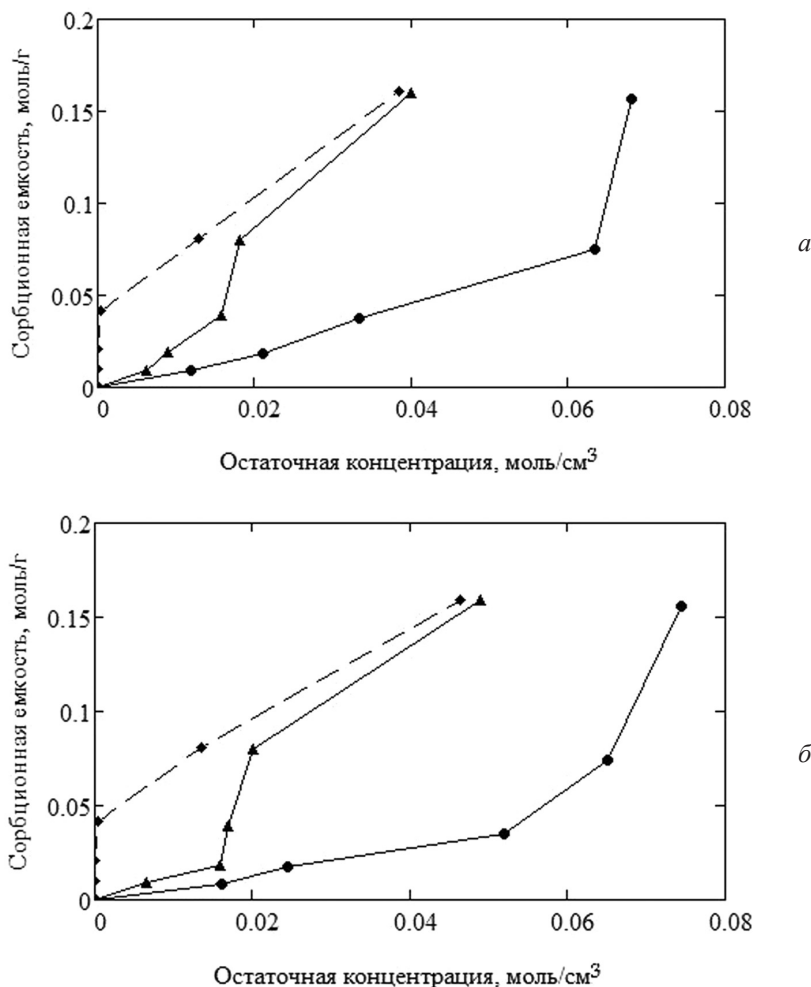


Рис. 1. Изотермы адсорбции стабилизатора «Эдискан» при (◆◆◆) — интенсивном перемешивании, (▲▲▲) — пульсационной обработке, (●●●) — ультразвуковой обработке для ТУ марок: а — К354; б — П324

Следует отметить, что сорбционная емкость ТУ марки К354 выше, чем у ТУ марки П324 независимо от способа воздействия. Например, при ультразвуковом воздействии отмечается снижение равновесного содержания стабилизатора в водной фазе при адсорбции с $47,0 \cdot 10^{-3}$ до $38,5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot дм $^{-3}$.

Сравнение структурных характеристик ТУ марки К354 и П324 (табл. 1) показывает, что они имеют одинаковый размер частиц, но ТУ марки К354 более высокую удельную поверхность по БЭТ, но при этом одинаковую адсорбцию по дибутилфталату.

Сорбционная емкость ТУ стабилизатора обусловлена, по-видимому, не только структурными характеристиками, но и химическим составом ТУ. Наличие у ТУ марки К354 полярных групп способствует снижению водородного показателя (рН) приготовленной дисперсии. Водные дисперсии ТУ канального (К354) и печного (П324) способа про-

изводства с содержанием 100 г/дм^3 имеют различные значения рН = $4,5 \pm 0,1$ и рН = $8,0 \pm 0,1$ соответственно.

Увеличение сорбционной емкости ТУ по солям смоляных и жирных кислот при снижении показателя рН обусловлена конверсией мыл диспропорционированной канифоли в абиетиновую кислоту, которая обладает меньшей полярностью в отличие от солей смоляных кислот [2].

Дисперсионный анализ (табл. 2), проводившийся после ультразвуковой обработки, показал, что агломераты ТУ марки К354 подвергается более тонкому измельчению. Отмечается двухфазовое распределение частиц наполнителя по размерам, при этом общий ход процесса при обработке в течение 6 минут направлен на диспергирование. Дальнейшее время ультразвуковой обработки сопровождается параллельно протекающими процессами агломерации и дисперги-

Таблица 2. Кинетические закономерности процесса диспергирования ТУ при ультразвуковой обработке

Марка ТУ	Время обработки, мин	Грубая фракция		Тонкодисперсная фракция		Средний размер частиц, нм
		Максимальные размеры, частиц, нм	Содержание частиц, %	Максимальные размеры частиц, нм	Содержание частиц, %	
К354	1	1000	9	89	91	93
	2	112	98	14	2	91
	3	198	3	93	97	86
	4	193	21	76	79	85
	5	120	65	58	35	78
	6	215	15	78	85	78
П324	1	1876	7	118	93	111
	2	3000	2	118	98	109
	3	251	32	87	68	106
	4	447	10	100	90	95
	5	190	52	71	58	106
	6	319	15	103	85	107

рования, при этом средний размер частиц практически не изменяется.

Дисперсионный анализ (табл. 2), проводившийся после ультразвуковой обработки, показал, что агломераты ТУ марки К354 по сравнению с ТУ марки П324 подвергается более тонкому измельчению. При воздействии в течение 6 минут на суспензию на основе ТУ марки К354 отмечалось распределение частиц по двум фракциям: для грубой фракции с максимальным размером частиц 215 нм объемная доля составляла 15%, а для тонкодисперсной фракции с размером 78 нм — 85%. Дальнейшее время ультразвуковой обработки сопровождается параллельно протекающими процессами агломерации и диспергирования, при этом средний размер частиц практически не изменяется.

Степень диспергирования ТУ марок К354 и П324 в водной среде коррелируется с полученными изотермами адсорбции. Монослой эмульгатора на поверхности ТУ марки П324 при начальной концентрации ПАВ в растворе 50 мг/дм³ завершается раньше, при этом сорбционная емкость составляет 0.02 моль/г (пульсационная обработка), упаковка площадки у ТУ марки К354 при ультразвуковой обработке наступает соответственно при

100 мг/дм³ при емкости 0.42 моль/г, что говорит о более развитой сорбционной поверхности при сорбции громоздких молекул ПАВ.

Полученные экспериментальные зависимости аппроксимировали с использованием метода наименьших квадратов экспоненциальной кривой:

$$A = k_1 e^{\frac{k_2}{r-k_3}} + k_4 \quad (1)$$

где A — сорбционная емкость, моль/г; r — радиус частиц, нм; k_1 — k_4 — некоторые эмпирические коэффициенты.

На основании полученных данных рассчитаны коэффициенты уравнения (1) изменения сорбционной способности ТУ при ультразвуковой обработке в зависимости от радиуса агломератов (табл. 3).

Уравнения позволяют вычислять значения сорбционной емкости в зависимости от среднестатистического размера частиц и времени обработки. На рис. 2 представлены теоретические зависимости сорбционной емкости от эквивалентного размера частиц канального и печного ТУ.

Анализ показал (табл. 4), что полученные экспериментальные зависимости удовлетворительно описываются уравнением (1). При этом коэффи-

Таблица 3. Коэффициенты уравнения (1)

Искомые коэффициенты	Марка ТУ	
	К354	П324
k_1	-16,7	10,05
k_2	$-5,5 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$
k_3	98,7	115
k_4	16,8	-9,9

коэффициенты корреляции изменяются в пределах 0.97—0.98 с относительной ошибкой 0.008—0.0009%. Поэтому уравнение (1) допустимо использовать для описания зависимости сорбционной емкости от размера частиц при обработке дисперсии в течение 6 минут.

ВЫВОДЫ

Использование «Эдискан» — эмульгатора, применяемого при синтезе эмульсионных каучуков, обеспечивает получение минимального среднестатистического размера (78 нм) ТУ марки К354 в водной дисперсии, при этом интенсификация диспергирования достигается ультразвуковым воздействием в течение 6 минут.

Снижение остаточного содержания стабилизатора в водной фазе при сорбции, ТУ марок П324 и К354 с $47,0 \cdot 10^{-3}$ до $38,5 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³ соответственно, обусловлено наличием в ТУ кислородо-содержащих групп, которые способствуют повы-

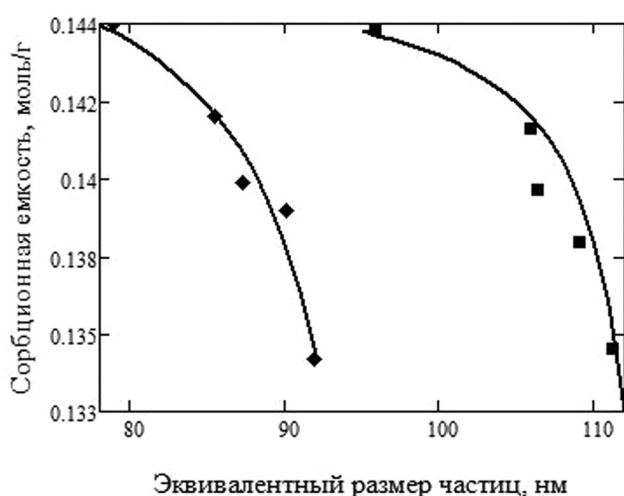


Рис. 2. Зависимости сорбционной емкости от эквивалентного размера частиц: для ТУ марки П324: (■) — экспериментальная; для ТУ марки К354 (◆) — экспериментальная; (—) — аппроксимирующая кривая

Таблица 4. Проверка адекватности модели

Критерии адекватности модели	Марка ТУ	
	К354	П324
Относительная ошибка	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$9,2 \cdot 10^{-6}$
Абсолютная ошибка	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
Дисперсия относительно среднего	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$
Остаточная дисперсия	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
Критерий Фишера	7,3	5,3
Коэффициент корреляции	0,98	0,97

шению кислотности среды, и конверсии мыл смоляных кислот в абиетиновую.

Прогнозирование адсорбционных характеристик ТУ марок П324 и К354 по «Эдискану» может достигаться использованием эмпирической зависимости с коэффициентами корреляции в пределах 0.97—0.98 при относительной ошибке 0.008—0.0009%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арутюнов И. А., Булычев Н. А., Зубов В. П. // Производство и использование эластомеров. 2004. № 2. С. 24—26.
2. Корчагин В. И., Полуэктов П. Т., Андреев Р. А. // Производство и использование эластомеров. 2005. № 3. С. 5—7.
3. Корчагин В. И., Протасов А. В. Пат. 2410150 РФ: МПК В01F 7/28 27.01.2011
4. Лурье Л. Л. Аналитическая химия промышленных сточных вод: учебник для ВУЗов. М.: Химия, 1984. 448 с.
5. Орлов В. Ю., Комаров А. М., Ляпина Л. А. Производство и использование технического углерода для резин. Изд-во Александр Рутман, 2002. 512 с.
6. Промтов М. А. Пульсационные аппараты роторного типа: теория и практика. М.: Машиностроение, 2001. 278 с.
7. Фенелонов В. Б. Пористый углерод. Новосибирск.: Из-во ин-та катализа СО РАН, 1995. 230 с.
8. Пат. 6040364(1996) США: МПК С08К 3/00 // С.А. 21.03.2000
9. Пат. 6048923(1996) США: МПК С08К 3/04 // С.А. 11.04.2000
10. Пат. 6075084 (1996) США: МПК С08К/00 // С.А. 13.06.2000

Корчагин Владимир Иванович — профессор, заведующий кафедрой инженерной экологии и техногенной безопасности, ВГУИТ; тел.: (473) 2496024, e-mail: kvi-vgta@rambler.ru

Протасов Артем Викторович — ассистент кафедры инженерной экологии и техногенной безопасности, ВГУИТ; тел.: (950) 7632099, e-mail: pav-vgta86@mail.ru

Останкова Ирина Валерьевна — ассистент кафедры ВМС и коллоидных соединений, Воронежский государственный университет; тел.: (860) 1376100, e-mail: vms159@mail.ru

Вережников Виктор Николаевич — д.х.н., профессор кафедры ВМС и коллоидных соединений, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208956, e-mail: vvn@chem.vsu.ru

Korchagin Vladimir I. — professor, chief of Environmental Engineering and Technological Safety chair, VSUET; tel.: (473) 2496024, e-mail: kvi-vgta@rambler.ru

Protasov Artem V. — assistant professor of Environmental Engineering and Technological Safety chair, VSUET; tel.: (950) 7632099, e-mail: pav-vgta86@mail.ru

Ostankova Irina V. — assistant Professor of Hing-molecular Connections and Colloidal Connections chair, Voronezh State University; tel.: (860) 1376100, e-mail: vms159@mail.ru

Verezhnikov Victor N. — grand PhD (Chem.), professor of Hing-molecular Connections and Colloidal Connections chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208956, e-mail: vvn@chem.vsu.ru

О КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТАХ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДНЫХ АНИЛИНСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

© 2012 К. С. Лазарев, А. А. Арзамасцев, С. В. Ковалев, О. А. Абоносимов

Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская 106, 392000 Тамбов, Россия

Поступила в редакцию 01.12.2010 г.

Аннотация. Исследовано влияние растворенных неорганических веществ на коэффициенты гидродинамической проницаемости и задержания при обратноосмотическом разделении водных анилинсодержащих растворов. Представлены зависимости коэффициентов задержания и гидродинамической проницаемости обратноосмотических мембран МГА-100 и ОПМ-К от концентрации неорганических веществ в водном анилинсодержащем растворе. Установлено увеличение коэффициента задержания по анилину на мембранах МГА-100 и ОПМ-К в присутствии серной или соляной кислот в растворах.

Ключевые слова: коэффициент задержания, коэффициент гидродинамической проницаемости, мембрана, анилинсодержащие растворы.

ВВЕДЕНИЕ

Многие стоки химических и нефтехимических производств содержат в своем составе как органические, так и неорганические компоненты, которые необходимо разделять, очищать, концентрировать. Одними из наименее энергозатратных и перспективных методов в отличие от традиционных являются мембранные методы разделения, что подтверждается в ряде работ отечественных авторов [1, 2]. При исследовании кинетики обратноосмотического разделения промышленных растворов, расчете и эксплуатации аппаратов мембранного разделения необходима информация, как по физико-химическим свойствам разделяемых сред (растворов) и мембран, так и по механизму процесса массопереноса. Наиболее важными кинетическими характеристиками, отражающими многочисленные явления массопереноса в обратноосмотических процессах, описывающих кинетику разделения, являются коэффициенты задержания и гидродинамической проницаемости (водопроницаемости) мембран.

Целью работы являлось исследование влияния концентрации хлорида натрия, сульфата натрия, серной и соляной кислот в водном анилинсодержащем растворе на коэффициенты (коэффициент задержания и гидродинамической проницаемости мембран) при обратноосмотическом разделении.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

При экспериментальных исследованиях применялись ацетатцеллюлозные МГА-100 и полисульфоамидные (ОПМ-К) мембраны, серийно выпускаемые отечественной промышленностью мембраны. Перед проведением экспериментальных исследований осуществляли предварительную подготовку мембран, сущность которой состояла в следующем:

1) образцы мембран, предназначенные для исследований, визуально осматривались с целью выявления внешних дефектов (уплотнений, утончений, смятий, порывов, трещин и неоднородности активного слоя);

2) отобранные образцы мембран помещали в дистиллированную воду на 24 часа для отмывания от примесей сорбционного характера, полученных при производстве и хранении в растворе глицерина, затем мембраны предварительно обжимались.

Исследования кинетических коэффициентов при обратноосмотическом разделении водных анилинсодержащих растворов проводили на экспериментальной установке, основным элементом которой являлась разделительная ячейка плоскокамерного типа. Схема обратноосмотической экспериментальной установки и принцип ее работы подробно изложены в работах [3, 4].

При проведении экспериментальных исследований через определенные интервалы времени отбирались пробы пермеата объемом — 0,0002 м³ и ретентата — 0,0001 м³. Контролировали и поддерживали постоянными: давление, температуру и расход ретентата. Содержание растворенных веществ в пробах определялось следующими методами: анилина — фотоколориметрически (ошибка 5,5%); натрия — методом фотометрии пламени (ошибка 4%); кислотность по (рН) контролировали иономером (ошибка 2%), [5].

По экспериментальным данным рассчитывали коэффициенты задержания и гидродинамической проницаемости по следующим формулам:

$$K = 1 - \frac{C_{per}}{C_0}, \quad (1)$$

$$\alpha_{gid} = \frac{V}{\Delta P \cdot F_m \cdot \tau}, \quad (2)$$

где C_0, C_{per} — концентрации исходного раствора и пермеата, кг/м³; V — объем пермеата, м³; F_m — рабочая площадь мембраны, м²; τ — время проведения эксперимента, с; ΔP — движущая сила процесса, МПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1—4 приведены зависимости коэффициентов задержания и гидродинамической проницаемости мембран МГА-100 и ОПМ-К от концентрации хлорида натрия, сульфата натрия, серной и соляной кислот в водном анилинсодержащем

растворе. Рассматривая зависимости K от C_0 , представленные на рис. 1—2, видно, что при концентрации анилина в растворе от 0,66 до 0,96 кг/м³ и отсутствии в растворе неорганических веществ, коэффициент задержания мембраны МГА-100 имеет отрицательное значение ($< -0,4$), что объясняется закономерностью «сорбирование вещества из раствора тем лучше, чем меньше его растворимость в данном растворителе» [6, 7] и сорбционной гипотезой мембранного разделения растворов [8, 9].

Анилин, являясь слабым основанием, ограниченно растворим в воде [10] (при $T = 293\text{K}$, $\alpha_{max} = 33 \text{ кг/м}^3$), и поверхность ацетатцеллюлозной мембраны (МГА-100) обладает преимущественной «адсорбционной способностью» по отношению к нему, то есть растворенное вещество (анилин) переносится через мембрану в пермеат в несколько большем количестве, чем растворитель (вода), и происходит процесс обогащения пермеата растворенным веществом, где преобладает положительная адсорбция. В соответствии с уравнением Гиббса для растворов неэлектролитов [11]:

$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (3)$$

где Γ — избыток анилина на поверхности мембран, моль/м²; C — концентрация анилина в растворе, моль/л; R — газовая постоянная, Дж/моль К; T — температура, К; σ — поверхностное натяжение, Дж/м². При повышении концентрации производная $d\sigma/dC < 0$, величина $\Gamma > 0$, и концентрация анилина

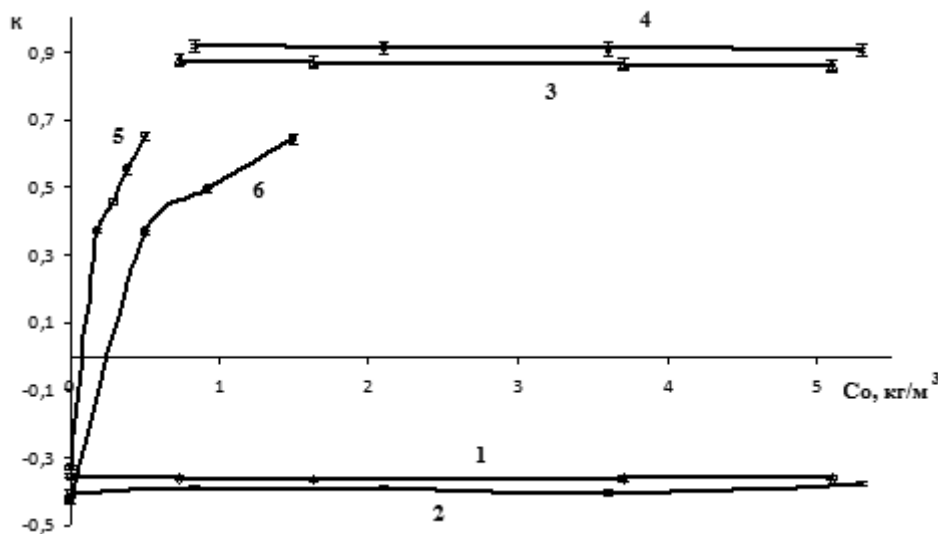


Рис. 1. Зависимость коэффициента задержания мембраны МГА-100 от концентрации неорганических веществ в водном анилинсодержащем растворе. Вещество, по которому измеряется селективность разделения (в скобках — раствор): 1 — $C_6H_5NH_2$ ($C_6H_5NH_2 + NaCl$), 2 — $C_6H_5NH_2$ ($C_6H_5NH_2 + Na_2SO_4$), 3 — $NaCl$ ($C_6H_5NH_2 + NaCl$), 4 — Na_2SO_4 ($C_6H_5NH_2 + Na_2SO_4$), 5 — $C_6H_5NH_2$ ($C_6H_5NH_2 + H_2SO_4$), 6 — $C_6H_5NH_2$ ($C_6H_5NH_2 + HCl$)

в поверхностном межфазном слое у мембраны увеличивается по сравнению с концентрацией в растворе. На поверхности мембраны ОПМ-К в несколько большем количестве адсорбируется растворитель (вода), и коэффициент задержания имеет положительное значение (0,4). Следует отметить, что на величину коэффициента задержания и гидродинамическую проницаемость влияет характер распределения пор по активному слою полупроницаемой мембраны, так как согласно данным работы [12], поры ацетатцеллюлозных и полиамидных мембран нерегулярно распределены в объеме мембран. Значения коэффициента задержания и гидродинамической проницаемости аце-

татцеллюлозных мембран, зависят от основной доли объема мембраны, которую составляют поры эллиптической формы сечения с минимальными размерами ($r_{min} \sim 6,0—6,5$ нм) [12].

При добавлении в водный раствор анилина хлорида натрия и сульфата натрия коэффициент задержания по анилину на мембранах МГА-100 и ОПМ-К в исследованном диапазоне изменения концентрации солей (от 0 до $5,2$ кг/м³) не изменялся (рис. 1, кривые 1, 2; рис. 2, кривые 1, 2). Коэффициент задержания непосредственно по хлориду натрия и сульфату натрия с увеличением концентрации уменьшался незначительно (рис. 1, кривые 3, 4; рис. 2, кривые 3, 4). Снижение коэффициента

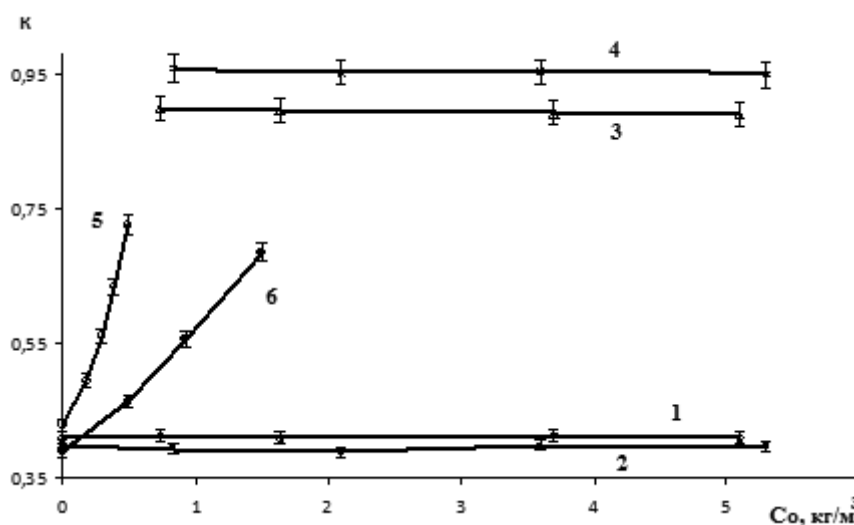


Рис. 2. Зависимость коэффициента задержания мембраны ОПМ-К от концентрации неорганических веществ в водном анилинсодержащем растворе. Вещество, по которому измеряется селективность разделения (в скобках — раствор): 1 — $C_6H_5NH_2$ ($C_6H_5NH_2 + NaCl$), 2 — $C_6H_5NH_2$ ($C_6H_5NH_2 + Na_2SO_4$), 3 — $NaCl$ ($C_6H_5NH_2 + NaCl$), 4 — Na_2SO_4 ($C_6H_5NH_2 + Na_2SO_4$), 5 — $C_6H_5NH_2$ ($C_6H_5NH_2 + H_2SO_4$), 6 — $C_6H_5NH_2$ ($C_6H_5NH_2 + HCl$)

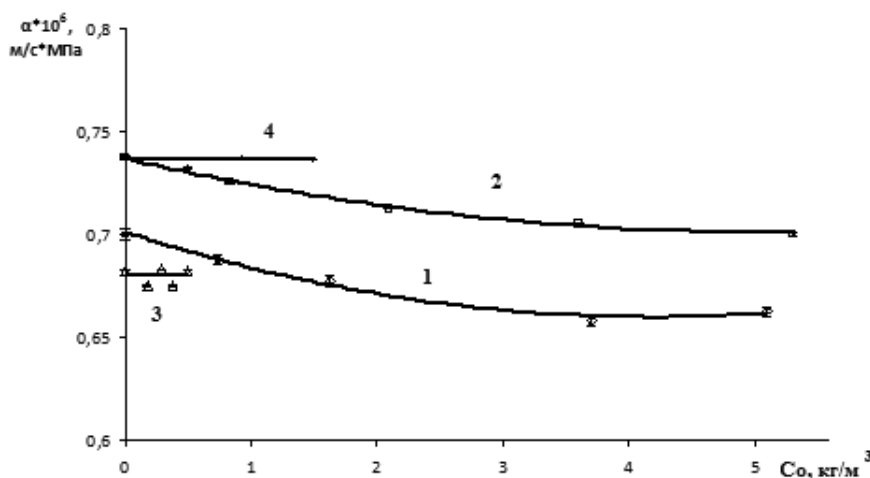


Рис. 3. Зависимость коэффициента гидродинамической проницаемости мембраны МГА-100 от концентрации неорганических веществ в водном анилинсодержащем растворе: 1 — $C_6H_5NH_2 + NaCl$, 2 — $C_6H_5NH_2 + Na_2SO_4$, 3 — $C_6H_5NH_2 + H_2SO_4$, 4 — $C_6H_5NH_2 + HCl$

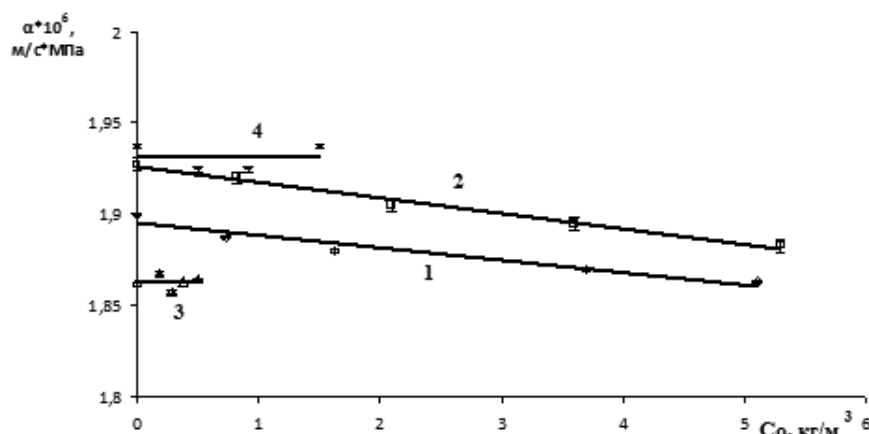
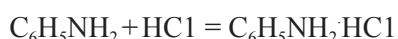
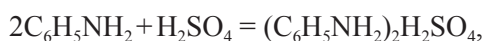


Рис. 4. Зависимость коэффициента гидродинамической проницаемости мембраны ОПМ-К от концентрации неорганических веществ в водном анилинсодержащем растворе: 1 — $C_6H_5NH_2 + NaCl$, 2 — $C_6H_5NH_2 + Na_2SO_4$, 3 — $C_6H_5NH_2 + H_2SO_4$, 4 — $C_6H_5NH_2 + HCl$

задержания, вероятно, вызвано изменениями в пограничном и рабочем слоях мембраны [1, 2]. С увеличением концентрации в исходном растворе повышается концентрация растворенного вещества в пограничном слое мембраны, а с повышением концентрации растворенного вещества увеличивается обезвоживание рабочего слоя мембраны.

Снижение коэффициента гидродинамической проницаемости с ростом концентрации хлорида натрия и сульфата натрия (рис. 3, кривые 1, 2; рис. 4, кривые 1, 2) вызвано уменьшением эффективной движущей силы процесса разделения (повышение осмотического давления раствора).

При введении в водный раствор анилина серной или соляной кислоты, коэффициент задержания возрастает с ростом объема кислоты, вводимой в водный раствор анилина, как на мембране МГА-100 (рис. 1, кривые 5, 6), так и на мембране ОПМ-К (рис. 2, кривые 5, 6). Это объясняется рядом причин: с понижением pH раствора у слабых оснований (анилин) повышается степень диссоциации, увеличивается растворимость, что ведет к снижению сорбции органического вещества из водного раствора [6, 7] мембранами и к увеличению коэффициента задержания. С введением в водный раствор анилина серной или соляной кислоты образуются сульфат анилина и солянокислый анилин:



Мембраны задерживают их лучше, так как соли анилина имеют выше степень диссоциации, больший размер молекул и лучше растворимы [13].

Коэффициент гидродинамической проницаемости с введением в водный раствор анилина

серной или соляной кислоты не изменился на обоих типах мембран (рис. 3, кривые 3, 4; рис. 4, кривые 3, 4). Это, вероятно, можно объяснить, с одной стороны, уменьшением сорбции анилина мембранами, а значит повышением сорбции растворителя (воды), что должно вести к увеличению коэффициента гидродинамической проницаемости, с другой стороны, снижением эффективной движущей силы процесса разделения (осмотическое давление раствора с образованием солей анилина повышается), что приводит к уменьшению коэффициента гидродинамической проницаемости.

ВЫВОДЫ

Получены и описаны экспериментальные зависимости коэффициентов задержания и гидродинамической проницаемости мембран МГА-100 и ОПМ-К от концентрации хлорида натрия, сульфата натрия, серной и соляной кислот в водном анилинсодержащем растворе.

Показано, что коэффициент гидродинамической проницаемости с введением в водный раствор анилина H_2SO_4 или HCl оставался постоянным, а коэффициент задержания по анилину увеличивался для исследуемых типов мембран МГА-100 и ОПМ-К.

Работа выполнена при поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свитцов А. А. Введение в мембранные технологии. М.: ДеЛи принт, 2007. 208 с.

2. Лазарев К. С., Ковалев С. В., Арзамасцев А. А. Вестник ТГТУ. 2011. Т. 17. № 3. С. 726—734.
3. Лазарев С. И. Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 1993. Т. 36. Вып. 5. С. 76—80.
4. Лазарев С. И. Автореф. дис. ... докт. тех. наук. Тамбов., 2001. 32 с.
5. Лурье Ю. Ю. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1973. 376 с.
6. Некрасов Б. В. Курс общей химии. М.: Госхимиздат, 1962. 976 с.
7. Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 256 с.
8. Matsuura T., Sourirajan S. // J. of Appl. Polymer Science. 1973. V. 17. № 12. P. 3661—3662.
9. Tone S., Shinohara K., Igarashi Y., et al. J. of Membrane Science. 1984. V. 19. P. 195—208.
10. Николаев Ю. Т., Якубсон А. М. Анилин. М.: Химия, 1984. 152 с.
11. Куреев В. А. Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1970. 638 с.
12. Поликарпов В. М., Лазарев С. И., Вязовов С. А. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 4. С. 382—385.
13. Пилипенко А. Т., Вахнин И. Г., Горонковский И. Т. и др. Комплексная переработка минерализованных вод. Киев.: Наукова думка, 1984. 284 с.

Лазарев Константин Сергеевич — аспирант кафедры прикладной геометрии и компьютерной графики, Тамбовский государственный технический университет; тел.: (4752) 630370, e-mail: kosnt359@mail.ru

Lazarev Konstantin S. — the post graduate student of Applied Geometry and Computer Drawing chair, Tambov State Technical University; tel.: (4752) 630370, e-mail: kosnt359@mail.ru

Арзамасцев Александр Анатольевич — д.т.н., профессор кафедры прикладной геометрии и компьютерной графики, Тамбовский государственный технический университет; тел.: (4752) 630370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Arzamastsev Aleksander A. — grand PhD (Eng.), professor of Applied Geometry and Computer Drawing chair, Tambov State Technical University; tel.: (4752) 630370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Ковалев Сергей Владимирович — к.т.н., старший преподаватель кафедры прикладной геометрии и компьютерной графики, Тамбовский государственный технический университет; тел.: (4752) 630370, e-mail: sseedd@mail.ru

Kovalev Sergey V. — PhD (Eng.), the senior teacher of Applied Geometry and Computer Drawing chair, Tambov State Technical University; tel.: (4752) 630370, e-mail: sseedd@mail.ru

Абоносимов Олег Аркадьевич — к.т.н., доцент кафедры прикладной геометрии и компьютерной графики, Тамбовский государственный технический университет; тел.: (4752) 630370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Abonosimov Oleg A. — PhD (Eng.), senior lecturer of Applied Geometry and Computer Drawing chair, Tambov State Technical University; tel.: (4752) 630370, e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

ВЛИЯНИЕ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА НА КИНЕТИКУ АКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА. I. РАСЧЕТ СТЕПЕНИ ЗАПОЛНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА АТОМАМИ ВОДОРОДА И ИХ КОНЦЕНТРАЦИИ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ МЕТАЛЛА

© 2012 А. И. Маршаков, А. А. Рыбкина, Т. А. Ненашева, М. А. Малеева

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т. 31, 119071 Москва, Россия

Поступила в редакцию 05.03.2012 г.

Аннотация. Дано описание способов расчета степени заполнения водородом поверхности железа и концентрации атомов водорода в фазе металла: 1) при постоянном потенциале, 2) при циклировании ступени потенциала, 3) при наводороживании электрода-мембраны. Приведены значения констант скоростей основных стадий выделения и внедрения водорода в железо в ряде сульфатных и хлоридных электролитов, в которых изучалось влияние атомарного водорода на растворение металла.

Ключевые слова: растворение железа, водород, адсорбция, абсорбция.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие представлений о кинетике растворения железа в водных электролитах — одна из наиболее важных задач коррозионной науки. Самопроизвольное протекание коррозии металлов обеспечивает наличие сопряженной с растворением металла реакции восстановления окислителя, поэтому специфика коррозионного процесса должна во многом определяться закономерностями взаимосвязи парциальных электродных реакций. Одной из катодных реакций, протекающих при коррозии железа, является электровосстановление доноров протонов. Часть образовавшегося в ходе этой реакции атомарного водорода абсорбируется железом, то есть происходит наводороживание металла. Исследование электрохимического поведения наводороженного железа и его сплавов необходимо для понимания механизма аномального растворения металлов при катодной поляризации [1, 2] и процессов, приводящих к зарождению и росту локальных коррозионных дефектов в сталях [3—9], в том числе, коррозионной трещины при механическом напряжении металла [10—19].

Изучению кинетики растворения наводороженного железа и сталей посвящен ряд работ, авторы которых приходят к противоположным выводам [2, 14, 18—28]. Зачастую полагают, что скорость растворения железа в результате наводороживания возрастает из-за повышения на поверхности ме-

талла количества активных коррозионных центров, каковыми являются места выхода на поверхность дислокаций [20, 21, 26]. Кроме того, считают, что взаимодействие водорода с дислокацией в объеме металла приводит к уменьшению суммарной энергии системы внедрения частица — дислокация и сдвигает локальный потенциал места выхода дислокации на поверхность кристалла в отрицательную сторону, снижая коррозионную стойкость металла [26]. С другой стороны, показано, что предварительная катодная поляризация тормозит анодное растворение Fe и смещает его потенциал коррозии в положительную сторону [22, 27—29]; аналогичный эффект наблюдался на никеле [27, 30, 31], меди [32] и их сплаве [33]. По мере стравливания поверхностного слоя металла скорость его растворения увеличивается, а потенциал коррозии возрастает до значений, отвечающих растворению ненаводороженного железа. Эффект предварительной катодной поляризации был объяснен влиянием внедрившегося водорода, который в процессе растворения переходит из абсорбированного состояния в адсорбированное и блокирует центры растворения (ступени ионизации) подобно атомам кислорода, галоид ионам и частицам органических ингибиторов [22].

Можно полагать, что противоречивость полученных данных о кинетике растворения наводороженного железа обусловлена различным влия-

нием адсорбированной и абсорбированной форм водорода на процесс перехода металла в электролит [34]. Изменение скорости катодного выделения водорода приводит к изменению как степени заполнения водородом поверхности электрода (θ), так и поверхностной концентрации атомов H в фазе металла (C_s). Эти величины взаимосвязанные, причем, обычно принимается, что ад- и абсорбированные формы атомарного водорода находятся в равновесии между собой [35]. Однако высказывалось предположение, что центры абсорбции и десорбции (из фазы металла) водорода могут быть пространственно разделены и их природа различна [36]. Следовательно, атомы H, образовавшиеся на поверхности электрода в результате разряда ионов водорода, и атомы H, десорбированные из фазы металла могут различаться как своим положением относительно центров растворения железа, так и энергией адсорбции. Таким образом, свойства и расположение атомов водорода на поверхности электрода должны зависеть от их «предыдущей истории», и, в принципе, можно говорить о раздельном влиянии адсорбированной и абсорбированной формы атомарного водорода на процесс растворения металла.

Изменить величину θ при постоянном потенциале можно, варьируя pH или вводя в раствор вещества — промоторы или ингибиторы наводороживания металла, однако при этом изменение скорости растворения железа может быть непосредственно связано с изменением состава электролита, в частности его кислотности. Для установления влияния адсорбированного водорода на растворение металла более целесообразно использовать импульсные электрохимические методы, например, метод циклического ступенчатого изменения потенциала (импульса потенциала) [37].

Влияние абсорбированного водорода на растворение железа можно изучить, создавая разную концентрацию водорода в приповерхностном слое металла, находящегося при постоянном электродном потенциале. С этой целью удобно использовать биполярный электрод — мембрану. Ранее с помощью этой методики показано, что абсорбированный водород способствует протеканию питтинговой коррозии железа и нержавеющей сталей в нейтральных и щелочных растворах [7, 9, 38].

Сочетание методов биполярного электрода — мембраны и электрохимической импедансной спектроскопии позволяет установить влияние атомарного водорода на механизм многостадийного процесса ионизации железа, а именно, на констан-

ты скорости элементарных стадий и степени заполнения поверхности промежуточными продуктами анодной реакции (анодными интермедиами). Проведение таких исследований позволяет не только более глубоко понять способы взаимосвязи парциальных электродных реакций, протекающих при коррозии металла, но и должно способствовать развитию представлений о самом процессе ионизации железа и роли в нем адсорбированных частиц: анодных интермедиагов, компонентов электролита или продуктов их превращений.

В настоящей работе, состоящей из трех частей, впервые обобщены результаты изучения влияния адсорбированного и абсорбированного водорода на процесс активного растворения железа в кислых и слабокислых водных электролитах. В первом сообщении описаны способы расчета степени заполнения поверхности железа атомами водорода и их концентрации в фазе металла.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ РАЗРЯДА ИОНОВ H^+ , ХИМИЧЕСКОЙ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ H И КОНСТАНТЫ ОБМЕНА ВОДОРОДОМ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТЬЮ И ФАЗОЙ МЕТАЛЛА

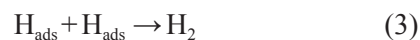
Общепринято [39, 40], что процесс катодного выделения водорода в кислотах протекает через стадию разряда ионов H^+ :



с последующим удалением адсорбированных атомов водорода с поверхности металла путем их электрохимической десорбции:



и/или химической рекомбинации:



Параллельно стадиям десорбции (2) и (3) идет обмен атомами водорода между поверхностью и фазой металла:



Неоднократно показано, что на железе процесс идет по пути (1) и (3), т.е. реализуется механизм «разряд — химическая рекомбинация, сдвоенный контроль скорости» [35] или механизм «медленный разряд — необратимая химическая рекомбинация» [36].

При интенсивном перемешивании электролита, в условиях применимости ленгмюровской адсорбции реагентов и при достаточно заметном смещении потенциала от равновесного значения скорости

стадий (1), (3) и (4) определяются как [35, 36, 41—43]:

$$i_c = Fk_c a_{H^+} (1 - \theta) \exp\left(-\frac{\alpha FE}{RT}\right), \quad (5)$$

$$i_r = Fk_r \theta^2, \quad (6)$$

$$i_p = F(k_{abs} \theta - k_{des} C_s), \quad (7)$$

где k_c и k_r — константы скоростей реакции (1) и (3); k_{abs} и k_{des} — константы скоростей фазограничных реакций абсорбции и десорбции водорода из металла; a_{H^+} — активность ионов водорода в растворе, E — потенциал, остальные обозначения — общепринятые.

Для стационарных условий:

$$i_c - i_p - i_r = 0. \quad (8)$$

Если поляризуемый электрод — мембрана толщиной L , то стационарная скорость проникновения водорода определяется первым законом Фика, и в условиях предельного диффузионного потока атомов H в металле имеем:

$$i_p = \frac{FDC_s}{L}, \quad (9)$$

где D — коэффициент диффузии водорода в металле.

Объединяя (7) и (9), имеем:

$$\theta = \left(\frac{k_{des} + D/L}{k_{abs}} \right) C_s = k_{ex} C_s, \quad (10)$$

где k_{ex} — константа обмена водородом между поверхностью и фазой металла. Более подробное описание кинетики внедрения водорода в металл с использованием констант скоростей фазограничных реакций дано в [36, 41].

Из (5), (9) и (10) получаем:

$$i_c \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right) = Fk_c a_{H^+} - \frac{k_c a_{H^+} k_{ex} L}{D} i_p. \quad (11)$$

В соответствии с (11), зависимость $f = i_c \exp(\alpha FE/(RT))$ от i_p должна быть линейной, и из наклона f , i_p — прямой и величины отрезка, отсекаемого на оси ординат (при $i_p = 0$), рассчитывается значение Lk_{ex}/D [41]. Тогда, зная толщину мембраны и коэффициент диффузии водорода в металле, можно рассчитать константу обмена k_{ex} , а из (9) и (10) — определить стационарные величины θ_i при различных значениях i_p , то есть при соответствующих значениях потенциала E_i .

Объединяя (6), (8) — (10) получаем [41]:

$$i_p = \frac{D(F)^{1/2}}{Lk_{ex}(k_r)^{1/2}} (i_c - i_p)^{1/2}. \quad (12)$$

Из наклона i_p , $(i_c - i_p)^{1/2}$ — прямой можно рассчитать константу реакции молизации водорода k_r .

РАСЧЕТ СТАЦИОНАРНОЙ СТЕПЕНИ ЗАПОЛНЕНИЯ ВОДОРОДОМ ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА

Зная $k_{c,i} = a_{H^+} \cdot k_c \cdot \exp(-\alpha FE/(RT))$ и k_r , можно рассчитать θ_i по уравнению, полученному при объединении (5), (6) и (8) — (10) [41]:

$$\theta_i = \frac{-(k_{c,i} + D/Lk_{ex}) + \left((k_{c,i} + (D/Lk_{ex})^2 + 4k_r k_{c,i})^{1/2} \right)}{2k_r}, \quad (13)$$

индекс i указывает на зависимость величин от значения потенциала E_i .

В качестве примера более детально рассмотрим способ определения θ_i в кислом (рН 1.3) сульфатном растворе [44, 45]. Измерения скорости проникновения водорода через мембрану проводили в ячейке Деванатхана — Стахурского [40].

Наклоны линейных участков катодной поляризационной кривой и зависимости $\lg i_p$ от потенциала соответствуют условию:

$$\left| \frac{dE}{d \lg i_c} \right| < \left| \frac{dE}{d \lg i_p} \right| < 2 \left| \frac{dE}{d \lg i_c} \right|. \quad (14)$$

Соотношение (14) следует из выражения (8) и является одним из признаков механизмов «медленный разряд — необратимая химическая рекомбинация» или «разряд — химическая рекомбинация, двоянный контроль скорости» катодного выделения водорода [35, 36]. Другим признаком является полученная линейная зависимость i_p от $(i_c - i_p)^{1/2}$ (рис. 1а). Следовательно, использование уравнений (11)—(13) для дальнейших расчетов является обоснованным [41].

Из сравнения $d \lg i_c / dE$ и $d \lg i_p / dE$ по методу [41] определена величина $\alpha = 0.38$, используя которую рассчитаны значения функции $f = i_c \exp(\alpha FE/(RT))$. Как видно из рис. 1б, зависимость $i_c \exp(\alpha FE/(RT))$ от i_p является линейной. Используя (11) и принимая $D = 7.3 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (см. [46]), рассчитаны k_c и k_{ex} (табл. 1). По данным рис. 1а в соответствии с (12), найдено k_r (там же). Полученные значения k_{ex} и k_r совпадают по порядку величин с аналогичными константами, определенными в 0.1 М сульфатных растворах с рН от 10.4 до 13 [36].

Стационарные величины θ_i ($L = 150 \text{ мкм}$) при потенциалах от -0.42 до -0.5 В были рассчитаны из значений $k_{c,i}$, k_r и k_{ex} по уравнению (13), (табл. 2). Как видно, в выбранном интервале потенциалов (т. е. при перенапряжении реакции выделения водорода от 0.17 до 0.42 В) степень заполнения поверх-

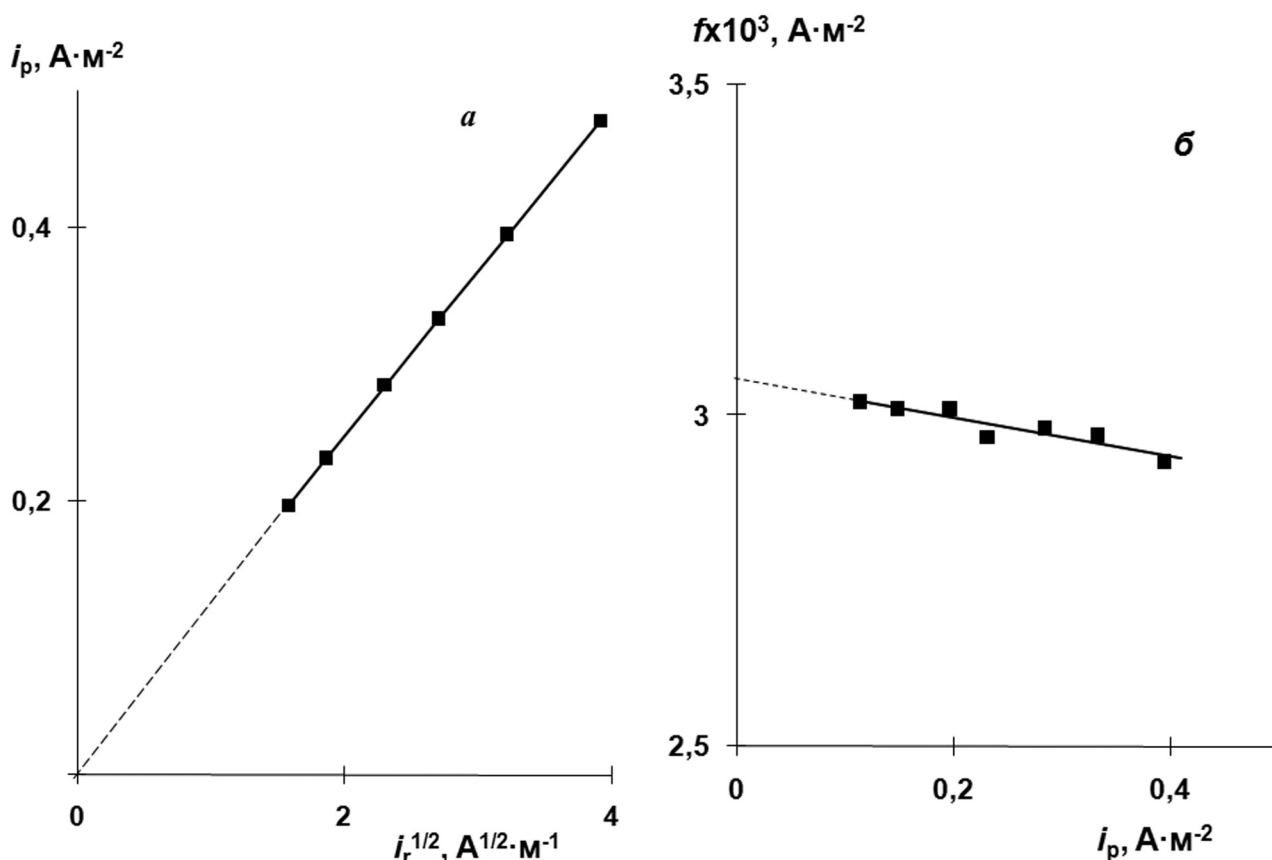


Рис. 1. Зависимости i_p от скорости химической рекомбинации атомов водорода (а) и функции $f = i_c \exp(\alpha FE/RT)$ от i_p (б) в растворе 0.5M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.125\text{M H}_2\text{SO}_4$ [34]

Таблица 1. Значения коэффициента переноса (α), констант скоростей реакции разряда ионов водорода (k_c) и химической рекомбинации атомарного водорода (k_r) и константы обмена (k_{ex}) в растворах различного состава

Раствор	α	$k_c \cdot 10^9, \text{м} \cdot \text{с}^{-1}$	$k_r \cdot 10^2, \text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	$k_{ex}, \text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
0.5 M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.125\text{M H}_2\text{SO}_4$ (фон 1)	0.38	3.0	4.0	0.6
фон 1 + 1 мМ тетрабутиламмония	0.46	0.78	0.7	1.4
фон 1 + 10 мМ тетраэтиламмония	0.40	1.2	0.16	2.5
фон 1 + 20 мМ NaCNS	0.43	2.0	0.4	0.15
1M NaCl + 0.05M HCl	0.47	0.6	0.16	2.0
0.05M HCl	0.46	1.0	0.5	1.0
0.5 M Na_2SO_4 (фон 2)	0.48 ^c	47	0.5 ^c	3.5
фон 2 + 0.08 M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 0.0416 \text{M NaOH} + 0.5 \text{M Na}_2\text{SO}_4$	0.48 ^c	4.5 ^d	0.5 ^c	9.5

Примечание: ^c величина определена при потенциалах тафельского участка восстановления молекул воды; ^d формальное значение константы, равное $k_c a_{\text{H}^+}$ [моль · с⁻¹ · м⁻²].

ности железа водородом изменяется от 1 до 8%, что подтверждается данными ряда работ [36, 41, 45, 47, 48].

При введении в раствор ингибитора катодного выделения водорода (Inh), адсорбция которого не изменяет механизм этой реакции, влияние ингибитора на ток при $E = \text{const}$ описывается как [49]:

$$i_c = i_{c,0} (1 - \theta_{\text{Inh}})^{r_1} \exp(-s_1 \theta_{\text{Inh}}), \quad (15)$$

где $i_{c,0}$ — ток в фоновом электролите, θ_{Inh} — степень заполнения частицами Inh поверхности электрода, r_1 — число адсорбционных мест, которые занимает на поверхности ион водорода. Физический смысл параметра s_1 рассмотрен в [50, 51].

Очевидно, если учесть «блокирующее» действие как атомарного водорода, так и частиц Inh на скорость разряда ионов H^+ , получим:

$$i_c = F k_{c,\text{Inh}} a_{\text{H}^+} [(1 - \theta_{\text{Inh}})^{r_1} - \theta] \exp(-\alpha_{\text{Inh}} FE/RT), \quad (16)$$

где $k_{c,\text{Inh}} = k_{c,0} \exp(-s_1)$ и α_{Inh} — константа скорости и коэффициент переноса данной реакции в присутствии ингибитора.

Уравнение (13) для расчета величины θ модифицируется с учетом (16) [44, 52]. Используемые в расчете значения θ_{Inh} определяются независимыми методами, например, электрохимической импедансной спектроскопией [52—54] или методом пьезокварцевого взвешивания в растворе [55—57].

Надо отметить, что введение в раствор всех изученных поверхностно-активных веществ (ПАВ) приводит к уменьшению константы химической рекомбинации атомов H (табл. 1) и, следовательно, к увеличению θ . Является ли данное ПАВ ингибитором или промотором абсорбции водорода, определяется значением константы обмена. Так, в присутствии промотора наводороживания металла, например, ионов тиоционата, величина k_{ex} меньше, чем в фоновом растворе (табл. 1).

РАСЧЕТ СТЕПЕНИ ЗАПОЛНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА ВОДОРОДОМ ПРИ ЦИКЛИРОВАНИИ СТУПЕНИ ПОТЕНЦИАЛА

Нарушение условий стационарности, в том числе резкое изменение потенциала, должно приводить к появлению отличного от нуля результирующего потока водорода (i — в единицах тока), изменяющего степень заполнения поверхности электрода:

$$i = FN \frac{d\theta}{dt} = i_c - i_p - i_r, \quad (17)$$

где N — поверхностная концентрация водорода (например, в моль·м⁻²) при $\theta = 1$.

Внедрившийся в металл водород далее диффундирует в твердой фазе, что описывается вторым законом Фика:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (18)$$

Выражение (17) после подстановки (5)—(8), совместно с (18) представляет систему дифференциальных уравнений, решения которой для ряда условий получены [37]. Так, для случая быстрого обмена водородом поверхности металла с его приповерхностным слоем, при котором процесс (4) приходит практически к мгновенному равновесию, справедливо условие:

$$\theta = k_{\text{ex},0} C|_{\tau,x=0}, \quad (19)$$

$$i_p = -D \frac{dC}{dx} \Big|_{x=0}, \quad (19a)$$

где $k_{\text{ex},0} = k_{\text{des}}/k_{\text{abs}}$ — константа равновесия между двумя формами сорбированного металлом водорода.

Условие (19) сводит систему (17)—(18) к системе с одной переменной $C(\tau, x)$. Были рассмотрены два важных с экспериментальной точки зрения граничных условия [37]:

$$C|_{x=L, \tau} = 0 \text{ (поляризуемый электрод — мембрана конечной толщины)} \quad (20)$$

или

$$C|_{x=\infty, \tau} = C_0 \text{ (поляризуемый электрод — бесконечно толстый)}. \quad (21)$$

Стационарным решением системы (17)—(18) с краевыми условиями (19)—(20) является выражение (13) [37], а для случая бесконечного толстого электрода выражение (13) упрощается:

$$\theta_i = \frac{-k_{c,i} + (k_{c,i}^2 + 4k_r k_{c,i})^{1/2}}{2k_r} \quad (22)$$

Значения θ_i на толстом электроде и на мембране сопоставлены в табл. 2.

Зависимость θ от τ может быть получена при решении системы (17)—(18) численными методами. Для единственной ступени потенциала эта задача решена [58]. При циклировании ступени потенциала ($E_1 \leftrightarrow E_2$) величина θ не успевает приходиться к стационарным значениям θ_1 и θ_2 (рис. 2). Однако при любом циклировании с постоянными параметрами после достаточного времени начальная и конечная θ имеют определенные значения $\theta_{0,1}$ и $\theta_{0,2}$ при потенциалах E_1 и E_2 , соответственно (рис. 2). При достаточно малой амплитуде ступени потенциала были получены приближенные реше-

Таблица 2. Величины $k_{c,i}$ и степени заполнения водородом поверхности мембраны ($L = 150$ мкм) и толстого электрода ($L = \infty$) при потенциалах E

$E, \text{В}$	-0.49	-0.45	-0.40	-0.35	-0.30	-0.25
$k_{c,i} \cdot 10^{12}, \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	2.43	1.33	0.63	0.295	0.139	0.065
$\theta_i \cdot 10^2, (L = 150 \text{ мкм})$	7.41	5.51	3.78	2.58	1.75	1.17
$\theta_i \cdot 10^2, (L = \infty)$	7.50	5.60	3.88	2.68	1.85	1.27

ния системы дифференциальных уравнений при разной продолжительности τ_1 и τ_2 полупериодов импульса при E_1 и E_2 [37].

Зависимости θ от τ в анодный полупериод импульса (при E_1) при малых τ_1 и τ_2 имеет вид (для толстого электрода) [34, 37]:

$$\theta = \theta_{0,1} + 2(\theta_1 - \theta_{0,1}) \left(\frac{\tau}{\pi D} \right)^{1/2} \times (k_{c,1} + k_r(\theta_1 + \theta_2)) (1 - \exp(a^2 \tau) \operatorname{erfc}(a\tau^{1/2})), \quad (23)$$

где $a = D^{1/2} / (Nk_{ex,0})$, а значения $\theta_{0,1}$ и $\theta_{0,2}$ определяются при решении системы двух уравнений, которые получаются при подстановке $\tau = \tau_1$ и $\tau = \tau_2$ в выражение (23) [34, 37].

При увеличении продолжительности импульса, то есть τ_1 и τ_2 , имеем:

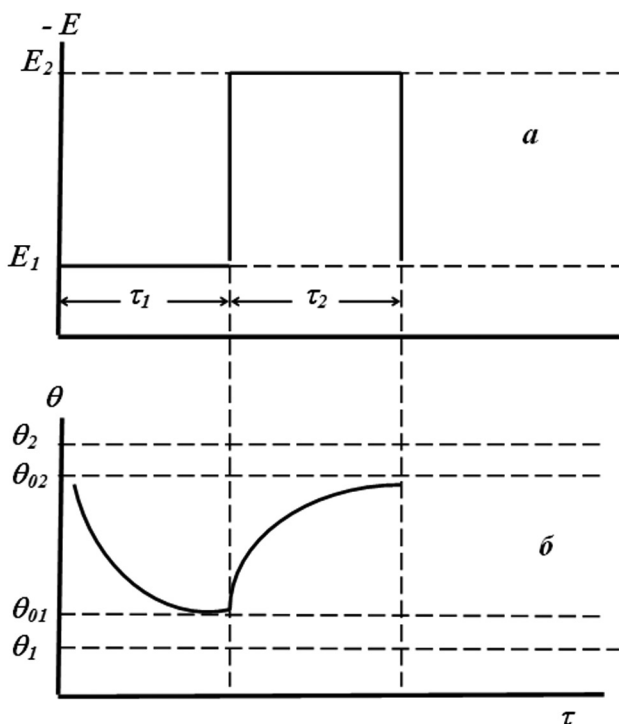


Рис. 2. Схема изменения потенциала (а) и степени заполнения поверхности металла водородом (б) во время циклического импульса потенциала

$$\theta = \theta_{0,1} + (\theta_1 - \theta_{0,1}) (1 - \exp(-\frac{b_1^2 \tau}{a^2}) \operatorname{erfc}(\frac{b_1 \tau^{1/2}}{a})), \quad (24)$$

где $b_1 = [k_{c,1} + k_r(\theta_1 + \theta_2)] / N$.

При $\tau > 25a^2/b_1^2$ из (24) с точностью не хуже 10 % имеем:

$$\theta = \theta_1 - (\theta_1 - \theta_{0,1}) \left(\frac{a}{b_1(\pi\tau)^{1/2}} \right). \quad (25)$$

Используя уравнения (23)—(25), можно описать изменение степени заполнения водородом поверхности металла в процессе циклического импульса потенциала. Это дает возможность использовать метод циклического импульса потенциала для изучения влияния адсорбированного водорода на кинетику различных электродных реакций, в частности, на кинетику растворения железа [37].

Для расчета зависимости $\theta(\tau)$ в анодный полупериод циклического импульса необходимо также знать величину поверхностной концентрации атомов водорода при монослойном заполнении поверхности железа (коэффициент N). Эта величина экспериментально не определена и может быть рассчитана на основе некоторых модельных представлений. Полагалось, что при $\theta = 1$ отношение атомов железа и водорода — 1 : 1, тогда для грани (100) объемно центрированной кубической решетки металла поверхностная концентрация водорода равна $2 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot м $^{-2}$ ($1.92 \cdot 10^{-4}$ Кл \cdot см $^{-2}$) [48].

Используя найденные значения констант $k_{c,i}$, k_r , k_{ex} и уравнения (23)—(25), можно рассчитать изменение θ от τ между переключениями потенциала при различной частоте

$$W = 1/(\tau_1 + \tau_2), \quad (26)$$

амплитуде и скважности ($\tau_1/(\tau_1 + \tau_2)$) циклического импульса. Например, изменение θ от τ в анодный полупериод симметричного ($\tau_1 = \tau_2$) импульса потенциала от -0.3 до -0.4 В в сульфатном растворе (рН 1.3) показано на рис. 3. Стационарные значения θ при этих потенциалах отмечены пунктиром. Как видно, значения $\theta(\tau)$ практически неизменны при

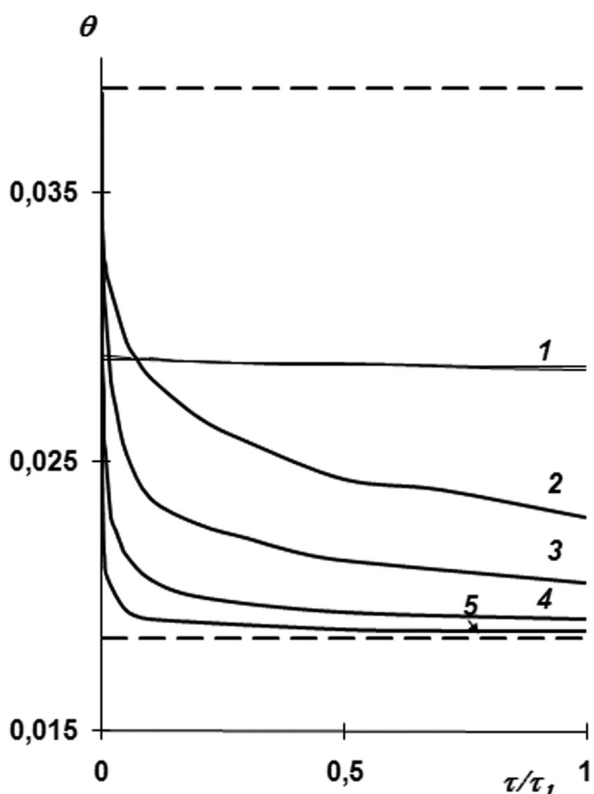


Рис. 3. Расчет степени заполнения поверхности железа водородом в течение анодного полупериода циклического импульса от τ/τ_1 при $E_1 = -0.3$ В и $E_2 = -0.4$ В с частотой, с^{-1} : $5 \cdot 10^4$ и 10^4 (1), 50 (2), 5 (3), 0.5 (4), $5 \cdot 10^{-2}$ (5) [34]. Стационарные значения степени заполнения поверхности водородом при E_1 и E_2 показаны пунктиром

циклировании потенциала с частотой $5 \cdot 10^4$ и 10^4 с^{-1} (кривая 1). Степень заполнения в начале ($\theta_{0,1}$) и конце ($\theta_{0,2}$) анодного полупериода отличается не более, чем на $6 \cdot 10^{-4}$, и, следовательно, вкладом диффузии водорода в металле можно пренебречь [37]. Это дает основание допустить, что при данных частотах импульса реализуется квазистационарная степень заполнения водородом поверхности электрода.

При частоте 50 с^{-1} и меньше, величина θ успевает заметно уменьшиться в ходе анодного полупериода импульса (рис. 3, кривые 2—5). В этой связи для характеристики заполнения водородом поверхности железа необходимо ввести некоторую усредненную, эффективную величину θ_{ef} , которая может быть выражена как:

$$\theta_{ef} = \frac{1}{\tau_1} \int_0^{\tau_1} \theta(\tau) d\tau. \quad (27)$$

Для случая растворения железа в сульфатном электролите (рН 1.3) величины θ_{ef} в анодный по-

лупериод ступени потенциала, циклируемой с разной частотой, рассчитаны [59].

РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА В ПРИПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ЖЕЛЕЗА ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ВЕЛИЧИНЫ ДИФФУЗИОННОГО ПОТОКА ВОДОРОДА В МЕМБРАНЕ

Если на одной стороны (наводороживающей) мембраны происходит катодное выделение и внедрение водорода в металл, а с другой стороны (рабочей) — растворение Fe при заданном потенциале (рис. 4), то стационарный диффузионный поток водорода через мембрану (в токовых единицах) описывается соотношением:

$$i_H = \frac{FD(C_{s,H} - C_s)}{L} = \frac{FD(\theta_H / k_{ex,H} - \theta / k_{ex})}{L}, \quad (28)$$

где θ_H , $C_{s,H}$, $k_{ex,H}$ — степень заполнения, концентрация и константа обмена атомов H с наводороживающей стороны мембраны; θ , C_s и k_{ex} — соответствующие величины на ее рабочей стороне.

Из (8) с учетом (5) и (6) получаем выражения для баланса потоков атомов H на наводороживающей и рабочей сторонах мембраны:

$$Fk_{ci,H}(1 - \theta_H) = i_H + Fk_{r,H}\theta_H^2, \quad (29)$$

$$Fk_{ci}(1 - \theta) = -i_H + Fk_r\theta^2 \quad (29a)$$

или

$$k_{ci,H}(1 - \theta_H) + k_{ci}(1 - \theta) = k_{r,H}\theta_H^2 + k_r\theta^2, \quad (29б)$$

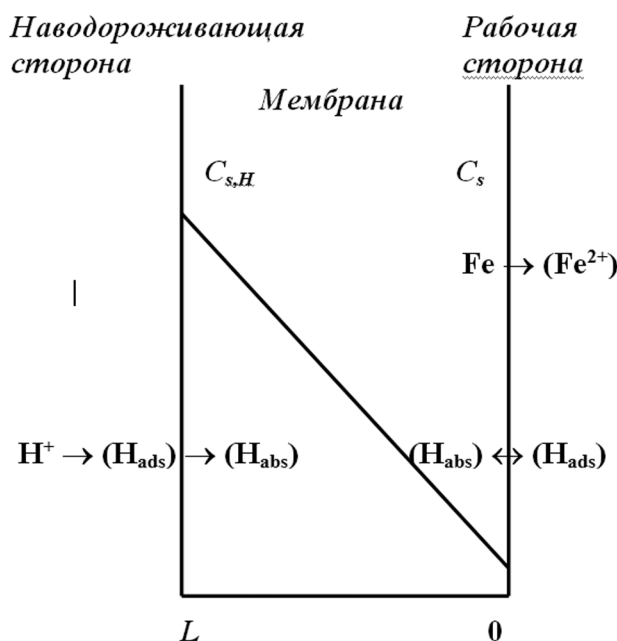


Рис. 4. Профиль концентрации водорода в биполярном электроде — мембране

где $k_{ci,H} = a_{H+} k_{c,H} \exp(-\alpha F E_H / RT)$, а $k_{c,H}$ и $k_{r,H}$ — константы скоростей реакций (1) и (3) на наводороживающей стороне мембраны. Решая систему (29) с условием (28), можно получить зависимость C_s от $k_{ci,H}$, и, следовательно, от значения потенциала E_H (или катодного тока) на наводороживающей стороне мембраны [60].

При $C_s \ll C_{s,H}$ можно воспользоваться более простым выражением для расчета C_s [61]:

$$C_s = \frac{-(k_{ci} k_{ex} + D/L) + ((k_{ci} k_{ex} + D/L)^2 + 4k_r k_{ex}^2 (k_{ci} + i_{p,H} / F))^{1/2}}{2k_r k_{ex}^2}, \quad (30)$$

где $i_{p,H} = \frac{FDC_{s,H}}{L}$ — ток внедрения водорода в

металл в условиях, когда на рабочей стороне мембраны концентрация водорода равна нулю. Значения $i_{p,H}$ при различных режимах катодного выделения водорода на наводороживающей стороне мембраны могут быть измерены по обычной методике [40]. Эта процедура позволяет избежать необходимости расчета констант скоростей отдельных стадий процесса выделения водорода на наводороживающей стороне мембраны.

Таким образом, в настоящее время разработаны способы расчета θ и C_s как в стационарных условиях, так и при однократном или циклическом импульсе потенциала. Необходимые для расчета значения констант скоростей реакций разряда ионов водорода, химической рекомбинации атомов H и константы обмена водородом между поверхностью и фазой металла могут быть определены из сопоставления зависимостей катодного тока и тока внедрения водорода от потенциала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 10-03-00234-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Флорианович. Г. М. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 10. С. 1175.
2. Vorkapic L. Z. and Drazic D. M. // Corrosion Science. 1979. V. 19. P. 643.
3. Yang Q., Luo J. L. // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148 № 1. P. B29.
4. Yu J. G., Luo J. L., Norton P. R. // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 177. № 1. P. 129.
5. Yu J. G., Zhang C. S., Luo J. L., et al. // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150 № 2. P. B68.
6. Zeng Y. M., Lio J. L., Norton P. R. // Thin Solid Films. V. 2004. V. 460. P. 116.
7. Zeng Y. M., Luo J. L., Norton P. R. // Electrochimica Acta. 2004. V. 49 № 5. P. 703.
8. Ненашева Т. А., Маршаков А. И. // Коррозия: материалы, защита. 2008. Т. 4. С. 10.
9. Rak-Hyun S., Su-II P., Oriani R. A. // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 6. P. 1703.
10. Малкин А. И., Маршаков А. И., Арабей А. Б. // Коррозия: материалы, защита. 2009. Т. 26. С. 1.
11. Been J., King F., Sutherby R. In Proceedings of the Second International conference on Environmentinduced cracking of materials. Elsevier, 2008. V. 2. P. 221.
12. Lu B. T., Lio J. L. In Proceedings of the Second International conference on Environmentinduced cracking of materials. Elsevier, 2008. V. 2. P. 243.
13. Delafosse D., Bayle B., Bosch C. In Proceedings of the Second International conference on Environmentinduced cracking of materials. Elsevier, 2008. V. 2. P. 267.
14. Mao S. X. Li M. // J. Mechanics and Physics of Solid. 1998. V. 46 № 6. P. 1125.
15. Li M. C., Cheng Y. F. // Electrochimica Acta. 2007. V. 52. № 28. P. 8111.
16. Lu B. T., Luo J. L., Norton P. R., Ma H. Y. // Acta Materialia. 2009. V. 57. № 1. P. 41.
17. Lu B. T., Luo J. L., Norton P. R. // Corrosion Science. 2010. V. 52. № 5. P. 1787.
18. Петров Л. Н., Калинин А. Ю., Магденко А. Н. и др. // Защита металлов. 1990. Т. 26. № 2. С. 296.
19. Петров Л. Н., Супрунюк Н. Г. В кн. Коррозионно-механическое разрушение металлов и сплавов. Изд-во Наук. Думка, Киев, 1991. С. 214.
20. Халдеев Г. В., Решетников С. М., Князева В. Ф., Кузнецов В. В. // Журн. прикл. Химии. 1980. Т. 53. № 6. С. 1298.
21. Зотина Е. В., Князева В. Ф., Халдеев Г. В., Кузнецов В. В. // Журн. прикл. Химии. 1976. Т. 49. № 5. С. 1796.
22. Подобаев Н. И., Климов Г. Г. // Защита металлов. 1980. Т. 16. № 5. С. 611.
23. Bockris J. O'M., Drazic D., Despic A. R. // Electrochimica Acta. 1961. V. 4. № 4. P. 325.
24. Халдеев В. Г., Борисова Т. В. Электрохимия. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1989. Т. 30. С. 3.
25. Тимонин В. А., Белова Т. Г. // Защита металлов. 1976. Т. 12. № 4. С. 427.
26. Халдеев Г. В., Князева В. Ф. // Физико-химическая механика материалов. 1978. Т. 14. № 3. С. 47.
27. Скуратник Я. Б., Козачинский А. Э., Пчельников А. П., Лосев В. В. // Электрохимия. 1991. Т. 27. № 11. С. 1448.
28. Маркосян Г. Н., Пчельников А. П. // Коррозия: материалы, защита. 2009. Т. 8. С. 12.
29. Маркосян Г. Н., Пчельников А. П. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 3. С. 268.
30. Skuratnik Ya. B., Kozachinskii A. E., Pchel'nikov A. P., et al. // J. Electroanalytical Chemistry. 1994. V. 366. № 1—2. P. 311.
31. Сирота Д. С., Пчельников А. П. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 1. С. 47.

32. Сирота Д. С., Пчельников А. П. // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 2. С. 204.
33. Червяков В. Н., Маркосьян Г. Н., Пчельников А. П. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 2. С. 123.
34. Маршаков А. И., Рыбкина А. А., Скуратник Я. Б. // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 9. С. 1061.
35. Vockris J. O'M., McBreen J., Nanis L. // J. Electrochem. Soc. 1965. V. 112. № 10. P. 1025.
36. Малеева Е. А., Педан К. С., Кудрявцев В. Н. // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 7. С. 836.
37. Скуратник Я. Б., Маршаков А. И., Рыбкина А. А. // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 9. С. 1054.
38. Ruyn S., Clim C., Oriani R. A. // Corrosion Science. 1992. V. 33. № 3. P. 437.
39. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. Изд-во М.: Высшая школа, Москва, 1975. С. 360.
40. Devanathan M. A. V., Stachurski Z. // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 3. № 11. P. 619.
41. Iyer R. N., Pickering H. W., Zamanzadeh M. // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. № 9. P. 2463.
42. Цыганкова Л. Е., Протасов А. С., Балыбин Д. В., Макольская Н. А. // Коррозия: материалы, защита. 2009. Т. 7. С. 6.
43. Цыганкова Л. Е., Косьяненко Е. С. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 3. С. 296.
44. Маршаков А. И., Ненашева Т. А. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 6. С. 624.
45. Маршаков А. И., Батищева О. В., Михайловский Ю. Н. // Защита металлов. 1989. Т. 25. № 6. С. 888.
46. Kiuchi K., McLellan R. B. // Acta Metallurgica. 1983. V. 31. № 7. P. 961.
47. Kato C., Grabke H. J., Egert B., Panzner G. // Corrosion Science. 1984. V. 24. № 7. P. 591.
48. Kim C. D., Wilde B. E. // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. № 2. P. 202.
49. Дамаскин Б. Б., Афанасьев Б. Н. // Электрохимия. 1977. Т. 13. № 8. С. 1099.
50. Афанасьев Б. Н. // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 1. С. 32.
51. Афанасьев Б. Н., Еронько О. Н. // Электрохимия. 1985. Т. 21. № 10. С. 1358.
52. Маршаков А. И., Ненашева Т. А., Рыбкина А. А. и др. // Защита металлов. 2007. Т. 43. № 1. С. 83.
53. Олейник С. В., Кузнецов Ю. Н., Веселый С. С. и др. // Электрохимия. 1992. Т. 28. № 6. С. 856.
54. Цыганкова Л. Е., Протасов А. С., Балыбин Д. В. и др. // Коррозия: материалы, защита. 2009. Т. 10. С. 34.
55. Al-Faqeer M., Weil K. G. and Pickering H. W. // Electrochimica Acta. 2003. V. 48. P. 1331.
56. Kern P., Landolt D. // Corrosion Science. 2002. V. 44. № 8. P. 1809.
57. Al-Fakeer F. M., Weil K. G., Pickering H. W. // Electrochimica Acta. 2003. V. 48. P. 3565.
58. Lasia A., Gregoire D. // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. № 10. P. 3393.
59. Маршаков А. И., Рыбкина А. А., Ненашева Т. А. // Коррозия: материалы, защита. 2006. Т. 5. С. 2.
60. Маршаков А. И., Ненашева Т. А. // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 6. С. 603.
61. Маршаков А. И., Рыбкина А. А., Скуратник Я. Б. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 10. С. 1244.

Маршаков Андрей Игоревич — д.х.н., профессор, заведующий лабораторией коррозии металлов в природных условиях, ИФХЭ РАН; тел.: (495) 3349805, e-mail: mar@ipc.rssi.ru

Рыбкина Алевтина Александровна — к.х.н., научный сотрудник лаборатории коррозии металлов в природных условиях, ИФХЭ РАН; тел.: (495) 3349805, e-mail: aa_rybkina@mail.ru

Ненашева Татьяна Анатольевна — к.х.н., научный сотрудник лаборатории коррозии металлов в природных условиях, ИФХЭ РАН; тел.: (495) 3349805, e-mail: nenasheva@ipc.rssi.ru

Малеева Марина Алексеевна — к.х.н., научный сотрудник лаборатории коррозии металлов в природных условиях, ИФХЭ РАН; тел.: (495) 3349805, e-mail: marina.maleeva@gmail.com

Marshakov Andrey I. — grand PhD (Chem.), professor, head of the laboratory of the corrosion of metals in natural conditions, IPCE RAS; tel.: (495) 3349805, e-mail: mar@ipc.rssi.ru

Rybkina Alevtina A. — Ph.D. (Chem.), scientific employee of the laboratory of the corrosion of metals in natural conditions, IPCE RAS; tel.: (495) 3349805, e-mail: aa_rybkina@mail.ru

Nenasheva Tatiana A. — Ph.D. (Chem.), scientific employee of the laboratory of the corrosion of metals in natural conditions, IPCE RAS; tel.: (495) 3349805, e-mail: nenasheva@ipc.rssi.ru

Maleeva Marina A. — Ph.D. (Chem.), scientific employee of the laboratory of the corrosion of metals in natural conditions, IPCE RAS; tel.: (495) 3349805, e-mail: marina.maleeva@gmail.com

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА ЛОКАЛЬНУЮ АКТИВАЦИЮ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРАХ NaCl

© 2012 Т. А. Минакова, С. А. Калужина

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 13.01.2012 г.

Аннотация. Исследована природа разрушения алюминия в хлоридсодержащих средах при различных гидродинамических и температурных условиях с использованием комплекса физико-химических методов. Показано, что в изученных растворах NaCl наблюдается локальная активация алюминия, однако параметры образующихся питтингов и природа продуктов анодного окисления, формирующихся на поверхности металла, существенно меняются в зависимости от температуры и гидродинамического режима.

Ключевые слова: алюминий, локальная активация, хлорид натрия, температура, гидродинамические условия.

ВВЕДЕНИЕ

Алюминий широко используется как основа конструкционных материалов при изготовлении трубопроводов, деталей буровых установок, теплообменного оборудования и др., где осуществляется контакт твердой фазы со средами различного состава [1, 2]. Для определения рационального способа защиты таких систем необходимо иметь четкие представления о виде коррозионного разрушения алюминия и его механизме в соответствующих условиях. Особый интерес представляет локальная анодно-анионная активация (ЛА) алюминия, возникающая в присутствии различных агрессивных ионов, которая может усиливаться или тормозиться под действием температуры и варьировании гидродинамического режима. Хлориды, часто встречающиеся в качестве примесей в водоохлаждаемых системах [3], как показали проведенные ранее исследования ЛА алюминия в серии водных растворов неорганических солей [4], отличаются наибольшей агрессивностью даже при комнатной температуре. Вполне очевидна значимость термического и гидродинамического факторов в данном процессе, что и определило цель настоящей работы, в которой предпринята попытка детального анализа ЛА алюминия в растворах NaCl в соответствующих условиях.

МЕТОДИКА

Объектами исследования служили стационарный алюминиевый электрод (Al 99,99%, ориентация

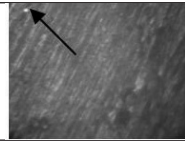
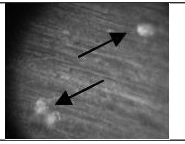
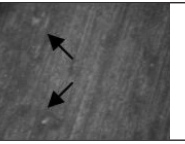
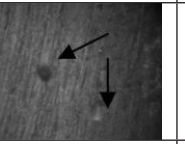
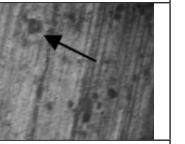
—, $S = 0,24 \text{ см}^2$) и вращающийся дисковый алюминиевый электрод (Al 99,99%, ориентация \perp , $S = 0,20 \text{ см}^2$). Перед каждым опытом поверхность металла подвергали механической обработке (шлифовке на наждачной бумаге с уменьшающимся радиусом зерна, с последующей полировкой на фильтровальной бумаге) и промывке дистиллированной водой.

В качестве рабочего электролита был использован 10^{-3} М NaCl (рН 5,2), который готовили из реактива марки «х.ч.» на дистиллированной воде. Выбор концентрации раствора был обусловлен полученными ранее результатами исследования [4], согласно которым при данной концентрации NaCl питтинообразование (ПО) на алюминии протекает со средней интенсивностью. Контроль рН рабочей среды в каждом опыте осуществляли на приборе рН-метр N 5123 с точностью до $\pm 0,1$.

Эксперименты проводили в классической электролитической трехэлектродной ячейке с неразделенным катодным и анодным пространством. В опытах при повышенных температурах (в диапазоне от 35 до 70 °С) ячейку помещали в термостат (водяная баня LW-4 (точность поддержания температуры $\pm 1 \text{ °С}$)), а при температуре 5 °С охлаждение достигали введением в систему смеси воды со льдом (точность поддержания температуры $\pm 2 \text{ °С}$).

Потенциалы рабочего электрода измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения ($E = +0,20 \text{ В}$), который помещался в электро-

Таблица 1. Микрофотографии поверхности стационарного электрода из Al после снятия АПК в растворе 10^{-3} М NaCl при различных температурах (стрелками обозначены локальные поражения)

$t, ^\circ\text{C}$	5	20	40	50	60
МИМ-7 ($\times 500$)					
Глубина питтингов, мкм	<3	3	3—6	6	3—12

литический ключ, заполненный рабочим раствором при комнатной температуре и заканчивающийся капилляром Габера — Луггина. Все приведенные в работе значения потенциалов пересчитаны на шкалу нормального водородного электрода (н.в.э.). Термодиффузионным потенциалом в рассматриваемом случае пренебрегали в силу его малости ($\sim 10^{-9}$ в/град) [5]. В качестве вспомогательного использовали платиновый электрод.

Влияние гидродинамических условий исследовали на вращающемся дисковом электроде при скоростях вращения 650, 800, 1000 и 1200 об/мин. Определение числа оборотов проводили с помощью генератора тока, предварительно откалиброванного по тахометру ТЧ-10Р. Погрешность фиксирования оборотов не превышала 10%.

Для установления закономерностей анодного поведения алюминия в изучаемой системе были использованы электрохимические (потенциодинамический и хроноамперометрический) методы, совмещенные с микроскопическим контролем поверхности электрода.

Электрохимические эксперименты осуществляли на потенциостате ИРС-Сомракт. После погружения электрода в рабочий электролит и выдержки его в последнем в течение 10 мин, снимали анодную поляризационную кривую (АПК) со скоростью развертки потенциала $v_p = 0,2$ В/мин, последовательно смещая его в область положительных значений. При получении хроноамперограмм (ХАГ) первичную обработку электрода проводили по описанной выше методике, после чего образец поляризовали анодно при различных значениях потенциалов вблизи потенциала локальной активации ($E_{\text{ЛА}}$) [2, 6], и регистрировали изменение тока во времени. При этом характер полученных зависимостей $i = f(\tau)$ является критерием типа разрушения поверхности электрода [6].

Электрохимические исследования были дополнены визуальным контролем состояния поверх-

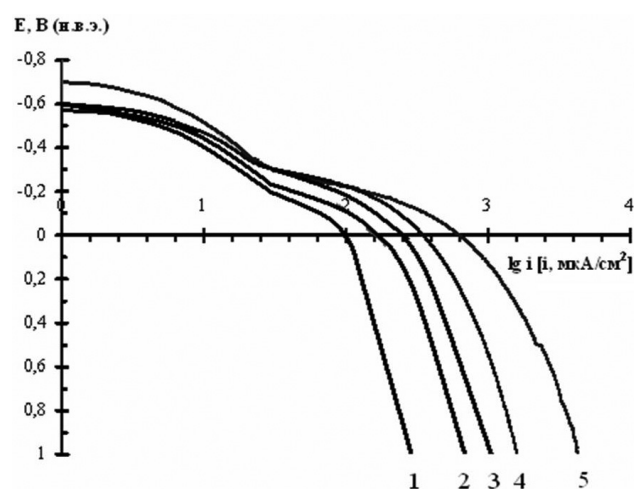
ности рабочего электрода до и после каждого эксперимента (снятия АПК или хроноамперометрических измерений) на микроскопах МБС-2 (при увеличении $\times 7$) и МИМ-7 (при увеличении $\times 500$). По топографии поверхности определяли степень поражения металла в исследуемых растворах (количество и глубину питтингов).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с задачами настоящей работы были проведены исследования влияния температурного и гидродинамического режима на кинетику ЛА алюминия в водном растворе 10^{-3} М NaCl (рН 5,2).

Анализ полученных данных показал, что повышение температуры стимулирует процесс ЛА стационарного алюминиевого электрода с образованием устойчивых питтингов, глубина и диаметр которых возрастают (табл. 1).

АПК алюминия в растворе 10^{-3} М NaCl при различных температурах представлены на рис. 1. На основе их анализа, дополненного хроноамперометрическими исследованиями, были определе-

**Рис. 1.** АПК алюминия в растворе 10^{-3} М NaCl при 5 °С (1), 20 °С (2), 35 °С (3), 50 °С (4) и 60 °С (5) ($v_p = 0,2$ В/мин)

ны основные количественные характеристики процесса ЛА металла [6] (табл. 2): потенциал ПО ($E_{ПО}$), потенциал ЛА ($E_{ЛА}$), стойкость к ЛА ($\Delta E_{ЛА} = E_{ЛА} - E_{КОР}$), индукционный период ПО ($\tau_{инд}$). Под величиной $E_{ЛА}$ в соответствии с литературными данными [2, 6] понимается определяемый хроноамперометрически потенциал образования первого метастабильного питтинга.

С ростом температуры от 5 до 60 °С значения $E_{ПО}$ и $E_{ЛА}$ смещаются в более отрицательную область, и стойкость алюминия к ЛА уменьшается (табл. 2). Отдельно стоит упомянуть, что $E_{ЛА}$ разблагораживается от -0,22 В до значений, совпадающих с потенциалом коррозии металла ($E_{КОР} = -0,70$ В) (табл. 2). Последняя ситуация представляет особый интерес, т.к. оказывается, что при $t = 60$ °С ПО вызвано действием только температурного фактора (в отсутствие анодной поляризации).

Как известно [7], самопроизвольное превращение оксидно-гидроксидной пленки на алюминии, представляющей собой аморфный гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ (или согласно современным представлениям $[AlO_x(OH)_y(H_2O)_z]$ [8]) или кристаллический байерит $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, в менее гидратированную пленку — бемит $AlO(OH)$, $Al_2O_3 \cdot H_2O$ — происходит при критической температуре, равной 60—70 °С. Можно полагать, что этим эффектом и обусловлено то обстоятельство, что при 60 °С питтинги на металле фиксируются уже при $E_{КОР}$, т.е. ЛА переходит в питтинговую коррозию. В этом случае, температура начинает выступать дополнительным активатором процесса локального разрушения алюминия с образованием питтингов сферической формы. Данный факт подтверждают и зависимости потенциал — время, снятые в условиях саморастворения, согласно которым активация металла начинается через 8 мин при 60 °С и

Таблица 2. Количественные характеристики процесса ЛА алюминия в растворе 10^{-3} М NaCl ($t = 5-60$ °С)

$t, ^\circ C$	$E_{кор}, В$ (н.в.э.)	$E_{ПО}, В$ (н.в.э.)	$E_{ЛА}, В$ (н.в.э.)	$\Delta E_{ЛА}, В$ (н.в.э.)	$\tau_{инд}^{-1}$ с ⁻¹
5	-0,58	-0,20	-0,22	0,36	34
20	-0,60	-0,25	-0,32	0,28	25
35	-0,60	-0,33	-0,36	0,24	22
50	-0,60	-0,34	-0,36	0,24	21
60	-0,70	-0,34	-0,70	0,00	—

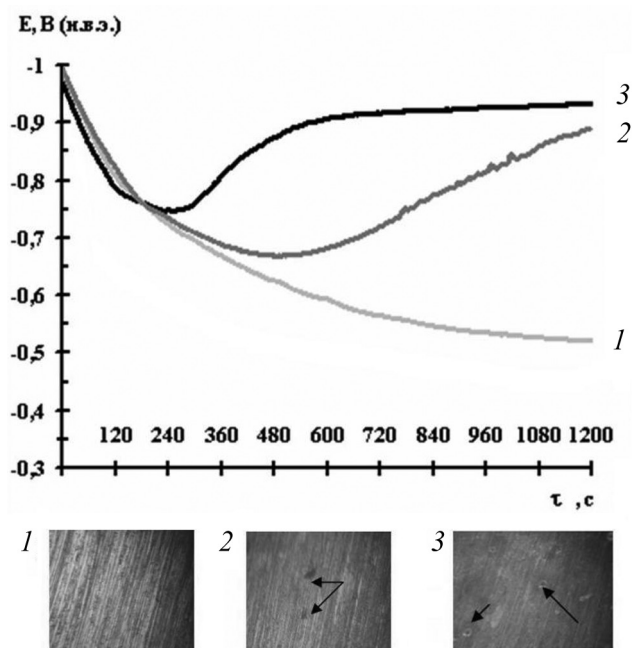


Рис. 2. Зависимость потенциал-время саморастворяющегося Al в 10^{-3} М растворе NaCl при температурах 50 °С (1), 60 °С (2) и 70 °С (3) и микрофотографии ($\times 500$) его поверхности (стрелками обозначены локальные поражения)

через 4 мин при 70 °С после погружения металла в водный раствор NaCl без дополнительной анодной поляризации (рис. 2).

Полученные в данной работе зависимости $1/\tau_{инд} = f(T)$ (рис. 3) (в предположении, что $1/\tau_{инд}$ пропорциональна скорости процесса ЛА [4]), следующие закону Аррениуса, позволяют в рамках температурно-кинетического метода [5] оценить природу лимитирующей стадии в многостадийном процессе зарождения питтинга на алюминии. Рассчитанная величина кажущейся энергии активации ПО составляет $W = 7,7$ кДж/моль (рис. 3), что пред-

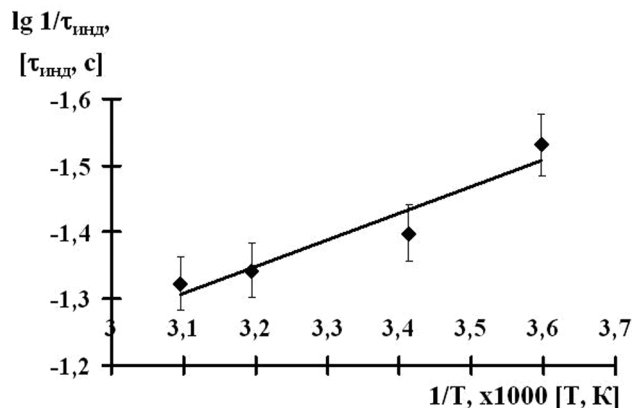


Рис. 3. Влияние температуры на скорость ЛА ($1/\tau_{инд}$) алюминия в водном растворе 10^{-3} М NaCl

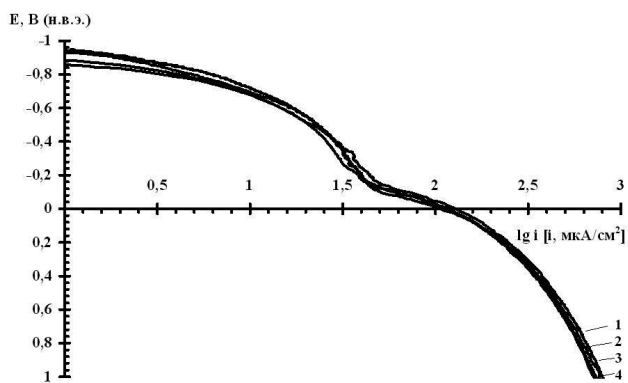


Рис. 4. АПК алюминия в растворе 10^{-3} М NaCl при 650 (1), 800 (2), 1000 (3) и 1200 (4) об/мин ($v_p = 0,2$ В/мин, $t = 20$ °С)

полагает решающую роль адсорбции Cl^- -ионов в процессе и коррелирует с результатами предыдущих исследований [4] и литературными данными [9].

Отсутствие диффузионных ограничений в процессе зарождения питтинга установлено дополнительными исследованиями на вращающемся дисковом электроде. Согласно последним, скорость анодного процесса на алюминии и $E_{\text{ЛА}}$ практически не зависят от скорости вращения электрода (в диапазоне 650—1200 об/мин) (рис. 4). Это позволяет подтвердить предложенный ранее [4] адсорбционный механизм ЛА алюминия.

ВЫВОДЫ

С использованием комплекса физико-химических методов исследована природа разрушения алюминия в хлоридсодержащих водных средах при различных температурных и гидродинамических условиях.

Показано, что в изученном растворе 10^{-3} М NaCl в диапазоне температур 5—50 °С наблюдается ЛА стационарного алюминиевого электрода. Однако параметры образующихся питтингов и природа продуктов анодного окисления, формирующихся на поверхности металла существенно меняются в зависимости от температуры, повышение которой интенсифицирует процесс ЛА алюминия, а в зоне 60—70 °С вызывает питтинговую коррозию саморастворяющегося металла.

Вместе с тем на вращающемся дисковом электроде (в диапазоне 650—1200 об/мин) при фиксированной температуре 20 °С не обнаружено влияния гидродинамического фактора на кинетику анодного процесса алюминия и зону его локального поражения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Revie R. W.* Uhlig's Corrosion Handbook. John Wiley & Sons, 2000. 1391 p.
2. *Улиг Г. Г., Реву Р. У.* Коррозия и борьба с ней: введение в коррозионную науку и технику. Л.: Химия, 1989. 454 с.
3. *Герасимов В. В.* Коррозия алюминия и его сплавов. М.: Metallurgy, 1967. 113 С.
4. *Борисенкова Т. А., Калужина С. А.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 2. С. 132.
5. *Калужина С. А.* Термогальваническая коррозия металлов и сплавов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1988. 192 с.
6. *Фрейман Л. И.* // Коррозия и защита от коррозии. Итоги науки и техники. 1985. Т. 11. С. 3.
7. *Розенфельд И. Л., Ронжин М. Н., Педанова В. Г.* // Защита металлов. 1972. Т. 8. С. 560.
8. *Branzoi V., Golgovici F., Branzoi F.* // 15th Int. Corrosion Congress. Granada. 2002. № 391.
9. *Foroulis Z. A., Thubrikar M. J.* // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. P. 1296.

Минакова Татьяна Анатольевна — аспирант химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (920) 2191038, e-mail: tatiana_bor_vrn@mail.ru

Калужина Светлана Анатольевна — д.х.н., профессор кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208914, e-mail: kaluzhina@vmail.ru

Kaluzhina Svetlana A. — grand PhD (Chem.), professor of Physical Chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (4732) 208914, e-mail: kaluzhina@vmail.ru

Minakova Tatiana A. — the post-graduate student Department of Chemistry, Voronezh State University; tel.: (920) 2191038, e-mail: tatiana_bor_vrn@mail.ru

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ СОРБЦИИ АММИАКА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ ВОЛОКНАХ

© 2012 С. И. Нифталиев, А. В. Астапов, Ю. С. Перегудов, Ю. В. Бакаева

*Воронежский государственный университет инженерных технологий,
пр-т. Революции 19, 394007 Воронеж, Россия*

Поступила в редакцию 28.11.2011 г.

Аннотация. Полуэмпирическим методом проведен расчет и предложены структуры комплексов, образующихся на хемосорбционных волокнах ВИОН КН-1 и ФИБАН Х-1 с участием ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} и молекул аммиака.

Ключевые слова: аммиак, комплексы, ионообменные волокна, квантово-химические расчеты.

ВВЕДЕНИЕ

Аммиак по физиологическому воздействию относится к группе удушающего и нейротропного действия, способного при ингаляционном поражении вызвать токсический отек легких и тяжелое поражение нервной системы. Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны производственного помещения составляет 20 мг/м^3 . Поэтому очистка воздуха от аммиака в производственных помещениях является актуальной задачей. Снижение концентрации аммиака в воздухе может быть достигнуто путем фильтрации через слой ионообменного материала. В настоящее время для сорбции оснований Льюиса (аммиака, аминов, пиридина) часто применяют протонированную форму слабокислотных катионитов [1]. Эффективность удаления аммиака в значительной степени зависит от физической формы ионообменника (гранулы, волокно, мембрана), ионной формы сорбента, а также от состава и свойств соединений, образующихся в фазе ионита.

Целью работы являлось квантово-химическое моделирование состава комплексов с участием аммиака и ионов металлов, образующихся на модифицированных ионообменных волокнах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА

В качестве объектов исследования были использованы ионообменные волокна ФИБАН Х-1 и ВИОН КН-1. Данные ионообменники содержат в своем составе карбоксильные (ВИОН КН-1) и

иминодиуксусные (ФИБАН Х-1) функциональные группы. Для проведения эксперимента выбранные волокна, обладающие высокой способностью образовывать аммиачные комплексы. Предельная емкость волокон по данным ионам определялась экспериментально (табл. 1). Методика эксперимента подробно описана в работе [2]. Предельные емкости для волокнистых сорбентов имеют более низкие значения, чем для гранулированных аналогов [3, 4], однако достигаются при более низких концентрациях ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} .

Таблица 1. Предельная емкость волокон по ионам Cu^{2+} и Ni^{2+}

Волокно	Предельная емкость по Cu^{2+} , ммоль/г	Предельная емкость по Ni^{2+} , ммоль/г
ФИБАН Х-1	1,5	0,9
ВИОН КН-1	2,0	1,8

Преимущество волокнистых материалов перед гранульными заключается в исключительно высокой скорости сорбционных процессов и более эффективной регенерации. Более высокая скорость достигается за счет короткого диффузионного пути поглощаемого иона внутрь ионообменного волокна. Благодаря высокой скорости работы волокнистые иониты могут применяться в виде тонких фильтрующих слоев при высоких скоростях потока раствора или газа [5].

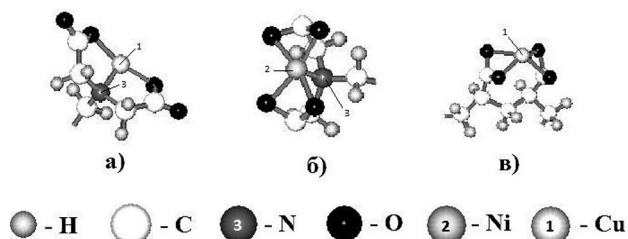


Рис. 1. Фрагменты волокон ФИБАН X-1, насыщенных ионами меди (а) и никеля (б), и ВИОН КН-1, насыщенными ионами меди (в)

В программном модуле HyperChem, были проведены квантово-химические расчеты комплексов, которые предположительно образуются в фазе волокна. Расчеты проводили с помощью метода РМЗ, который является одним из наиболее точных полупирических методов и параметризован для расчета структур, содержащих атомы переходных металлов.

Расчеты показали, что сорбция на ФИБАН X-1 ионов Cu^{2+} (рис. 1 а) и Ni^{2+} (рис. 1 б) протекает с участием одной иминодиуксусной группы ионита. Взаимодействие с двумя функциональными группами расположенными рядом на одной цепи невозможно из-за стерических затруднений. Вероятность взаимодействия с группами на различных полимерных цепях незначительна, поэтому такие структуры в дальнейших расчетах не рассматривались. Сорбция Cu^{2+} и Ni^{2+} на волокне ВИОН КН-1 сопровождается образованием однотипных комплексов с двумя близлежащими карбоксильными группами. Пример комплекса с ионом меди приведен на рис. 1 в.

В присутствии аммиака на иминодиуксусных функциональных группах, насыщенных ионами меди, образуются комплексы с участием от 1 до 4 молекул аммиака. Для групп насыщенных ионами никеля — от 1 до 3 молекул аммиака. Примеры комплексов приведены на рис. 2.

На карбоксильном волокне, содержащем как медь, так и никель, образуются комплексы, в состав которых входят от 1 до 3 молекул аммиака (рис. 3).

На основании проведенных расчетов можно сделать вывод о том, что насыщение сорбентов

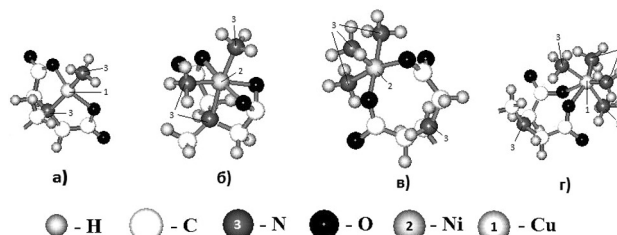


Рис. 2. Аммиачные комплексы на иминодиуксусном волокне ФИБАН X-1, насыщенном ионами меди (а, в) и никеля (б, г)

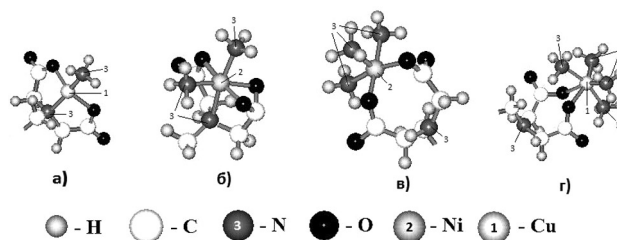


Рис. 3. Аммиачные комплексы на карбоксильном волокне ВИОН КН-1, насыщенном ионами меди (а, в) и никеля (б, г)

ионами Cu^{2+} и Ni^{2+} , предположительно увеличит их емкость по аммиаку в 1,5—2 раза.

ВЫВОДЫ

Предложены структуры комплексов, которые могут образоваться с аммиаком на ионитах, модифицированных ионами переходных металлов.

Установлено, что насыщение волокнистых ионообменников ионами металлов Cu^{2+} и Ni^{2+} положительно влияет на их сорбционную способность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никольский Б. П., Романов П. Г. Иониты в химической технологии. Л.: Химия, 1982. 416 с.
2. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Я. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 280 с.
3. Салдадзе К. М., Копылова В. Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 336 с.
4. Астапов А. В. Дисс. ... канд. хим. наук. Воронеж.: ВГУ, 2004. 137 с.
5. Зверев М. П. Хемосорбционные волокна. М.: Химия, 1981. 192 с.

Нифталиев Сабухи Илч-оглы — д.х.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии и химической технологии ВГТА; тел.: (4732) 553887, e-mail: sabukhi@gmail.com

Niftaliev Sabuchi I. — grand PhD (Chem.), professor, chief of Inorganic Chemistry and Chemistry Technology chair, VSUIT; tel.: (4732) 553887, e-mail: sabukhi@gmail.com

Перегудов Юрий Семенович — к.х.н., доцент кафедры неорганической химии и химической технологии ВГТА; тел.: (951) 5595418, e-mail: inorganic_033@mail.ru

Астапов Алексей Владимирович — к.х.н., доцент кафедры неорганической химии и химической технологии ВГТА; тел.: (951) 8617287, e-mail: inorganic_033@mail.ru

Бакаева Юлия Викторовна — аспирант кафедры неорганической химии и химической технологии ВГТА; тел.: (908) 1418370, e-mail: bjuv87@rambler.ru

Peregudov Yuriy S. — PhD (Chem.), associate professor of Inorganic Chemistry and Chemistry Technology chair, VSUIT; tel.: (951) 5595418, e-mail: inorganic_033@mail.ru

Astapov Alex V — PhD (Chem.), associate professor of Inorganic Chemistry and Chemistry Technology chair, VSUIT; tel.: (951) 8617287, e-mail: inorganic_033@mail.ru

Bakaeva Yulia V. — the post graduate student of Inorganic Chemistry and Chemistry Technology chair, VSUIT; tel.: (908) 1418370, e-mail: bjuv87@rambler.ru

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИИ «ПОВЕРХНОСТИ» СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИСТИРОЛОВ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

© 2012 Н. П. Платонова¹, А. К. Буряк¹, А. В. Ульянов¹, В. М. Шарапов¹, З. К. Блиникова²

¹Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр-т. 31, 119071 Москва, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова 28, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 16.02.2012 г.

Аннотация. Методом термодесорбционной масс-спектрометрии исследована термостабильность сверхсшитых полистирольных сорбентов со степенями сшивания 200—400 %. Показано, что при столь высоких степенях поперечной связанности структура полимеров стабильна при нагревании до 600 К. Основными продуктами деструкции полимеров при более высоких температурах являются хлористый водород, бензол, толуол, ксилол и полизамещенные бензолы. Продукты, содержащие кислород, не обнаружены. На вышеупомянутых сорбентах хроматографическим методом определены теплоты адсорбции сорбатов разных классов. Метод газовой хроматографии также подтвердил отсутствие в структуре полимеров функциональных групп, способных к образованию водородных связей с сорбатами.

Ключевые слова: сверхсшитые полистирольные сорбенты, термостабильность, газовая хроматография, термодесорбционная масс-спектрометрия.

ВВЕДЕНИЕ

Сверхсшитые стирольные полимеры являются перспективными сорбентами для газовой хроматографии [1—3], поэтому вопросы их термостабильности являются весьма актуальными.

Ранее в [4] изучены термодесорбционные и хроматографические свойства сверхсшитого полимера с максимально возможной степенью сшивания 500 %, когда теоретически каждое фенильное кольцо полистирольных цепей связано пятью метиленовыми группами с пространственными соседями. Показано, что сорбент НР-500 является неспецифическим сорбентом, не содержащим полярных групп, способных к образованию водородных связей. Термическая стабильность сорбента позволяет проводить газо-хроматографические исследования в диапазоне температур 270—520 К.

Цель работы — исследование влияния степени сшивки и количества остаточных хлорметильных групп на хроматографические и масс-спектрометрические характеристики сверхсшитых полимеров со степенями сшивки от 200 до 400 %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перед масс-спектрометрическими измерениями образцы НР-200, НР-300 и НР-400 (табл. 1) кондиционировались в токе азота при 500 К в течение 3 часов. Спектрометрическое исследование проводили на масс-спектрометре JMS D-300 с приставкой для термодесорбционного анализа. Образец помещали в кварцевый капилляр и нагревали со скоростью 20 град/мин в интервале от 300 до 750 К. В качестве метода ионизации использовалась ионизация электронами с энергией 70 эВ, температура ионизационной камеры составляла 400 К. Масс-спектры записывали в режиме регистрации полного ионного тока (ПИТ), диапазон регистрируемых масс 40—450 m/z, скорость сканирования составляла 1 секунду во всем диапазоне масс. Расчет энергий активации проводили, как описано в [5, 6].

Сверхсшитые полимеры были получены сшиванием набухшего в дихлорэтано сополимера стирола с 0,5 % дивинилбензола 1,0—2.5 молями монохлордиметилового эфира (МХДЭ) в присутствии хлорного олова. Подробную методику син-

Таблица 1. Характеристики исследованных сверхсшитых полимеров [7]

Шифр	МХДЭ, моль/моль ПС	Степень сшивания, %	Число CH_2 групп на фенильное кольцо	Остаточный хлор, %	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$W_{\text{о}}$, $\text{см}^3/\text{г}$
НР-200	1,0	200	2	0,8	1325	0,42
НР-300	1,5	300	3	0,8	1480	0,63
НР-400	2,0	400	4	2,3	1500	0,43
НР-500	2,5	500	5	2,6	970	0,28

теза можно найти в [7]. В табл. 1 приведены кажущаяся удельная поверхность образцов ($S_{\text{уд}}$), рассчитанная из сорбции азота при низкой температуре, объем пор ($W_{\text{о}}$), рассчитанный из насыпного веса и содержание непрореагировавшего хлора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

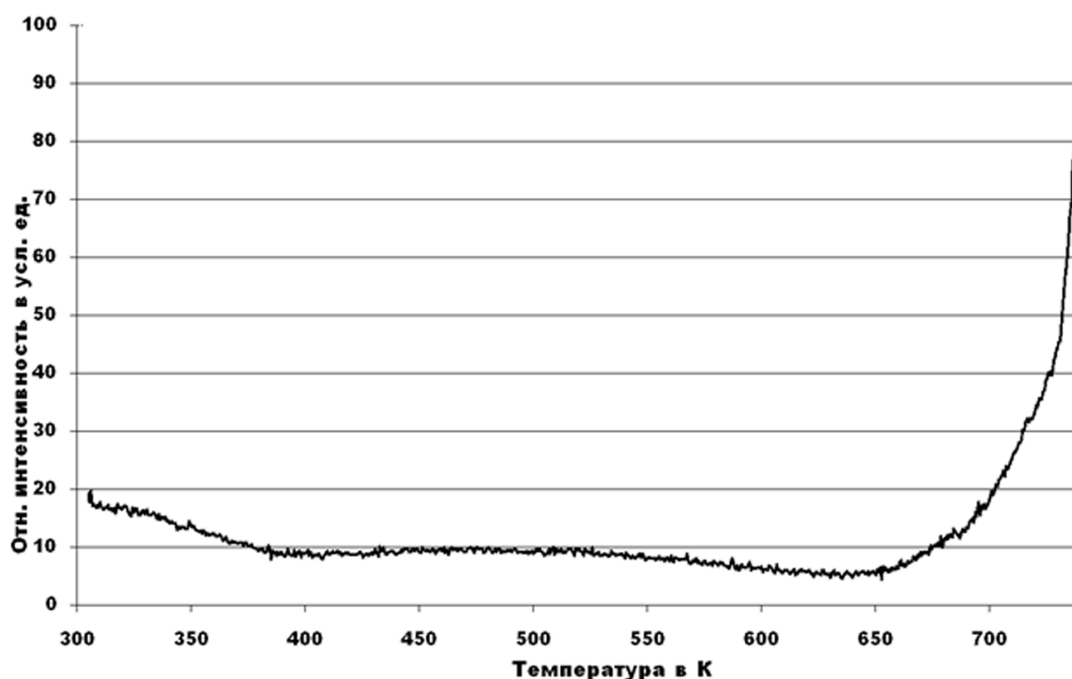
На рис. 1 приведена кривая полного ионного тока при нагревании образца НР-200. Видно, что до 400—420 К выделения летучих продуктов из образца НР-200 не происходит. В диапазоне температур 420—600 К выделяются только физически адсорбированные примеси, а с 650 К начинается процесс пиролиза. Аналогичные кривые получены и для образцов НР-300 и 400.

На рис. 2 приведен масс-спектр продуктов пиролиза образующихся при 700 К из образца НР-200. Рассмотрение этого масс-спектра позволяет

заключить, что основные выделяющиеся продукты это бензол, толуол, ксилол и полизамещенные бензолы. Наличие иона с $m/z = 18$ объясняется присутствием остаточной воды, а ионов с $m/z = 36$, 38 — выделением хлористого водорода. Аналогичные масс-спектры наблюдались и для образцов НР-300 и НР-400.

На рис. 3 представлены масс-термограммы выделения хлористого водорода при термическом разложении полимерного сорбента НР-200 по иону с $m/z = 36$ и продукта пиролиза с $m/z = 77$, а в табл. 2 приведены температуры максимумов для наблюдаемых пиков и энергии активации процессов термического разложения, рассчитанные по характеристическим ионам.

Видно, что температуры максимумов пиков выделения HCl и энергии активации процесса для полимеров с различной степенью сшивки доста-


Рис. 1. Кривая полного ионного тока для образца НР-200

точно высоки и имеют близкие значения, что позволяет предположить независимость процесса выделения HCl от степени сшивки полимера

Для всех образцов температуры максимумов пиков выделения тяжелых ионов с $m/z = 117$ и 131 одинаковы, а значения энергии активации незначительно уменьшаются с увеличением степени сшивки полимера. Можно предположить, что термостабильность сверхсшитых полимеров не зависит от степени их сшивания.

В табл. 3 приведены теплоты сорбции органических соединений с разными функциональными группами, чувствительными к взаимодействию с поверхностными фрагментами полимера, определенные газохроматографическим методом на полимерах НР-200 и НР-500. Из таблицы видно, что на полимерах с различной степенью сшивки теплоты сорбции полярных соединений ниже, чем в случае алканов, т.е. степень сшивания полимера не оказывает влияния на специфичность его «по-

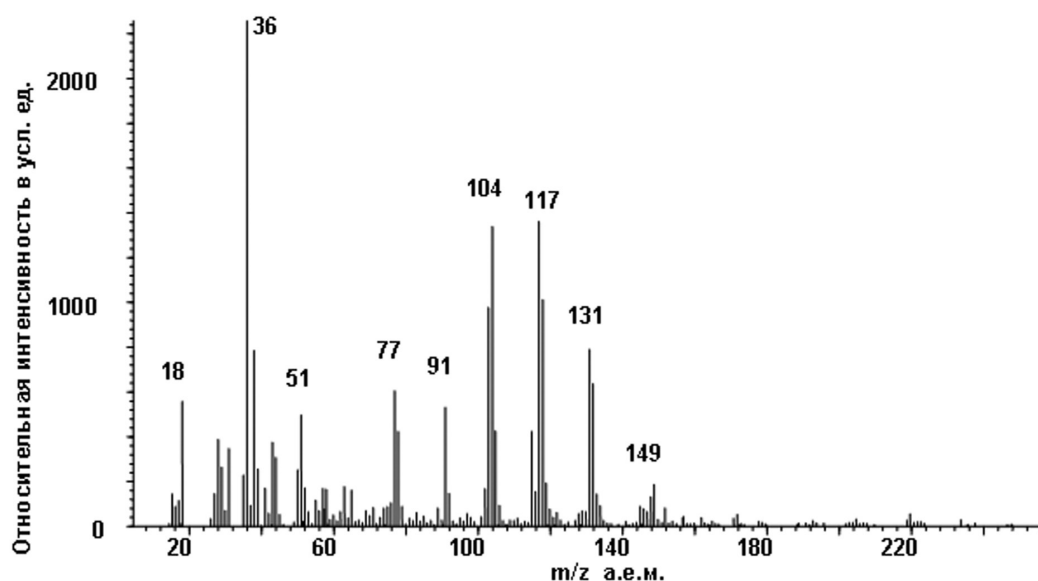


Рис. 2. Масс-спектр продуктов пиролиза образца НР-200 при 700 К

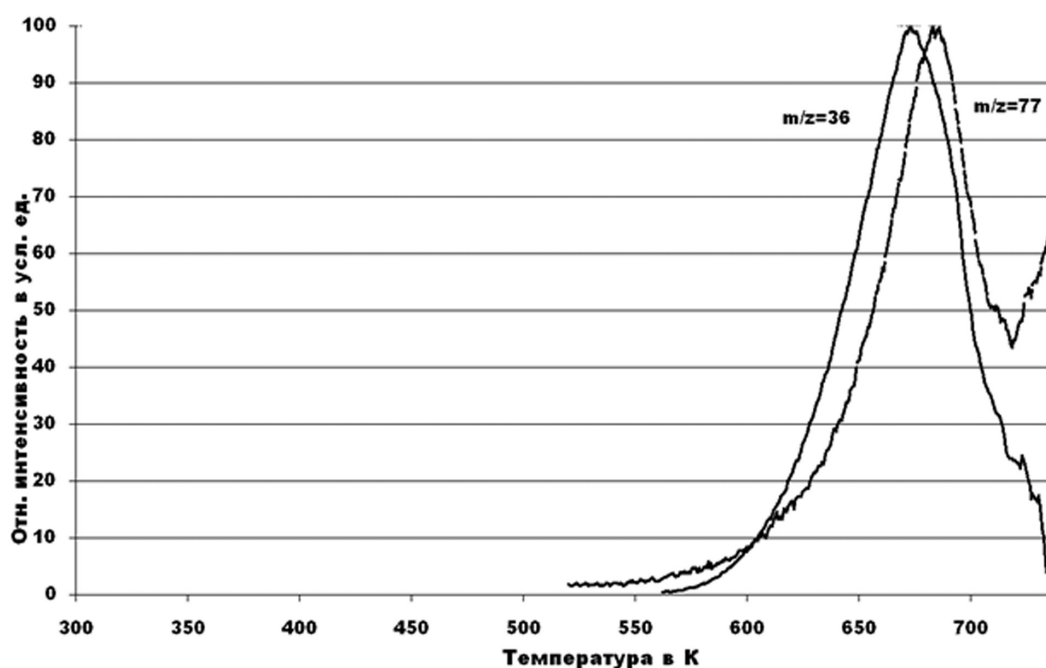


Рис. 3. Масс-термограммы выделения HCl при термическом разложении полимерных сорбентов НР-200 по иону с $m/z = 36$ и продукта пиролиза с $m/z = 77$

Таблица 2. Температуры максимумов для наблюдаемых пиков и энергии активации процессов термического разложения, рассчитанные по характеристическим ионам

m/z	HP-200		HP-300		HP-400	
	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	T_{max} , К	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	T_{max} , К	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	T_{max} , К
36	250	675	210	680	250	700
77	260	680	210	690	250	705
91	280	685	210	685	250	705
104	330	680	210	685	250	700
117	340	680	240	685	250	695
131	360	680	250	680	250	690

Таблица 3. Теплоты сорбции некоторых органических веществ на полистирольных образцах

Сорбат	HP-200, кДж/моль	HP-500, кДж/моль
Гексан	82	72
Гептан	70	97
Бензол	65	73
Толуол	84	77
Этанол	52	55
Пропанол	67	62
Ацетон	57	59

верхности». Этот факт может указывать на то, что при синтезе полистирольных полимеров со степенями сшивки 200—400% не образуется полярных групп.

ВЫВОДЫ

1. Сверхсшитые полимеры термостабильны до 600 К и могут быть использованы в газо- адсорб-

ционной хроматографии в широком температурном интервале.

2. Термостабильность исследованных полимеров не зависит от их степени сшивки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белякова Л. Д., Василевская О. В., Цюрупа М. П. и др. // Журн. физич. химии. 1995. Т. 69. № 4. С. 696—700.
2. Белякова Л. Д., Василевская О. В., Цюрупа М. П. и др. // Журн. физич. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1476—1481.
3. Платонова Н. П., Цюрупа М. П., Пастухов А. В. и др. Газохроматографические свойства сверхсшитых полистирольных сорбентов «Стиросорб». // Сб. материалов XIII Международной конференции «Иониты-2011». Воронеж, 16—22 октября 2011 г. С. 499—500.
4. Платонова Н. П., Буряк А. К., Ульянов А. В. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 4. С. 575—582.
5. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. 1980. М.: Химия, 280 с.
6. Белоусова З. П., Осянин В. А., Пурыгин П. П. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 3. С. 300—308.
7. Цюрупа М. П., Блинникова З. К., Даванков В. А. // Журн. физич. химии. 2010. Т. 84. № 10. С. 1767—1771.

Платонова Наталья Петровна — к.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН; e-mail: sovet@phyche.ac.ru

Platonova Natalia P. — PhD (Chem.), senior scientific employee, Frumkin-Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS; e-mail: sovet@phyche.ac.ru

Буряк Алексей Константинович — д.х.н., заведующий лабораторией физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

Ульянов Алексей Владимирович — к.х.н., ведущий научный сотрудник, лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

Шарапов Валерий Михайлович — д. ф.-мат. н., ведущий научный сотрудник, лаборатория поверхностных процессов при радиационных воздействиях, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

Блинникова Зинаида Константиновна — к.х.н., научный сотрудник, Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

Buryak Aleksey K. — grand PhD (Chem.), head of laboratory, Frumkin-Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS

Ulyanov Aleksey V. — PhD (Chem.), leading scientific employee, Frumkin-Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS

Sharapov Valeri M. — grand PhD (Phys.-Math.), leading scientific employee, Frumkin-Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS

Blinnikova Zinaida K. — PhD (Chem.), scientific employee, Nesmeyanov-Institute of Organ-Element Compounds RAS

ОСОБЕННОСТИ СОПРЯЖЕНИЯ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ ПРИ КОНДЕНСАЦИИ Cu НА ПОВЕРХНОСТЬ (001)Ag (МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА)

© 2012 А. С. Прижимов¹, В. М. Иевлев¹, А. В. Евтеев²

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

²The University of Newcastle, Callaghan, NSW 2308, Australia

Поступила в редакцию 23.12.2011 г.

Аннотация. Методом молекулярной динамики изучены закономерности формирования атомной структуры пленки и сопряжения на межфазной границе при конденсации Cu на поверхность монокристалла Ag. Установлено, что в системе реализуется слоевой рост, сопровождающийся активным обменом атомов Cu пленки и атомов Ag двух верхних монослоев подложки. Процесс роста завершается образованием двух твердорастворных фаз, обеспечивающих упругую компенсацию размерного несоответствия закритической величины.

Ключевые слова: молекулярная динамика, моделирование, пленка, межфазная граница, медь, серебро.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно диаграмме состояния системы Ag-Cu для массивных сплавов [1] предельная концентрация меди в серебре при 1000 К может составлять немногим более 10 ат. %, серебра в меди — около 4 ат. %. Поскольку исходное размерное несоответствие параметров кристаллических решеток меди и серебра ($f_0 = \frac{a_2 - a_1}{a_2} \approx -0,13$) существенно превышает критическую величину (0,1), представляет интерес выяснение природы и механизма параллельного сопряжения дискретных фаз композитов на основе систем Ag — Cu [2] и Ag — Ni [3], образующихся в результате совместной конденсации при температуре подложки, обеспечивающей ориентированную кристаллизацию. Природа отмеченного в [2] расширения пределов взаимной растворимости в высокодисперсных эпитаксиальных пленочных композитах Ag-Cu остается не раскрытой [4].

Цель настоящей работы — установление методом молекулярной динамики закономерностей формирования атомной структуры пленки и сопряжения на межфазной границе при конденсации Cu на поверхность монокристалла Ag.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Подложку Ag моделировали в виде расчетной ячейки, состоящей из 8 атомных плоскостей ори-

ентации (001), содержащих по 900 атомов. В направлениях [110] и $[\bar{1}10]$ на систему накладывали периодические граничные условия. Три нижних слоя у дна расчетной ячейки принимали статическими, пять последующих — динамическими.

Молекулярно-динамический процесс конденсации пленок заключался в последовательном нанесении атомов Cu в случайно расположенные на поверхности (001) кристалла Ag места порциями в 0,1 ML через каждые $3 \cdot 10^{-11}$ с. После нанесения каждой порции проводили статическую релаксацию системы, а затем атомам пленки и атомам подложки в динамических слоях задавали начальные скорости в соответствии с распределением Максвелла при температуре 1000 К и проводили изотермические отжиги гетеросистемы в течение $20000\Delta t$ ($\Delta t = 1,5 \cdot 10^{-15}$ с), т.е. продолжительность каждого МД-отжига составляла $3 \cdot 10^{-11}$ с.

Методика молекулярно-динамического расчета состояла в численном интегрировании уравнений движения атомов с временным шагом Δt по алгоритму Верле [5]. Взаимодействие между атомами описывали с использованием многочастичных потенциалов, рассчитанных в рамках метода погруженного атома [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рис. 1 иллюстрирует три стадии формирования пленки с конечной толщиной 5 ML. Из него сле-

дует, что реализуется слоевой рост, сопровождающийся активным обменом атомов **Си** первого моно-слоя пленки и атомов **Аg** двух верхних монослоев подложки. В небольшом количестве (в пределах 2 ат. %) атомы меди присутствуют в третьем слое подложки. Формирование второго слоя пленки начинается при средней толщине 0.7 ML.

По мере формирования второго слоя пленки происходит обмен атомов **Си** из него и атомов **Аg** из первого монослоя. Этот процесс повторяется при формировании последующих слоев пленки. Формирование атомного состава второго слоя подложки завершается при средней толщине пленки в 4 ML.

На рис. 2 приведено распределение атомов **Си** и **Аg** по толщине пленки, из которого следует, что концентрация меди во втором слое подложки достигает 60 ат. %. Выше, включая и первый слой подложки, лежат атомные слои твердого раствора с колебанием концентрации **Аg** от 23 до 39 атомных процентов. Наибольшая концентрация в поверхностном пятом и зародившемся вследствие выноса на фронт роста атомов **Аg** шестом слоях (заполненных на 79% и 23% соответственно). Таким образом, наряду со стабилизацией концентрации твердого раствора во втором слое подложки, происходит сегрегация **Аg** в поверхностном слое фронта роста. Это можно объяснить меньшей ве-

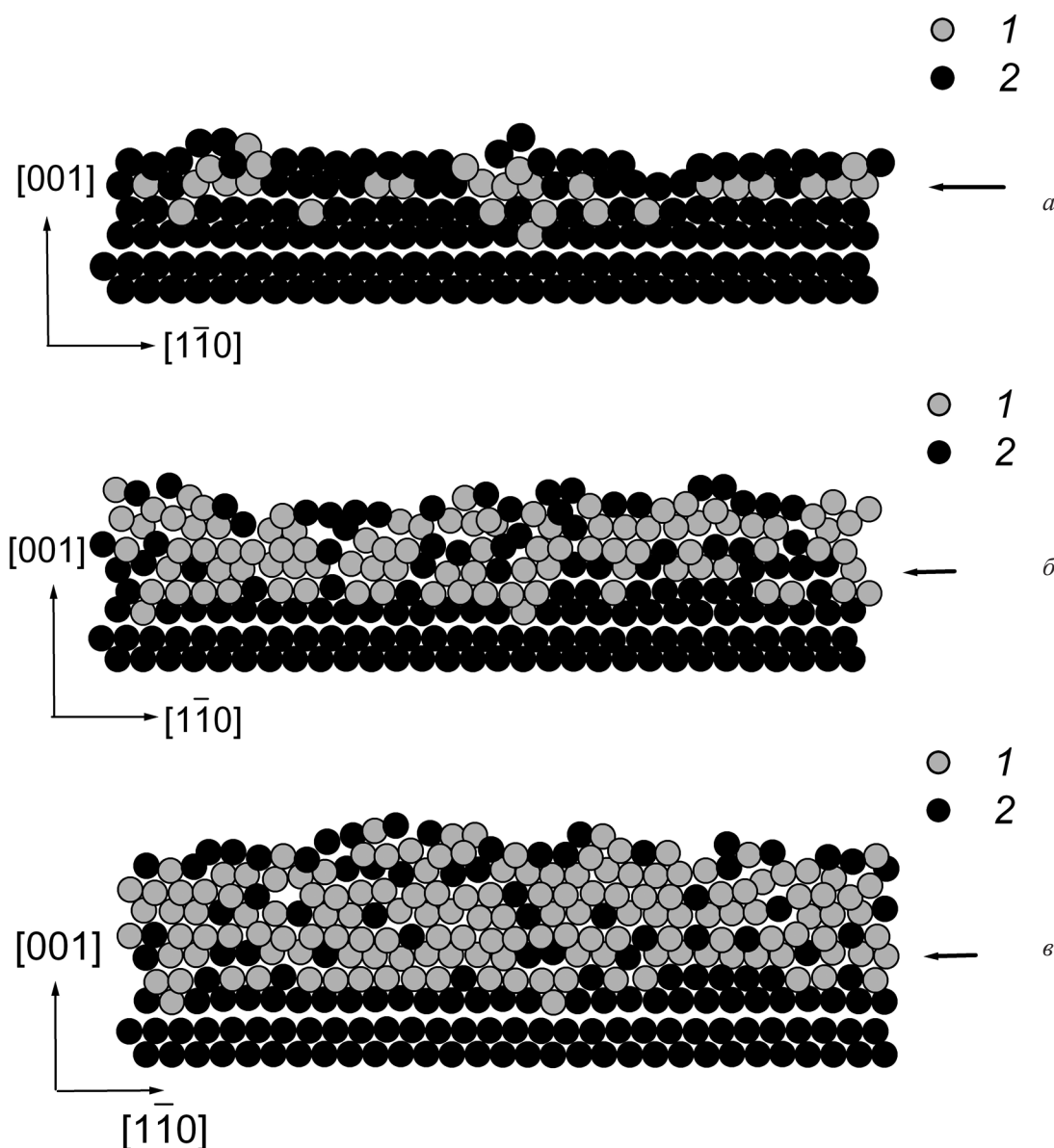


Рис. 1. Проекция двух соседних плоскостей (110) гетеросистемы на момент нанесения 1 ML (*a*), 3 ML (*б*) и 5 ML (*в*) (1 — атомы **Си**, 2 — атомы **Аg**; масштаб рисунка вдоль вертикального направления увеличен в 1,5 раза, стрелкой показан верхний слой подложки)

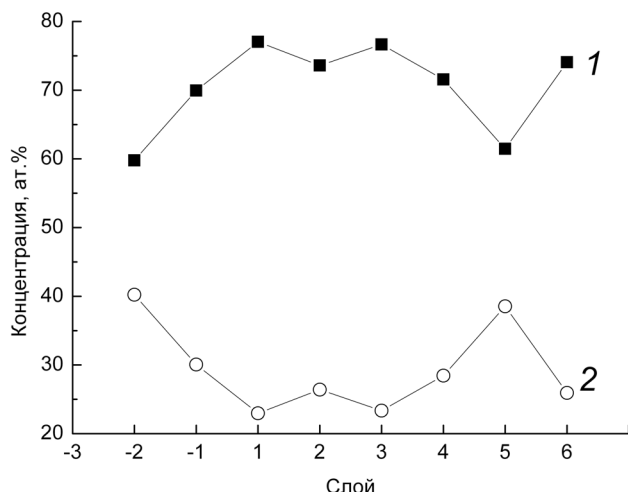


Рис. 2. Распределение атомов Cu (1) и Ag (2) по толщине пленки твердого раствора при $T = 1000$ К

личины поверхностной энергии кристаллов Ag в сравнении с Cu [7]. В то же время следует учитывать и эффект верхнего слоя, в данном случае содержащего в большой концентрации атомы Ag, в упругой деформации лежащей под ним пленки для компенсации размерного несоответствия ее с подложкой (в данном случае с монослойной твердорастворной фазой) [8].

В целом, пленка (включая верхний слой подложки) представляет собой твердый раствор 72 ат. % Cu — 28 ат. % Ag. Сплошность пленки

наступает при нанесении 2 ML, концентрация меди в монослойной и пленочной твердорастворных фазах составляет в этот момент 42 ат. % и 57 ат. % соответственно.

Ожидаемый для наблюдаемой концентрации компонентов монослойной фазы (исходя из объема твердого раствора той же концентрации) параметр решетки равен $3,81 \text{ \AA}$, тогда как параметр решетки, рассчитанный по функции радиального распределения атомов (ФРРА, 1, рис. 3), примерно равен $4,06 \text{ \AA}$. Следовательно, упругая деформация монослойной твердорастворной фазы практически полностью компенсирует исходное размерное несоответствие на МГ подложка — монослойная фаза, равное $-0,073$. Согласно ФРРА 2 на рис. 3 параметр решетки пленки твердого раствора (включая верхний слой подложки) равен $a = 4,11 \text{ \AA}$, а ожидаемая величина для идеального кристалла данной концентрации составляет $3,75 \text{ \AA}$. Таким образом, исходное размерное несоответствие на межфазной границе составляет $-0,083$ и тоже компенсируется посредством упругой деформации. Широкое размытие пиков (ФРРА 2) свидетельствует об агрегации атомов одного сорта в малоатомные кластеры разного размера.

Как и для исследованной ранее системы Pd — Ni [9], формирование однослойной твердорастворной фазы обеспечивает двухступенчатую компенсацию размерного несоответствия кри-

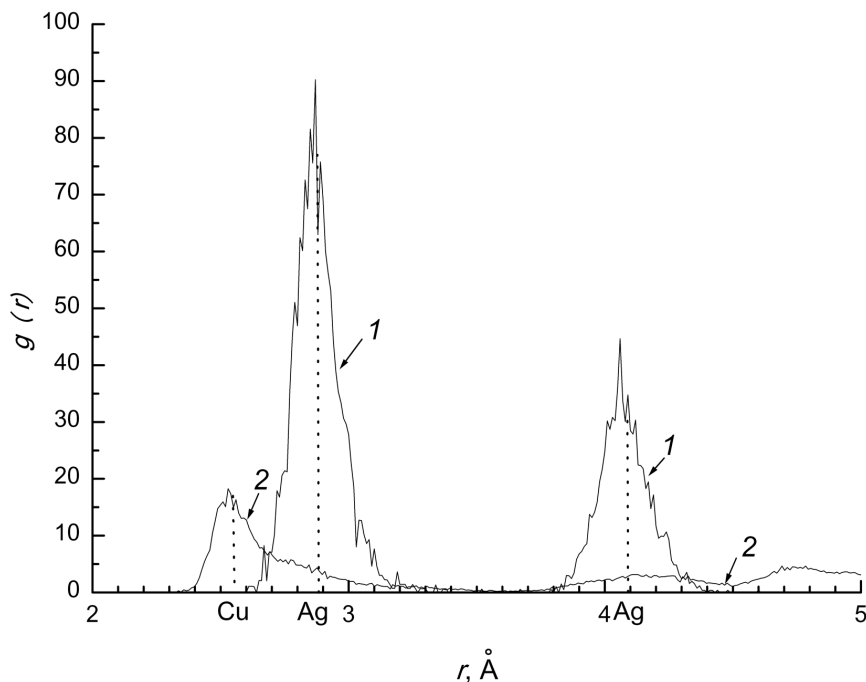


Рис. 3. Функции радиального распределения атомов монослойной фазы (1) и пленки твердого раствора (включая верхний слой подложки) (2), штриховые линии соответствуют идеальным кристаллам Cu и Ag

сталлических решеток исходной подложки и растущей пленки посредством упругой деформации, что можно рассматривать как «расщепление» МГ на две: подложка — монослойная твердорастворная фаза и МГ монослойная твердорастворная фаза-пленка твердого раствора. В то же время, большая величина f_0 для системы Ag — Cu, чем для системы Pd-Ni, несмотря на ограниченную взаимную растворимость первой, является причиной того, что атомная перестройка затрагивает более одного атомного слоя подложки. Но в общих чертах механизм взаимной аккомодации кристаллических решеток остается одинаковым: путем перемешивания атомов подложки и пленки, обеспечивающего возможность упругой деформации в допустимых при эпитаксии пределах. Образование твердорастворной пленки с концентрацией, во много раз превышающей термодинамически равновесную для системы Ag — Cu, и сопоставление с составом пленок, формирующихся при росте Ni на (001)Pd, подтверждает определяющую роль величины размерного несоответствия в проявлении наблюдаемого эффекта и его кинетический (ростовой) характер.

Работа поддержана грантом РФФИ (№11-08-01257-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 2 / Под ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 1024 с.
2. *Иевлев В. М., Бурова С. В., Трусов Л. И. и др.* // Физика металлов и металловедение. 1986. Т. 62. С. 412—413.
3. *Ievlev V. M., Shvedov E. V., Ampilogov V. P. et al.* // The Phys. of Metals and Metallography. 2000. V. 90. № 2. P. 159—163.
4. *Иевлев В. М.* Тонкие пленки неорганических материалов: механизм роста и структура: Учеб. Пособие. Воронеж: Изд-во ВГУ, 2008. 496 с.
5. *Verlet L.* // Phys. Rev. 1967. V. 159. P. 98—103.
6. *Foiles S. M.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. № 6. P. 3409—3415.
7. *Rittner J. D., Foiles S. M., Seidman D. N.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 12004—12014.
8. *Matthews J. W., Blakeslee A. E.* // J. Cryst. Growth. 1974. V. 2. P. 118—125.
9. *Евтеев А. В., Иевлев В. М., Косилов А. Т. и др.* // Физика металлов и металловедение. 2006. Т. 101. № 6. С. 630—637.

Прижимов Андрей Сергеевич — к.ф.-мат.н., старший научный сотрудник кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; e-mail: rnilme@mail.ru

Иевлев Валентин Михайлович — д.ф.-мат.н., профессор, академик РАН, заведующий кафедрой материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; e-mail: rnilme@mail.ru

Евтеев Александр Викторович — д.ф.-мат.н., ведущий исследователь, Университет Ньюкасла, Австралия; e-mail: Alexander.Evtееv@newcastle.edu.au

Prizhimov Andrey S. — PhD (Phys.-Math.), senior research employee, Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; e-mail: rnilme@mail.ru

Ievlev Valentin M. — grand PhD (Phys.-Math.), professor, Academician, RAS, head of Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; e-mail: rnilme@mail.ru

Evtееv Alexander V. — grand PhD (Phys.-Math.), principal researcher, University of Newcastle, Callaghan, Australia; e-mail: Alexander.Evtееv@newcastle.edu.au

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ АССОЦИИ В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ ПО ДАННЫМ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ — ПАР

© 2012 А. М. Рудаков, М. С. Митрофанов, В. В. Сергиевский

Национальный ядерный исследовательский университет, Каширское ш. 31, 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 31.01.2012 г.

Аннотация. Обсуждены термодинамические свойства бинарных смесей неэлектролитов с положительными отклонениями от закона Рауля и полным смешением компонентов, основной вклад в неидеальность которых обусловлен ассоциацией одного из компонентов. В аналитическом виде получены уравнения для описания зависимостей давления пара от состава, параметрами которых являются константы ассоциации неэлектролита. Показано, что уравнения модели адекватно описывает литературные экспериментальные данные для смесей спиртов с неполярными органическими растворителями.

Ключевые слова: константы ассоциации, равновесие жидкость — пар, неэлектролиты, кластерная модель.

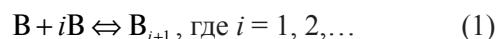
ВВЕДЕНИЕ

Исследование равновесий жидкость — пар широко используется при обосновании способов разделения компонентов смесей [1, 2]. Описание равновесных данных проводят на основе уравнений моделей, которые содержат эмпирические параметры, которые не имеют ясного физического смысла. Большинство систем с неограниченным смешением компонентов, изученных в настоящее время, проявляют положительные отклонения от закона Рауля. Можно полагать, что для многих из них основной вклад в неидеальность вносит ассоциация одного из компонентов. В предыдущем сообщении [3] была установлена возможность описания экспериментальных данных в таких системах на основе кластерной модели, параметрами уравнений которой являются число ассоциации и дисперсия распределения ассоциатов по стехиометрическим коэффициентам в стандартном состоянии.

Вместе с тем, для смесей неэлектролитов с ограниченной растворимостью компонентов интерпретацию и описание экспериментальных данных чаще всего проводят с использованием предположения о том, что в них образуются ассоциаты определенного состава или их смеси [4]. Целью настоящей работы явилось обоснование модели, описывающей равновесия жидкость — пар для систем с неограниченным смешением компонентов, эмпирическими параметрами уравнений которой являются константы образования ассоциатов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим бинарные смеси неэлектролитов с положительными отклонениями от закона Рауля, в которых ассоциирован только один из компонентов В, мольная доля которого по процедуре приготовления раствора равна x . В общем случае в процессах взаимодействий образуется спектр химически нестойких стехиометрических ассоциированных кластеров, которые содержат различное число молекул (i), присоединившихся к некоторой произвольно выбранной молекуле компонента В. Соответствующий процесс может быть описан уравнением реакции ассоциации вида:



Предположим, что рассматриваемый раствор является идеальным ассоциированным [4]. В этом случае выражение термодинамической константы равновесия k_i для процессов (1) имеет вид:

$$k_i = \frac{y_i}{(y_0 / y_0^\circ)^{i+1}}. \quad (2)$$

Здесь y_i равновесная мольная доля ассоциатов, содержащих i присоединившихся молекул компонента В, y_0° и y_0 — мольные доли мономерных молекул ассоциированного компонента в стандартном состоянии и при данной концентрации, рассчитанной по процедуре приготовления раствора. Выражение для равновесной мольной доли всего ассоциированного компонента, y , можно найти,

выразив y_i из (2) и просуммировав по i полученный результат:

$$y = \left(\frac{y_0}{y_0^0}\right) \sum_i k_i \left(\frac{y_0}{y_0^0}\right)^i. \quad (3)$$

Запишем выражение канонического распределения мономерных молекул ассоциированного компонента в виде:

$$\frac{y_0}{y} = \frac{g_0}{Z} \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right), \quad (4)$$

где Z — статистическая сумма:

$$Z = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right).$$

В этих уравнениях g_i — соответствующий весовой множитель, ε_i — энергия взаимодействия i молекул ассоциированного компонента с некоторой молекулой этого же компонента, k — постоянная Больцмана, T — температура. Очевидно, что в данном случае $\varepsilon_0 = 0$.

В качестве стандартного состояния для ассоциированного компонента в случае неограниченно растворимых веществ принимают чистый жидкий ассоциированный компонент. Поэтому будут справедливы следующие предельные соотношения:

$\lim_{x \rightarrow 1} (y_0) = y_0^0$ и $\lim_{x \rightarrow 1} (y) = y^0$. Из условия нормировки следует также, что $Z(x=1) = 1$, где x — мольная доля, взятая по процедуре приготовления раствора. Таким образом, очевидно, что $g_0 = y_0^0 / \sum k_i$. Подставив это выражение в (4) и выразив Z , получим:

$$Z = \frac{y_0^0}{\sum_i k_i} \cdot \frac{y}{y_0}. \quad (5)$$

Отношение y/y_0 можно выразить из (3). После подстановки его в (5) и учета того факта, что $y_0/y_0^0 = a$, где a — термодинамическая активность ассоциированного компонента, получим следующее уравнение для статистической суммы:

$$Z = \frac{\sum_i k_i a^i}{\sum_i k_i}. \quad (6)$$

Ограничим рассмотрение системами со сравнительно малыми отклонениями от идеальности, к которым относится подавляющее большинство растворов неограниченно растворимых веществ. В этом случае в (6) вместо a можно использовать мольную долю x :

$$Z = \frac{\sum_i k_i x^i}{\sum_i k_i}. \quad (7)$$

В литературе сравнительно редко указывают на образование ассоциатов, содержащих более трех молекул неэлектролитов. Поэтому ограничимся учетом образования ассоциатов с i , равным 1 или 2 (образованием димеров и тримеров). В этом случае (7) принимает вид:

$$Z = \frac{1 + k_1 x + k_2 x^2}{1 + k_1 + k_2}. \quad (8)$$

С учетом (8) и очевидных соотношений:

$$\ln f_s = -d(n \ln Z)/dn_s$$

$$\ln f = -d(n \ln Z)/dn$$

в которых n и n_s — количества вещества неассоциированного и ассоциированного компонентов, уравнение для коэффициента активности f_s неассоциированного компонента имеет вид:

$$\ln f_s = x^2 \frac{k_1 + 2k_2 x}{1 + k_1 x + k_2 x^2}. \quad (9)$$

В свою очередь, для коэффициента активности ассоциированного компонента (f) получено следующее выражение:

$$\ln f = \ln\left(\frac{1 + k_1 + k_2}{1 + k_1 x + k_2 x^2}\right) - x_s x \frac{k_1 + 2k_2 x}{1 + k_1 x + k_2 x^2}, \quad (10)$$

где x_s — мольная доля неассоциированного компонента.

При совместном использовании уравнений для коэффициентов активности компонентов исследуемого раствора получено следующее выражение для избыточной энергии Гиббса раствора G_m^E :

$$G_m^E = xRT \ln\left(\frac{1 + k_1 + k_2}{1 + k_1 x + k_2 x^2}\right). \quad (11)$$

В некоторых случаях возникает необходимость проводить анализ варианта модели, предусматривающего возможность одновременного образования ди-, три- и тетрамеров. Для таких систем получены следующие уравнения:

$$\ln f_s = x^2 \frac{k_1 + 2k_2 x + 3k_3 x^2}{1 + k_1 x + k_2 x^2 + k_3 x^3}$$

$$\ln f = \ln\left(\frac{1 + k_1 + k_2 + k_3}{1 + k_1 x + k_2 x^2 + k_3 x^3}\right) - x_s x \frac{k_1 + 2k_2 x + 3k_3 x^2}{1 + k_1 x + k_2 x^2 + k_3 x^3}, \quad (12)$$

для коэффициентов активности неассоциированного и ассоциированного компонентов соответственно.

Рассмотрим возможность оценки состава ассоциатов и констант ассоциации по общему давлению пара (P) над исследуемыми растворами. Допустим, что отклонения от идеальности паровой фазы невелики. В этом случае выражение зависимости P от состава системы имеет вид:

$$P = P^{\circ} a + P_s^{\circ} a_s, \quad (13)$$

где P° и P_s° — давление пара над чистым ассоциированным веществом и растворителем, $a = fx$ и $a = f_s x_s$ — активности соответствующих компонентов. После подстановки выражений коэффициентов активности (9, 10) или (12) в (13) получим выражения для оценки констант ассоциации.

Описание экспериментальных данных и поиск значений параметров модели в работе проводились минимизацией функции среднеквадратичной ошибки. Таким образом, в качестве критерия оптимизации использовали величину стандартного отклонения:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^v (Y_{j,\text{exp}} - Y(\theta)_{j,\text{mod}})^2}{v - b - 1}},$$

где $Y_{j,\text{exp}}$ и $Y(\theta)_{j,\text{mod}}$ — экспериментальное и расчетное значения некоторого экспериментального термодинамического свойства в j -ой точке, v — количество экспериментальных точек, b — число эмпирических параметров θ в уравнении модели. Задача параметрической идентификации моделей решалась как задача глобальной оптимизации при помощи метода мултистарта.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

В настоящей работе анализ неограниченно смешивающихся неэлектролитов с положительными отклонениями от закона Рауля проведен на примере смесей спиртов с галогенпроизводными алканов. Для таких систем в литературе надежно установлено, что их неидеальность обусловлена, главным образом, ассоциацией спиртов [5, 6].

В работе [5] подробно изучено давление пара для бинарных жидких смесей этилового и *n*-гексилового спиртов с 1-хлорбутаном при различных температурах. Экспериментальные данные для этих систем иллюстрируются данными, приведенными на рис. 1 и 2.

При использовании уравнений модели установлено, что, как и следовало ожидать, значения σ уменьшаются при замене спирта в качестве растворителя инертным растворителем. Результаты моделирования изотерм давления пара при выборе в качестве ассоциированного компонента этилового спирта и различных составах образующихся ассоциатов приведены в табл. 1.

Можно видеть, что значения σ существенно ниже во втором случае, что свидетельствует в пользу образования этанолом преимущественно димеров и тетрамеров, тогда как образование тримеров маловероятно.

Аналогичный анализ, выполненный для растворов 1-гексанола в 1-хлорбутане (табл. 2), свидетельствует о несколько отличающихся закономерностях ассоциации высокомолекулярного спирта. В этом случае основными являются димеры спирта. Вместе с тем, в растворах присутствует

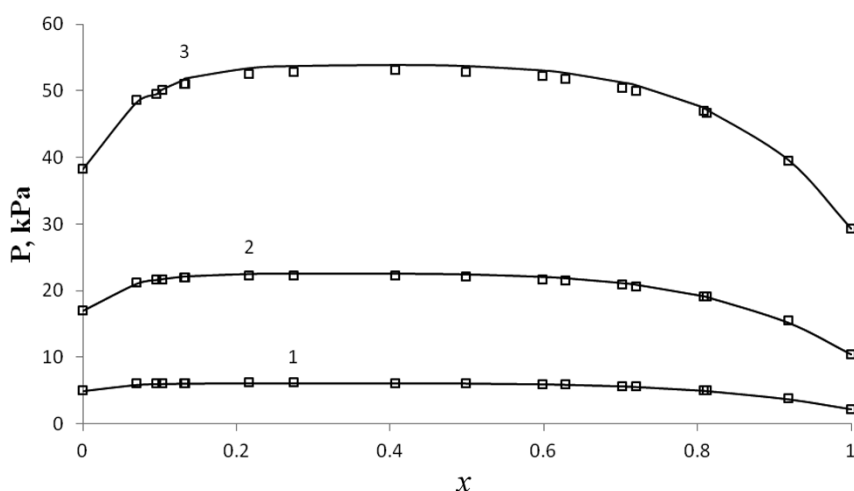


Рис. 1. Давление пара в системе 1-хлорбутан — этанол (x) при температурах 278.15 (1), 303.15 (2) и 323.15 К (3). Линиями показаны результаты моделирования при выборе в качестве растворителя 1-хлорбутана

некоторое количество тримеров и тетрамеров, учет которых приводит к адекватному описанию экспериментальных данных.

С использованием уравнений двух вариантов модели по данным работы [6] проведен анализ равновесий в бинарных смесях 1-бутанола и 2-метил-2-пропанола с 1-бромбутаном. Результаты представлены в табл. 3.

Можно видеть, что в растворах 2-метилпропанола в 1-бромбутане основными ассоциатами являются димеры и тетрамеры, тогда как для растворов 1-бутанола характерно образование и промежуточных тримеров.

Во всех рассмотренных системах константы образования ассоциатов уменьшаются с ростом температуры, что характерно для систем с водородными связями.

Отметим, что качественные и количественные результаты данного исследования, выполненного в рамках модели ассоциации, учитывающей константы образования нестойких стехиометрических соединений, практически полностью совпадают с выводами, сделанными ранее [3] при использовании кластерной модели ассоциации. Так, во-первых, подтвердились выводы об ассоциации именно спиртов в этих системах, а, во-вторых,

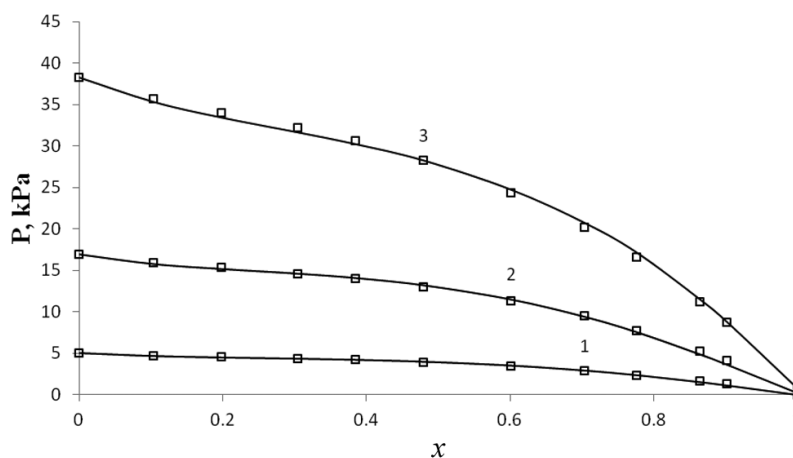


Рис. 2. Давление пара в системе 1-хлорбутан — 1-гексанол (x) при температурах 278.15 (1), 303.15 (2) и 323.15 К (3). Линиями показаны результаты моделирования при выборе в качестве растворителя 1-хлорбутана

Таблица 1. Результаты моделирования зависимостей давления пара системы этанол — 1-хлорбутан от состава в предположении об образовании ассоциатов различного состава

Образование смесей ассоциатов типа B ₂ и B ₃				Образование смесей ассоциатов типа B ₂ , B ₃ и B ₄			
T, К	k ₂	k ₃	σ, кПа	k ₂	k ₃	k ₄	σ, кПа
278.15	3.88	8.14	0.1	17.8	0	10.5	0.02
283.15	3.69	7.59	0.1	15.7	0	9.14	0.02
288.15	3.50	7.18	0.1	14.1	0	8.19	0.03
293.15	3.41	6.84	0.2	13.1	0	7.50	0.04
298.15	3.20	6.48	0.2	11.9	0	6.80	0.04
303.15	2.99	6.00	0.3	10.4	0	5.92	0.05
308.15	2.89	5.64	0.3	9.45	0	5.32	0.07
313.15	2.80	5.33	0.4	8.73	0	4.85	0.07
318.15	2.57	5.03	0.4	7.84	0	4.41	0.09
323.15	2.53	4.81	0.6	7.34	0	4.09	0.12

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ АССОЦИАЦИИ В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ...

Таблица 2. Результаты моделирования зависимостей давления пара системы 1-гексанол — 1-хлорбутан от состава в предположении об образовании ассоциатов различного состава

Образование смесей ассоциатов типа В ₂ и В ₃				Образование смесей ассоциатов типа В ₂ , В ₃ и В ₄			
T, К	k ₂	k ₃	σ, кПа	k ₂	k ₃	k ₄	σ, кПа
278.15	9.14	1.38	0.02	10.4	0.38	0.65	0.02
283.15	8.50	1.35	0.02	9.94	0.15	0.77	0.01
288.15	8.46	1.13	0.03	9.44	0.30	0.53	0.02
293.15	7.46	0.99	0.03	8.36	0.18	0.51	0.02
298.15	7.13	0.81	0.04	7.99	0	0.51	0.03
303.15	6.24	0.70	0.04	6.93	0	0.43	0.02
308.15	5.70	0.55	0.04	6.23	0	0.33	0.02
313.15	5.29	0.44	0.04	5.65	0.06	0.23	0.03
318.15	4.90	0.35	0.05	5.21	0	0.21	0.02
323.15	4.58	0.26	0.06	4.80	0	0.16	0.04

Таблица 3. Результаты моделирования зависимостей давления пара в смесях 2-метил-2-пропанола и 1-бутанола с 1-бромбутаном от состава в предположении об образовании ассоциатов различного состава

Образование смесей ассоциатов типа В ₂ и В ₃				Образование смесей ассоциатов типа В ₂ , В ₃ и В ₄			
T, К	k ₂	k ₃	σ, кПа	k ₂	k ₃	k ₄	σ, кПа
2-метил-2-пропанол — 1-бромбутан							
298.15	3.81	2.81	0.09	6.29	0	1.97	0.05
303.15	3.55	2.47	0.10	5.68	0	1.69	0.05
308.15	3.40	2.17	0.12	5.22	0	1.45	0.07
313.15	3.12	1.93	0.15	4.67	0	1.26	0.08
318.15	2.91	1.67	0.15	4.23	0	1.07	0.08
323.15	2.70	1.49	0.18	3.84	0	0.93	0.10
1-бутанол — 1-бромбутан							
T, К	k ₁	k ₂	σ, кПа	k ₁	k ₂	k ₃	σ, кПа
278.15	6.30	4.70	0.02	10.5	1.31	2.84	0.01
288.15	5.83	3.93	0.01	7.30	2.66	1.00	0.01
293.15	5.36	3.73	0.03	8.33	1.03	2.08	0.01
298.15	5.09	3.38	0.03	7.54	1.08	1.72	0.01
303.15	4.77	3.15	0.04	7.10	0.90	1.66	0.01
308.15	4.60	2.86	0.07	7.43	0	2.05	0.03
313.15	4.56	2.48	0.09	6.94	0	1.72	0.04
323.15	4.45	1.90	0.12	6.16	0	1.25	0.07

количественные оценки среднего числа ассоциации спиртов при их мольной доле, равной единице, приведенные в [3], находятся в хорошем согласии со значениями, полученными в данной работе при использовании констант ассоциации.

ВЫВОДЫ

Рассмотрены бинарные смеси полностью смешивающихся неэлектролитов, в неидеальность которых определяющий вклад вносит ассоциация одного из компонентов. В аналитическом виде обоснованы уравнения для коэффициентов активности компонентов. Установлено, что уравнения модели, параметрами которых являются константы образования кластеров различного состава, адек-

ватно описывают зависимости давления пара над растворами спиртов в галогенированных алканах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уейлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, 1989. Т. 1. 302 с.
2. Сунцов Ю. К. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 1. С. 88—96.
3. Рудаков А. М., Скоробогатько Д. С., Сергиевский В. В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. № 2. С. 147—151.
4. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Наука. Новосибирск, 1966. 502 с.
5. Martinez S., Garriga R., Perez P. I., et al. // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. P.535.
6. Garriga R., Martinez S., Perez P., et al. // J. Chem. Eng. Data. 2002. V. 47. P. 322.

Рудаков Андрей Минович — к.ф.-мат.н., доцент, НИЯУ МИФИ; тел.: (903) 5739114; e-mail: amrudakov@rambler.ru

Митрофанов Михаил Сергеевич — аспирант НИЯУ МИФИ; тел.: (903) 2497634, e-mail: mitrofanov_mephi@mail.ru

Сергиевский Валерий Владимирович — д.х.н., профессор, заведующий кафедрой, НИЯУ МИФИ; тел.: (916) 3283439; e-mail: vsereg@mail333.com

Rudakov Andrey M. — PhD (Phys.-Math.), associate professor, National Nuclear Research University; tel.: (903) 5739114; e-mail: amrudakov@rambler.ru

Mitrofanov Mikhail S. — the post graduate student, National Nuclear Research University; tel.: (903) 2497634, e-mail: mitrofanov_mephi@mail.ru

Sergievsky Valery V. — grand PhD (Phys.-Math.), professor, chief of chair, National Nuclear Research University; tel.: (916) 3283439; e-mail: vsereg@mail333.com

СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА НАНОНИТИ ДИОКСИДА ОЛОВА ПО ОТНОШЕНИЮ К АММИАКУ

© 2012 С. В. Рябцев¹, Э. П. Домашевская¹, Д. А. Шапошник¹, Ф. Эрнандес-Рамирес²,
Х. Моранте², С. Н. Корчагина³, А. В. Шапошник³

¹ Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

² Каталонский институт исследований в области энергетики, Барселона, Испания

³ Воронежский государственный аграрный университет, ул. Мичурина 1, 394087 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 30.11.2011 г.

Аннотация. С помощью газотранспортного синтеза получены нанонити диоксида олова. Электрофизические свойства единичной нанонити исследовались после ее припайки на полированную кремниевую пластинку с помощью фокусированного ионного пучка (FIB). Показано, что нанонить SnO₂ обладает высокой сенсорной активностью по отношению к аммиаку.

Ключевые слова: нанонити диоксида олова, газотранспортный синтез, электрофизические свойства, определение аммиака, высокая стабильность, низкое энергопотребление.

ВВЕДЕНИЕ

Синтез наноразмерных квазиодномерных монокристаллов представляет интерес, как для понимания фундаментальных законов природы, так и для решения практических задач.

Движение носителей заряда и других частиц в нанонитях (nanowires, NW) при определенных условиях приобретает одномерный характер, что приводит к появлению физических явлений, не характерных для двух- и трехмерных объектов. Например, в нанонитях может наблюдаться баллистический, бесстолкновительный перенос электронов, подчиняющийся правилам квантовой механики. В таких системах нет потерь энергии, связанных с выделением джоулева тепла, а величина тока квантуется. Величина электропроводности 1D наносистем зависит только от плотности занятых состояний N и не зависит от подвижности носителей, как в классическом случае:

$$\sigma = (e^2/2\pi\hbar)N. \quad (1)$$

Электронные переключатели на нанонитях, работающие в баллистическом режиме, могут функционировать в террагерцовой области частот, т.е. по сути уже в оптическом диапазоне.

Монокристаллические нанонити характеризуются очень малой структурной дефектностью, которая является причиной высокой механической прочности. Изгибы нанонити, приводящие к предельным величинам упругой деформации ее кри-

сталлической решетки, могут быть использованы для управления шириной запрещенной зоны и электрофизическими характеристиками. Из-за малого количества дефектов в объеме и на поверхности полупроводниковые нанонити характеризуются высокими значениями подвижности носителей заряда. Монокристаллические нитевидные нанокристаллы являются перспективным материалом для спинтроники — спин-поляризация тока не разрушается на структурных дефектах и межкристаллических барьерах.

Большое отношение поверхности кристалла к его объему делает такие материалы чувствительными к различным поверхностным воздействиям. Например, адсорбция кислорода в заряженной форме на полупроводниковых нитях SnO₂ (n -тип) приводит к обеднению электронами приповерхностных слоев на глубину дебаевского радиуса L_d , который для SnO₂ составляет ~ 10 — 100 нм. Толщина монокристаллической нити имеет тот же порядок, поэтому сенсорный эффект в нанонитях будет выражен достаточно сильно. Дополнительно можно отметить, что адсорбция кислорода и других окислителей может существенно изменить электрофизические характеристики материала, так как электропроводность обеспечивается в этом случае центральной областью и без того достаточно тонкой нити. В отношении процесса токопереноса нитевидный кристалл в условиях адсорбции газов в какой-то мере аналогичен градиентному оптическому волноводу.

Методы получения нанонитей довольно разнообразны: гидротермальный, электрохимический, газотранспортный. Последний метод позволяет получать самые совершенные и свободные от технологических примесей кристаллы.

Впервые рост нанонитей по методу газотранспортной реакции был описан в работах Вагнера и Элліса [1]. В этих работах был определен основной механизм роста нитевидных кристаллов — «пар-жидкость-кристалл». Количественные модели и основные факторы, определяющие рост нитевидных кристаллов, описаны в более поздних работах [2—10].

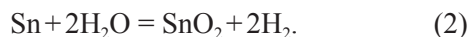
В соответствии с моделью роста «пар — жидкость — кристалл» обязательным условием роста нитевидных кристаллов является капля расплавленного металла, расположенная на верхушке нити. Зона роста кристалла расположена на границе жидкость — кристалл, на которой происходит двумерное послойное зарастивание торца кристалла.

Целью данной работы явилось исследование электрофизических и сенсорных свойств единичной нанонити (single nanowire) диоксида олова.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез нанонитей диоксида олова проводили в трубчатой печи. Исходный материал, ОСЧ олово, помещался в фарфоровую лодочку, которая находилась в зоне печи с температурой 1100—1150 °С. Подложка (кварц) находилась в зоне печи с температурой 700—1000 °С. По направлению от исходного материала к подложке направлялся поток аргона, насыщенного водяным паром (рис. 1).

Олово сублимировалось, переходило в газовую фазу и конденсировалось на подложке в виде капель. Процесс окисления олова водой мог протекать как в газовой фазе, так и на поверхности:



Образовавшийся в жидкой капле диоксид олова кристаллизовался из капли, постепенно образуя

нанонить, в то время как процесс конденсации олова из газовой фазы в каплю продолжался. Образующийся квазиодномерный материал представлял собой нити толщиной 20—500 нм с длиной, превышающей толщину на 3—4 порядка.

К полученному материалу добавляли ацетон и получали суспензию, микрокаплю которой наносили на специально подготовленную подложку. В качестве подложки использовали полированную пластинку кремния *p*-типа, покрытую слоем SiO_2 , которая имела предварительно нанесенные методом фотолитографии микроэлектроды Au/Ti/Ni . После высыхания капли суспензии подложка помещалась в камеру микроскопа с фокусированным ионным пучком (FEI Dual-Beam Strata 235), который использовался для нанесения платиновых дорожек, соединяющих SnO_2 нанонить с электродами (рис. 2). Платиновые контакты были нанесены с помощью электронного пучка с использованием триметилциклопентадиенилплатины ($(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Pt}$) в качестве прекурсора. В дальнейшем кремниевая подложка приклеивалась с помощью высокотемпературной углеродной пасты на пластинку Al_2O_3 , на которую предварительно были нанесены напылением золотые электроды. После этого микроэлектроды на кремниевой подложке соединялись с золотыми электродами на пластинке Al_2O_3 золотыми проволочками. Технология получения устройства, позволяющего исследовать электрофизические свойства единичной нанонити, достаточно подробно изложена в более ранней статье [11].

Устройство, включающее подложку с припаянной к ее поверхности нанонитью SnO_2 , помещалось на поверхность нагревателя, к золотым электродам прижимались контакты. После этого устройство помещалось в различные газовые среды — синтетический воздух, а также аммиак в синтетическом воздухе различных концентраций. Температура нанонити составляла 200 °С.

Исследовались сенсорные свойства SnO_2 нанонити по отношению к аммиаку (рис. 3).

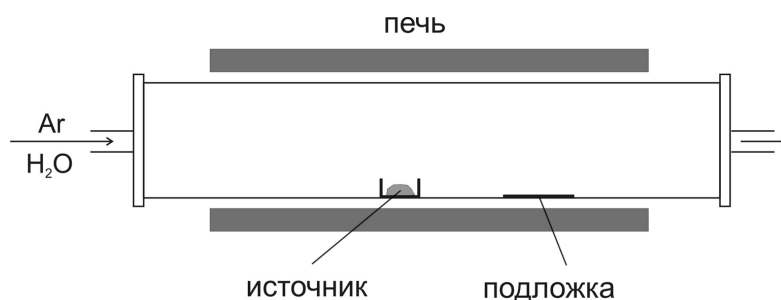


Рис. 1. Установка для синтеза нанонитей

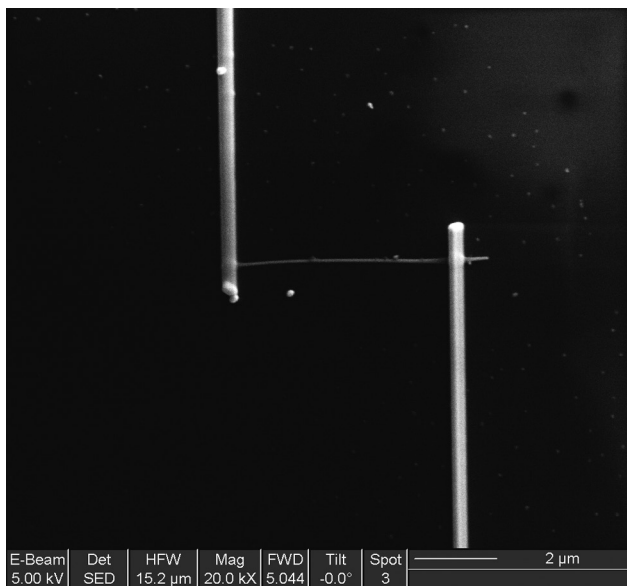


Рис. 2. Нанонить SnO₂ с нанесенными платиновыми электродами

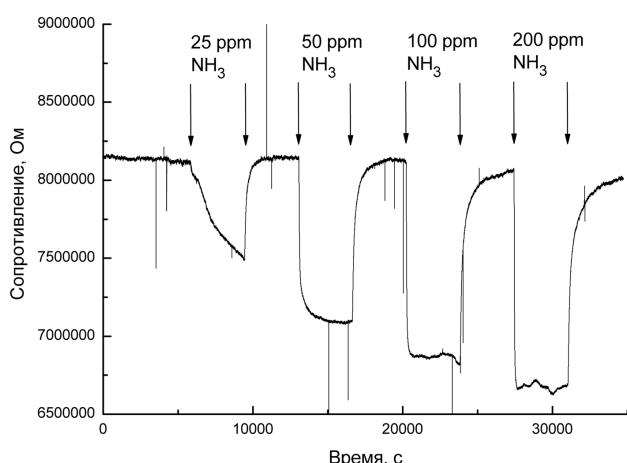


Рис. 3. Сенсорные свойства нанонити SnO₂ по отношению к аммиаку

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представленные результаты свидетельствуют о достаточно высокой чувствительности единичной нанонити по отношению к газообразному аммиаку. Данное устройство обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными газовыми сенсорами, полученными магнетронным напылением или золь-гель методом. Это связано с тем, что при чрезвычайно высоком соотношении

поверхность — объем нанонить является монокристаллическим материалом, обладающим минимальным количеством дефектов. Следовательно, данный материал характеризуется высокой стабильностью, а именно стабильность является наиболее слабым местом металлоксидных сенсоров.

Другим недостатком металлоксидных сенсоров является высокая рабочая температура, а, следовательно, и высокое энергопотребление. На основе нанонитей может быть изготовлено устройство с двумя парами электродов. Внешняя пара может быть использована для подачи разности потенциалов и нагрева нити, а внутренняя — для измерения (разновидность четырехзондового метода). В этом случае потребление энергии будет ничтожно малым.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные данные показывают, что устройства на основе единичных нанонитей полупроводниковых оксидных материалов могут быть использованы для создания химических сенсоров, обладающих высокой чувствительностью, стабильностью и низким энергопотреблением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wagner R. S., Ellis W.C. // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. № 5. P. 89—90.
2. Гиваргизов Е. И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 303 с.
3. Kashchiev D. Nucleation: Basic Theory with Applications. Oxford, Butterworth Heinemann, 2000.
4. Дубровский В. Г., Сибирев Н. В., Суриц Р.А. и др. // ФТП. 2006. Т. 40. В. 10. С. 1103—1110.
5. Дубровский В. Г., Сошников И. П., Сибирев Н. В. и др. // ФТП. 2007. Т. 41. Вып. 7. С. 888—896.
6. Дубровский В. Г., Сибирев Н. В., Цырлин Г. Э. // ПЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 16. С. 41—50.
7. Дубровский В. Г., Сибирев Н. В. // ПЖТФ. 2006. Т. 32. В. 5. С. 1—7.
8. Givargizov E. I. // J. Crystal Growth. 1973. V. 20(3) P. 217—226.
9. Гиваргизов Е. И., Чернов А. А. // Кристаллография. 1973. Т. 18. № 1. С. 147—153.
10. Tian B., Xie P., Kempa T. J., et al. // Nature nanotechnology. 2009. V. 4. P. 824—829.
11. Hernandez-Ramirez F., Tarancon A., Casals O. // Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 5577—5583.

Рябцев Станислав Викторович — к.ф.-мат.н., заведующий лабораторией, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2754294, e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru

Ryabtsev Stanislav V. — PhD (Phys.-Math.), head of laboratory, Solid State Physic and Nanostructures chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2754294, e-mail: ryabtsev@niif.vsu.ru

Домашевская Эвелина Павловна — д.ф.-мат.н., профессор, заведующая кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Шапошник Дмитрий Алексеевич — аспирант кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, тел.: (473) 220-89-32, e-mail: d.a.shaposhnik@gmail.com

Франциско Эрнандес-Рамирес — Каталонский институт исследований в области энергетики, Испания, г. Барселона; e-mail: fhernandez@irec.cat

Хоан Моранте — профессор, Каталонский институт исследований в области энергетики, Испания, г. Барселона; e-mail: morante@el.ub.es

Корчагина Светлана Николаевна — аспирант кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им. К. Д. Глинки; тел.: (473) 2537678, e-mail: S.N.Korchagina@gmail.com

Шапошник Алексей Владимирович — д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химии, Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки; тел.: (473) 2537678, e-mail: a.v.shaposhnik@gmail.com

Domashevskaya Evelina P. — grand PhD (Phys.-Math.), professor, head of Solid State Physics and Nanostructures chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Shaposhnik Dmitriy A. — the postgraduate student of Analytic Chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208-932, e-mail: d.a.shaposhnik@gmail.com

Francisco Hernández Ramírez — Department of Electronics, University of Barcelona; e-mail: fhernandez@irec.cat

Joan R. Morante — professor, Department of Electronics, faculty of Physics, University of Barcelona; e-mail: morante@el.ub.es

Korchagina Svetlana N. — the postgraduate student of Chemistry chair, Voronezh State Agrarian University; tel.: (473) 2537678, e-mail: S.N.Korchagina@gmail.com

Shaposhnik Alexey V. — grand PhD (Chem.), professor, head of Chemistry, Voronezh State Agrarian University; tel.: (473) 2537678, e-mail: a.v.shaposhnik@gmail.com

АТОМНАЯ СТРУКТУРА НАНОТРУБЧАТОГО АНОДНОГО ОКСИДА ТИТАНА

© 2012 О. И. Савченко¹, Н. М. Яковлева¹, А. Н. Яковлев², А. Н. Кокатев¹, Х. Петтерссон³

¹ Карельская государственная педагогическая академия, ул. Пушкинская, 17, 185680 Петрозаводск, Россия

² Петрозаводский государственный университет, пр. Ленина, 33, 185640 Петрозаводск, Россия

³ Университет г. Хальмстад, Швеция

Поступила в редакцию 30.11.2011 г.

Аннотация. Изучены нанотрубчатые рентгеноаморфные пленки TiO_2 , полученные электрохимическим окислением (анодированием) титана в электролите на основе этиленгликоля с добавкой фтористого аммония. Впервые рассчитаны структурные характеристики для 6 координационных сфер. Установлена аналогия ближнего порядка в нанотрубчатых пленках TiO_2 расположению атомов Ti и O в тетрагональной структуре анатаза.

Ключевые слова: нанотрубчатый анодный оксид титана, ближний порядок, рентгеноаморфный.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования самоорганизованных нанопористых и нанотрубчатых оксидных пленок, формируемых при особых условиях электрохимического окисления (анодирования) на поверхности ряда металлов и полупроводников, крайне актуальны, как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. В частности, внимание к нанотрубчатым анодным оксидам титана (НТАОТ) обусловлено их возможным применением в газовых сенсорах, катализаторах, солнечных элементах, биосовместимых материалах [1—5].

Впервые возможность формирования самоорганизованных нанопористых оксидных пленок при анодировании титана была продемонстрирована в 1999 году [6]. Позднее было установлено [7, 8], что анодная оксидная пленка, образующаяся при этом на поверхности металла, состоит из совокупности нанотрубок, перпендикулярных металлической подложке. Использование безводных фторсодержащих электролитов, например, глицерина или этиленгликоля с добавками NH_4F , позволило получить нанотрубчатые анодные оксидные покрытия на титане толщиной до нескольких сотен нм [2, 9]. Согласно [1—3, 7, 8], нанотрубчатые анодные оксиды титана (НТАОТ) в исходном состоянии являются рентгеноаморфными, а при термической обработке кристаллизуются с образованием анатаза и/или рутила.

В литературе приводятся данные об электроно- и рентгенографических исследованиях ближнего порядка (БП) в аморфных TiO_2 , полученных дру-

гими методами [10, 11]. Так, в работе [10] исследован диоксид титана, синтезированный гидролизом этоксида титана и состоящий из наночастиц TiO_2 размером 2—3 нм. Авторами определены характеристики взаимного расположения ближайших соседей титан-кислород Ti-O_i : первое координационное число (КЧ) $N_{\text{Ti-O}_i} = 5.3$ и радиус 1-ой координационной сферы (КС) $r_{\text{Ti-O}_i} = 0.194$ нм. Уменьшение значения 1-го КЧ по сравнению с таковым для кристаллической модификации диоксида титана, анатаза, авторы связывают с влиянием поверхностного слоя и предлагают модель строения наночастиц TiO_2 в виде анатазоподобного кристаллического «ядра», окруженного аморфной «оболочкой».

В работе [11] при электронографическом изучении аморфных пленок TiO_2 толщиной 20—50 нм, сформированных путем газофазного пиролиза и ионно-плазменного распыления, было показано, что дальность корреляции в расположении атомов для всех исследованных объектов не превышает 0.7—0.8 нм. Установлено, что для пиролитических пленок величина 1-го КЧ ($N_{\text{Ti-O}_i}$), изменяется от 5.4 до 5.8 в зависимости от температуры процесса и содержания кислорода в газовой фазе. В случае применения ионно-плазменного распыления для формирования пленок отмечался еще больший разброс значения 1-го КЧ: $N_{\text{Ti-O}_i} = 4.6—6.0$, в зависимости от концентрации кислорода в аргоново-кислородной плазме. По мнению авторов, этот факт свидетельствует о неоднородной структуре таких пленок, в которой наряду с октаэдрически коорди-

нированными относительно кислорода атомами титана присутствуют пяти- и четырехкоординированные. Таким образом, имеющиеся сведения об атомной структуре аморфных TiO_2 ограничены оценкой дальности корреляции в расположении атомов и значениями параметров 1-ой КС. Данные об особенностях БП в расположении атомов в аморфных нанотрубчатых пленках TiO_2 , сформированных анодированием титана, в литературе отсутствуют. Целью данной работы являлось рентгенографическое изучение атомной структуры анодных оксидных пленок, сформированных на титане во фторсодержащем электролите на основе этиленгликоля.

МЕТОДИКА

Объектами исследования являлись отделенные от подложки НТАОТ, полученные анодированием титана (BT1-00) в электролите $C_2H_4(OH)_2 + 0.25\% NH_4F$. Предварительно полированные образцы титана химически очищались в 3% NaOH и промывались в дистиллированной воде. Анодирование проводилось в трехэлектродной ячейке с платиновым противэлектродом при комнатной температуре и напряжении $U_a = 60$ В в течение 29 часов. После анодирования образцы промывались в этиловом спирте и дистиллированной воде. В процессе роста автоматически регистрировались зависимости плотности тока от времени анодирования.

Изучение строения поверхности, поперечного сечения НТАОТ и оценка толщины оксидной пленки проводилось на сканирующем электронном микроскопе JSM-6480LV (JEOL, Япония). Электронно-микроскопические изображения обрабатывались с помощью программно реализованных процедур структурно-морфологического анализа неоднородностей [12].

Атомная структура исследовалась методом рентгеноструктурного анализа. Рентгенографирование проводилось на автоматических дифрактометрах ДРОН-4.07 и ARL X'TRA с использованием CuK_α излучения. В результате эксперимента регистрировалось распределение интенсивности рассеяния образцом $I(2\theta)$ в диапазоне углов $2\theta = 10\text{—}100^\circ$ с шагом 0.5° . Время накопления импульсов на точку при пошаговой регистрации составляло 40 сек (ДРОН-4.07) и 2 сек (ARL X'TRA). Многократное рентгенографирование образцов, строгие требования к точности юстировки исследуемого объекта позволили производить измерения интенсивности рассеяния с погрешностью, не превышающей 2—4%. Обработка резуль-

татов рентгенографирования осуществлялась с помощью пакета прикладных программ ANALIZ. Особенности методики эксперимента и обработки рентгенографических данных при исследовании тонкопленочных аморфных объектов аналогичны ранее описанным в работах [13—17]. Кратко изложим основные этапы реализации этой методики. На первом этапе осуществляется переход к зависимости $I(s)$, где $s = \frac{4 \cdot \pi \cdot \sin \theta}{\lambda}$ — дифракционный вектор, и введение стандартных поправок на рассеяние воздухом, поляризацию и поглощение. Интенсивность рассеяния оксидной пленкой $I_o(s)$ с учетом поправок на рассеяние воздухом $I_a(s)$, поляризацию P и поглощение A при использовании геометрии на отражение ($\theta - 2\theta$) и монохроматизации первичного пучка имеет вид

$$I_o(s) = [I_m(s) - I_a(s)] \cdot P^{-1} \cdot A^{-1}, \quad (1)$$

где I_m — измеренная интенсивность рассеяния оксидной пленкой,

$$I_a = \left(\frac{I_{air}}{2} \right) \cdot \left[1 + \exp\left(-\frac{2\mu_m \cdot \rho \cdot \delta}{\sin \theta}\right) \right], \quad (2)$$

$$A = \left(\frac{1}{2\mu_m \cdot \rho} \right) \cdot \left[1 - \exp(-2\mu_m \cdot \rho \cdot \delta / \sin \theta) \right], \quad (3)$$

$$P = (1 + \cos^2 2\theta_M \cdot \cos^2 2\theta) / (1 + \cos^2 2\theta_M), \quad (4)$$

где μ_m — массовый коэффициент поглощения, ρ — плотность оксидной пленки, $\theta_M = 13.33^\circ$ — брэгговский угол монохроматора, δ — толщина оксидной пленки. В данной работе значение плотности оксидной пленки выбиралось равным $\rho = 3.9$ г/см³ [18]. Далее интенсивность рассеяния оксидной пленкой приводится к абсолютным электронным единицам по методу Уоррена [19] с последующим исключением комптоновского рассеяния.

Характеристики ближнего порядка (радиусы координационных сфер r_{ij} , координационные числа N_{ij} и величины σ_{ij} , определяющие размытия координационных сфер в аморфном материале) рассчитывались методом парных функций Финбака — Уоррена [16, 17] для первых шести КС. Метод предполагает построение распределения функций парного взаимодействия атомов, являющегося аналогом радиального распределения электронной плотности материала, из приведенных к электронным единицам экспериментальных интенсивностей рассеяния с последующим расчетом характеристик ближнего порядка методом наименьших квадратов (МНК). Кривая распределения парных функций определяется соотношением

$$\sum_i \sum_j \frac{N_{ij}}{r_{ij}} \cdot P'_{ij}(r) = 2\pi^2 r \rho_e \sum_j Z_j + \int_0^{s_m} i(s) \cdot \exp(-\alpha^2 s^2) \sin sr \cdot ds \quad (5)$$

где суммирование (по j) ведется по составу ячейки, которая для TiO_2 включает один атом металла и 2 атома кислорода (правую часть (5) вычисляют по экспериментальным данным и обозначают $D(r)$). Здесь: ρ_e — средняя электронная плотность; Z_j — порядковый номер элементов, входящих в состав ячейки; $i(s) = \left(I_N - \sum_j f_j^2(s) \right) \cdot g^{-2}(s)$; I_N — интен-

сивность рассеяния оксидной пленкой в электронных единицах; f_j — функция атомного рассеяния атомов j -го сорта; $g^{-2}(s)$ — обостряющий множитель; $\exp(-\alpha^2 s^2)$ — фактор затухания, $P'_{ij}(r)$ — эффективная функция парного взаимодействия атомов (или эффективная парная функция) i -го и j -го атомов, s_m — наибольшее значение дифракционного вектора s , до которого возможно проводить измерения. В данной работе значение $s_m = 62 \text{ nm}^{-1}$, факторы атомного и комптоновского рассеяния были взяты из [20, 21].

Парные функции находили фурье-преобразованием теоретической функции, соответствующей интерференции между атомами определенного типа (**Ti–O**, **Ti–Ti**, **O–O**) и постоянному межатомному расстоянию r_{ij}

$$P_{ij}(r) = \int_0^{s_m} \frac{f_i f_j}{g^2(s)} \cdot \exp(-\alpha^2 s^2) \cdot \sin sr_{ij} \cdot \sin sr \cdot ds \quad (6)$$

Поскольку в реальном материале всегда имеется некоторый разброс межатомных расстояний, вводили функцию распределения расстояний $G(r'_{ij})$ в виде функции Гаусса:

$$G(r'_{ij}) = A' \cdot \exp\left[-(r'_{ij} - r_{ij})^2 / \sigma_{ij}^2\right], \quad (7)$$

где A' — нормирующий множитель, а σ_{ij} — величина, характеризующая размытие координационной сферы. Эффективная парная функция $P'_{ij}(r)$ есть свертка (6) и (7). Левая часть (5) представляет собой линейную комбинацию N_{ij} с коэффициентами r_{ij} и $P_{ij}(r)$. Рассматривая (5) в интервале от 0 до некоторого r_{\max} , получаем систему линейных уравнений относительно N_{ij} , т.к. остальные параметры известны. Данная система решается методом наименьших квадратов (МНК). В первом приближении значения r_{ij} и σ_{ij} определялись по положениям и ширине максимумов $D(r)$ и использовались для

расчета МНК. Дальнейшее уточнение r_{ij} и σ_{ij} проводилось путем сравнения экспериментальной кривой $D(r)$ и кривой $D_{\text{МНК}}(r)$, синтезированной из полученных МНК значений N_{ij} и каждого набора r_{ij} и σ_{ij} в соответствии с

$$D_{\text{МНК}}(r) = \sum_i \sum_j \frac{N_{ij}}{r_{ij}} P'_{ij}(r). \quad (8)$$

С помощью вариаций значений r_{ij} и σ_{ij} добивались совпадения кривых $D(r)$ и $D_{\text{МНК}}(r)$ в пределах $\Delta D(r) \sim 3\text{—}5\%$ в каждой точке кривой $D(r)$. Таким образом, при расчете величин N_{ij} , r_{ij} и σ_{ij} , характеризующих ближний порядок в исследуемом аморфном материале, использовался МНК для нахождения N_{ij} , наряду с методом последовательных приближений для определения r_{ij} и σ_{ij} . Исползованный метод расчета практически исключает влияние обрыва экспериментальной кривой интенсивности, поскольку интегрирование по s проводят в одном и том же интервале в обеих частях уравнения (5). Это позволяет корректно определить КЧ и радиусы КС, используя распределение интенсивности рассеяния исследуемым объектом в ограниченном интервале значений s . Кроме того, представление функции радиального распределения электронной плотности в виде суммы функций парного взаимодействия атомов, описывающих распределение электронной плотности пар атомов (**Ti–O**, **Ti–Ti**, **O–O**), находящихся на различных межатомных расстояниях, позволяет определить число соседей на тех КС, которые не разрешаются на кривой радиального распределения.

Однако получение достоверной информации о БП в аморфных материалах этим методом становится возможным при условии практически гомогенного состава исследуемого объекта [22]. Согласно литературным данным [1, 2, 5, 7, 23], нанотрубчатые пленки, образованные долговременным анодированием титана, имеют однородный химический состав, соответствующий стехиометрическому TiO_2 . В этом случае применение метода парных функций Финбака-Уоррена для интерпретации результатов фурье-преобразования дифракционных данных весьма перспективно, поскольку дает возможность определить характеристики БП аморфного материала для нескольких координационных сфер.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На кривой, описывающей изменение плотности тока $j_a(t)$ со временем в процессе анодирования **Ti** (рис. 1) выделяются три участка: спада (**A**), подъе-

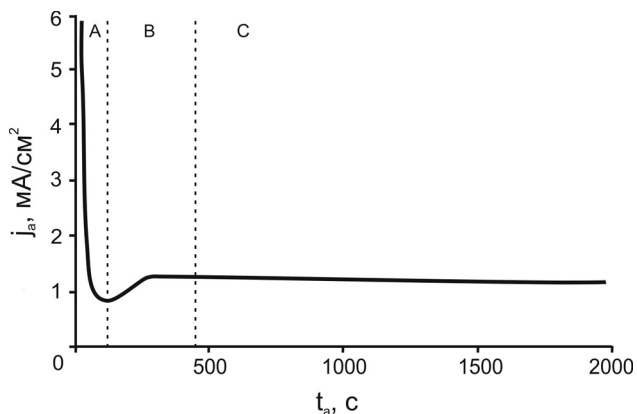


Рис. 1. Изменение плотности тока со временем $j_a(t)$ при анодировании титана в $C_2H_4(OH)_2 + 0.25\%NH_4F$ при напряжении 60 В и комнатной температуре. А, В, С — стадии формирования нанотрубчатой структуры. Показан начальный участок зависимости

ма тока (В) и выхода в стационарный режим роста (С). Ход $j_a(t)$ соответствует зависимости, характерной для роста самоорганизованных оксидных нанопористых и нанотрубчатых оксидных пленок, формируемых на поверхности Al, Ti, Nb [1—5]. Известно, что различные участки $j_a(t)$ соответствуют стадиям формирования пленки: А — образованию барьерного слоя, В — зарождению и самоорганизации пор и С — стационарному росту массива пор или трубок. После выхода в стационарный режим изменение величины тока не превышало 3%, т.е. лежало в пределах погрешности эксперимента.

На СЭМ-изображениях поверхностей исследованных оксидов (рис. 2) хорошо видно, что со стороны металла (поверхность барьерного слоя) пленка имеет ячеистую структуру (рис. 2а), а на поверхности пористого слоя находятся выходы нанотрубок (рис. 2б). Путем статистического анализа СЭМ-изображений [12] было установлено, что величина эффективного диаметра ячеек (т.е. диаметра круга, площадь которого равна площади объекта) составляет $d_n = (197 \pm 39)$ нм, а внутреннего диаметра трубок — $d_r = (87 \pm 2)$ нм. Оценка толщины оксидной пленки по изображению поперечного слома (рис. 2в) дает значение $\delta \approx 40$ мкм. Таким образом, электронно-микроскопическое изучение исследованных в настоящей работе пленок, сформированных анодированием титана во фторсодержащем этиленгликолевом электролите показало, что они имеют характерную ячеисто-трубчатую структуру.

На кривых распределения интенсивности $I(s)$ рассеяния рентгеновских лучей (рис. 3а) в исследованном диапазоне наблюдаются лишь два диф-

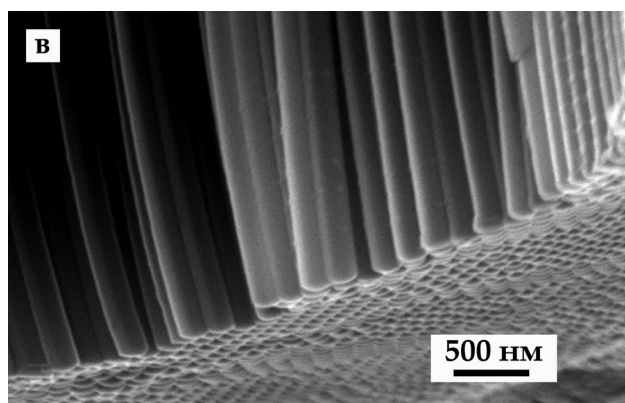
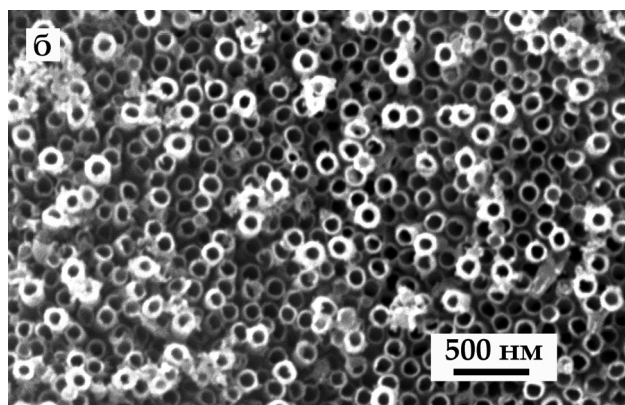
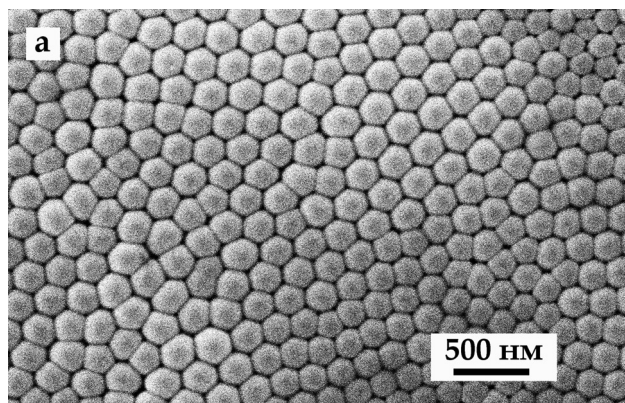


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности барьерного (а) и трубчатого (б) слоев, а также поперечного слома (в) НТАОТ, сформированного анодированием титана в $C_2H_4(OH)_2 + 0.25\%NH_4F$, время анодирования 29 часов.

фузных максимума при $s_1 \approx 20 \text{ нм}^{-1}$, $s_2 \approx 40 \text{ нм}^{-1}$. Такой вид $I(s)$ свидетельствует о рентгеноаморфности объектов исследования.

На кривых распределения электронной плотности $D(r)$ (рис. 4), рассчитанной Фурье-преобразованием дифракционных данных, четко выявляются два пика при $r_1 \approx 0.195$ нм и $r_2 \approx 0.36$ нм. Первый максимум на кривой $D(r)$, определяющий число ближайших соседей Ti–O и расстояние между ними, достаточно хорошо разре-

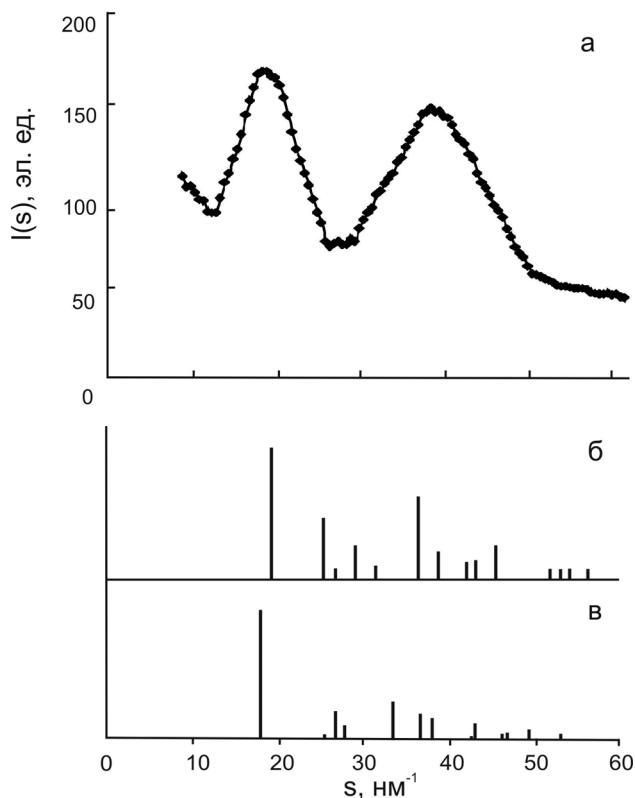


Рис. 3. Распределение интенсивности рассеяния $I(s)$ нанотрубчатой пленкой TiO_2 , $s = 0.9\text{--}6.2 \text{ nm}^{-1}$ (а) в сравнении со штрих-диаграммами рутила (б) и анатаза (в) [23]

шен. Характер хода $D(r)$ дает возможность предположить, что корреляция в расположении атомов в исследуемой оксидной пленке существует на расстояниях $r \leq 0.5 \text{ nm}$.

Сопоставление распределений интенсивности рассеяния $I(s)$ рентгеноаморфными пленками с дебаеграммами кристаллических модификаций TiO_2 — рутила и анатаза (рис. 3 б, в), показало, что скопления линий и рутила, и анатаза располагаются в области диффузных максимумов экспериментальных кривых $I(s)$. А значит, результаты такого сравнения не позволяют сделать вывод о соответствии характера расположения атомов в аморфном TiO_2 той или иной кристаллической модификации.

С помощью известной информации о структурах анатаза и рутила [18], были рассчитаны радиусы КС (в пределах установленной дальности корреляции) и соответствующие КЧ для пар Ti–O, O–O, Ti–Ti (табл. 1).

Следует отметить, что основным структурным мотивом обеих кристаллических модификаций являются октаэдры TiO_6 , различающиеся своим пространственным расположением: в структуре анатаза каждый октаэдр соединен с 8-ю соседними,

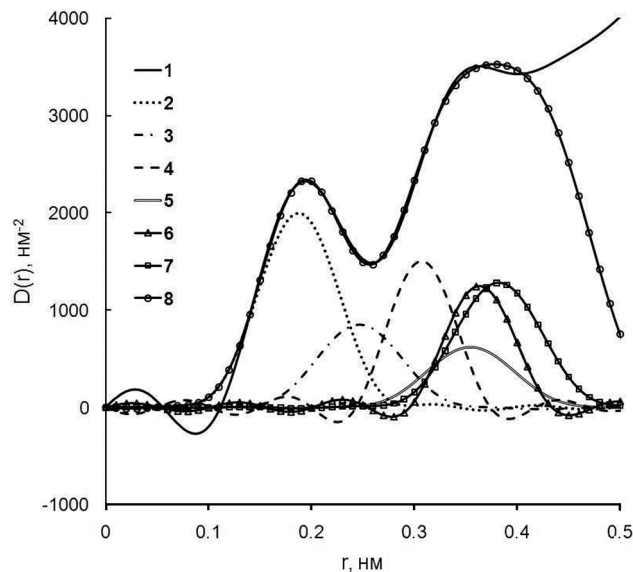


Рис. 4. Кривая $D(r)$ для нанотрубчатой пленки TiO_2 , сформированной в $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + 0.25\% \text{ NH}_4\text{F}$ (1), а также вклады шести координационных сфер Ti–O (1) (2), O–O (2) (3), Ti–Ti (1) (4), O–O (2) (5), Ti–Ti (2) (6), Ti–O (2) (7) и кривая, представляющая сумму этих вкладов (8)

а в рутиле — с 10-ю [24]. Как видно из табл. 1, параметры КС, образованных ближайшими соседями Ti–O и O–O в анатазе и рутиле, близки друг другу. Для КС, образованной ближайшими соседями Ti–Ti, величина КЧ в структуре анатаза в два раза больше, чем в рутиле, при практически одинаковых значениях радиуса КС. Для последующих координационных сфер значения КЧ и радиусов КС в анатазе и рутиле заметно отличаются друг от друга, что обусловлено различной упаковкой координационных октаэдров. Из вышеизложенного следует, что знание характеристик для первой КС в рентгеноаморфном TiO_2 явно недостаточно для идентификации БП, поскольку существенные различия в расположении атомов в кристаллических структурах анатаза и рутила отмечаются лишь, начиная с КС, образованной ближайшими соседями Ti–Ti. **Следовательно, только определение характеристик для нескольких КС, т. е. в пределах дальности корреляции в расположении атомов, дает возможность установить соответствие типа БП в расположении атомов в рентгеноаморфном TiO_2 анатазу или рутилу.**

В табл. 1 также представлены средневесовые значения КЧ и радиусов КС для кристаллических модификаций анатаза и рутила. Используя полученные значения $\langle r_{ij} \rangle$ в качестве исходного варианта расчета, методом Финбака — Уоррена были определены структурные характеристики аморф-

ных TiO₂ для первых шести координационных сфер (табл. 2).

На рис. 4 наряду с $D(r)$, рассчитанной из экспериментальных интенсивностей рассеяния, представлены кривые, характеризующие первые шесть вкладов от пар атомов Ti–O_I, O–O_I, Ti–Ti_I, O–O_{II}, Ti–Ti_{II}, Ti–O_{II}, а также сумма этих вкладов $D_c(r)$. Найденные значения координационных чисел аморфной НТАОТ хорошо соответствуют последовательности координационных чисел в анатазе (табл. 1 и 2). Наблюдаемые отличия величин радиусов координационных сфер свидетельствуют о некотором искажении «ячейки порядка» в аморфной пленке TiO₂ по сравнению с анатазом. Для всех исследованных образцов (табл. 2) наименее размыты координационные сферы, отвечающие парам атомов Ti–Ti. Следует отметить уменьшение значения радиусов координационных сфер, образованных парами атомов O–O_I и O–O_{II}. Исходя из

величин радиусов КС, образованных ближайшими соседями Ti–O_I, O–O_I и Ti–Ti_I, можно оценить значения углов O–Ti–O (α_{O-Ti-O}) и Ti–O–Ti ($\beta_{Ti-O-Ti}$) в исследуемой рентгеноаморфной структуре. Расчет дает следующие значения: $\alpha_{O-Ti-O} = (82 \pm 12)^\circ$, $\beta_{Ti-O-Ti} = (108 \pm 6)^\circ$, тогда как средневесовые значения углов в анатазе равны $\alpha_{O-Ti-O} = (93 \pm 12)^\circ$ и $\beta_{Ti-O-Ti} = 102^\circ$ соответственно. Таким образом, наблюдается уменьшение угла O–Ti–O и соответственное увеличение угла Ti–O–Ti по сравнению со структурой анатаза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты рентгенографического исследования нанотрубчатых анодных оксидов толщиной 40 мкм, сформированных электрохимическим окислением в электролите на основе этиленгликоля C₂H₄(ОН)₂ с добавкой 0.25 % NH₄F, свидетельствуют о том, что они являются рентгеноа-

Таблица 1. Радиусы координационных сфер (r_{ij}), соответствующие координационные числа (N_{ij}), а также их средневесовые значения $\langle r_{ij} \rangle$ и $\langle N_{ij} \rangle$ для кристаллических модификаций TiO₂

Тип сферы	анатаз				рутил					
	r_{ij} , Å	N_{ij} , ат	$\langle r_{ij} \rangle$, Å	$\langle N_{ij} \rangle$, ат	r_{ij} , Å	N_{ij} , ат	$\langle r_{ij} \rangle$, Å	$\langle N_{ij} \rangle$, ат		
Ti–O	1.937	4	1.947	6	1.947	4	1.959	6		
	1.966	2			1.982	2				
O–O	2.448	2	2.826	10	2.532	1	2.871	13		
	2.801	4			2.778	8				
	3.040	4			2.959	2				
Ti–Ti	3.040	4	3.040	4	2.959	2	2.959	2		
					3.721	2			3.964	1
O–O	3.785	4	3.788	7	3.895	2	3.918	3		
	3.931	1								
	3.785	4			3.569	8				
Ti–Ti	3.785	4	3.785	4	3.569	8	3.569	8		
Ti–O	3.867	8	3.867	8	3.486	4	3.524	8		
					3.561	4				
Ti–O	4.251	8	4.258	16	4.082	8	4.082	8		
	4.265	8								

Таблица 2. Характеристики ближнего порядка для различных координационных сфер в нанотрубчатых TiO₂

Параметр БП	Значение параметра БП					
	Ti–O (1)	O–O (1)	Ti–Ti (1)	O–O (2)	Ti–Ti (2)	Ti–O (2)
r_{ij} , Å	1.88	2.48	3.06	3.55	3.65	3.80
σ_{ij} , Å	0.24	0.22	0.08	0.25	0.12	0.24
N_{ij} , ат.	6.1±0.1	11.4±1.3	4.5±0.2	8.9±1.5	4.3±0.1	8.4±0.2
$\Delta r_{ij} = (0.01—0.02)$ Å, $\Delta \sigma_{ij} = (0.01—0.06)$ Å						

морфными с дальностью корреляции в расположении атомов не более 0.5 нм.

Результаты расчета структурных характеристик с применением метода парных функций дают основания утверждать, что расположение атомов в области ближнего порядка в исследованных аморфных нанотрубчатых пленках TiO₂ близко к реализуемому в тетрагональной структуре анатаза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Macak J. M., Tsuchiya H., Ghicov A., et al.* // Solid State and Materials Science. 2007. V. 11. P. 3.
2. *Roy P., Berger S., Schmuki P.* // Angewandte Chemie. 2011. V. 50. № 13. P. 2904.
3. *Grimes C. A.* // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. P. 1451.
4. *Park S., Eom S., Dong H., et al.* // Res. Chem. Intermed. 2010. V. 36. P. 77.
5. *Ghicov A., Schmuki P.* // Chem. Commun. 2009. P. 2791.
6. *Zwilling V., Aucouturier M., Darque-Ceretti E.* // Electrochim. Acta. 1999. V. 45. P. 921.
7. *Varghese O. K., Gong D., Paulose M., et al.* // J. Mater. Res. Jan. 2003. V. 18. № 1. P. 156.
8. *Vega V., Prida V. M., Hernandez-Velez M., et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2007. V. 2. P. 355.
9. *Paulose M., Shankar K., Yoriya S., et al.* // J. Phys. Chem. Lett. B. 2006. V. 110. P. 16179.
10. *Zhang H., Chen B., Banfield J., et al.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 214106.
11. *Толстихина А. Л., Сорокина К. Л.* // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 2. С. 339.
12. *Яковлева Н. М., Яковлев А. Н., Гафиятуллин М. М. и др.* // Заводская лаборатория. 2009. Т. 75. № 2. С. 21.
13. *Mozzi R. L., Warren B. E.* // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2. № 4. P. 164—172.
14. *Яковлева Н. М., Фофанов А. Д.* // Изв. АН СССР. Неорган. мат. 1985. Т. 21. № 1. С. 48—50.
15. *Aleshina L. A., Malinenko V. P., Phouphanov A. D., et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 1986. V. 87. P. 350—360.
16. *Яковлева Н. М., Яковлев А. Н., Чупахина Е. А.* // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 7. С. 1275.
17. *Yakovleva N. M., Yakovlev A. N., Chupakhina E. A.* // Thin Solid Films. 2000. V. 366. P. 37.
18. WWW-МИНКРИСТ (2012). Кристаллографическая и кристаллохимическая База данных для минералов и их структурных аналогов. <http://database.iem.ac.ru/mincryst> (WWW-МИНКРИСТ, Анатаз-190), (WWW-МИНКРИСТ, Рutil-4028).
19. *Уоррен Б. Е.* // Кристаллография. 1971. Т. 16. № 7. С. 1264—1270.
20. Atomic Scattering Factor for X-ray [электронный ресурс] — режим доступа: <http://133.50.156.143/~seto/eng/index.php?Atomic%20Scattering%20Factor%20for%20X-ray>, свободный — Загл. с экрана.
21. *Миркин Л. И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. / Под ред. Я. С. Уманского. М: Физматлит, 1961. 863 с.
22. *Яковлева Н. М., Яковлев А. Н., Чупахина Е. А. и др.* // Научные технологии. 2004. Т. 5. № 11. С. 3.
23. *Berger S., Albu S. P., Schmidt-Stein F., et al.* // Surface Science. 2011. V. 605. P. L57.
24. *Hanaor D. A., Sorrell C. C.* // J. Mater. Sci. 2011. V. 46. P. 855.

Савченко Ольга Ивановна — ст. преподаватель кафедры теоретической физики и МФФ, Карельская государственная педагогическая академия; тел.: (921) 7005998, e-mail: savchenko@kspu.karelia.ru

Яковлева Наталья Михайловна — д.ф.-мат.н., профессор, зав. кафедрой теоретической физики и МФФ, Карельская государственная педагогическая академия; тел.: (911) 4001116, e-mail: nmyakov@kspu.karelia.ru

Яковлев Александр Николаевич — к.ф.-мат.н., доцент кафедры общей физики, Петрозаводский госуниверситет; тел.: (911) 4172944, e-mail: yakov@psu.karelia.ru

Кокатев Александр Николаевич — аспирант кафедры теоретической физики и МФФ, Карельская государственная педагогическая академия; тел.: (911) 4051341, e-mail: nelan-oksidi@bk.ru

Петтерссон Хокан — профессор, зав. лабораторией математики, физики и электротехники, университет г. Хальмштад, Швеция; тел.: +46 (0) 35167306, e-mail: Hakan.Pettersson@hh.se

Savchenko Olga I — senior lecturer of Theoretical Physics and MTP chair, Karelian State Pedagogical Academy; tel.: (921) 7005998, e-mail: savchenko@kspu.karelia.ru

Iakovleva Natalia M. — grand PhD (Phys.-Math.), professor, head of Theoretical Physics and MTP chair, Karelian State Pedagogical Academy; tel.: (911) 4001116, e-mail: nmyakov@kspu.karelia.ru

Iakovlev Alexander N. — PhD (Phys.-Math.), associate professor of General Physics chair, Petrozavodsk State University; tel.: (911) 4172944, e-mail: yakov@psu.karelia.ru

Kokatev Alexander N. — the post graduate student of Theoretical Physics and MTP chair, Karelian State Pedagogical Academy; tel.: (911) 4051341, e-mail: nelan-oksidi@bk.ru

Håkan Pettersson — professor, head of MPE-laboratory, Halmstad University, Sweden; tel.: +46 (0) 35167306, e-mail: Hakan.Pettersson@hh.se

МОДИФИКАЦИЯ ПЛЕНКИ СЕЛЕНИДА СВИНЦА ПУТЕМ ВЫДЕРЖКИ В РАСТВОРЕ СОЛИ ОЛОВА (II)

© 2012 З. И. Смирнова¹, Л. Н. Маскаева¹, В. Ф. Марков¹, В. И. Воронин², М. В. Кузнецов³

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
ул. Мира 19, 620002 Екатеринбург, Россия

² Институт физики металлов УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской 18, 620990 Екатеринбург, Россия

³ Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 15.05.2012 г.

Аннотация. Методами рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии при послойном травлении исследованы тонкие поликристаллические пленки PbSe после выдержки в растворе хлорида олова(II) при температуре 353 К. Выполнено концентрационное профилирование слоев пленки толщиной до ~21 нм, определены основные химические формы элементов на ее поверхности. Показано, что контакт «пленка PbSe — водный раствор SnCl₂» приводит к вхождению олова в поверхностные слои базового материала при одновременном понижении степени совершенства его кристаллической структуры.

Ключевые слова: селенид свинца, тонкие пленки, модификация поверхности, гидрохимическое осаждение, адсорбция из раствора.

ВВЕДЕНИЕ

Селенид свинца находит широкое применение в оптоэлектронике, сенсорной и лазерной технике. Приборы на его основе способны к генерации и детектированию электромагнитного излучения в средней области инфракрасного спектра (3—5 мкм) [1]. Известно, что введение в PbSe олова, таллия, йода и других элементов оказывает сильное влияние на его электрофизические и оптические свойства [2, 3]. Кроме того, при допировании возможно формирование твердых растворов, в которых обеспечивается плавное регулирование свойств. Особенно перспективными являются твердые растворы замещения Pb_{1-x}Sn_xSe, формирование структуры которых приводит к инверсии зон проводимости и расширению спектрального диапазона чувствительности материала в длинноволновую область ИК-спектра [4].

Целью настоящей работы являлось исследование легирования пленок селенида свинца оловом (II) путем их выдержки в водном растворе SnCl₂. Предполагается, что при этом могут протекать разнообразные сорбционно-диффузионные процессы, в частности, топахимическая ионообменная реакция между катионами Pb²⁺ базового материала и ионами Sn²⁺ водного раствора.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Суть методики легирования селенида свинца заключалась в следующем. Базовый материал PbSe в виде тонкой пленки толщиной 600—700 нм наносился на поверхность ситалловой подложки химическим осаждением из водных реакционных смесей [5], содержащих ацетат свинца Pb(CH₃COO)₂, селенокарбамид CH₄N₂Se, этилендиамин C₂H₈N₂, сульфит натрия Na₂SO₃, ацетат аммония NH₄(CH₃COO) и йодид аммония NH₄I. Затем синтезированные слои PbSe выдерживали в течение трех часов при температуре 353 К в водном растворе хлорида олова SnCl₂, содержащем добавки цитрата натрия Na₃C₆H₅O₇ и гидроксида натрия NaOH.

В настоящей работе были изучены состав поверхностного слоя и распределение химических элементов по глубине, возникающее в результате гетерогенных реакций, протекающих на границе «пленка PbSe — водный раствор SnCl₂», а также влияние выдержки в растворе SnCl₂ на кристаллическую структуру селенида свинца.

Концентрационное профилирование и определение химических форм элементов пленки Pb(Sn)Se, полученной обработкой исходного PbSe в растворе хлорида олова(II), было выполнено методом РФЭС [6] на электронном спектрометре

ESCALAB MK II (VG Scientific, Великобритания) с магниевым катодом в качестве источника немонахроматического рентгеновского излучения $MgK\alpha$ (1253.6 эВ). В камере электронного спектрометра поддерживался сверхвысокий вакуум (10^{-8} Па). Послойный анализ проводили путем травления пленки Ag^+ -пучком. Для интерпретации типа химических связей элементов по сдвигу полос в РФЭ-спектрах в качестве калибровочной использовали линию $C1s$ (284.5 эВ).

Рентгеновский анализ пленок выполнен на дифрактометре ДРОН-УМ1. Рентгенограммы снимали в медном излучении с применением пиролитического графита в качестве монохроматора для выделения $CuK\alpha_{1,2}$ -дуплета из сплошного спектра в интервале углов 2θ от 20 до 75° в режиме пошагового сканирования с $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ и экспозицией 5 с. Уточнение структурных параметров синтезированных пленок проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам РФЭС-анализа после выдержки пленок селенида свинца в растворе хлорида олова (II) в его поверхностных слоях было зарегистрировано присутствие следующих элементов: Pb, Sn, Se, O, I, S и Na.

Наличие олова на поверхности исследованных слоев PbSe свидетельствует о его вхождении в исходную пленку после контакта с раствором соли $SnCl_2$. Примесь натрия, по-видимому, обусловлена легким проникновением ионов Na^+ малого радиуса (0.098 нм) [8] в структуру PbSe из водного раствора хлорида олова (II), в состав которого входят натрийсодержащие реагенты. Присутствие примеси йода связано с введением йодида аммония в

исходную реакционную смесь при получении пленки селенида свинца.

Присутствие кислорода в исследуемых пленках объясняется, во-первых, спецификой их гидрохимического синтеза, механизм которого не исключает включение кислородсодержащих фаз в объем и поверхностные слои материала. Во-вторых, поверхность PbSe склонна к окислению при хранении на воздухе. В-третьих, кислород входит в состав загрязнений на поверхности пленки, например, за счет адсорбирующихся паров рабочей жидкости диффузионного насоса в ходе РФЭС-анализа.

Примесь углерода связывается нами с загрязнениями поверхности за счет адсорбции цитрат-ионов $C_6H_5O_7^{3-}$, паров рабочей жидкости диффузионного насоса, наличием продуктов распада селенокарбамида CH_4N_2Se (цианамида H_2CN_2 , гуанидина H_3CN_3) при синтезе пленок PbSe.

Результаты исследования распределения элементов по глубине исследуемой пленки приведены в таблице. Соединения углерода, наличие которых большей частью обусловлено поверхностными загрязнениями, не учитывались. При проведении количественного элементного анализа считали, что при травлении за 1 мин удалялось ~6 нм поверхностного слоя изучаемого селенида.

Из данных таблицы видно, что по мере удаления от межфазной поверхности возрастает относительная концентрация свинца и селена, а содержание олова, кислорода, натрия и йода, напротив, снижается. Концентрация олова на поверхности модифицированной пленки PbSe составила 5.4 ат. %, однако резко уменьшается в глубину. Через 210 с ионного травления на расстоянии 21 нм от поверхности содержание олова (II) составляет около 0.4 ат. %. Концентрация примесей натрия и йода при этом

Таблица 1. Состав поверхности слоев пленки Pb(Sn)Se до ионного травления, а также после травления в течение 30, 90 и 210 с по данным РФЭС. Скорость ионного распыления ~0.1 нм/с. Угол регистрации фотоэлектронов 90° (глубина анализируемого слоя 2—4 нм)

Анализируемый слой пленки	Концентрация анализируемых элементов, ат. %					
	Pb	Sn	Se	O	I	Na
поверхность до ионного травления	30.4	5.4	22.5	37.1	0.4	4.1
поверхность после стравливания слоя толщиной 3 нм	52.1	1.8	38.6	5.3	0.3	1.9
поверхность после стравливания слоя толщиной 9 нм	57.0	0.7	38.2	3.3	0.2	0.5
поверхность после стравливания слоя толщиной 21 нм	58.2	0.4	38.9	2.3	0.1	0.2

также быстро снижается почти до нуля. Таким образом, глубина внедрения ионов олова (II) в пленку PbSe в результате проведенного процесса легирования не превышает двух десятков нанометров.

Наблюдаемый рост содержания свинца и уменьшение количества кислорода по мере удаления от поверхности пленки можно в первом приближении связать с существованием на поверхности Pb(Sn)Se окисленных форм свинца или олова, которые удаляются ионной обработкой.

Йод как примесь, подобно кислороду, склонен к концентрированию на межфазной поверхности

пленки PbSe еще на стадии ее гидрохимического синтеза, что согласуется с общими представлениями о механизме роста кристаллов [9].

Химическое состояние элементов в поверхностном слое исследуемого материала Pb(Sn)Se определяли по положению линий на РФЭ-спектрах внутренних электронных уровней атомов Pb, Sn, Se, O, I, Na и С в сравнении со спектрами индивидуальных пленок PbSe и SnSe. Полученные данные для Pb4f-, Sn3d-, Se3d- и O1s-уровней соответствующих атомов представлены на рис. 1.

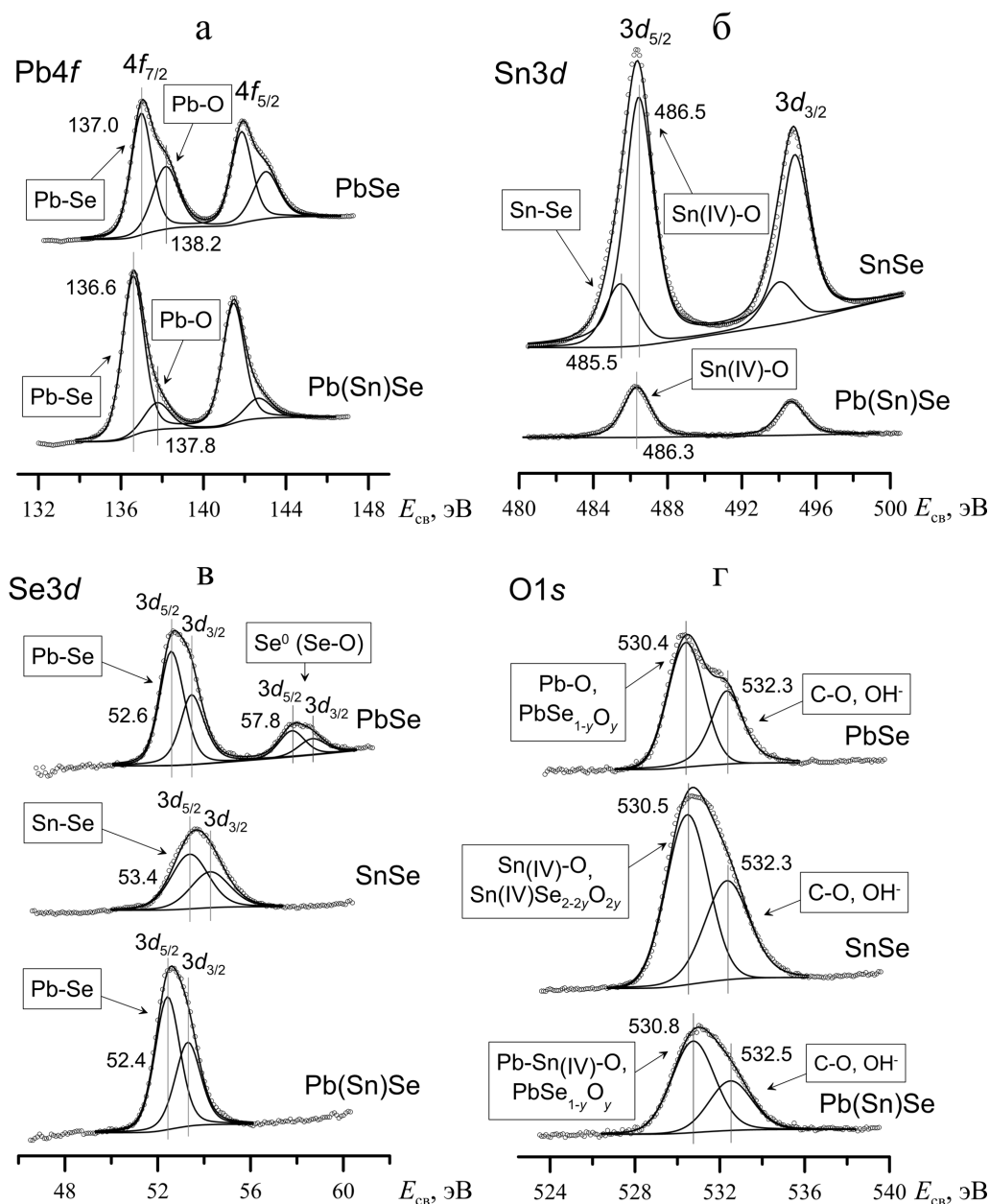


Рис. 1. Рентгеноэлектронные спектры внутренних электронных уровней атомов свинца, олова, кислорода, селена в пленках Pb(Sn)Se и индивидуальных пленках сравнения PbSe и SnSe до ионного травления: (а) Pb4f, (б) Sn3d, (в) Se3d, (г) O1s. Угол регистрации фотоэлектронов 90° (глубина анализируемого слоя 2—4 нм)

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы. Свинец в пленках PbSe и Pb(Sn)Se частично находится в составе оксидных (гидроксидных) фаз, образуя связи Pb–O [10, 11] (возможно, Pb–O–H [12]) с энергией $E_{\text{св(Pb4f)}} \sim 138.0$ эВ (рис. 1а). Интересно, что олово на поверхности пленки SnSe по положению Sn3d-уровня (рис. 1б) отвечает преимущественному его состоянию в оксиде SnO₂ [13], что также было зафиксировано и в пленке Pb(Sn)Se. При этом основными химическими формами нахождения селена в поверхностных слоях пленок PbSe, SnSe и Pb(Sn)Se толщиной ~2–4 нм являются селениды металлов (рис. 1в) [14, 15].

Рентгеноэлектронные O1s-спектры пленок PbSe, SnSe и Pb(Sn)Se (рис. 1г) содержат две составляющие. Компонента с энергией связи ~532.0 эВ обусловлена присутствием на поверхности пленок сорбированных молекул рабочей жидкости диффузионного насоса и, возможно, OH⁻-групп. Компонента с максимумом при ~530.5 эВ во всех трех пленках принадлежит оксидам свинца и олова, хотя можно предположить и существование твердых растворов замещения Me–Se–O. Для пленок PbSe и SnSe это, соответственно, оксид свинца со связью Pb–O и оксид олова SnO₂ (или твердые растворы PbSe_{1-y}O_y и SnSe_{2-2y}O_{2y}). Вместе с тем, положение O1s-линии кислорода в пленке Pb(Sn)Se практически совпадает с таковым для пленок PbSe и SnSe, т.е. также отвечает оксидам со связями Pb–O и Sn(IV)–O. Наличие последних в слоях Pb(Sn)Se подтверждается значениями энергий связи Pb4f-уровня свинца 137.8 эВ (рис. 1а) и Sn3d-уровня олова 486.3 эВ (рис. 1б), характерными для указанных соединений. Поэтому можно предположить, что на поверхности Pb(Sn)Se присутствуют либо индивидуальные оксидные фазы свинца и олова: оксид со связью Pb–O и SnO₂, либо фаза твердого раствора замещения Pb–Sn(IV)–O. Кроме того, возможно, одной из оксидных фаз, для которой $E_{\text{св(O1s)}} \sim 530.5$ эВ и $E_{\text{св(Pb4f)}} \sim 136.6$ эВ, является PbSe_{1-y}O_y.

Таким образом, трехчасовая выдержка пленок PbSe в водном растворе соли SnCl₂ при условиях, заданных в работе, привела к вхождению олова в их поверхностные слои.

Ионное травление пленок Pb(Sn)Se сдвигает Sn3d-уровни в сторону более низких энергий от (486.3 до 485.3 эВ). Олово переходит из состояния оксида с высокой степенью окисления в SnO. Это отчасти объясняется взаимодействием пучка Ag⁺-ионов с поверхностью, сопровождающимся селек-

тивным распылением элементов и изменением химического состояния атомов.

В РФЭ O1s-спектрах после травления дополнительно возникает третья компонента с $E_{\text{св(O1s)}} \sim 529.0$ эВ. Эта компонента соответствует оксиду свинца со связью Pb–O, в котором валентность свинца отличается от его валентного состояния на поверхности Pb(Sn)Se.

В РФЭ-спектрах Pb4f-уровней свинца модифицированной пленки PbSe при ионном травлении на глубину до ~21 нм состояние свинца, отвечающее оксидному соединению со связью Pb–O, остается без изменения (137.8 эВ). Энергия связи второй компоненты разложения Pb4f-линии свинца (136.6 эВ) также не изменяется, ранее она была приписана нами селениду PbSe (или твердому раствору PbSe_{1-y}O_y).

На основе интерпретации РФЭС-спектров, отражающих химические состояния атомов в поверхностных слоях пленки Pb(Sn)Se до и после ионного травления построена качественная модель распределения химических элементов в составе соединений по глубине исследуемой пленки Pb(Sn)Se (рис. 2). Как уже упоминалось, пленка Pb(Sn)Se была подвержена ионному травлению на общую глубину до ~21 нм. Отметим, что в предложенной модели химический состав соединений пленки после ионного травления отчасти может не соответствовать истинному составу изучаемого материала из-за селективного распыления более легких элементов Ag⁺-пучком.

Анализ рентгенограммам пленок PbSe и Pb(Sn)Se, показал, что после выдержки в растворе SnCl₂ происходит снижение интенсивности и уширение рефлексов дифракционных отражений, свидетельствующие о снижении степени совершенства кристаллической структуры исходного селенида свинца.

ВЫВОДЫ

1. Методом выдержки тонких пленок PbSe в водном растворе хлорида олова(II) в течение 3 часов получены модифицированные пленки Pb(Sn)Se, легированные оловом.

2. На основе анализа полученных слоев методом РФЭС при послойном травлении построена качественная модель распределения химических состояний элементов по слоям Pb(Sn)Se на глубину до ~21 нм.

3. Методом рентгеновской дифракции показано изменение кристаллической структуры PbSe при выдержке в растворе SnCl₂.

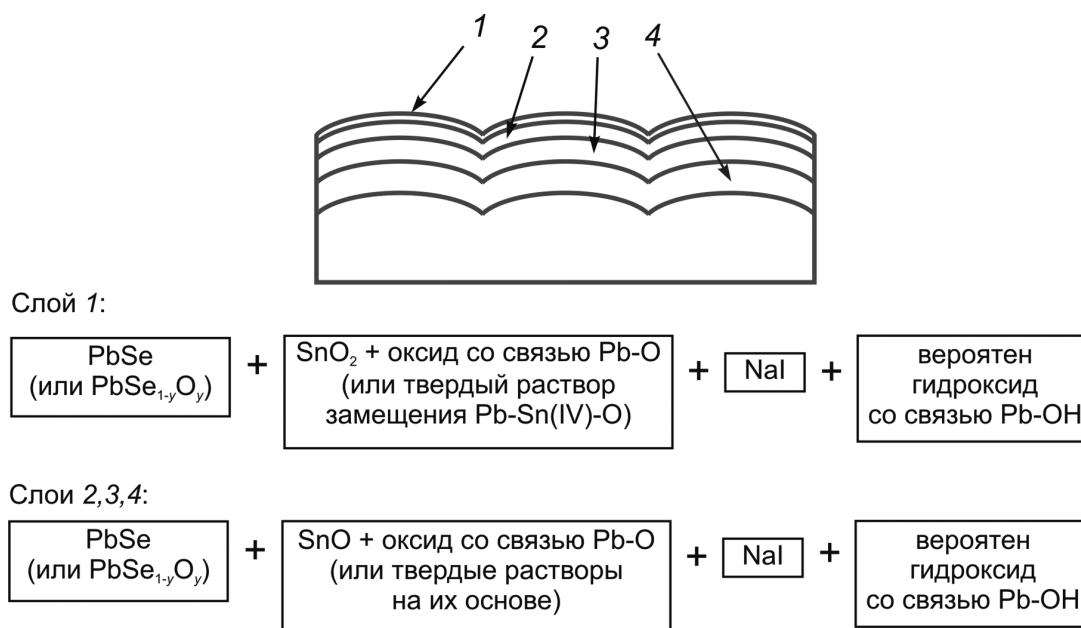


Рис. 2. Модельный состав поверхности пленки Pb(Sn)Se на основе данных РФЭС-анализа до и после ионного травления: 1 — поверхностный слой пленки до травления; 2, 3 и 4 — слои после стравливания пленки на глубину, соответственно, 3, 9 и 21 нм

4. Результаты проведенных исследований могут быть полезны при подборе условий целенаправленной модификации состава пленок PbSe и использованы для ионообменного синтеза твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ на основе селенида свинца путем выдержки пленок PbSe в водных растворах солей олова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баканов В. М., Смирнова З. И., Мухамедзянов Х. Н. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 4. С. 401—408.
2. Теруков Е. И., Марченко В. А., Зайцева А. В. и др. // ФТП. 2007. Т. 41. № 12. С. 1434—1439.
3. Голубченко Н. В., Моцников В. А., Чеснокова Д. Б. // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 3. С. 464—478.
4. Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$. М.: Наука, 1975. 195 с.
5. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 217 с.
6. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д.

Бриггса, М. П. Сиха. М.: Мир, 1987. 600 С. (Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy / Eds. Seah, M.P. and Briggs, D., Wiley and Sons, 1983. Chichester, UK)

7. Rietveld H. M. // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. P. 65—71.
8. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
9. Современная кристаллография / Под ред. Б. К. Вайнштейна, А. А. Чернова, Л. А. Шувалова. М.: Наука, 1980. Т. 3. 408 с.
10. Kim K. S., O'Leary T. J., Winograd N. // Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.). 1973. V. 45. № 13. P. 2214—2218.
11. Zingg D. S., Hercules D. M. // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. № 18. P. 1992—1995.
12. Nowak P., Laajalehto K., Kartio I. // Colloids Surf. A. 2000. V. 161. P. 447—460.
13. Ansell R. O., Dickinson T., Povey A.F., et al. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1977. V. 11. № 3. P. 301—313.
14. Zhu J., Liao X., Wang J., et al. // Mater. Res. Bull. 2001. V. 36. P. 1169—1176.
15. Han Q., Zhu Y., Wang X., et al. // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 4643—4646.

Смирнова Зинаида Игоревна — аспирант, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина; тел.: (343) 3759318, e-mail: imsok@bk.ru

Smirnova Zinaida I. — post-graduate student, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin; tel.: (343) 3759318, e-mail: imsok@bk.ru

Маскаева Лариса Николаевна — д.х.н., профессор, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина; тел.: (343) 3759318, e-mail: mln@e-sky.ru

Марков Вячеслав Филиппович — д.х.н., профессор, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина; тел.: (343) 3759318, e-mail: markv@mail.ustu.ru

Воронин Владимир Иванович — к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Институт физики металлов УрО РАН; тел.: (343) 3759318, e-mail: markv@mail.ustu.ru

Кузнецов Михаил Владимирович — д.х.н., главный научный сотрудник, Институт химии твердого тела УрО РАН; тел.: (343) 3759318, e-mail: kuznetsov@mail.uran.ru

Maskaeva Larisa N. — grand PhD (Chem.), professor, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin; tel.: (343) 3759318, e-mail: mln@e-sky.ru

Markov Vyacheslav F. — grand PhD (Chem.), professor, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin; tel.: (343) 3759318, e-mail: markv@mail.ustu.ru

Voronin Vladimir I. — PhD (Phys.-Math.), senior researcher, Institute of Metal Physics, Ural Branch, RAS; tel.: (343) 3759318, e-mail: markv@mail.ustu.ru

Kuznetsov Mikhail V. — grand PhD (Chem.), chief researcher, Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch, RAS; tel.: (343) 3759318, e-mail: kuznetsov@mail.uran.ru

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ АКТИВНОСТИ УГЛЕРОДА НА МИКРОСТРУКТУРУ И ЭФФЕКТЫ НЕУПРУГОСТИ В СПЛАВАХ Fe — C

© 2012 А. Н. Чуканов, А. А. Яковенко

Тульский государственный университет, пр-т. Ленина 92, 300600 Тула, Россия

Поступила в редакцию 20.09.2010 г.

Аннотация. Для проверки гипотезы растворно — осадительного механизма эволюции графитных включений в сплавах системы железо-углерод провели совместный анализ параметров внутреннего трения (ВТ), микроструктурный и фрактальный анализы. Рост объемной и массовой долей графитных включений, а также снижение содержания углерода в твердом растворе считали следствием диффузии атомов углерода к свободным поверхностям графитных включений и их достройке, а также заполнение атомами углерода существовавших и ювенильных поверхностей. На начальных стадиях разрушения микротрещины могут покрываться свободным углеродом, что способствует развитию разрушения.

Ключевые слова: углерод, поверхностная активность, перераспределение, структурно-неоднородные сплавы системы Fe — C, серые чугуны, поврежденные углеродистые стали, трещины, адсорбция, самопроизвольное диспергирование, ускорение разрушения.

ВВЕДЕНИЕ

Образование и рост трещин связаны с энергетическими затратами на развитие свободной поверхности. Снижение поверхностной энергии под влиянием адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) изменяет энергетику структурных и фазовых превращений, воздействует на механизм и кинетику структурообразования. Углерод также относится к ПАВ. В сплавах Fe — C перераспределение и адсорбция углерода интенсифицируют деформацию, разрушение, самопроизвольное диспергирование элементов структуры. Вследствие этих процессов происходит изменение микроструктуры сплавов, что влечет за собой изменение их физических и механических свойств.

Тонкие физические структурно чувствительные свойства, такие как внутреннее трение (ВТ), позволяют фиксировать и изучать субструктурные изменения, связанные с перечисленными процессами. Помимо этого для количественного описания изменения структуры используют качественный и количественный методы металлографического анализа.

Цель настоящей работы — описать перераспределение углерода в сильно структурно-неоднородном материале (сталь с трещинами или трещиноподобными дефектами или чугун с графитными

включениями различной геометрии), т. е. с мощными локальными зонами (объемами) перенапряжений.

Для решения поставленной цели:

а) провели измерение температурных зависимостей ВТ (ТЗВТ) в диапазоне 293—623 К образцов чугуна марки СЧ15;

б) идентифицировали на ТЗВТ неупругие эффекты и определяли их параметры;

в) провели количественный микроструктурный анализ (оценили объемную и массовую доли графитных включений) «вручную» и с при помощи пакета прикладных программ (ППП) AxioVision;

г) выявляли наличие корреляции параметров неупругих эффектов ВТ с объемной долей графитных включений;

д) описали перераспределение углерода в закаленных серых чугунах с пластинчатым графитом и ферритной матрицей с учетом растворно-осадительного механизма.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

РОЛЬ УГЛЕРОДА В РАЗВИТИИ ПОВРЕЖДЕННОСТИ

В поврежденных сплавах Fe — C возможна реализация «растворно-осадительного» механизма и эффекта Ребиндера [3, 4]. Первый процесс от-

ражает «механическое» влияние перераспределения углерода с образованием свободного графита и дополнительным трещинообразованием на ювенильных поверхностях дефектов поврежденности. Второй — адсорбцию и химическое взаимодействие углерода и элементов микроструктуры.

«Растворно-осадительный» механизм перераспределения углерода

В чугунах и сталях графит возникает во внутренних несплошностях, образующихся при кристаллизации, закалке, термоциклировании, пластической деформации. При нагреве таких сплавов растворимость углерода в железе увеличивается, что ведет к растворению графита и цементита. Из-за некомпенсированности противоположно направленных потоков углерода и железа на стыке графита и твердого раствора возникают нарушения сплошности [4].

При отжиге железоуглеродистых сплавов происходит растворение графита, сопровождающееся коалесценцией пор. При охлаждении чугуна, из-за снижения растворимости углерода в железе или при графитизации предварительно образовавшегося цементита, происходит выделение графита. Новые графитные включения, как правило, не образуются, а графит растет в порах или отлагается на имеющихся включениях. Освобождение пространства для растущего графитного включения осуществляется механизмом, контролируемым диффузией вакансий [5].

Поверхностная активность углерода проявляется не только на существующей свободной поверхности, но и на образующихся новых свободных поверхностях (ювенильных). Поверхностная активность углерода также проявляется при деформировании чугуна и графитизированной стали, особенно при повышенных температурах, когда достаточно велика подвижность атомов углерода [6].

Причиной образования свободного углерода может явиться не только повышение метастабильности цементита, но и покрытие графитом микротрещин.

В механизме поверхностного влияния углерода большую роль играет концентрация напряжений вблизи графита. В данной работе высокий уровень внутренних напряжений планировали создавать предварительной закалкой образцов серых чугунов. От деформации серых чугунов отказались, чтобы исключить механическое трещинообразование и осаждение углерода на свежих трещинах.

По сведениям различных авторов, коэффициент концентрации колеблется в пределах 1,5—3,5 [3]. В связи с этим деформация уже на начальных этапах локализуется исключительно вблизи выделений углерода (графита). Это приводит к разрушению приповерхностных участков графита. Образование трещин в металлической матрице вблизи графита, облегчается в связи со снижением энергетических затрат на развитие свободной поверхности. Вместе с тем, оно создает отрицательное давление [4], способствующее заполнению образующихся трещин углеродом (графитом). Причиной этого может быть различие в скоростях самодиффузии атомов железа и атомов углерода. Для атомов железа скорость самодиффузии гораздо меньше, чем для атомов углерода. Например, при 960 °С первая меньше второй в 70 000 раз. Из этого следует, что процессом, контролирующим скорость графитизации железоуглеродистых сплавов, является процесс образования в металлической матрице полостей, заполняемых по мере образования углеродом [6].

Многократный отпуск железоуглеродистых сплавов приводит к накоплению в сплаве дефектов кристаллического строения и субгранц, которые могут способствовать образованию сегрегаций углерода в субмикронесплошностях дислокационного происхождения. Термоциклическая обработка создает микронесплошности, которые обуславливают возникновение сегрегаций углерода в сплавах. В эти микронесплошности атомы углерода попадают в случае, когда происходят сдвиговые процессы в матрице сплава. Результаты микроструктурных исследований не обнаружили каких-либо изменений в микроструктуре сплавов, подвергнутых термоциклированию, по сравнению с отожженными сплавами [5].

Неупругие эффекты и механизмы их формирования в металлах

Фиксировали следующие процессы ВТ: 1) эффекты Снука; 2) эффекты, вызываемые изменением динамики дислокаций в зонах локализации напряжений (деструкционный) [1,7]; 3) затухание, вызываемое дислокационно-примесным взаимодействием (максимумы Снука — Кестера, Хасигути).

Методы количественной оценки структурных составляющих сплава

Измерения ВТ дают косвенную информацию об изменении микроструктуры. Количественную информацию получали микроструктурными мето-

дами количественной оценки структурных составляющих сплава. К ним относят линейный метод определения структурного состава сплава по объему (А. Розиваля) и точечный метод определения структурного состава сплава по объему (А. А. Глаголева) [2]. Эти методы позволили оценить объемную (массовую) долю графита в изученных сплавах. Измерения проводились на микроскопе компании ZEISS при увеличении 2500. Для определения объемной (массовой) доли графитных включений при помощи пакета прикладных программ AxioVision.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследований были образцы серого литейного чугуна марки СЧ15 производства ОАО «Косогорский металлургический завод». Класс чугуна — серый на ферритной основе ГФ2Гр-Гра3-90-Гб.

Образцы серого чугуна подвергали предварительной и последующим термическим обработкам (рис. 1). Предварительной обработкой являлась закалка с нагревом в электропечи до 850 °С, выдержкой в течение 30 мин и охлаждением в воду ($t = 18\text{ °C}$).

Последующая обработка заключалась в многократных (5) отпусках закаленных образцов до температуры 350 °С в течение 2 часов.

Выбор серого чугуна с пластинчатыми графитными включениями и ферритной матрицей и его предварительной обработки обусловлен следующими соображениями:

1. Для контроля перераспределения углерода и адсорбции на свободных поверхностях необходимо иметь эти поверхности и гарантированно обеспечить диффузию к ним углерода с последующей адсорбцией.

2. Указанные процессы обеспечивают наличие графитных включений в сером чугуне. Ферритная матрица гарантировала отсутствие цементита в перераспределениях углерода.

3. Пластинчатая форма графитных включений позволила реализовать структурное моделирование дефектов поврежденности (трещин) в сплавах Fe—C и прогнозировать поведение углерода применительно к реальным трещинам.

4. Для активации подвижности углерода чугун переводили в неравновесное состояние предварительной закалкой.

5. Последующие многократные отпуска обеспечивали релаксацию, базирующуюся на перераспределении углерода. По окончании каждой из термических обработок из образцов подготавливали микрошлифы для качественного и количественного микроскопических анализов.

Одновременно с проведением многократных отпусков проводили измерение ТЗВТ с последующим их анализом. Идентифицировали наблюдаемые неупругие эффекты, определяли их характеристики и величину фона ВТ.

Для фиксации ВТ использовали резонансную методику (ГОСТ 25156-82). Частота изгибных колебаний $f \sim 500\text{—}900\text{ с}^{-1}$. ТЗВТ чугунов измеряли в интервале температур от 293—623 К при скорости нагрева 1,5—2,5 К/мин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Вид ТЗВТ менялся в зависимости от обработки образцов (рис. 2, 3).

В диапазоне 340—380 К фиксировали максимум (Д), который является следствием взаимодействия упругих полей графитных включений и дислокационных скоплений [1]. Температура и энергия активации этого максимума соответствуют параметрам деструкционного максимума

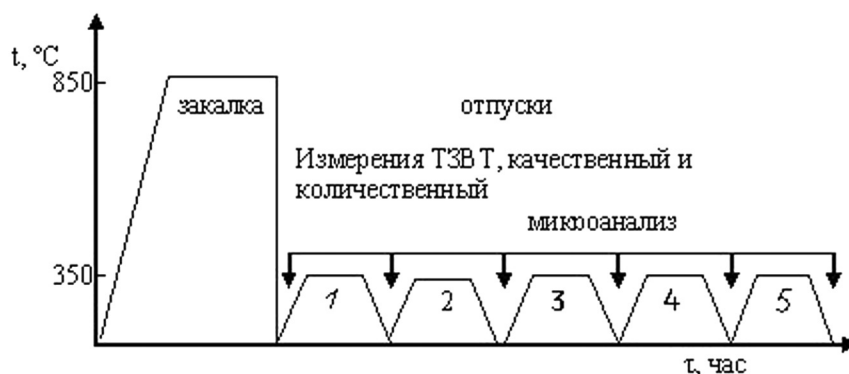


Рис. 1. Схема термической обработки серого чугуна СЧ15 с включенными циклами измерений ТЗВТ и микроанализа

е-типа в деформированных сталях [1, 7]. Оценивали наличие и поведение максимума Снука (Сн) (рис. 2, 3).

Максимум Снука на всех ТЗВТ находится в интервале 360—400 К. Он связан с миграцией атомов углерода и азота в феррите в поле действующих напряжений.

В диапазоне 570—600 К фиксировали комплексное затухание, вызываемое взаимодействием дислокаций с растворенными точечными дефектами, пик Снука — Кестера (СК).

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Параллельно анализировали результаты ТЗВТ и количественного микроскопического анализа (оценки объемной и массовой долей графитных включений). Наблюдали высокий уровень микронапряжений в исходных образцах серого чугуна.

Это подтверждают величины фона ВТ и деструкционного максимума (Д), отражающие общий и локализованный уровень внутренних напряжений (рис. 4). Большое количество углерода в твердом растворе, иллюстрируемое высотой пика Снука, связано с его фиксацией в ходе отливки и графитизирующего отжига (рис. 5). Количество углерода в твердом растворе после закалки остается примерно на том же уровне (рис. 5).

Последующие многократные (5 шт.) отпуска закаленных образцов приводят к снижению уровня микронапряжений, о чем свидетельствует поведение фона ВТ и высоты деструкционного максимума (рис. 4). Содержание углерода в твердом растворе в ходе отпусков снижается. Наиболее интенсивно после первого отпуска и менее интенсивно — в ходе последующих. Это связано с изменением объемной и массовой долей графитных включений (рис. 6).

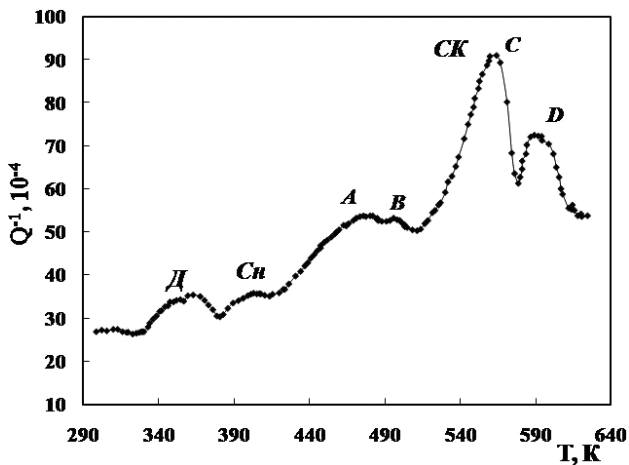


Рис. 2. ТЗВТ СЧ15 после закалки и первого отпуска (350 °С, 3 ч.), $f = 731$ Гц

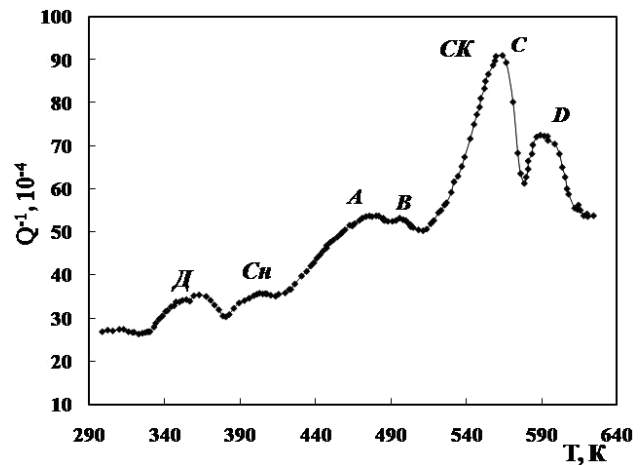


Рис. 3. ТЗВТ СЧ15 после закалки и третьего отпуска (180 °С, 1,5 ч.), $f = 741$ Гц



Рис. 4. Зависимость высоты максимумов Снука (а), деструкционного (б) и величины фона ВТ (в) от количества отпусков: 0 — исходное состояние; 1 — закалка; 2 — закалка и отпуск; 3 — закалка и два отпуска; 4 — закалка и три отпуска; 5 — закалка и четыре отпуска; 6 — закалка и пять отпусков

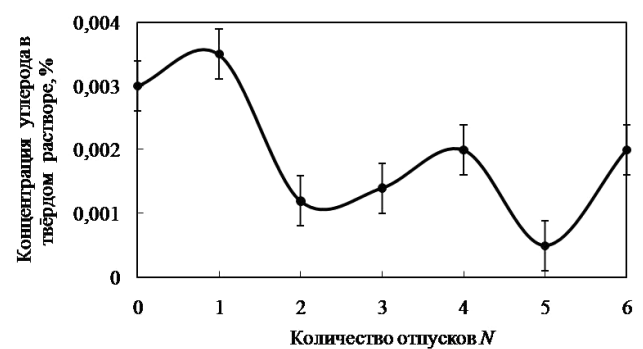


Рис. 5. Изменение содержания углерода в твердом растворе после отпуска: 0 — исходное состояние; 1 — после закалки; 2 — после закалки и отпуска; 3 — после закалки и второго отпуска; 4 — после закалки и третьего отпуска; 5 — после закалки и четвертого отпуска; 6 — после закалки и пятого отпуска

Количество графита увеличивается параллельно с уходом атомов углерода из твердого раствора. Рост объемной и массовой долей графитных включений в закаленном СЧ15 (рис. 6) после отпусков считали следствием диффузии атомов углерода к свободным поверхностям графитных включений и их достройке, а также заполнение атомами углерода существовавших и развившихся микронесплошностей. Об этом же свидетельствует формирующийся резко выраженный микрорельеф поверхности отдельных графитных включений (рис. 7).

Формирующийся микрорельеф поверхностей графитных включений в сплавах Fe — С связан, по-видимому, с перераспределением и адсорбцией углерода. Исследование рельефа поверхности графитных включений серых чугунов после различных термообработок составило предмет фрактального анализа (рис. 8).

ВЫВОДЫ

1. Параллельное изучение параметров ВТ, микроструктуры и фрактальный анализ показали, что перераспределение углерода между твердым раствором и другими структурными элементами подтверждает гипотезу растворно-осадительного механизма эволюции графитных включений.

2. Рост объемной и массовой долей графитных включений, а также снижение содержания углерода в твердом растворе в закаленном СЧ15 после отпусков, считали следствием диффузии атомов углерода к свободным поверхностям графитных включений и их достройке, а также заполнение атомами углерода существовавших и развившихся микронесплошностей.

3. Формирующийся резко выраженный микрорельеф поверхностей графитных включений в сплавах Fe — С связан с перераспределением и адсорбцией углерода. Она интенсифицирует деформацию, самопроизвольное диспергирование и разрушение поверхности графитных включений. Подобное растрескивание поверхности графитных включений отражается на локальном росте параметров деструкционного максимума ВТ после третьего отпуска.

4. Из общих термодинамических соображений, считали, что покрытие графитом поверхности трещин оправдано даже в отсутствие цементита (СЧ на ферритной основе). Химический потенциал углерода в графитной пленке ниже, чем в цементите углеродистой стали. Это означает, что на начальных стадиях разрушения микротрещины

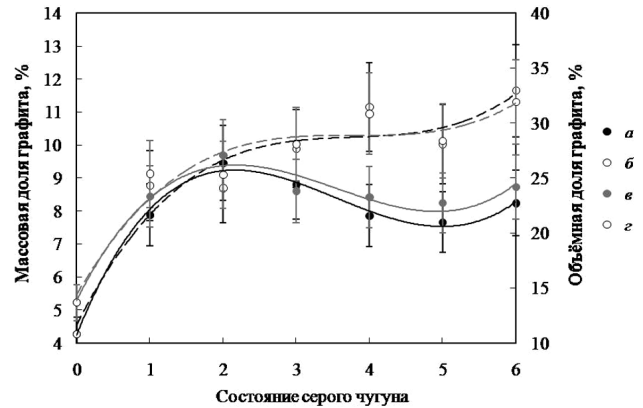


Рис. 6. Зависимость массовой (а, в) и объемной (б, г) долей графитных включений в СЧ15 от состояния: 0 — исходное; 1 — после закалки; 2 — после закалки и отпуска; 3 — после закалки и второго отпуска; 4 — после закалки и третьего отпуска; 5 — после закалки и четвертого отпуска; 6 — после закалки и пятого отпуска. Расчет по точечному методу — (в, г); расчет в ППП AxioVision — (а, б)

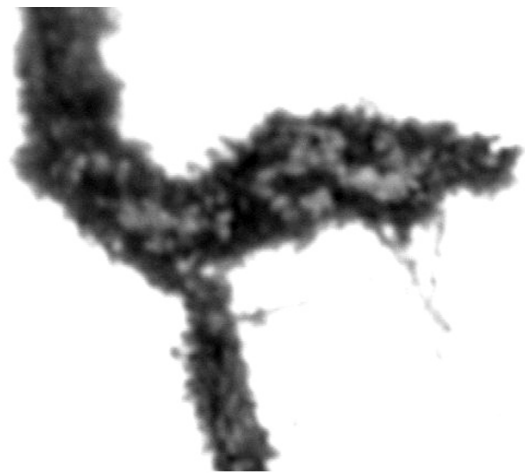


Рис. 7. Вид графитного включения в СЧ15 после закалки и пятого отпуска, $\times 2500$

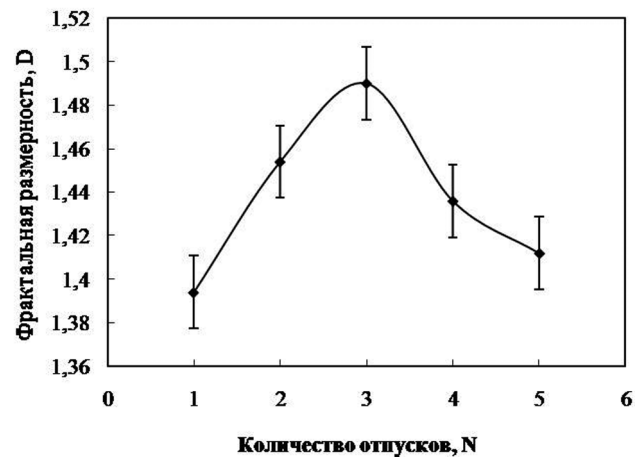


Рис. 8. Зависимость фрактальной размерности графитного включения (D) в СЧ15 от количества отпусков

могут покрываться свободным углеродом, что способствует развитию разрушения, особенно при повышенных температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левин Д. М., Чуканов А. Н., Муравлева Л. В. // Известия ТулГУ. Серия: Физика. 1998. Вып. 1. С. 72—75.
2. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976. 272 с.

3. Медведева Н. И., Карькина Л. Е., Ивановский А. Л. // ФММ. 2003. Т. 96. № 5. С. 16—20.
4. Панин А. В. // ФММ. 2004. Т. 98. № 1. С. 109—118.
5. Гриднев В. Н., Гаврилюк В. Г. // Металлофизика. 1982. Т. 4. № 3. С. 74—87.
6. Яковлева И. Л., Карькина Л. Е., Хлебникова Ю. В. и др. // ФММ. 2003. Т. 96. № 4. С. 44—56.
7. Левин Д. М., Чуканов А. Н. // Известия ТулГУ. Серия: Физика. 2000. Вып. 1. С. 17—19.

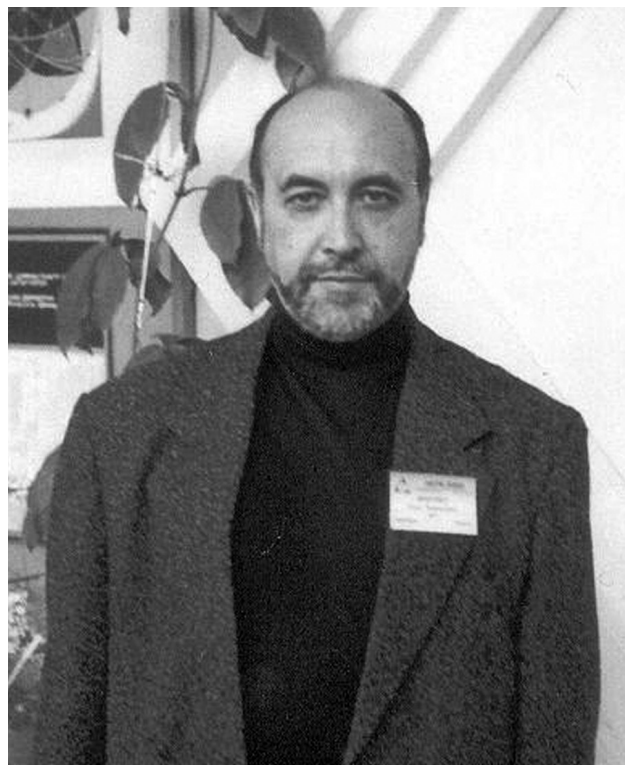
Чуканов Александр Николаевич — д.т.н., профессор кафедры физики, Тульский государственный университет; тел.: (4782) 332442, e-mail: alexchukanov@yandex.ru

Chukanov Alexander N. — grand PhD (Eng.), professor of Physics chair, Tula State University; tel.: (4782) 332442, e-mail: alexchukanov@yandex.ru

Яковенко Александра Александровна — аспирант кафедры физики, Тульский государственный университет; тел.: (4782) 332442, e-mail: AlexYakovenk@gmail.com

Yakovenko Alexandra A. — the post-graduate of Physics chair, Tula State University; tel.: (4782) 332442, e-mail: AlexYakovenk@gmail.com

ПАМЯТИ ОЛЕГА БОРИСОВИЧА ЯЦЕНКО



Олег Борисович Яценко — талантливый представитель Школы химиков-неоргаников Воронежского государственного университета. Его творческая деятельность неразрывно связана с кафедрой общей и неорганической химии ВГУ.

После окончания химического факультета Воронежского университета в 1969 году он защитил кандидатскую диссертацию и в течение ряда лет работал начальником научно-исследовательской лаборатории Светловодского завода чистых металлов. Затем он в должности старшего научного сотрудника Рижского НИИ радиоизотопного приборостроения разрабатывал промышленные технологии производства материалов для детекторов ионизирующего излучения. С 1989 года Олег Борисович — сотрудник Воронежского университета, где он прошел путь от ассистента до профессора кафедры общей и неорганической химии, заведующего отраслевой научно-исследовательской лаборатории физико-химических процессов микроэлектроники (ОНИЛ ФХПМ), созданной на базе ВГУ и НПО «Электроника». За это время он опубликовал более 200 научных работ, получил 65 авторских свидетельств и патентов.

Все эти перечисленные вехи свидетельствуют о большом жизненном и творческом опыте Олега Борисовича. Производственная деятельность в области полупроводникового приборостроения резко расширила его кругозор и очень помогла в даль-

нейшей научно-исследовательской и педагогической работе.

В Воронежском университете Олег Борисович решал проблемы создания новых полупроводниковых материалов и внедрения их в полупроводниковую микроэлектронику. В последние годы своей необычайно плодотворной деятельности он увлекся исследованием водно-солевых систем при низких температурах и вместе со своими аспирантами радовался каждому успеху в этой области, увлеченно рассказывая на научных семинарах о полученных кристаллах изумительной красоты. При этом он успешно разрабатывал теорию процессов кристаллизации при низких температурах с использованием современных представлений теории химической связи в твердом теле.

Свою творческую деятельность Олег Борисович успешно распространял на НПО «Риф», где он работал консультантом по совместительству. Там он принимал участие в разработке технологии получения сложных химических соединений с полупроводниковыми свойствами, конструирования термоэлектрических датчиков и фоторезисторов.

С большим успехом О. Б. Яценко читал лекции студентам химического факультета по физике и химии полупроводников, физики и химии тонких пленок, основам полупроводникового материаловедения.

ПАМЯТИ ОЛЕГА БОРИСОВИЧА ЯЦЕНКО

Олег Борисович всегда был тверд в своих убеждениях, прямо высказывал на любом уровне свою точку зрения по различным вопросам нашей сложной жизни. Он мужественно боролся со своим недугом до последнего дня, это был настоящий стоик. Олег Борисович любил свою семью, работу, жизнь во всех ее проявлениях. Его творческое наследие во многих областях неорганической химии и химии твердого тела еще долго будет служить нашей науке.

Сотрудники кафедры общей и неорганической химии Воронежского университета отдают дань уважения и признательности Олегу Борисовичу Яценко — выдающемуся химику-неорганику и просто хорошему человеку.

*Е. Г. Гончаров,
д.х.н., профессор Воронежского
государственного университета*

ПАМЯТИ ВЛАДИМИРА ГЕОРГИЕВИЧА КОРСАКОВА



В апреле 2012 г. на 78-м году жизни после тяжелой болезни от нас ушел Владимир Георгиевич Корсаков — профессор Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), академик РАН.

В. Г. Корсаков являлся членом редколлегии научного журнала «Конденсированные среды и межфазные границы» (Воронеж) и редсовета специального тематического выпуска «Наноструктурированные металлы и материалы» (Москва) — одного из проектов научно-технического и производственного журнала «Цветные металлы».

Почти 50 лет деятельности Владимира Георгиевича тесно связано с Технологическим институтом. Окончив в 1958 г. инженерный физико-химический факультет (кафедра профессора В. П. Шведова, руководитель дипломной работы — профессор К. А. Петржак), В. Г. Корсаков работает младшим научным сотрудником в Государственном институте прикладной химии, а затем возвращается в аспирантуру «Техноложки».

В 1966 г. он защищает диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук и короткий период работает в Научно-исследовательском и проектном институте полимеризационных пластмасс и.о. старшего научного сотрудника. В 1968 г. он становится заведующим кафедрой Сибирского технологического института (г. Красноярск). В 1971 г. доцент В. Г. Корсаков

вновь возвращается работать в Технологический институт. Круг его научных интересов расширяется. Под общим руководством член-корреспондента АН СССР (РАН) В. Б. Алесковского он создает оригинальное направление — прогнозирование свойств наполненных полимерных материалов. С 1981 г. Владимир Георгиевич в течение 18 лет руководит кафедрой химии твердых веществ (химической технологии материалов и изделий электронной техники).

В 1982 г. он защищает докторскую диссертацию «Физико-химическое прогнозирование свойств углеродных и оксидных дисперсных материалов и композитов на их основе». По-видимому, с этого времени синтез и термодинамическое моделирование нанокompозитов становится одним из главных направлений научной деятельности В. Г. Корсакова. Предложенная им термодинамическая модель системы «полимерный композит» учитывает локальное и обобщенное взаимодействие дисперсных наполнителей с неорганической и органической полимерной матрицей. Модель определенно предвзяла технологические подходы к получению нанодисперсных микродобавок для создания органических и неорганических полимерных композитов с эффективным модифицированием межфазных границ. Такие композиты в начале XXI в. совершают революцию в материаловедении.

Другой сферой научных интересов профессора В. Г. Корсакова являлась метрология поверхности. С 1999 г. Владимир Георгиевич читает курсы лекций: «Физическая химия твердого тела» и «Прогнозирование и химическая диагностика материалов».

Педагогическую работу профессор В. Г. Корсаков (с 2000 г. — академик РАЕН) успешно сочетал с большой научной и общественной деятельностью. Им опубликовано более 200 научных трудов в отечественных и зарубежных изданиях, в том числе более 20 монографий и учебных пособий. Под научным руководством и при консультировании В. Г. Корсакова защищены десятки кандидатских и несколько докторских диссертаций. Во время служебной командировки в Японию им были подготовлены учебные курсы по профилю научной деятельности и перевод учебного пособия по нанотехнологиям для японских студентов (Университет Шизуока).

О разносторонности интересов и авторитетности В. Г. Корсакова как ученого свидетельствуют следующие факты. Он являлся членом нескольких диссертационных советов в СПбГТИ (ТУ), ЦНИИ КМ «Прометей» и в других организациях. Долгие годы он был референтом РЖ «Физика», членом экспертного совета по присуждению грантов в области физики конденсированного состояния при СПбГУ. Владимир Георгиевич останется в памяти как чуткий и отзывчивый товарищ и коллега, руководитель-наставник, который любил повторять, что «далеко своих учеников не отпускает». Характерно, что ни один ученик В. Г. Корсакова и не хотел удаляться от учителя и дорожил дружбой с ним. И это не удивительно, так как Владимир Георгиевич был не только крупным ученым, но и очень деликатным человеком, остроумным собеседником, душой любой компании, искусно поющим, музицирующим и читающим стихи женщинам.

Много деловых контактов и просто теплых человеческих отношений связывало В. Г. Корсакова с Воронежским государственным университетом. Он неоднократно приезжал в Воронеж; был членом Оргкомитета нескольких Всероссийских конференций («Фагран — 2010», «Фагран — 2008» и др.); выступал в качестве председателя секций и докладчика на конференциях, оппонентом на защитах докторских диссертаций в Воронежском университете. Особо следует отметить активную работу Владимира Георгиевича как члена редколлегии журнала «Конденсированные среды и меж-

фазные границы». С его легкой руки из Санкт-Петербурга, начиная с 2001 г., пошел поток статей исследователей из СПбГТИ (ТУ), СПГГУ, СПбГУ и других организаций.

Особая тема — сотрудничество В. Г. Корсакова с кафедрой общей и технической физики Санкт-Петербургского горного института (ныне — Национального Минерально-Сырьевого университета «Горный»). В последние десять лет он часто бывал здесь, многократно и с блеском выступал на научном семинаре «Нанозифика и наноматериалы», на предзащитах аспирантских работ, участвовал в совместных издательских проектах Санкт-Петербургского горного института, Московского института сталей и сплавов и Издательского дома «Руда и Металлы» (Москва). Деятельность Владимира Георгиевича как члена диссертационных советов, как оппонента по докторским и кандидатским диссертациям была, на наш взгляд, чрезвычайно плодотворной и полезной, прежде всего, для самих соискателей. В. Г. Корсаков умел любое свое выступление на советах выстроить в виде очень продуктивной дискуссии. В результате таких выступлений, безупречно подготовленных с точки зрения ораторского искусства, и члены совета и защищающийся узнавали очень много интересного и нового о представляемой работе. Даже при самых острых критических замечаниях по диссертации, соискателя никогда не покидало ощущение доброжелательного, объективного, внимательного рассмотрения работы, с одной стороны, а, с другой стороны, — желание и далее совершенствоваться по теме исследования.

Со студенческих лет В. Г. Корсаков находился под обаянием и влиянием личности своего Учителя и наставника — Алесковского Валентина Борисовича. Как рассказывал сам Владимир Георгиевич, после войны, когда многие семьи были неполными, особенно остро ощущался дефицит отцовского (мужского) начала. Профессор Алесковский, обладавший к тому времени признанными заслугами в науке, обширными знаниями, оригинальным мышлением и мужественным характером, конечно, пользовался большим авторитетом у молодых людей и начинающих ученых. По-видимому, пример Алесковского оказал большое воздействие на формирование В. Г. Корсакова как личности и как исследователя. Во всяком случае, Владимир Георгиевич, как и его Учитель, всегда держал слово и выполнял данные кому-либо обещания. Если он брался за оппонирование, редактирование, рецензирование научных трудов

или участвовал в каком-либо совместном проекте, мы всегда знали, что он приложит все усилия, чтобы работа была выполнена на самом высоком уровне.

Владимир Георгиевич был очень волевым человеком. Достаточно сказать, что в 77 лет он каждую неделю занимался спортом, пробегал такие расстояния по паркам Санкт-Петербурга, которые под силу не всякому тренированному молодому человеку. Свои принципы, убеждения, установки он никогда никому не навязывал и не стремился воспитать в ком-либо себе подобного. Его дети и внук избрали творческие, гуманитарные профессии. Особой гордостью Владимира Георгиевича всегда был внук Николай Корсаков — ныне студент Санкт-Петербургской консерватории. В. Г. Корсаков всячески поддерживал и поощрял музыкальный талант внука и его исполнительские способности, всегда бывал на его концертах. Жизненные обстоятельства сложились таким образом, что Владимир Георгиевич был не только дедушкой, но и с 2006 г. — опекуном

своему внуку, а, по сути, что мы не раз наблюдали при их общении, — настоящим другом...

Владимир Георгиевич Корсаков был настоящим петербургским профессором-интеллигентом, крупным ученым-энциклопедистом, доброжелательным и просто замечательным человеком, к которому с большим уважением относились студенты, аспиранты и сотрудники. Таким он и останется в нашей памяти навсегда.

*А. Г. Сырков, д.т.н., профессор
Санкт-Петербургского государственного
горного университета*

Выражаем глубокое соболезнование родным, близким, коллегам Владимира Георгиевича и Олега Борисовича

*А. М. Ховив, д.ф.-мат.н., д.х.н.,
профессор, главный редактор.
Редколлегия журнала «Конденсированные среды
и межфазные границы»*