

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ТЕРМООБРАБОТАННЫХ СТРУКТУР ГА/ТИ И ГА/ТИО₂/ТИ

© 2011 А. Ю. Бережная¹, В. О. Миттова², И. Я. Миттова¹, А. В. Костюченко¹

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

² Воронежская государственная медицинская академия им. Н. Н. Бурденко,
ул. Студенческая 10, 394036 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 09.12.2010 г.

Аннотация. В работе представлены данные сравнительного анализа структур ГА/Тi и ГА/ТiO₂/Тi при высокотемпературном отжиге в аргоне. Показано, что разложение гидроксипатита (ГА) происходит при более низких температурах (от 900 °С для структур ГА/Тi и от 950 °С для структур ГА/ТiO₂/Тi), чем ранее упоминалось в литературе (1150—1200 °С). При отжиге обнаружено окисление титана до субоксидов, причем на этот процесс расходуется кислород из пленки ГА. Установлено, что высокотемпературная обработка образцов способствует повышению биосовместимости имплантатов на основе ГА и титана.

Ключевые слова: гидроксипатит, титан, оксид титана, тонкие пленки, многослойные структуры, биоактивность.

ВВЕДЕНИЕ

Титановые сплавы и металлокерамические композиции на их основе до сих пор остаются самыми эффективными материалами для создания имплантатов и других медицинских изделий. С точки зрения биосовместимости имплантатов, длительно находящихся в живом организме, предпочтительно использовать чистый титан, который в отличие от своих сплавов не содержит вредных для организма легирующих добавок. Как правило, он покрыт пассивирующей пленкой и имеет высокую пластичность, однако более 5% внедренных имплантатов отторгается из-за развития некроза костной ткани, возникающего при поверхностном разрушении и дальнейшем проникновении металлических частиц в окружающие ткани, что ограничивает срок применения современных имплантатов [1]. Для улучшения биологической совместимости на имплантат наносятся биологически активные вещества. Ярким представителем биоактивных материалов является гидроксипатит (ГА), способствующий остеогенезу, благодаря чему спустя несколько лет после имплантации место протеза занимает вновь образовавшаяся костная ткань [2].

Нанесение ГА на титан позволяет получать биосовместимые медицинские имплантаты, однако такие покрытия имеют ряд существенных недостатков, одним из которых является слабая адгезия

между ГА и металлическим субстратом. Решить эту проблему можно различными способами, такими, как термообработка и введение промежуточного слоя [3, 4].

Таким образом, целью настоящей работы был сравнительный анализ морфологии поверхности и состава структур ГА/Тi и ГА/ТiO₂/Тi, сформированных методом высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР) с последующей высокотемпературной обработкой в аргоне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве подложек использовали полированную фольгу Тi (99% Тi и 1% Al). Сначала ее полировали механически алмазной пастой, а затем, с целью удаления нарушенного слоя, образцы обрабатывали ионным источником в атмосфере аргона в течение 30 минут. Для эксперимента были выбраны структуры ГА/Тi и ГА/ТiO₂/Тi с толщиной слоя ГА 0,5 мкм, т.к. для этих образцов характерно малое слущивание пленки при термообработке.

Для улучшения биологических свойств титана используются различные методы нанесения биоактивных компонентов. Одним из наиболее эффективных технологических способов напыления порошка ГА (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) является высокочастотное магнетронное распыление [5—8]. Предварительно была изготовлена мишень ГА по следующей

методике: в барабан объемом 0,4—0,8 л помещали 30 г CaO, 4,8 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 40 г $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 150 мл дистиллированной воды. Скорость перемешивания составляла от 120 до 400 об/мин. Смешение проводили 30 мин. Для получения больших количеств порошка количество исходных компонентов повышали пропорционально, сохраняя их соотношение. Осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера; промывали дистиллированной водой; сушили при комнатной температуре в течение 2 суток. Порошок просеивали через сито с размером ячейки 200—500 мкм, затем прокаливали в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 30 мин.

Полученный пресс-порошок формовали двусторонним одноосным прессованием под давлением $P_{\text{уд}} = 50—100$ МПа.

Распыление мишени проводили на установке «Оратория-40» в среде аргона со скоростью роста пленки до $0,7 \text{ нм} \times \text{с}^{-1}$. Промежуточный слой TiO_2 также напылялся методом ВЧМР, и его толщина для структур $\text{ГА}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ составила 0,2 мкм. Для измерения толщин пленок использовался метод калибровочных кривых (зависимость роста толщины от времени напыления). Толщину пленок измеряли методами атомно-силовой микроскопии (микроскоп ИНТЕГРА «Прима» фирмы NT MDT) и эллипсометрически (эллипсометр ЛЭФ-754).

Отжиг образцов в атмосфере аргона проводился в печи МТП-2М-50-500 при температурах 900, 950 и 1000 °С в течение 60 мин. В зоне термической обработки температура поддерживалась с точностью ± 2 °С. Газ поступал в реактор непрерывно как во время нагрева, так и во время остывания печи (скорость потока 30 л/час). Такой выбор режима обусловлен предыдущими исследованиями [9].

Морфология поверхности отожженных пленок была исследована методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6380LV. Элементный состав определяли методом локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА) на той же установке. Фазы в структурах были определены методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку рентгенограмм проводили на установке ДРОН-3 в непрерывном автоматическом режиме со скоростью 1° в минуту с шагом 0,1 и изменением угла 2θ от 10 до 70°. Напряжение на трубке составляло 45 кВ, сила тока — 20 мА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выявления эволюции поверхности образцов была использована РЭМ. Как видно из рис. 1

и 2, структура поверхности различна и зависит от того, каким образом получен данный образец. Неотожженные пленки $\text{ГА}/\text{Ti}$ имеют кристаллическую структуру [10]. При отжиге происходит упорядочение структуры, увеличение шероховатости структуры, но при этом морфология образцов $\text{ГА}/\text{Ti}$ (рис. 1) отличается от таковой с подслоем TiO_2 (рис. 2). Последние имеют хорошо развитую поверхность с определенным повторяющимся рельефом. Исследования [11] показали, что слои ГА в структурах $\text{ГА}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ наследуют морфологию поверхности матриц TiO_2/Ti , отожженных при тех же условиях.

При увеличении температуры отжига склонность к отслаиванию увеличивается во всех образцах.

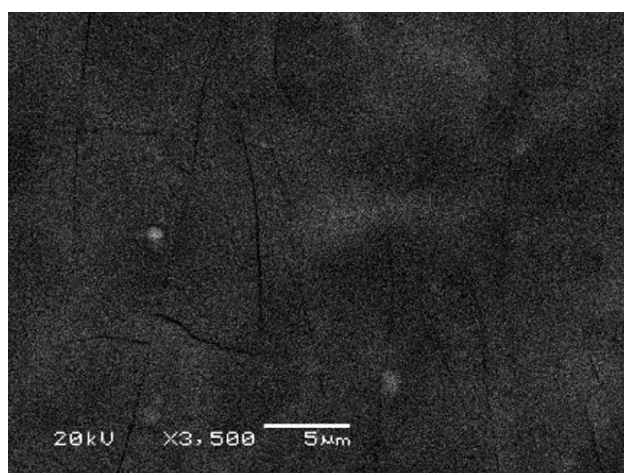
Методом ЛРСМА подтверждено наличие в образцах всех исследуемых элементов (Ti, O, Ca, P), кроме водорода. Важной характеристикой является соотношение кальция и фосфора (коэффициент Ca/P), так как оно необходимо для определения биологической совместимости материала. Для биологического гидроксиапатита коэффициент $\text{Ca}/\text{P} \approx 1,5—1,7$ [2].

ЛРСМА образцов показал увеличение коэффициента Ca/P по сравнению с неотожженными структурами (табл. 1). Для всех образцов $\text{ГА}/\text{Ti}$ характерно резкое увеличение соотношения Ca/P с повышением температуры, такая же зависимость ранее установлена и для образцов $\text{ГА}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$, отожженных в атмосфере аргона [11]. Это можно объяснить разницей в парциальных давлениях между системами кальций-кислород и фосфор-кислород. Так, для CaO характерно низкое парциальное давление: при 1600 °С — $1,67 \cdot 10^{-8}$ Па, тогда, как у оксидов фосфора уже при 750 °С $p_{\text{парц}} \approx 6 \cdot 10^5$ Па [12]. Система P—O имеет большее значение парциального давления, поэтому при высоких температурах испарение соединений фосфора происходит более интенсивно, чем испарение оксидов кальция. Высокая летучесть оксидов фосфора в нашем случае подтверждена РФА: в образцах была обнаружена фаза CaO, тогда как оксиды фосфора зафиксированы не были.

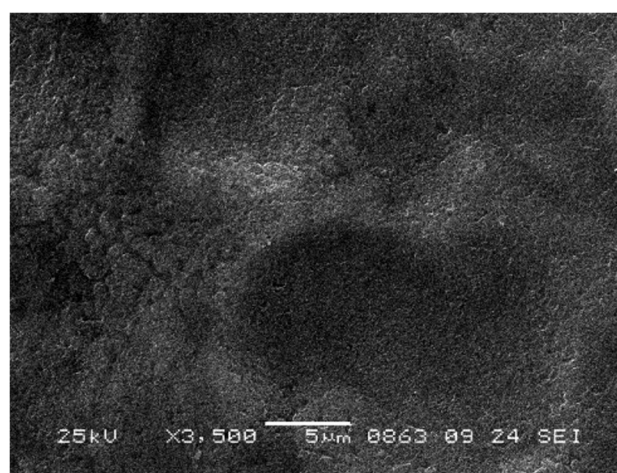
Конечные значения Ca/P у образцов с подслоем TiO_2 и без него, отожженных при температуре 1000 °С, почти совпадают, тогда как коэффициент у неотожженных образцов заметно отличается (рис. 3). При $T=900$ °С коэффициент Ca/P в структурах $\text{ГА}/\text{Ti}$ возрастает сильнее, чем для $\text{ГА}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$, следовательно, при этой температуре промежуточный слой TiO_2 становится барьером для

Таблица 1. Результаты ЛРСМА структур ГА/Тi и ГА/ТiO₂/Тi с толщиной слоя ГА 0,5 мкм

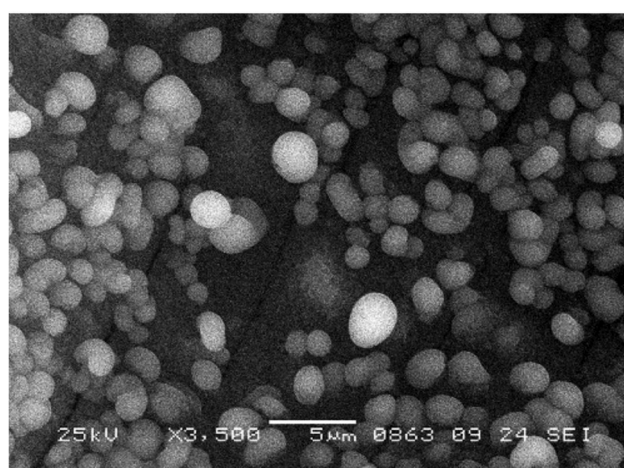
Режим отжига образцов	Ti, %	O, %	Ca, %	P, %	Ca/P
ГА/Тi					
Без отжига	21,89	64,07	7,33	6,72	1,09
900 °С, 60 мин	4,37	63,89	18,57	13,17	1,41
950 °С, 60 мин	16,26	72,95	6,54	4,25	1,54
1000 °С, 60 мин	11,9	71,17	10,61	6,32	1,68
ГА/ТiO ₂ /Тi					
Без отжига	36,14	40,16	14,18	9,52	1,49
900 °С, 60 мин	36,44	40,29	14,29	8,98	1,59
950 °С, 60 мин	36,11	44,03	12,42	7,44	1,67
1000 °С, 60 мин	36,38	49,33	9,02	5,27	1,71



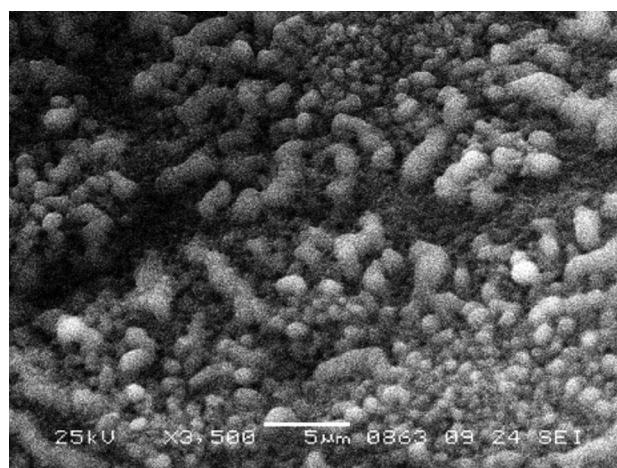
a



б



в



г

Рис. 1. Микрофотографии (РЭМ) структур ГА/Тi с толщиной слоя ГА 0,5 мкм: *a* — без отжига; *б* — температура 900 °С, время отжига 60 минут; *в* — температура 950 °С, время отжига 60 минут; *г* — температура 1000 °С, время отжига 60 минут

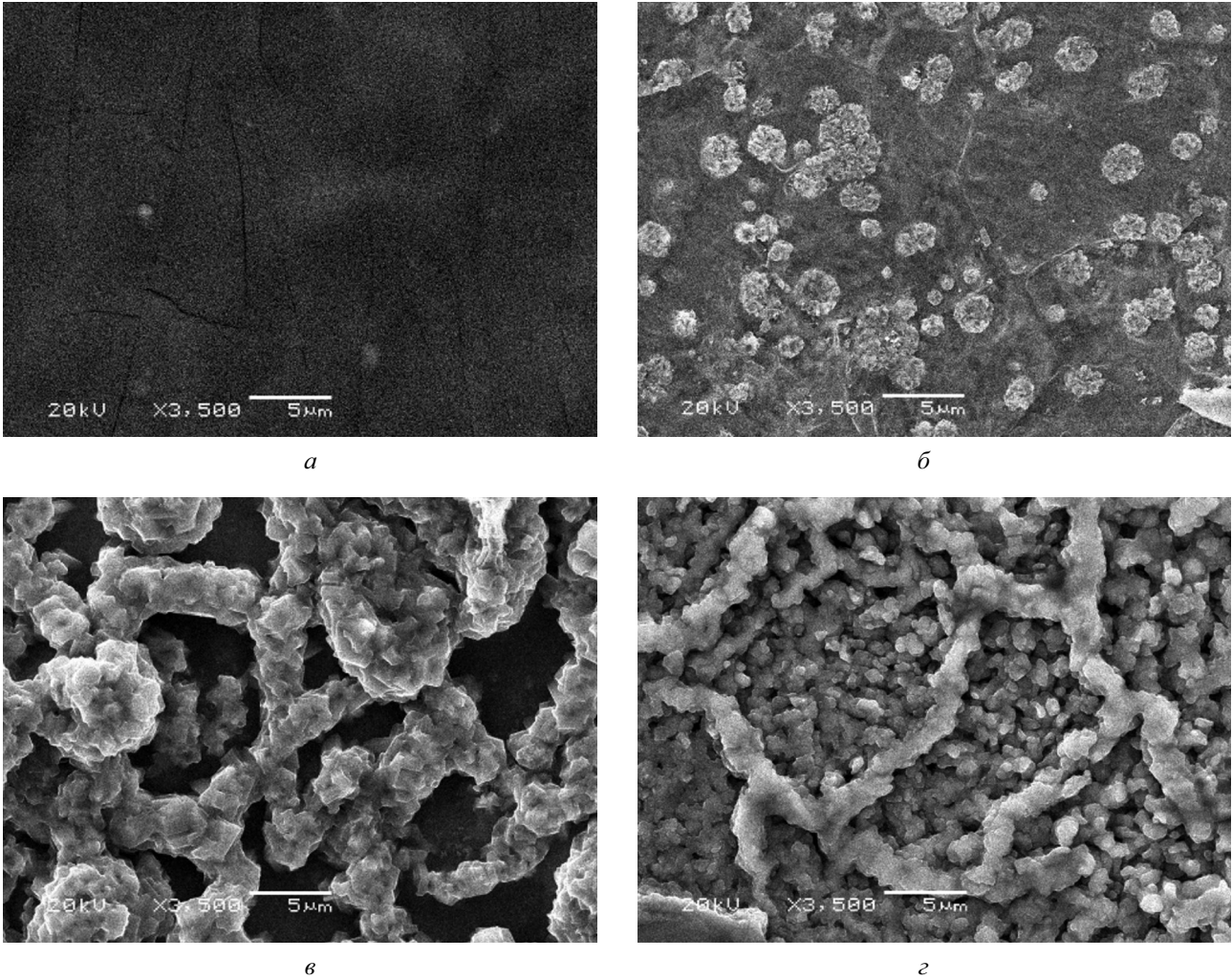


Рис. 2. Микрофотографии (РЭМ) структур ГА/TiO₂/Ti с толщиной слоя ГА 0,5 мкм: *а* — без отжига; *б* — температура 900 °С, время отжига 60 минут; *в* — температура 950 °С, время отжига 60 минут; *г* — температура 1000 °С, время отжига 60 минут

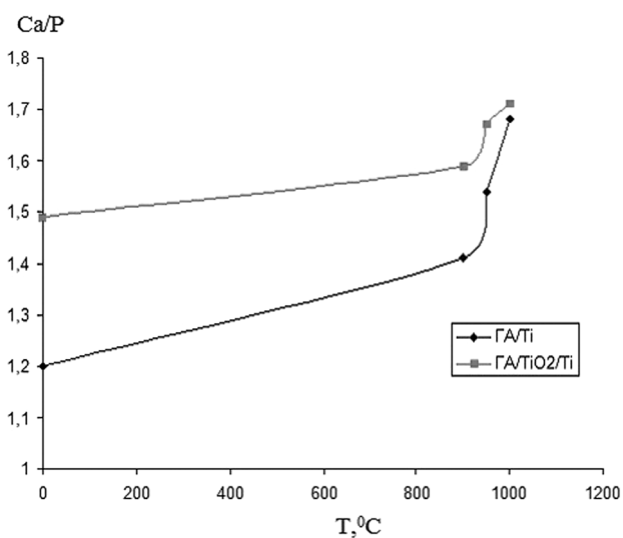


Рис. 3. Зависимость соотношения Ca/P от температуры термообработки. Толщина слоя ГА 0,5 мкм, время обработки 60 мин

межфазного взаимодействия ГА и Ti. С повышением температуры такой подслоя уже не может служить барьером для диффузии кислорода от ГА к титану, т.к. происходит частичное разрушение биоактивного слоя, что и приводит к резкому увеличению коэффициента Ca/P. Оптимального значения он достигает в структурах ГА/TiO₂/Ti и ГА/Ti с толщиной слоя ГА 0,5 мкм, отожженных при температурах 1000 °С и 950 °С в течение 60 мин (рис. 3).

Для установления наличия и характера взаимодействий между пленкой гидроксиапатита и подложкой титана и соответственно возможности образования промежуточных фаз в условиях эксперимента, структуры ГА/Ti были исследованы методом РФА. Полученные данные о присутствии в образцах промежуточных фаз приведены на рис. 4, 5 и в табл. 2.

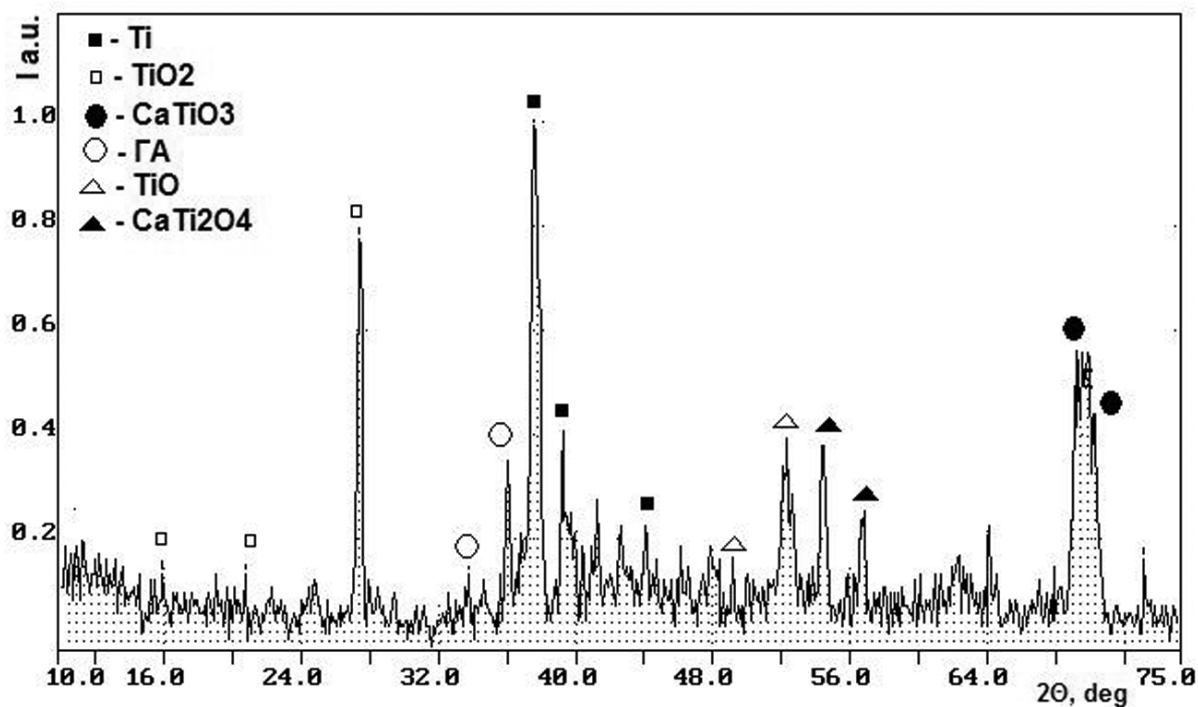


Рис. 4. Рентгенограмма структуры ГА/Тi: температура термообработки 950 °С, время 60 минут

Таблица 2. Фазы, определенные методом рентгенофазового анализа, для систем ГА/TiO₂/Ti и ГА/Ti с толщиной слоя ГА 0,5 мкм

Фаза	Режим обработки							
	ГА/TiO ₂ /Ti				ГА/Ti			
	без отжига	900 °С, 60 мин	950 °С, 60 мин	1000 °С, 60 мин	без отжига	900 °С, 60 мин	950 °С, 60 мин	1000 °С, 60 мин
Ti	+	+	+	+	+	+	+	+
Ti ₃ O	—	+	+	+	—	+	+	+
Ti ₂ O	—	—	+	+	—	+	—	—
TiO	—	+	+	+	—	+	+	+
Ti ₂ O ₃	—	+	+	+	—	—	—	+
Ti ₃ O ₅	—	—	+	+	—	—	—	—
TiO ₂	+	+	+	+	—	+	+	+
CaTiO ₃	—	+	+	+	—	+	+	+
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	+	+	+	+	+	+	+	+
CaTi ₂ O ₄	—	—	—	+	—	—	—	+
Ca ₂ P ₂ O ₇ ·2H ₂ O	—	+	+	+	—	—	+	+
CaO	—	—	+	—	—	—	+	+

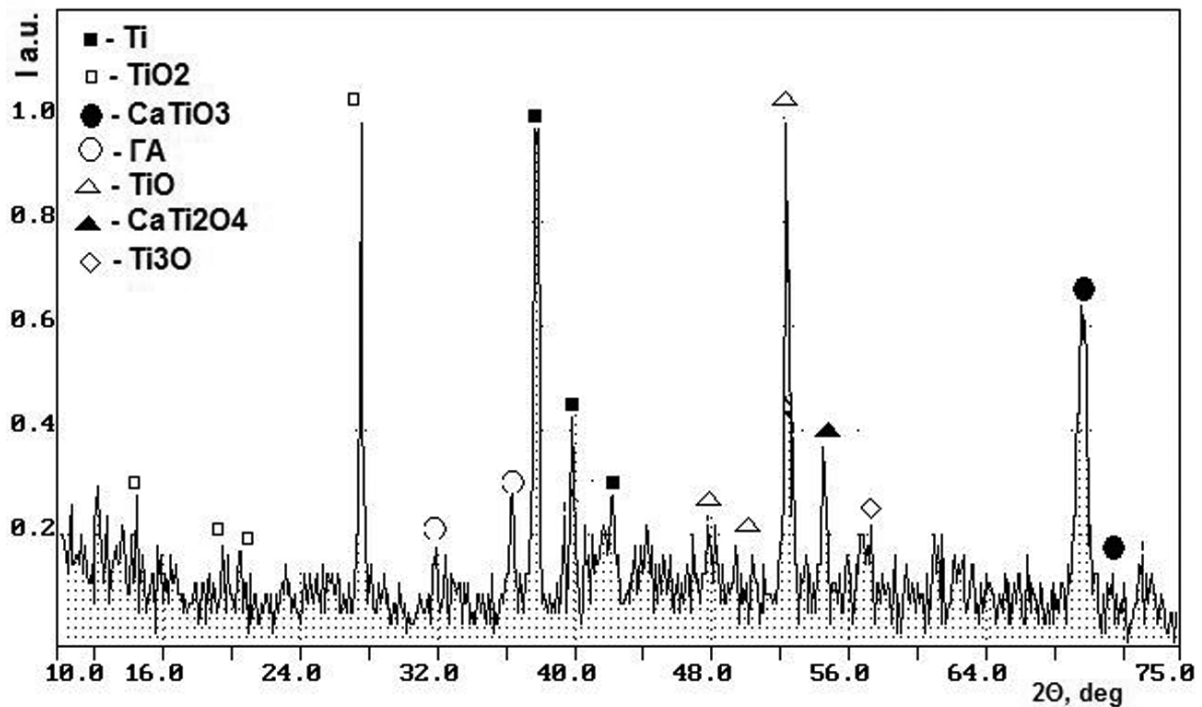


Рис. 5. Рентгенограмма структуры ГА/TiO₂/Ti: температура термообработки 950 °С, время 60 минут

Из таблицы следует, что методом РФА в неотожженных структурах ГА/Ti и ГА/TiO₂/Ti не обнаружено новых фаз и соединений. В термообработанных образцах ГА/Ti присутствуют фосфаты, титанаты кальция и оксиды титана, и их количество возрастает с увеличением параметров отжига. Таким образом, пленка ГА взаимодействует с металлической подложкой под действием высоких температур с образованием большого количества промежуточных фаз (CaTi₂O₄, CaTiO₃, Ti₃O, Ti₂O₃ и т. д.), и взаимодействие усиливается с возрастанием температуры отжига. Наличие фосфатов, а также оксида кальция свидетельствует о распаде ГА в условиях эксперимента.

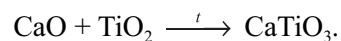
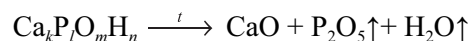
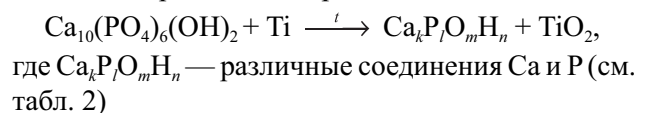
Рентгенофазовым анализом установлено небольшое количество кристаллогидратных фаз фосфатов кальция (Ca₂P₂O₇·2H₂O), образование которых может происходить при остывании образцов после отжига: фосфаты кальция довольно гигроскопичны, поэтому вероятно поглощение ими воды из окружающей среды.

Наличие в отожженных образцах ГА/Ti и ГА/TiO₂/Ti большого количества недоокисленных фаз титана говорит об окислении его кислородом из ГА (ОН-группы). Исходя из данных табл. 1, количество кислорода в отожженных образцах незначительно отличается от такового в неотожженных, поэтому можно заключить, что окисление титана происхо-

дит только за счет кислорода, входящего в состав ГА. Поскольку РФА показал, что гидроксипатит присутствует во всех отожженных образцах, можно говорить лишь о частичном разрушении пленки ГА в условиях эксперимента.

В [13] показано, что гидроксипатит взаимодействует с титаном при температуре ≈1200 °С, однако в настоящей работе зарегистрирован частичный распад и взаимодействие ГА с Ti с образованием других фаз при значительно более низких температурах: от 900 °С для структур ГА/Ti и от 950 °С для структур ГА/TiO₂/Ti.

На основе полученных данных ЛРСМА и РФА отожженных и неотожженных структур ГА/Ti и ГА/TiO₂/Ti, можно предложить схему распада гидроксипатита при отжиге образцов:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований высокотемпературного отжига структур ГА/Ti и ГА/TiO₂/Ti установлено, что пленки ГА, отожженные в аргоне, имеют сильно развитую поверхность, структура которой

различна и зависит от параметров термообработки образца и многослойности структуры.

Соотношение Са/Р в образцах резко возрастает с увеличением температуры отжига и достигает оптимального значения, соответствующего биологическому (1,5—1,7), для пленок с толщиной слоя ГА 0,5 мкм при отжиге в режиме 950 °С, 60 минут (данные ЛРСМА).

Зарегистрирован распад ГА с образованием других структур на границе раздела фаз при значительно более низких температурах по сравнению с литературными данными: от 900 °С для структур ГА/Тi и от 950 °С для структур ГА/ТiO₂/Тi. Такая разница в температурах связана с межфазными реакциями в этих структурах. Присутствие же фазы титаната кальция (СаТiO₃) является доказательством взаимодействия гидроксиапатита с титаном в структурах ГА/Тi и ГА/ТiO₂/Тi (данные РФА).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-08-12097-офи-м, гранта Президента РФ Поддержка ведущих научных школ» НШ 4828.2010.3. и гранта Президента РФ «По поддержке молодых ученых — кандидатов наук» МК-3960.2011.3.

Авторы выражают благодарность академику РАН Иевлеву В. М. (Воронежский государственный университет), члену-корреспонденту РАН Бариннову С. М. (Институт Металлургии и Материаловедения им. А. А. Байкова) за содействие в проведении данного исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панасюк А. Ф., Ларионов Е. В., Саващук Д. А. // Журнал «Клиническая стоматология». Москва, 2004. С. 10.
2. Путьяев В. И. Современные биокерамические материалы // Соросовский образовательный журнал. 2004. Т. 8. № 1. С. 44—50.
3. Su-Hee Lee, Hae-Won Kim, Eun-Jung Lee Long-Hao Li, et al. // Journal of Biomaterials. 2006. P. 195—208.
4. Avés E. P., Sader M. S., Jerônimo F. A. R., et al. // Matéria (Rio J.). 2007. V. 12. № 1. P. 156—163.
5. Бариннов С. М., Белоногов Е. К., Иевлев В. М. и др. // Доклады Академии Наук. 2007. Т. 412. № 3. С. 347—350.
6. Шнак А. П., Карбовский В. Л., Трачевский В. В. Апатиты. Киев: Академперіодика, 2002. 414 с.
7. Бариннов С. М., Комлев В. С. Биокерамика на основе фосфатов калиция. М.: Наука, 2005. 204 с.
8. Nelea V., Morosanu C., Plescu M., et al. // Surface and Coatings Technology. 2003. V. 173. № 2. P. 315—322.
9. Бережная А. Ю., Миттова В. О., Костюченко А. В. и др. // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 11. С. 1348—1351.
10. Иевлев В. М., Домашевская Э. П., Терехов В. А. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. № 3. С. 209—215.
11. Бережная А. Ю., Миттова И. Я., Миттова В. И. др. // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 9. С. 1—7.
12. Казенас Е. К., Чижиков Д. М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. М: Наука, 1976. С. 342.
13. Шевченко Н. А., Итин В. И., Тухфатуллин А. А. и др. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. № 24.

Бережная Анастасия Юрьевна — аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 232437, e-mail: bau_xxx@mail.ru

Миттова Валентина Олеговна — к.б.н., ассистент кафедры биохимии, Воронежская государственная медицинская академия им. Н.Н. Бурденко; тел.: (4732) 530338, email: vmittova@mail.ru

Миттова Ирина Яковлевна — д.х.н., профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208356, email: inorg@chem.vsu.ru

Костюченко Александр Викторович — к.ф.-мат.н., ассистент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (920) 2124561, e-mail: av-kostuchenko@mail.ru

Berezhnaya Anastasiya U. — the post-graduate student; chair of Material Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: (4732) 232437, e-mail: bau_xxx@mail.ru

Mittova Valentina O. — PhD (biological sciences), chair of Voronezh State Medical academy named after N.N. Burdenko; tel.: (4732) 530338, e-mail: vmittova@mail.ru

Mittova Irina Ya. — grand PhD (chemistry sciences), professor, chair of Material Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: (4732) 208356, email: inorg@chem.vsu.ru

Kostyuchenko Alexandr V. — PhD (physical and mathematical sciences), assistant chair of Material Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: (920) 2124561, e-mail: av-kostuchenko@mail.ru

ПАССИВАЦИЯ И ЛОКАЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ АЛЮМИНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК

© 2011 Т. А. Борисенкова, С. А. Калужина

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

Поступила в редакцию: 06.12.2011 г.

Аннотация. Исследованы процессы пассивации и локальной активации алюминия в водных растворах (рН=4,2—8,5) под действием неорганических и органических добавок различной концентрации. Установлена аналогия в анодном поведении алюминия в присутствии Na_2SO_4 , KNO_3 , глицина и α -аланина в средах, близких к нейтральным, где металл находится в пассивном состоянии. Доказано агрессивное действие Cl^- , Gly^- , $\alpha\text{-Ala}^-$ -ионов по отношению к алюминию в слабощелочных электролитах, вызывающее локальную активацию металла. Полученные результаты интерпретированы на основе современных теорий конкурентной адсорбции и нуклеофильного замещения.

Ключевые слова: алюминий, аминокислоты, пассивация, локальная активация.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в различных отраслях промышленности используют конструкционные материалы на основе алюминия, контактирующие с водными средами, включающими как неорганические, так и органические примеси [1]. Последние могут оказывать существенное влияние на характер разрушения алюминия или его сплавов, вызывая, главным образом, различные виды локальной коррозии. Среди них особую значимость имеет процесс питтингообразования, который может развиваться как в условиях саморастворения металла, так и в режиме его анодной поляризации (локальная активация (ЛА)), где действие иона-активатора совмещено со сдвигом потенциала в положительную сторону.

В литературе [2, 3] достаточно широко представлены сведения о закономерностях ЛА алюминия в средах с неорганическими добавками, хотя и они зачастую противоречивы и не систематизированы. Значительно меньше изучены процессы коррозионного разрушения алюминия в растворах с органическими примесями, которые в настоящее время приобретают все большее распространение. В связи с этим целью настоящей работы явилось исследование анодного поведения алюминия в электролитах, близких к нейтральным, с варьирующим содержанием неорганических (сульфат натрия, нитрат калия, хлорид натрия) и органических

(глицин, α -аланин) веществ для выявления общих закономерностей и особенностей процессов пассивации и локальной активации металла в изученных системах.

МЕТОДИКА

Объектом исследования служил стационарный электрод из алюминия (99,9%). 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 рабочих электролитов были использованы близкие к нейтральным растворы Na_2SO_4 ($0,7 \cdot 10^{-4}$ — $0,7 \cdot 10^{-1}$ М; рН = 4,9—5,2), KNO_3 ($1,0 \cdot 10^{-4}$ — $1,0 \cdot 10^{-1}$ М; рН = 4,6—5,4), NaCl ($1,7 \cdot 10^{-4}$ — $1,7 \cdot 10^{-1}$ М; рН = 4,8—5,6), а также водные и слабощелочные среды с добавками глицина ($1,3 \cdot 10^{-4}$ — $1,3 \cdot 10^{-1}$ М; рН = 4,8—5,8; рН = 8,5) и α -аланина ($1,1 \cdot 10^{-4}$ — $1,7 \cdot 10^{-1}$; рН = 4,2—5,8; рН = 8,5), которые готовили из реактивов марки «ч.д.а.» и «х.ч.» на дистиллированной воде. Контроль рН рабочей среды в каждом опыте осуществляли на приборе рН-метр N 5123. Эксперименты проводили в трехэлектродной электролитической ячейке с разделенным катодным и анодным пространством при свободном доступе воздуха. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный

электрод ($E = +0,20$ В). Все значения потенциалов в работе пересчитаны на шкалу нормального водородного электрода (н.в.э.).

Для установления закономерностей анодного поведения алюминия в изученных растворах различного состава был использован комплекс физико-химических исследований, которые включали потенциодинамический и хроноамперометрический методы, совмещенные с микроскопическим контролем поверхности электрода.

Электрохимические эксперименты осуществляли при температуре 20 ± 2 °С на потенциостате IPC-Compact. 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 потенциал электрода 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 ($E_{ЛА}$) (который фактически отвечает потенциалу образования первых метастабильных питтингов), и регистрировали изменение тока во времени. При этом характер полученных зависимостей $i = f(\tau)$ является критерием типа разрушения поверхности электрода.

Электрохимические исследования были дополнены визуальным контролем состояния поверхности рабочего электрода до и после каждого эксперимента (анодной поляризации 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. Кроме того, визуальный контроль поверхности рабочего электрода, качественный и количественный химический анализ продуктов, находящихся на ней, осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии совмещенным с энергодисперсионным анализом (СЭМ/ЭДА) на приборе JEOL 6380LV с приставкой INCA Energy-250 [4].

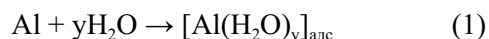
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании результатов проведенных комплексных исследований среди рабочих растворов были выделены две группы: I — не вызывающие ЛА и II — вызывающие ЛА алюминия. В первую группу вошли водные растворы Na_2SO_4 , KNO_3 , глицина, α -аланина ($\text{pH} = 4,2\text{—}5,8$), во вторую —

водные растворы NaCl ($\text{pH} = 4,8\text{—}5,6$) и слабощелочные ($\text{pH} 8,5$) среды с добавками глицина и α -аланина, где последние доминируют в виде анионов.

Рассмотрим данные электрохимических экспериментов, полученные в первой группе растворов. Последние показали, что во всем концентрационном диапазоне изученных добавок Na_2SO_4 и KNO_3 алюминий не подвергается ЛА при анодной поляризации. Это подтверждается дополнительными хроноамперометрическими исследованиями, согласно которым зависимости i - τ при всех потенциалах имеют вид кривых спада, характерный для пассивного состояния металла. В водных растворах глицина и α -аланина, где аминокислоты (АК) присутствуют в цвиттер-ионной форме [1], Al согласно электрохимическим данным также сохраняет пассивное состояние. Результаты микроскопических наблюдений топографии поверхности металла после снятия АПК в растворах анализируемой группы свидетельствуют об отсутствии на ней локальных коррозионных поражений.

Интересно отметить, что во всех изученных системах скорость анодного процесса при фиксированном потенциале почти не зависит от концентрации добавки. Это позволяет предположить, что SO_4^{2-} и NO_3^- -ионы, а также цвиттер-ионы АК не участвуют в анодном процессе на алюминии. Отсюда следует, что пассивирующий слой, вследствие высокого химического сродства Al к кислороду [2, 3], образуется при взаимодействии металла с водой по схеме:



Несмотря на кажущееся сходство в анодном поведении Al в растворах анализируемой группы, причины наблюдаемых в ней эффектов для систем, содержащих неорганические и органические добавки, различны. В первом случае — это специфическая адсорбция анионов на окисленной поверхности металла [5], во втором — прочные межмолекулярные водородные связи, возникающие между амино- и карбоксильной группами ($\text{NH}_3^+ \cdots \text{OOC}^-$) цвиттер-формы АК и преобладающие над взаимодействиями с окисленной поверхностью алюминия [6]. По этим обстоятельствам элементы S и N не были обнаружены на поверхности металла методом СЭМ/ЭДА даже в достаточно концентрированных растворах Na_2SO_4 , KNO_3 и α -аланина.

Установив причины стабильного состояния алюминия в первой группе растворов, перейдем к рассмотрению второй группы растворов, где ме-

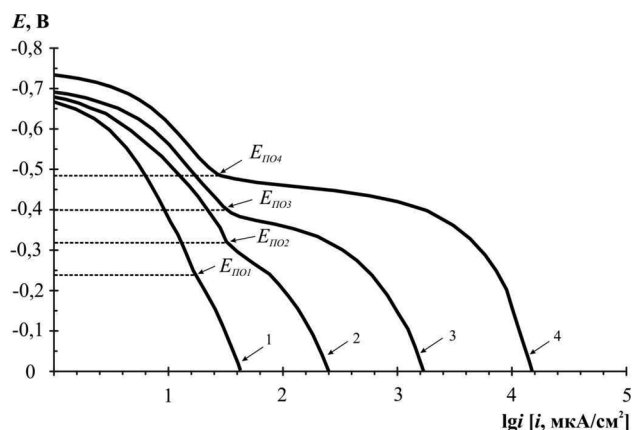
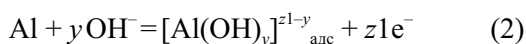


Рис. 1. АПК алюминия в $1,7 \cdot 10^{-4}$ (1), $1,7 \cdot 10^{-3}$ (2), $1,7 \cdot 10^{-2}$ (3) и $1,7 \cdot 10^{-1}$ (4) М растворах NaCl ($v_p = 0,2$ В/мин, $t = 20$ °С). $E_{\text{поб}1} - E_{\text{поб}4}$ — значения потенциалов питтингообразования в системах с соответствующими концентрациями

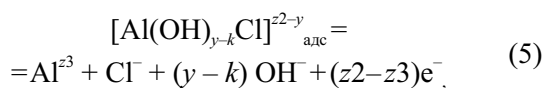
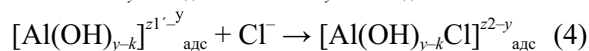
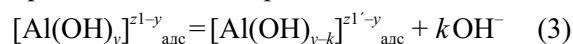
галл в условиях анодной поляризации подвергается ЛА. К ней, прежде всего, относятся хлоридсодержащие среды, в которых ЛА поверхности алюминия обнаружена электрохимическими (рис. 1) и микроскопическими исследованиями во всем изученном интервале концентраций NaCl.

Полученные результаты были интерпретированы с позиций концепции «жестких и мягких кислот и оснований» и модели нуклеофильного замещения [5, 7, 8]. Обобщение экспериментальных данных и известных из литературы сведений позволило предположить следующий стадийный механизм ЛА:

- образование пассивирующей пленки на поверхности металла:



- процесс питтингообразования:



согласно которому в ходе взаимодействия пассивного металла с агрессивными компонентами раствора образуются поверхностные адсорбированные комплексы, косвенным подтверждением существования которых на поверхности алюминия является зафиксированный ЭДА на ней элемент Cl (табл. 1). В дальнейшем формирующиеся на поверхности Al комплексы переходят в объем электролита, что облегчает процесс ЛА.

Оценка лимитирующей стадии ЛА алюминия (на основе положений формальной кинетики:

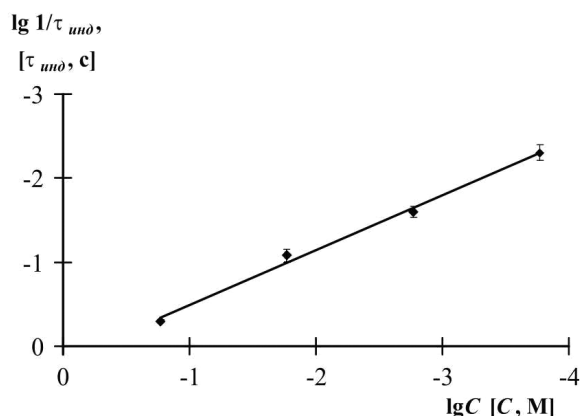


Рис. 2. Влияние концентрации NaCl на скорость процесса ЛА ($1/\tau_{\text{инд}}$, где $\tau_{\text{инд}}$ — индукционный период) алюминия

$1/\tau_{\text{инд}} = k \cdot C_{\text{Cl}}^n$ [8] (в предположении, что $1/\tau_{\text{инд}}$ пропорциональна скорости процесса ЛА, а $\tau_{\text{инд}}$ — индукционный период)) показывает, что $n_{\text{Cl}} = d(\lg 1/\tau_{\text{инд}})/d \lg C_{\text{Cl}} = 0,7 \rightarrow 1$ (рис. 2) [8]. Последнее предполагает возможность принять, что лимитирующей стадией представленного выше процесса является стадия (4): ассоциация комплекса $[\text{Al}(\text{OH})_{y-k}]_{\text{адс}}^{z1-y}$ с хлорид-ионами.

Таблица 1. Элементы, присутствующие на поверхности алюминия после вольтамперометрических исследований в $1,7 \cdot 10^{-1}$ М растворе NaCl и $1,1 \cdot 10^{-1}$ М растворе α -аланина при 20°С, и их весовой процент

	Энергодисперсионный анализ	
	Элемент	Весовой %
NaCl $1,7 \cdot 10^{-1}$ М	Al	38.06
	O	47.47
	Cl	11.59
	Na	1.89
	Si	0.99
α -Ala $1,1 \cdot 10^{-1}$ М	Al	69.48
	O	17.70
	N	0.78
	C	6.95
	Si	5.10

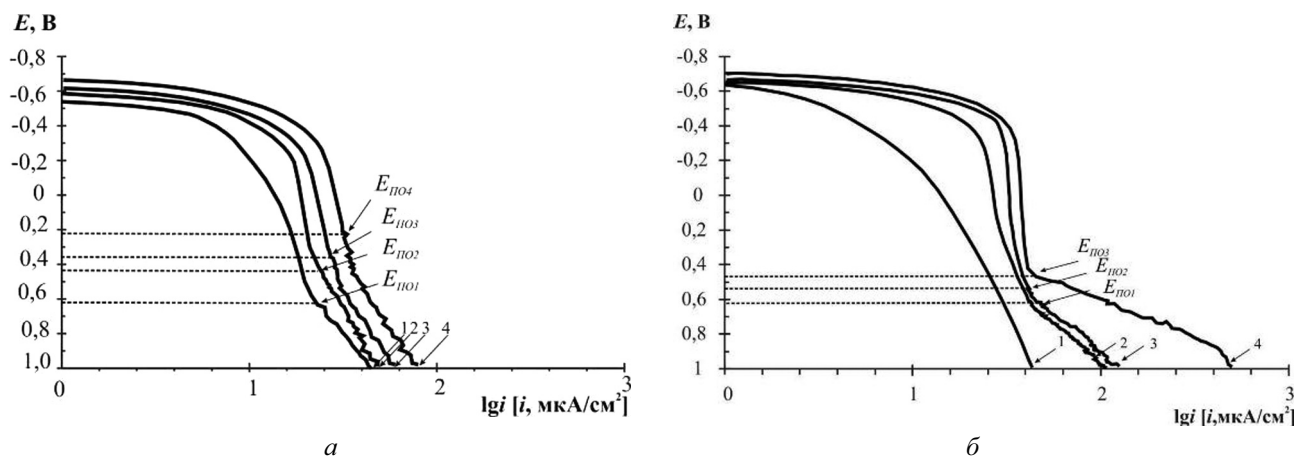
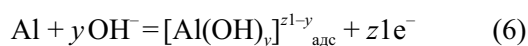


Рис. 3. АПК алюминия в $1,3 \cdot 10^{-4}$ М (1), $1,3 \cdot 10^{-3}$ М (2), $1,3 \cdot 10^{-2}$ М (3), $1,3 \cdot 10^{-1}$ М (4) растворах глицина pH 8,5 (а); $1,1 \cdot 10^{-4}$ М (1), $0,7 \cdot 10^{-1}$ М (2), $1,4 \cdot 10^{-1}$ М (3), $1,7 \cdot 10^{-1}$ М (4) растворах α -аланина pH 8,5 (б) ($v_p = 0,2$ В/мин, $t = 20$ °С). $E_{п01} - E_{п04}$ — значения потенциалов питтингообразования в системах с соответствующими концентрациями

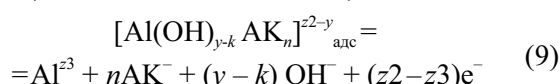
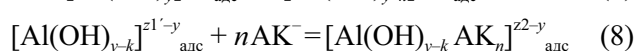
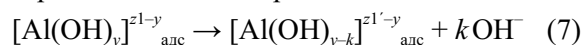
И, таким образом, ЛА алюминия в присутствии хлорид-ионов представляет собой реакцию нуклеофильного замещения ассоциативного типа [7].

В связи с имеющимися литературными данными о высокой комплексообразующей и адсорбционной способности АК [1, 9], особый интерес представлял анализ анодного поведения алюминия в системах, в которых АК присутствуют в анионной форме. С этой целью был проведен цикл исследований, аналогичных рассмотренным выше, в слабощелочных растворах АК с фиксированным значением pH 8,5 (рис. 3). Показано, что Al во всех изученных системах подвергается ЛА, но в различных концентрационных зонах. Так ЛА наблюдается в растворах с Gly^- в диапазоне концентраций от $1,3 \cdot 10^{-4}$ до $1,3 \cdot 10^{-1}$ М, а в системах с $\alpha-Ala^-$ локальное разрушение поверхности Al проявляется лишь при $C_{\alpha-Ala} \geq 0,6 \cdot 10^{-1}$ М. Такой эффект, вероятно, связан с различиями в строении изученных АК и их адсорбционной и комплексообразующей способностью. При этом следует отметить, что диаметр и глубина питтингов, образовавшихся на алюминии под действием АК, значительно меньше, чем в растворах NaCl ($h = 3 - 6$ мкм, тогда как в присутствии хлорид-ионов эта величина составляет около 12 мкм). Вместе с тем и в электролитах с органическими добавками механизм ЛА соответствует модели нуклеофильного замещения и во многом аналогичен описанному выше для хлорид-ионов. Общая схема процесса ЛА включает следующие стадии:

- образование пассивирующей пленки на поверхности металла:



- процесс питтингообразования :



При этом существенным отличием приведенного механизма является изменение контролирующей стадии процесса, роль которой выполняет диссоциация исходного комплекса $[Al(OH)_y]^{z1-y}_{алс}$ (7). Последнее коррелирует с данными формально-кинетического анализа, согласно которым $n_{AK} = d(\lg 1/\tau_{инд})/d \lg C_{AK} \approx 0,2 \rightarrow 0$ (рис. 4). Косвенным доказательством предложенного механизма является зафиксированный методом ЭДА элемент N, что подтверждает существование адсорбированного азотсодержащего соединения на поверхности алюминия (табл. 1). Таким образом, ЛА на алюминии в присутствии анионов АК представляет собой реакцию нуклеофильного замещения диссоциативного типа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе комплекса физико-химических исследований получены систематизированные данные об анодном поведении алюминия в серии водных растворов с неорганическими и органическими добавками при pH = 4,2—8,5.

Установлена аналогия в анодном поведении алюминия в средах с добавками SO_4^{2-} и NO_3^- -ионов, где металл не подвергается локальной активации за счет образования на его поверхности пассивирующей пленки, обладающей специфической анионной адсорбцией.

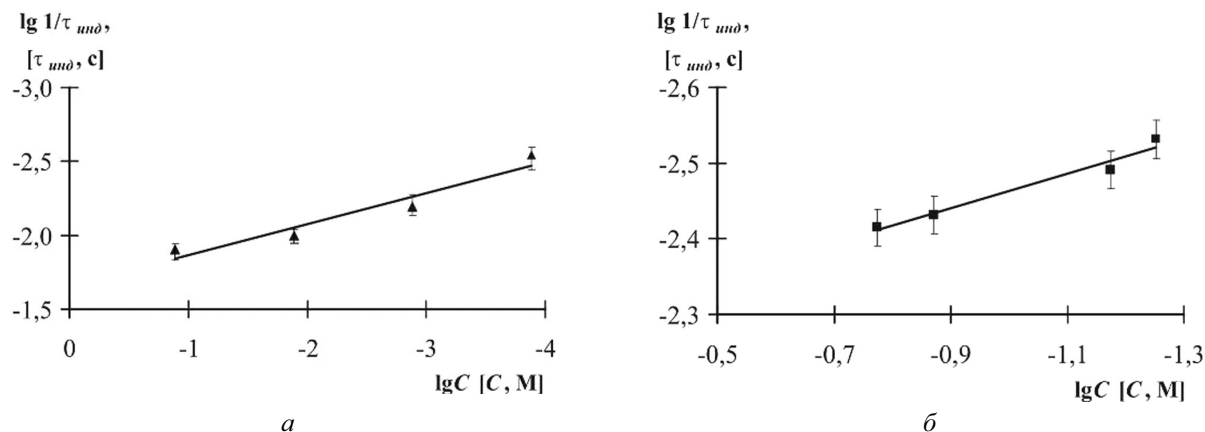


Рис. 4. Влияние концентрации глицинат- (*а*) и α -аланинат-ионов (*б*) на скорость процесса ЛА ($1/\tau_{\text{инд}}$, где $\tau_{\text{инд}}$ — индукционный период) алюминия в растворах с рН 8,5

Показано, что цвиттер-ионы аминокислот, благодаря прочным межмолекулярным водородным связям, возникающим между амино- и карбоксильной группами и преобладающим над взаимодействиями с окисленной поверхностью алюминия, не оказывают заметного влияния на анодное поведение металла, который находится в устойчивом пассивном состоянии при рН вблизи изоэлектрической точки (рН=4,2—5,8; $pI=6,0$).

Доказано агрессивное действие ионов Cl^- , Gly^- , $\alpha-Ala^-$ по отношению к алюминию, которое вызывает его ЛА. Алюминий подвергается локальному разрушению при всех исследованных концентрациях $NaCl$ ($E_{\text{ЛА}}$ разблагораживается от $-0,30$ В ($C(Cl^-)=1,7 \cdot 10^{-4}$ М) до $-0,48$ В ($C(Cl^-)=1,7 \cdot 10^{-1}$ М) и глицина ($E_{\text{ЛА}}$ смещается от $0,60$ В ($C(Gly^-)=1,3 \cdot 10^{-4}$ М) до $0,20$ В ($C(Gly^-)=1,3 \cdot 10^{-1}$ М)), в системах с α -аланинат-ионами этот эффект проявляется лишь при $C_{\alpha-Ala^-} \geq 0,6 \cdot 10^{-1}$ М ($E_{\text{ЛА}}$ изменяется от $0,80$ В ($C(\alpha-Ala^-)=0,6 \cdot 10^{-1}$ М) до $0,42$ В ($C(\alpha-Ala^-)=1,7 \cdot 10^{-1}$ М)).

На основе современных теорий конкурентной адсорбции и нуклеофильного замещения высказаны предположения о механизмах ЛА алюминия, подтвержденные независимыми физико-химическими методами (электрохимическими и СЭМ/ЭДА). При этом в присутствии хлорид-ионов про-

цесс ЛА представляет собой реакцию нуклеофильного замещения ассоциативного типа, а в присутствии анионов АК — диссоциативного типа.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00194).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасевич М. Р., Орлов С. Б., Школьников Е. И. Электрохимия полимеров. М.: Наука, 1990. 238 с.
2. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. М.: Металлургия, 1984. 400 с.
3. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. Л.: Химия, 1966. С. 504.
4. Рид С. Дж. Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. М.: Техносфера, 2008. 232 с.
5. Кузнецов Ю. И. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 3. С. 229.
6. Garcia A. R., Barros R. B., Fidalgo A. // Langmuir. 2007. V. 23. P. 10164.
7. Кузнецов Ю. И., Валуев И. А. // Электрохимия. 1984. Т. 20. №.3. С. 424.
8. Кузнецов Ю. И. // Защита металлов. 2001. Т. 37. №. 5. С. 485.
9. Никитченко Е. В., Калужина С. А., Андреева Н. П. // Защита металлов. 2006. Т. 42. № 3. С. 279.

Борисенкова Татьяна Анатольевна — аспирант первого года обучения 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

Borisenkova Tatiana A. — the post-graduate student of the first year of training of chemical faculty, Voronezh State University; tel.: (920) 2191038, e-mail: tatiana_bor_vrn@mail.ru

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

О НЕМОНОТОННОМ ИЗМЕНЕНИИ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ ОУНТ В ОБЛАСТИ СВЕРХМАЛЫХ ДИАМЕТРОВ

© 2011 Е. Н. Бормонтов, А. А. Ганин, Л. А. Битюцкая

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

Поступила в редакцию: 15.11.2010 г.

Аннотация. При исследовании электронных свойств углеродных нанотрубок с контролируемыми индексами хиральности методом DFT LSDA с использованием программных средств Gaussian, TubeGen в области сверхмалых диаметров (0.3—2 нм) у полупроводниковых ОУНТ выявлено немонотонное осциллирующее изменение ширины запрещенной зоны, связанное с малостью индексов хиральности, определяющих симметрию и кривизну нанотрубок. Для сверхмалых диаметров хиральностей (0, 4), (0, 5) обнаружено вырождение зонной структуры полупроводниковых трубок, приводящее к металлическим свойствам и нарушению правила $3k$ классификации ОУНТ по электрофизическим свойствам.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, зонная структура, ширина запрещенной зоны, диаметр, хиральность, симметрия, теория функционала плотности.

ВВЕДЕНИЕ

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) представляют собой длинные, тонкие цилиндры диаметром d 0.4—10 нм. Электрофизические свойства и зонная структура ОУНТ определяются симметрией и строением. Симметрия ОУНТ задается хиральностью через соответствующие индексы, предложенные R. Saito et al. [1].

В 90-х годах XX века проведены первые расчеты на основе модели ТВМ (от англ. tight binding model — модель сильной связи) для идеальных ОУНТ и графена [2—5]. Для расчета ОУНТ была использована плоская элементарная ячейка. Эта ячейка имеет форму параллелограмма, стороны которого параллельны векторам системы координат графенового листа. Длина стороны равна произведению соответствующего ей индекса хиральности на длину единичного вектора. В результате было получено т. н. правило $3k$. Согласно этому правилу, например, ОУНТ с индексами хиральности (m, n) такими, что $|m - n| = 3k + 1$ и $|m - n| = 3k + 2$ (где k — целое), обладают полупроводниковым типом проводимости, тогда как при $|m - n| = 3k$ ОУНТ обладают металлической проводимостью или нулевой запрещенной зоной. На основе модели ТВМ были предложены аналитические выражения для дисперсии электронов ОУНТ, позволившие установить зонную структуру и определять ширину запрещенной зоны для кресельных, зигзажных

и хиральных трубок. Получено, что ширина запрещенной зоны в полупроводниковых ОУНТ обратно пропорциональна диаметру.

Группой Blasé et al. установлено [6], что теоретическое определение ширины запрещенной зоны E_g в области малых диаметров (меньше 2 нм) зависит от метода и модели элементарной ячейки. Расчет ширины запрещенной зоны ОУНТ проводился двумя методами: методом DFT LDA (функционал плотности в локальном приближении (от англ. density functional theory, local density approximation)) и методом ТВМ. Были рассчитаны значения ширины запрещенной зоны для ОУНТ с индексами хиральности (0, 7) и (0, 8), для диаметров 0.55 нм и 0.63 нм, соответственно. Для ОУНТ (0, 7) ширина запрещенной зоны по методу ТВМ (E_g^{TBM}) составила 1.04 эВ, тогда как по DFT LDA эта величина (E_g^{LDA}) составила 0.09 эВ. В случае ОУНТ (0,8) $E_g^{\text{TBM}} = 1.19$ эВ, $E_g^{\text{LDA}} = 0.62$ эВ. Авторы отмечают, что при изменении радиуса кривизны от $r = \infty$ до 2.4 А изменение E_g происходит за счет уменьшения энергии π состояний.

По спектрам DOS (от англ. density of states) измерением туннельного тока ОУНТ — зонд СТМ Odom et al. [7] (для диаметров 0.7—1.1 нм), а также Wildoer et al. [8] (для диаметров 1—2 нм) провели экспериментальные определения E_g . Обнаружены заметные различия E_g между результатами эксперимента и расчета. В работе Ouyang et al. [9]

для ОУНТ хиральностей (9, 0), (12, 0) и (15, 0), которые согласно правилу 3k должны обладать металлической проводимостью, экспериментально были получены следующие значения E_g : 0.080 эВ, 0.042 эВ и 0.029 эВ, соответственно. Расчеты Sabria et al. [10] в рамках приближения LDF показали, что в области малых диаметров зависимость ширины запрещенной зоны ОУНТ от диаметра утрачивает монотонный характер и имеет максимум для ОУНТ (3, 4) с шириной запрещенной зоны равной 1.42 эВ.

Таким образом, в области малых диаметров (меньше 2 нм) нарушается закон монотонного изменения ширины запрещенной зоны при изменении диаметра, появляются признаки дискретного нелинейного характера, происходит нарушение правила 3k. В настоящей работе представлены результаты моделирования влияния индексов хиральности на особенности проявления полупроводниковых свойств в ОУНТ малого диаметра.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

При решении поставленной задачи проанализировано три метода: метод Хартри-Фока, метод сильной связи и метод функционала плотности (DFT). Область применимости метода Хартри-Фока при условии достижения необходимой химической точности обычно ограничивается молекулами, содержащими небольшое число химически активных электронов (т. н. «экспоненциальная стенка»). В расчетах, проведенных в рамках метода сильной связи, полностью пренебрегают эффектами кривизны углеродных нанотрубок, что приводит к существенным различиям в результатах, полученных этим методом и экспериментально для ОУНТ сверхмалых и малых диаметров. Поэтому в работе был использован метод Кона-Шэма (метод DFT). В этом методе вместо многоэлектронных волновых функций используется электронная плотность $\rho(r)$, которая по определению равна $\rho(\vec{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_n$. Это неотрицательная, простая функция трех переменных x , y и z , интеграл от которой дает полное число электронов: $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$. Энергия основного состояния определяется как: $E = \sum_{j=1}^N \epsilon_j + E_{xc}[\tilde{\rho}(\vec{r})] - \int v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} - \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{\rho}(\vec{r}')\tilde{\rho}(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}d\vec{r}'$, где $v_{xc}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta}{\delta \tilde{\rho}(\vec{r})} E_{xc}[\tilde{\rho}(\vec{r})]_{\tilde{\rho}(\vec{r})=\rho(\vec{r})}$, где $E_{xc}[\tilde{\rho}(\vec{r})]$ — так на-

зываемый функционал обменно-корреляционной энергии, который выбирается в зависимости от системы.

Для неизвестной части функционала энергии использовано приближение однородного электронного газа, называемое приближением локальной плотности (local density approximation (LDA)): $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}(\rho)d\vec{r}$, где $\epsilon_{xc}(\rho)$ обозначает обменную и корреляционную составляющие на одну частицу в однородном электронном газе плотности ρ [11].

В качестве базисных наборов в случае УНТ с большим числом атомов в элементарной ячейке использован базисный набор STO-3G (STO — от англ. Slater type orbital). Цифра 3 обозначает количество простых гауссовых функций в одной базисной функции. В этом базисе одинаковое число гауссовых функций описывает основные и валентные орбитали. При образовании химической связи, как правило, т.н. валентный электрон играет особую роль. Поэтому в улучшенных базисных наборах валентные орбитали описываются несколькими базисными функциями. Базисы, в которых все валентные орбитали описываются более чем одной базисной функцией, называются валентно-расщепленными базисами. Название валентно-расщепленных базисных наборов, созданных группой Джона Поупла, выглядит обычно как X-YZg. Здесь X обозначает количество простых гауссовых функций, входящих в состав базисной функции атомной орбитали. Y и Z показывают, что валентные орбитали состоят из двух базисных функций каждая: первая из них представляет собой линейную комбинацию Y простых гауссовых функций, а вторая — Z простых гауссовых функций. При расчетах ОУНТ, содержащих не очень много атомов в элементарной ячейке, был использован базис Поупла 3-21G, тогда как для остальных ОУНТ был использован базис STO-3G.

Для учета эффектов кривизны, проявляющихся в трубках малого диаметра, в расчетах была использована модель цилиндрической элементарной ячейки. На рис. 1 приведена модель элементарной ячейки для ОУНТ с индексами хиральности (3, 5). В работе использованы периодические граничные условия, соответствующие идеальному случаю бесконечных ОУНТ. Углеродные нанотрубки генерировались при помощи программного обеспечения TubeGen версии 3.3.

Для проведения расчета и задания параметров метода был использован программный комплекс

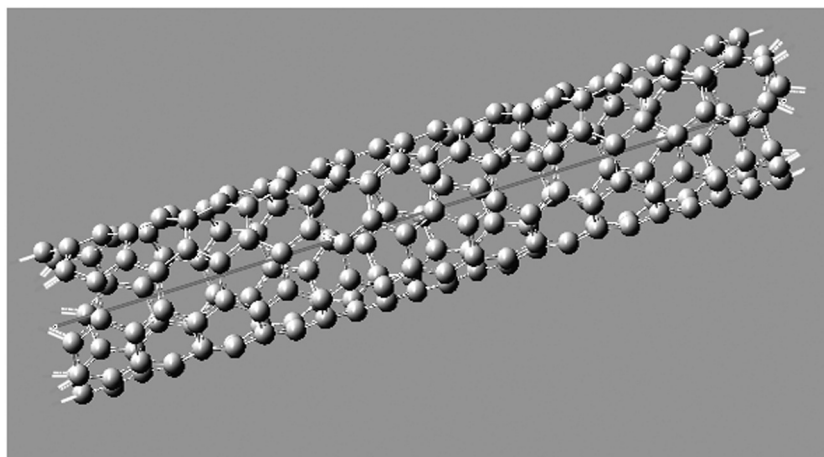


Рис. 1. Элементарная ячейка ОУНТ (3, 5) в окне просмотра GaussView. Прямой линией обозначена ось нанотрубки длиной одного трансляционного вектора (в данном случае 29.87 Å)

Gaussian версии 03 для ОС Windows в следующей последовательности:

- генерация углеродной нанотрубки в TubeGen 3.3.
- редакция полученной структуры, корректировка трансляционных векторов в GaussView.
- выбор технических параметров расчета: объема оперативной памяти, количества процессоров.
- выбор приближения расчета: базис, спиновые состояния.
- выбор количества точек обратной решетки, для которых проводится расчет.
- сохранение параметров расчета в файле задания Gaussian.

- проведение расчета в Gaussian.

Для тестирования выбранных элементарной ячейки, метода и базиса проведено сравнение ширины запрещенной зоны для 4 нанотрубок (0, 10), (0, 11), (0, 13), (0,14) с экспериментальными данными Wildoer и Odom [7, 8]. Получено удовлетворительное согласие расчетов по выбранному базису методом DFT с экспериментальными данными Odom и Wildoer [7, 8] (рис. 2, 3).

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В соответствии с правилом $3k$ были рассмотрены три группы ОУНТ: для первой группы — $|n - m| = 3k$, для второй — $|n - m| = 3k + 1$ и для третьей

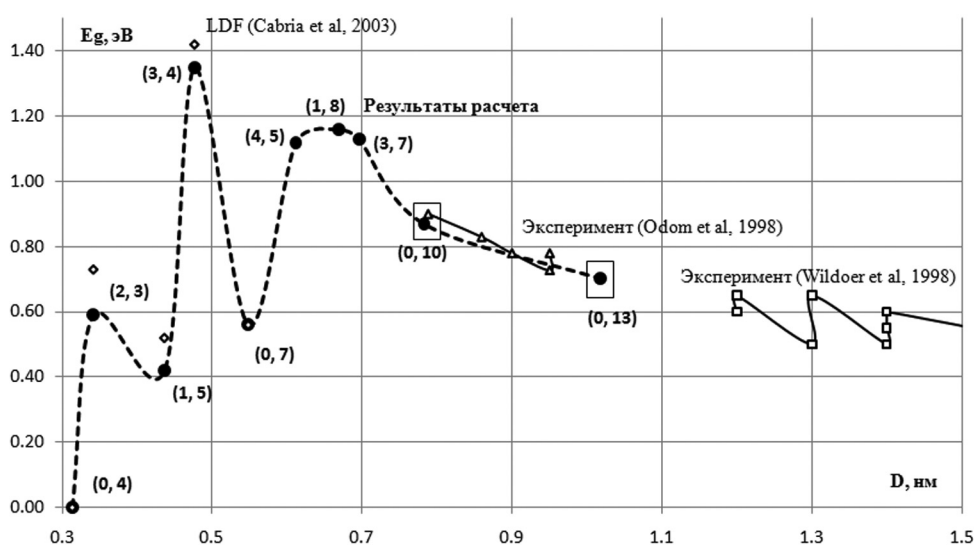


Рис. 2. Результаты расчета ширины запрещенной зоны ОУНТ второй группы и их сравнение с экспериментальными и теоретическими данными: полученные результаты для ОУНТ из второй группы; результаты эксперимента (Odom et al., 1998) [7]; результаты эксперимента (Wildoer et al., 1998) [8]; результаты LDF (Cabria et al., 2003) [10]

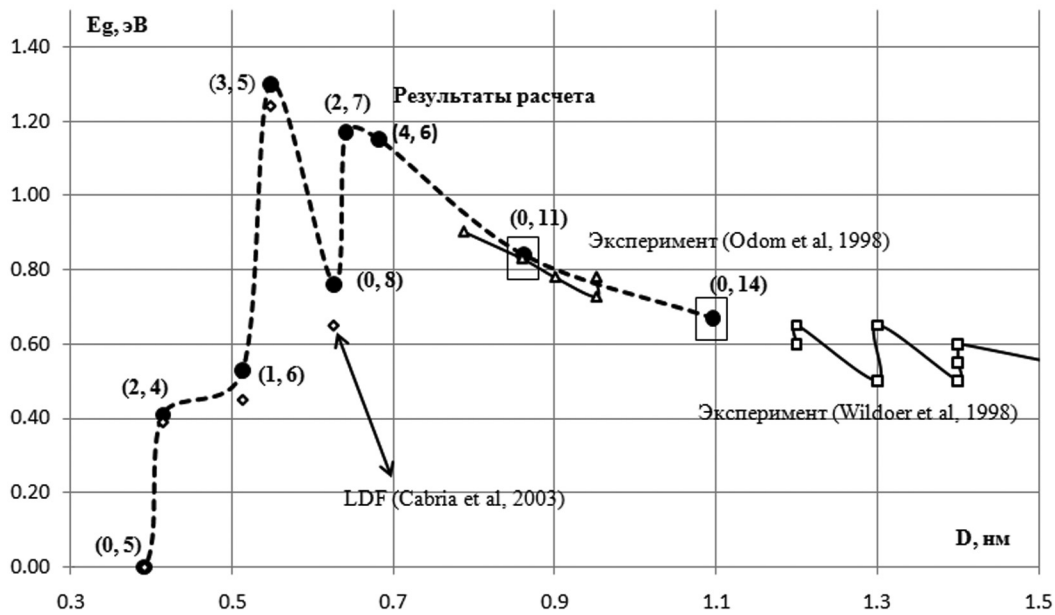


Рис. 3. Результаты расчета ширины запрещенной зоны ОУНТ третьей группы и их сравнение с экспериментальными и теоретическими данными: полученные результаты для ОУНТ из третьей группы; результаты эксперимента (Odom et al., 1998) [7]; результаты эксперимента (Wildoer et al., 1998) [8]; результаты LDF (Cabria et al., 2003) [10]

— $|n - m| = 3k + 2$ (где k — целое). Каждая группа характеризуется своим видом симметрии (набором индексов хиральности) и энергетической структурой. Для каждой группы в области малых диаметров выделены наборы индексов, а расчет диаметра проводился по формуле $d = 0.246 * \sqrt{n^2 + nm + m^2} / \pi$ [нм].

Так, для ОУНТ из первой группы симметрия двух графеновых подрешеток не нарушается при свертывании в трубку. Поэтому ширина запрещенной зоны нанотрубок из первой группы хиральностей ((0, 3), (2, 2), (1, 4), (3, 3), (0, 6), (2, 5), (4, 4), (1, 7), (3, 6), (5, 5) и (0, 9)) оказалась равна нулю.

Для второй группы рассчитывалась величина E_g для трубок со следующими значениями индексов хиральности: (0, 4), (2, 3), (1, 5), (3, 4), (0, 7), (4, 5), (1, 8), (3, 7). Результаты расчета представлены на рис. 2. В соответствии с правилом $3k$ все рассмотренные трубки идентифицируются как полупроводниковые. Согласно полученным результатам для трубки со сверхмалым диаметром (0.31 нм) и хиральностью (0, 4) происходит нарушение правила $3k$.

Для третьей группы рассчитывалась величина E_g для трубок со следующими значениями индексов хиральности: (0, 5), (2, 4), (1, 6), (3, 5), (0, 8), (2, 7), (4, 6). Получены аналогичные результаты, представленные на рис. 3. В соответствии с правилом

$3k$ все рассмотренные трубки идентифицируются как полупроводниковые. Для трубки со сверхмалым диаметром (0.39 нм) и хиральностью (0, 5) происходит нарушение правила $3k$.

Таким образом, в области сверхмалых диаметров (менее 0.7 нм) наблюдается немонокотное изменение ширины запрещенной зоны ОУНТ: появляются максимумы с аномально высокими значениями E_g : для группы с $|n - m| = 3k + 1 - 1.35$ эВ, 1.16 эВ и 0.60 эВ, а для группы с $|n - m| = 3k + 2 - 1.28$ эВ и 1.17 эВ. Совокупный анализ результатов расчета и литературных данных позволяет рассматривать наблюдаемую дискретность E_g как проявление осциллирующего характера изменения электронной структуры ОУНТ в области сверхмалых диаметров и выявить некоторые закономерности изменения полупроводниковых свойств ОУНТ в области сверхмалых диаметров. Общим для обеих групп является обращение в ноль ширины запрещенной зоны при предельных значениях диаметра для каждой группы. Наблюдаемое немонокотное изменение ширины запрещенной зоны ОУНТ с радиусом в области малых диаметров является характерным проявлением особенностей для различных групп наноматериалов, таких как наноразмерные частицы (НРЧ), фуллерены. В области малых диаметров эти группы материалов характеризуются дискретным набором чисел атомов N ,

соответствующих наиболее энергетически выгодным, устойчивым состояниям кластеров. Так, например, для НРЧ металла рассчитан и экспериментально подтвержден следующий дискретный ряд магических чисел: 13, 55, 147, 309, 561, 923; для фуллеренов: C_{24} , C_{28} , C_{32} , C_{40} , C_{60} , C_{70} , C_{80} и др. [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании электронных свойств углеродных нанотрубок в области малого диаметра (0.3—2 нм) с контролируемыми индексами хиральности методом DFT LSDA с использованием программных средств Gaussian, TubeGen рассмотрено влияние диаметра и симметрии одностенных углеродных трубок на ширину запрещенной зоны. Показано, что для расчета электронных параметров УНТ малых диаметров (менее 2 нм) с контролируемыми индексами хиральности адекватным является приближение цилиндрической элементарной ячейки в методе DFT LSDA. Адекватность модели подтверждена сравнением полученных результатов с экспериментальными и теоретическими литературными данными для диаметров 0.3—2 нм.

В области сверхмалых диаметров (0.3—2 нм) у полупроводниковых ОУНТ выявлено немонотонное осциллирующее изменение ширины запрещенной зоны, связанное с малостью индексов хиральности, определяющих симметрию и кривиз-

ну нанотрубок. Для сверхмалых диаметров хиральностей (0, 4), (0, 5) обнаружено вырождение зонной структуры полупроводниковых трубок, приводящее к металлическим свойствам и нарушению правила $3k$ классификации ОУНТ по электрофизическим свойствам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., et al. // Phys. Rev. Lett. B. 1992. V. 46. № 3. P. 1804.
2. Hamada N., Sawada S., Oshiyama A. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. № 10. P. 1579.
3. Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., et al. // Phys. Rev. Lett. B. 1992. V. 46. № 3. P. 1804.
4. White C. T., Robertson D. H., Mintmire J. W. // Phys. Rev. Lett. B. 1992. V. 47. № 9. P. 5485.
5. Yorikawa H., Muramatsu S. // Phys. Rev. Lett. B. 1994. V. 50. № 16. P. 12203.
6. Blase X., Benedict L. X., Shirley E. L., et al. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. № 12. P. 1878.
7. Odom T. W., Huang J.-L., Kim P., et al. // Nature. 1998. V. 391. P. 62.
8. Wildoer J. W. G., Venema L. C., Rinzler A. G., et al. // Nature. 1998. V. 391. P. 59.
9. Ouyang M., Huang J.-L., Cheung C. L., et al. // Science. 2001. V. 292. I. 5517. P. 702.
10. Cabria I., Mintmire J. W., White C. T. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2003. V. 772. P. 531.
11. Кон В. // Успехи физических наук. 1998. № 172. I. 3. P. 336.
12. Teo B. K., Sloane N. J. A. // Inorg. Chem. 1985. № 24. P. 4545.

Бормонтов Евгений Николаевич — д.ф.-мат.н., профессор кафедры физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208633, e-mail: me144@phys.vsu.ru

Ганин Александр Андреевич — аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета; тел.: (910) 3467463

Битюцкая Лариса Александровна — к.х.н., доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета; тел.: (951) 8789667

Bormontov Eugenie N. — grand PhD (physical and mathematical sciences), professor, chair of physic of semiconductor and microelectronics, Voronezh State University; tel.: (4732) 208633, e-mail: me144@phys.vsu.

Ganin Alexander An. — the post-graduate student, chair of physic of semiconductor and microelectronics, Voronezh State University; tel.: (910) 3467463

Bitytskaya Larisa A. — PhD (chemistry sciences), assistant of professor chair of physic of semiconductor and microelectronics, Voronezh State University; tel.: (951) 8789667, e-mail: me144@phys.vsu.ru

ТЕРМОДИНАМИКА «АНОМАЛЬНОГО» РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ И СЕРЕБРА В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

© 2011 И. Д. Зарцын, Д. О. Федянин

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

Поступила в редакцию: 25.12.2010 г.

Аннотация. С привлечением методов термодинамики необратимых процессов рассмотрено растворение меди и серебра при катодной поляризации в кислых азрированных сульфатных, хлоридных и нитратных растворах. Ионизация металла при значениях потенциала более отрицательных, чем равновесный потенциал в данном растворе интерпретируется как следствие химического сопряжения реакций ионизации металла и восстановления окислителя, за счет наличия общих промежуточных частиц, отличных от электронов проводимости металла. Показано, что растворение металла при катодной поляризации может рассматриваться по аналогии с химической индукцией. Рассчитана эффективность передачи свободной энергии от реакции ионизации металла к реакции восстановления окислителя.

Ключевые слова: термодинамика необратимых процессов, химическое сопряжение, аномальное растворение, эффективность передачи свободной энергии.

ВВЕДЕНИЕ

При изучении растворения ряда металлов и их сплавов (Fe, Cr, Ni, Mg, Al, Cu, Ag и др.) в электролитах были обнаружены отклонения от закономерностей, соответствующих электрохимической теории коррозии [1—13]. При уменьшении потенциала электрода скорость растворения металла не уменьшается по экспоненциальному закону, а принимает некоторое постоянное значение. Дальнейшее уменьшение потенциала в некоторых случаях сопровождается возрастанием скорости растворения, в других — плавным снижением. Данная совокупность явлений получила название аномального растворения металлов [5]. Аномальное растворение обнаружено практически для всех металлов, важных в техническом отношении, а также для амальгам щелочных металлов [5]. В настоящее время можно с уверенностью утверждать, что «аномальное» поведение металлов при катодной поляризации распространено столь же широко, как и «нормальное», соответствующее предсказаниям электрохимической теории коррозии. Обнаружение «аномального» растворения для конкретного металла зависит от методики эксперимента (точности метода анализа электролита на содержание данного металла) и выбора состава

электролита. Аномальное растворение реализуется только в присутствии в электролите окислителя (ионов водорода, кислорода, нитрат-ионов и т.д.). При этом закономерности ионизации металла при катодной поляризации и восстановления окислителя тесно связаны [5, 12].

Для теоретической интерпретации данного явления особый интерес представляет ионизация при катодной поляризации серебра в кислых хлоридных и сульфатных растворах, а также меди в кислых хлоридных, сульфатных и нитратных электролитах (рис. 1) [8—10, 13]. В качестве окислителя выступают кислород и нитрат-ион. Значения стандартных потенциалов этих металлов относительно велики. Перенапряжения же восстановления в собственную фазу при катодной поляризации незначительны. Для данных металлов надежно установлено, что ионизация при катодной поляризации идет при потенциалах, более отрицательных, чем значения равновесного потенциала в условиях эксперимента. Поэтому параллельно с ионизацией металла на одних участках поверхности, на других идет осаждение его ионов в собственную фазу. Таким образом, на поверхности одновременно протекают два разнонаправленных процесса — ионизация металла и

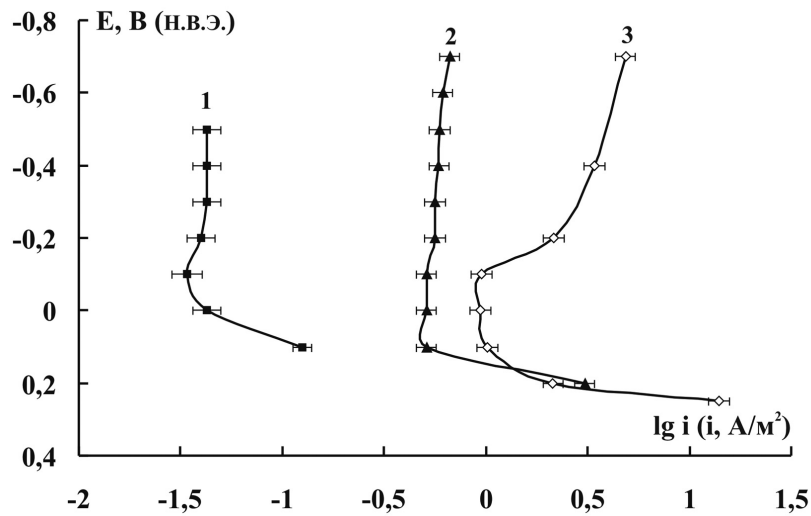


Рис. 1. Зависимость скорости ионизации металлов от потенциала вращающихся дисковых электродов (ВДЭ) в кислых растворах: 1 — серебряный ВДЭ (2230 об/мин, предварительно аэрированный раствор 1 М HCl); 2 — медный ВДЭ (2230 об/мин, предварительно аэрированный раствор 1 М HCl с добавкой ионита АНКБ-2); 3 — медный ВДЭ (1000 об/мин, естественно аэрированный раствор 0,1 М HNO₃ + 0,9 М NaNO₃)

восстановление его ионов. На первый взгляд это противоречит электрохимической термодинамике. При заданном потенциале электрода и составе раствора изменение свободной энергии (при $P, T = \text{const}$) может быть отрицательным для протекания процесса только в одном направлении. Поэтому, если осаждение ионов металла в данных условиях процесс термодинамически вероятный и протекает в сторону уменьшения свободной энергии, то ионизация металла должна сопровождаться увеличением свободной энергии (и наоборот). Можно было бы предположить, что ионизация металла при катодной поляризации реализуется по химическому механизму. Под химическим механизмом понимают объединение в одном акте процессов окисления атома металла и восстановления частицы (иона, молекулы и т. д.) окислителя. При этом отрицательный и положительный заряды одновременно переносятся через границу раздела фаз в разных направлениях [14—16] в данном месте на поверхности. С формальной точки зрения, это эквивалентно отсутствию переноса заряда через двойной электрический слой, чем и объясняется независимость скорости процесса и его термодинамических характеристик от потенциала электрода. В то же время, в электрохимической кинетике принято рассматривать процессы присоединения нескольких электронов к частице окислителя и отрыв нескольких электронов от атома металла как совокупность одноэлек-

тронных стадий. Поэтому сложно обосновать химический механизм окисления в том случае, когда на восстановление одной частицы окислителя и на ионизацию одного атома металла требуется разное число электронов. Например, на восстановление молекулы кислорода требуется четыре электрона, а при ионизации одного атома меди освобождается только два электрона. Для реализации химического механизма в вышеописанном смысле требуется образование многочастичных поверхностных комплексов и согласованный во времени и пространстве перенос четырех электронов. Это очень маловероятный процесс. Даже в том случае, когда одна или несколько стадий восстановления окислителя сопряжены в одном акте со стадиями ионизации атома металла, остаются предшествующие или последующие стадии переноса заряженных частиц через границу раздела фаз. Трудно обосновать отсутствие таких стадий в многостадийных катодных и анодных процессах. Например, при аномальном растворении меди в кислых нитратных растворах в качестве катодного процесса выступает реакция восстановления нитрат-иона до аммиака. В этой реакции участвует восемь электронов, в процессе ионизации атома меди — только два. Протекание данной реакции в одну химическую стадию требует участия в одном акте как минимум пяти частиц. Это крайне маловероятно. Если же предполагать, что в химическом взаимодействии с медью участвуют

какие-либо промежуточные продукты восстановления нитрат-иона, то оба процесса в целом все-таки остаются электрохимическими.

Химический механизм предполагает взаимосвязь во времени и пространстве процессов ионизации металла и восстановления окислителя. В то же время наиболее «доступны» для окислителя электроны проводимости металла. Переход электрона проводимости на частицу окислителя нельзя интерпретировать как окисление конкретного атома металла, находящегося вблизи частицы окислителя, стадии окисления и восстановления пространственно разделены. Участие же в процессе восстановления окислителя электронов, находящихся на внутренних атомных орбиталях, не участвующих в образовании металлической связи, маловероятно.

В работах [16—17] высказано предположение, что в качестве общих промежуточных частиц для реакций ионизации металла и восстановления окислителя могут выступать частицы отличные от электронов проводимости металла (свободные радикалы, частицы в неустойчивой промежуточной степени окисления и т. д.). При этом частицы, образовавшиеся в катодном процессе, могут принимать участие в анодной реакции ионизации металла. Вследствие этого совместно протекающие реакции оказываются кинетически сопряженными и в потенциостатических условиях. При этом будут меняться не только кинетические, но и термодинамические закономерности совместно протекающих реакций. Подобную взаимосвязь совместно протекающих реакций предложено называть химическим сопряжением, в противоположность электрохимическому сопряжению, когда общими частицами для совместно протекающих реакций являются электроны проводимости металла [17].

Для химических сопряженных реакций может реализовываться перенос свободной энергии от одной реакции к другой. В пределе — одна из реакций может протекать в сторону обратную той, что предписывается величиной химического сродства [18]. При наличии в системе нескольких реакций, диссипативная функция является суммой вкладов от различных реакций. Причем, с формальной точки зрения, отдельные слагаемые этой суммы могут быть как положительными, так и отрицательными. Согласно второму началу термодинамики положительными должны быть лишь суммарное производство энтропии и диссипативная функция [18]. Пусть в системе протекают две химические реакции:

$$|A_1v_1| < 0, |A_2v_2| > 0, \quad (1)$$

$$|A_1v_1| < |A_2v_2|, \quad (2)$$

$$A_1v_1 + A_2v_2 = \Phi > 0. \quad (3)$$

A — химическое сродство, v — скорость реакции, $\Phi = Td_pS/dt$ — диссипативная функция. Первая реакция называется сопряженной, вторая — сопрягающей. Первая реакция протекает в направлении обратном тому, которое предписывается величиной соответствующего сродства, за счет частичного использования свободной энергии сопрягающего процесса. Данное явление называется термодинамическим сопряжением совместно протекающих реакций. Необходимым условием термодинамического сопряжения является кинетическое сопряжение совместно протекающих реакций — наличие общих промежуточных частиц и элементарных стадий.

Вышеизложенный подход мог бы служить и для объяснения ионизации металлов при потенциалах отрицательнее равновесного потенциала для данной реакции. Рассмотрим, как согласуются специфические особенности электрохимических процессов с представлениями о термодинамическом сопряжении и переносе свободной энергии от одной реакции к другой.

Цель работы — описание термодинамики совместно протекающих электродных реакций, химически сопряженных за счет наличия общих промежуточных частиц, отличных от электронов проводимости металла, и применение полученных результатов для интерпретации ионизации меди и серебра при катодной поляризации.

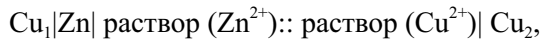
ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ЭЛЕКТРОДНЫМ РЕАКЦИЯМ

Применение термодинамики необратимых процессов к электрохимическим системам и электродным реакциям систематически рассмотрено в работах Ван Риссельберга, И. Пригожина Р. Хаазе [19—21]. К сожалению, в настоящее время эти работы труднодоступны, а полученные в них результаты чрезвычайно редко цитируются и применяются для анализа конкретных экспериментальных данных, не стали привычным «инструментом» теоретического исследования для коррозионистов и электрохимиков. Поэтому в данной работе основные соотношения термодинамики необратимых процессов применительно к электродным реакциям ионизации меди и серебра при катодной поляризации выводятся доста-

точно подробно. Цель этого — показать, что представления о переносе свободной энергии от одного процесса к другому могут быть распространены на совместно протекающие электродные реакции без введения каких-либо специальных модельных представлений, отличных от общепринятых в электрохимической термодинамике и кинетике.

Дальнейшее изложение во многом основано на работе Ван Риссельберга [19]. Первоначально, в качестве модели, рассмотрим гальваническую ячейку — правильно разомкнутую электрохимическую цепь, составленную из медного и цинкового электродов, погруженных в растворы собственных ионов.

Диффузионный потенциал на границе двух растворов элиминирован. Эту электрохимическую цепь схематически можно изобразить следующим образом:

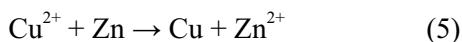


нижние индексы (1) и (2) указывают расположение медных электродов в электрохимической цепи. Обозначим внутренние потенциалы на разных концах цепи φ_1 и φ_2 .

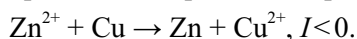
Рассмотрим бесконечно малый интервал времени dt , в течение которого постоянный ток I (положительный или отрицательный) проходит через ячейку слева направо. Электрический заряд $I dt$ при этом переносится из области с потенциалом φ_1 в область с потенциалом φ_2 . В то же время, заряд — $I dt$ переносится из области с потенциалом φ_1 в область с потенциалом φ_2 во внешней цепи. При этом посредством внешней цепи совершается электрическая работа — $I dt(\varphi_2 - \varphi_1)$, за счет уменьшения внутренней энергии гальванической ячейки. Примем, что за интервал времени dt система получит количество тепла dQ и произведет механическую работу расширения pdV . Тогда первый закон термодинамики для рассматриваемой системы может быть записан в виде:

$$dU = dQ - pdV - I(\varphi_2 - \varphi_1)dt. \quad (4)$$

В соответствии с общепринятыми обозначениями при протекании реакции в ячейке в прямом направлении:



ток во внешней цепи будет положительным, при протекании реакции в обратном направлении:



Представим dQ , согласно второму началу термодинамики, как

$$dQ = TdS - Td_iS,$$

где d_iS — производство энтропии в системе. Подставляя данное выражение для dQ в уравнение (4), получим соотношение, объединяющее первое и второе начала термодинамики для процессов в гальванической ячейке:

$$dU = TdS - pdV - I(\varphi_2 - \varphi_1)dt - Td_iS. \quad (6)$$

Рассмотрим переход гальванической ячейки между двумя заданными состояниями I и II. Изменение состояния рассматриваемой системы определяется величинами приращений функций состояния ($dS = S_{II} - S_I$, $dU = U_{II} - U_I$, $dV = V_{II} - V_I$), количеством электричества $dq = I dt$ (при этом сами значения I и dt не обязательно должны быть постоянными и заданными), параметрами состояния T и P . Необходимо отметить, что величина d_iS не является полным дифференциалом и определяется закономерностями перехода системы из одного состояния в другое. Одно и то же изменение состояния гальванической ячейки (dS , dU , dV , T , P — постоянны) может быть реализовано тремя различными способами:

- полностью обратимый переход между состояниями I и II, при этом $I \rightarrow 0$ $dt \rightarrow \infty$, $Td_iS = 0$, разность потенциалов принимает равновесное значение $(\varphi_2 - \varphi_1)_{\text{Rev}}$;
- необратимый процесс перехода между состояниями I и II при $\varphi_1 = \varphi_2$ (короткозамкнутая цепь);
- необратимый процесс перехода между состояниями I и II, при этом $(\varphi_2 - \varphi_1)_{\text{Ir}}$ отличается от нуля и от равновесного значения $(\varphi_2 - \varphi_1)_{\text{Rev}}$, также положительна величина d_iS .

Для обратимого, бесконечно медленного перехода между состояниями I и II соотношение (6) принимает вид:

$$dU = TdS - pdV - dq(\varphi_2 - \varphi_1)_{\text{Rev}}, \quad (7)$$

электрохимическое равновесие реализуется на всех границах раздела фаз.

Для второго способа изменения состояния системы можно записать:

$$dU = TdS - pdV - Td_iS_{sc}, \quad (8)$$

где нижний индекс SC указывает на то, что процесс идет в короткозамкнутой системе (short circuit). Принимая определение химического сродства:

$$A = \frac{Td_iS_{sc}}{d\xi}, \quad (9)$$

где ξ координата реакции:

$$I = zF \frac{d\xi}{dt}, \quad dq = zFd\xi, \quad (10)$$

где $z=2, F$ — постоянная Фарадея, приходим к соотношению:

$$(\varphi_2 - \varphi_1)_{\text{Rev}} = \frac{Td_i S_{SC}}{zFd\xi} = \frac{A}{zF}. \quad (11)$$

При $\varphi_2 > \varphi_1$ реакция (5) самопроизвольно протекает слева направо, $d\xi > 0$. Производство энтропии положительно в силу второго начала термодинамики, следовательно, $A > 0$. При $\varphi_2 < \varphi_1$ реакция (5) самопроизвольно протекает справа налево, $d\xi < 0, A < 0$. Величина $(\varphi_2 - \varphi_1)_{\text{Rev}}$ представляет собой ЭДС электрохимической цепи — ΔE_{Rev} .

При неравновесном протекании реакции в гальванической ячейке разность потенциалов $(\varphi_2 - \varphi_1)_{\text{ir}}$ отлична от $(\varphi_2 - \varphi_1)_{\text{Rev}}$, при этом и величина $d_i S$ отлична от нуля и от $d_i S_{sc}$. С учетом (7), (8) и (11) находим:

$$(\varphi_2 - \varphi_1)_{\text{ir}} zFd\xi + Td_i S = Ad\xi, \quad (12)$$

$$Ad\xi - (\varphi_2 - \varphi_1)_{\text{ir}} zFd\xi = Td_i S, \quad (13)$$

Величина ΔE_{Rev} может быть представлена как сумма гальванических потенциалов на различных фазовых границах $(\varphi_2 - \varphi_1)_{\text{Rev}} = (\varphi_{\text{Cu}_2} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{Rev}} - (\varphi_{\text{Zn}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}})_{\text{Rev}} + (\varphi_{\text{Zn}} - \varphi_{\text{Cu}_1})$. Аналогичным образом может быть представлена и ΔE_{ir} :

$$(\varphi_2 - \varphi_1)_{\text{ir}} = (\varphi_{\text{Cu}_2} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{ir}} - (\varphi_{\text{Zn}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}})_{\text{ir}} + (\varphi_{\text{Zn}} - \varphi_{\text{Cu}_1}) \quad (14)$$

Тогда:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{Rev}} - \Delta E_{\text{ir}} &= (\varphi_{\text{Cu}_2} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{Rev}} - \\ &(\varphi_{\text{Cu}_2} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{ir}} + (\varphi_{\text{Zn}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}})_{\text{ir}} - \\ & - (\varphi_{\text{Zn}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}})_{\text{Rev}} = \frac{T}{zF} \frac{d_i S}{|d\xi|} \end{aligned} \quad (15)$$

Введем перенапряжение на медном η_{Cu} , и цинковом η_{Zn} , электродах:

$$\eta_{\text{Cu}} = (\varphi_{\text{Cu}_2} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{Rev}} - (\varphi_{\text{Cu}_2} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{ir}} \quad (16)$$

$$\eta_{\text{Zn}} = (\varphi_{\text{Zn}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}})_{\text{Rev}} - (\varphi_{\text{Zn}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}})_{\text{ir}} \quad (17)$$

Процессы на медном и цинковом электродах пространственно разделены, поэтому, в силу локальной формулировки второго начала термодинамики, должны быть по отдельности положительными и величины производства энтропии при необратимом протекании реакций на медном ($d_i S_{\text{Cu}}$) и цинковом ($d_i S_{\text{Zn}}$) электродах. Тогда:

$$zF\eta_{\text{Cu}}d\xi = Td_i S_{\text{Cu}} > 0, \quad (18)$$

$$-zF\eta_{\text{Zn}}d\xi = Td_i S_{\text{Zn}} > 0. \quad (19)$$

При $d\xi > 0$ на медном электроде протекает восстановление ионов меди, на цинковом — окисление металлического цинка. При протекании катодного процесса потенциал медного электрода смещается в отрицательном направлении, потенциал цинкового электрода при протекании анодного процесса увеличивается ($\eta_{\text{Zn}} < 0$). Следует отметить, что выбор знака для перенапряжения и тока определяется системой соглашений. Лишь условие $Td_i S_j > 0$ для любого j -го электрода должно оставаться неизменным, как следствие второго начала термодинамики.

Разделим соотношения (18) и (19) на dt и введем катодный и анодный токи. В данном случае катодный ток принимаем положительным $I_k = zFd\xi_k/dt > 0$, анодный отрицательным, $I_a = zFd\xi_a/dt < 0$, $d\xi_k$ — изменение координаты полуреакции на катоде:



$d\xi_a$ — изменение координаты полуреакции на аноде:



Величина $d\xi_i$ ($i=a, k$) положительна при протекании полуреакции в сторону восстановления. Данные определения знаков соответствуют принятым в электрохимии. Соотношения (18) и (19) примут вид:

$$I_k \eta_{\text{Cu}} = Td_i S_{\text{Cu}}/dt = \Phi_k, \quad (22)$$

$$I_a \eta_{\text{Zn}} = Td_i S_{\text{Zn}}/dt = \Phi_a, \quad (23)$$

где Φ_i — диссипативная функция — скорость рассеяния свободной энергии в катодном и анодном процессах, соответственно. В вышеизложенном подходе перенапряжение вводится как термодинамическая величина, являющаяся количественной мерой необратимости электродной реакции. Согласно (22) и (23) рассеяние свободной энергии в ходе электродной реакции есть произведение перенапряжения на величину тока соответствующего электродного процесса. Перенапряжение может рассматриваться как обобщенная сила, скорость реакции, выраженная в токовых единицах — как обобщенный поток. Диссипативная функция для электродной реакции имеет такую же билинейную форму, как и для других необратимых процессов: диффузия, химические реакции, теплопроводность и т. д. [22].

Рассмотрим электрохимическую цепь, в которой слева расположен стандартный водородный электрод, справа — вышеописанный медный электрод в растворе собственных ионов. Тогда соотношение (13) можно представить в виде:

$$A_{Cu}d\xi_{Cu} - \varphi_{Cu}zFd\xi_{Cu} = Td_rS, \quad (24)$$

где A_{Cu} — химическое сродство полуреакции (20), φ_{Cu} — потенциал медного электрода, определенный относительно электрода сравнения. Очевидно, при равновесии $Td_rS=0$, $A_{Cu}=(\varphi_{Cu})_{Rev}/zF$ и опять приходим к соотношению:

$$I_{Cu}\eta_{Cu} = \Phi_{Cu}. \quad (25)$$

В (25) все величины отнесены к исследуемому электроду и к протекающей на нем полуреакции. При $P, T = \text{const}$ производство энтропии и диссипативная функция могут быть связаны с изменением электрохимической свободной энергии системы \tilde{G} , включающей только медный электрод электрохимической цепи:

$$\begin{aligned} \frac{Td_rS}{dt} &= \frac{d\tilde{G}}{dt} = \frac{d\tilde{G}d\xi_{Cu}}{d\xi_{Cu}dt} = \\ &= (A_{Cu} - \varphi_{Cu}zF)\frac{d\xi_{Cu}}{dt} = I_{Cu}\eta_{Cu} \end{aligned} \quad (26)$$

Для случая нескольких окислительно-восстановительных реакций (r), одновременно протекающих на одном электроде можно обобщить соотношение (26):

$$\frac{d\tilde{G}}{dt} = \sum_r \frac{d\tilde{G}d\xi_r}{d\xi_rdt} = \sum_r I_r\eta_r = \frac{Td_rS}{dt}. \quad (27)$$

Соотношение (27) определяет скорость рассеяния свободной энергии вследствие совместно протекающих электродных реакций как билинейную функцию обобщенных сил η_r и обобщенных потоков I_r .

Диссипативная функция электрода является суммой вкладов от различных одновременно протекающих электродных реакций. С точки зрения второго начала термодинамики, положительной должна быть только сумма величин $I_r\eta_r$. При этом отдельные слагаемые могут быть как положительными, так и отрицательными. Поскольку все электродные реакции протекают в одной и той же области пространства, вышеприведенное утверждение согласуется и со вторым началом термодинамики в локальной формулировке. Соотношение (27) предоставляет основу для термодинамического анализа переноса свободной энергии (термодинамического сопряжения) между совместно протекающими электродными реакциями.

Примем, что на электроде одновременно протекают две окислительно-восстановительные реакции, тогда:

$$I_1\eta_1 + I_2\eta_2 = \Phi > 0 \quad (28)$$

Второму началу термодинамики не противоречит протекание первой реакции в сторону восстановления при выполнении следующих условий:

$$I_1 > 0, \eta_1 < 0, I_1\eta_1 < 0, I_2\eta_2 > 0, |I_1\eta_1| < |I_2\eta_2|. \quad (29)$$

Как и в случае химических реакций, первую электродную реакцию (эндэргоническую) можно назвать сопряженной, вторую (экзэргоническую) — сопрягающей. За счет частичного «использования» свободной энергии сопрягающей реакции, сопряженная реакция может протекать в направлении обратном тому, которое предписывается термодинамической силой. Так же как и в случае химических реакций, необходимым условием реализации термодинамического сопряжения является наличие общих промежуточных частиц и элементарных стадий для совместно протекающих на электроде реакций. Согласно общему подходу термодинамики необратимых процессов [23] термодинамическое сопряжение может быть представлено функциональной зависимостью обобщенных потоков от обобщенных сил:

$$I_1 = f_1(\eta_1, \eta_2, C_1 \dots C_N), \quad (30)$$

$$I_2 = f_2(\eta_1, \eta_2, C_1 \dots C_N) \quad (31)$$

где $C_1 \dots C_N$ — концентрации компонентов электролита (участники электродных реакций, катализаторы). Конкретный вид соотношений (30), (31) может быть найден только в результате кинетического моделирования. Однако некоторые выводы можно сделать и на основании соотношения (28).

Существует верхний предел для скорости сопряженной реакции:

$$I_1 < \frac{|I_2\eta_2|}{\eta_1} \quad (32)$$

Соотношение (32) связывает термодинамические (η_i) и кинетические величины (I_i). Подобные соотношения могут быть получены только с помощью термодинамики необратимых процессов.

Применим полученные результаты для описания термодинамических закономерностей ионизации меди и серебра при катодной поляризации.

Выражения для диссипативной функции применительно к ионизации меди и серебра в присутствии растворенного кислорода и нитрат-иона в качестве окислителей примут вид:

$$\Phi = \eta_{O_2}i_{O_2} + \eta_{Cu}i_{Cu}, \quad (33)$$

$$\Phi = \eta_{O_2}i_{O_2} + \eta_{Ag}i_{Ag}, \quad (34)$$

$$\Phi = \eta_{O_2}i_{O_2} + \eta_{Cu}i_{Cu} + \eta_{NO_3}i_{NO_3}, \quad (35)$$

где индексы O_2, NO_3, Cu и Ag относятся к парци-

Таблица 1. Параметры термодинамического сопряжения при растворении меди и серебра при катодной поляризации в присутствии окислителей

Электрод	Медь	Медь	Серебро
Раствор	0,1M HNO ₃ +0,9 M NaNO ₃	1M HCl	1M HCl
Катодная реакция	Восстановление нитрат-иона	Восстановление кислорода	Восстановление кислорода
Концентрация ионов металла, М	3,3·10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	2,06·10 ⁻¹²
$i_1\eta_1$, Вт·м ⁻²	-1,961	-5,2·10 ⁻²	-8,52·10 ⁻³
$i_2\eta_2$, Вт·м ⁻²	452,06	59,8	59,8
λ	0,0043	0,0009	0,00014

альным процессам восстановления O₂, нитрата, ионизации Cu и Ag. В (33) — (35) диссипативная функция отнесена к единице площади поверхности, поэтому общий ток I заменен на плотность тока i .

Далее полагаем, как это принято в литературе по электрохимии и коррозии металлов, анодный ток и перенапряжение анодного процесса положительными, соответствующие величины для катодного процесса — отрицательными. Равновесные потенциалы меди и серебра рассчитывали, исходя из экспериментально найденных величин концентраций ионов металла в электролите в условиях катодной поляризации, парциальные токи ионизации вышеуказанных металлов при катодной поляризации также были определены экспериментально в работах [8—10]. Концентрацию NH₄⁺-иона рассчитывали по закону Фарадея к моменту времени $t_{\text{эксп}}/2$, где $t_{\text{эксп}}$ — время выдержки медного электрода при катодном потенциале в кислом нитратном растворе. Выход аммиака по току при восстановлении нитрат-иона принимали 100% [24]. Значение $i_{\text{NO}_3}\eta_{\text{NO}_3}$ на несколько порядков больше чем $i_{\text{O}_2}\eta_{\text{O}_2}$, поэтому учитывали только первую из двух вышеуказанных величин. Большой интерес представляет эффективность передачи свободной энергии от сопрягающего к сопряженному процессу:

$$\lambda = \frac{|\eta_1 i_1|}{|\eta_2 i_2|}, \quad (36)$$

где индекс 1 относится к сопряженному, 2 — к сопрягающему процессам. Например, для биохимических реакций величина λ может достигать 0,9 [18]. Данные и результаты расчетов представлены в табл. 1.

Таким образом, лишь очень небольшая часть свободной энергии передается от процессов восстановления кислорода и нитрат-иона реакциям ионизации меди и серебра. Соотношение (32) выполняется. Эффективность сопряжения на несколько порядков ниже, чем в биохимических процессах.

ВЫВОДЫ

1. Предложено использовать формализм термодинамики необратимых процессов для объяснения ионизации меди и серебра при катодной поляризации в кислых хлоридных и нитратных растворах. Аномальное растворение металлов при катодной поляризации рассматривается как результат термодинамического сопряжения реакций ионизации металла и восстановления окислителя.

2. На основе формализма термодинамики необратимых процессов получены соотношения для диссипативной функции, коэффициента λ , определяющего эффективность передачи свободной энергии от реакции восстановления окислителя процессу ионизации металла. Определены значения λ для ионизации серебра и меди в кислом хлоридном, меди в кислом нитратном растворах. Значения λ оказались порядка 0,001 и 0,0001%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Флорианович Г. М. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 10. С. 164—169.
2. Захаркина Н. С., Свиридова Л. Н., Коршунов В. И. // Защита металлов. 1985. Т. 21. № 3. С. 362—366.
3. Цыганкова Л. Е., Вигдорovich В. И., Корнева Т. В. и др. // Журнал прикладной химии. 1976. Т. 49. № 6. С. 1323—1327.

4. *Сираки Л., Маркосьян Г. Н., Молодов А. И. и др.* // Электрохимия. 1988. Т. 23. № 7. С. 881—886.
5. *Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М.* // Итоги науки. Электрохимия. М.: Изд-во ВИНТИ, 1971. Т. 7. С. 5—64.
6. *Колотыркин Я. М., Флорианович Г. М.* // Защита металлов. 1982. Т. 20. № 1. С. 14—24.
7. *Пономаренко Г. Г., Цинман А. И., Палатник Л. С.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. № 4. С. 815—822.
8. *Волкова Л. Е., Маршаков И. К., Тутукина Н. М. и др.* // Защита металлов. 2006 Т. 42. С. 154—157.
9. *Маршаков И. К., Волкова Л. Е., Тутукина Н. М. и др.* // Вестник ВГУ. Серия: Химия, Биология, Фармация. 2005. № 2. С. 43—53.
10. *Крейзер И. В., Маршаков И. К., Тутукина Н. М. и др.* // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 1. С. 35—39.
11. *Щербаков А. И., Касаткина И. В.* // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 4. С. 435—436.
12. *Дражич Д. М., Попич И. П.* // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 10. С. 1182—1190.
13. *Антропов Л. И., Донченко М. И., Саенко Т. В.* // Защита металлов. 1978. Т. 14. № 6. С. 657—661.
14. *Кришталик Л. И.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. № 1. С. 469—472.
15. *Кришталик Л. И.* // Молекулярная биология. 1973. Т. 7. № 6. С. 884—889.
16. *Зарцын И. Д., Шугуров А. Е., Маршаков И. К.* // Защита металлов. 1997. Т. 33. № 5. С. 453—459.
17. *Зарцын И. Д., Шугуров А. Е., Маршаков И. К.* // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 2. С. 159—164.
18. *Кеплен С. Р., Эссиг Э.* Биоэнергетика и линейная термодинамика необратимых процессов (стационарное состояние) / Пер. с англ. Москва: Мир, 1986. 364 с.
19. *Van Rysselberghe P.* Electrochemical affinity — studies in electrochemical thermodynamics and kinetics // Herman and Co.: Paris, 1955. P. 71—92.
20. *Van Rysselberghe P* // J. Phis. Chem. 1953. V. 57. P. 275—280.
21. *Haase R.* // Electrochim. Acta. 1986. V. 31. № 5. P. 545—547.
22. *Пригожин И., Канденуди Д.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Изд-во «Мир», 2002. 332 с.
23. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Изд-во «Мир», 1967. 534 с.
24. *Кварацхелия Р. К.* Электрохимическое восстановление кислородных соединений азота. Тбилиси. Изд-во «Мецниереба», 112 с.

Зарцын Илья Давидович — д.х.н., профессор кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 516860, e-mail: zamet@comch.ru

Федянин Дмитрий Олегович — аспирант кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (950) 7795498, e-mail: wsptsky@yandex.ru

Zartsyn Ilya D. — grand PhD (chemistry sciences), professor of physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (4732) 516860, e-mail: zamet@comch.ru

Fedjanin Dmitry O. — post graduate student of physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (950) 7795498, e-mail: wsptsky@yandex.ru

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $PbWO_4$

© 2011 Ю. В. Герасименко, В. А. Логачёва, А. М. Ховив

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

Поступила в редакцию: 13.10.2011 г.

Аннотация. Исследованы фазовый состав, морфология и оптические свойства пленок $PbWO_4$, синтезированных методом магнетронного распыления с последующей термической обработкой при различных температурах. Установлено, что в процессе осаждения свинца на оксид вольфрама происходит формирование вольфрамата свинца $PbWO_4$, а последующая термическая обработка приводит к увеличению содержания этой фазы в пленке и ее кристаллизации. Методом адсорбционной спектроскопии показано, что увеличение температуры оксидирования до $T = 1023$ К вызывает сдвиг края полосы пропускания в длинноволновую область и значительное снижение прозрачности пленки. В пленках $PbWO_4$ поглощение света происходит за счет прямых разрешенных межзонных переходов, значения энергии которых составили: $E_{gd1} = 3.53$ эВ (после фотонного отжига при $T = 723$ К); $E_{gd2} = 3.41$ эВ, 3.24, 3.03 эВ после оксидирования при $T = 723$ К, 873 К и 1023 К, соответственно.

Ключевые слова: магнетронное распыление, термооксидирование, пленки, вольфрамат свинца, оптические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Вольфрамат свинца ($PbWO_4$, PWO) — перспективный сцинтилляционный материал. По совокупности параметров он является оптимальным для электромагнитной калориметрии в экспериментах с большой светимостью. Сцинтиллятор на основе вольфрамата свинца позволяет создавать компактные гомогенные быстродействующие электромагнитные калориметры с хорошим энергетическим разрешением при регистрации электронов и гамма-квантов от 50 МэВ и выше [1]. Характерная особенность вольфраматов — способность к свечению при отсутствии активаторов [2—6]. Оптическое пропускание $PbWO_4$ на длине волны 360 нм, 420 нм и 600 нм составляет 30%, 65% и 70%, соответственно [7]. Люминесцентные и сцинтилляционные свойства вольфраматов определяются условиями их синтеза. В работе [8] пленки $PbWO_4$ толщиной 0.5—1.5 μm получали методом дискретного вакуумно-термического испарения с последующим отжигом на воздухе при температуре 1123 К. Исследование оптических свойств этих пленок в температурном диапазоне от 85 до 300 К показало, что ширина запрещенной зоны при комнатной температуре (295 К) составила $E_g = 3.94$ эВ, а при температуре 85 К — $E_g = 4.05$ эВ. Авторы [9] для синтеза пленок вольфрамата свинца применяли метод импульсной лазерной абляции. Осажде-

ние производили при комнатной температуре, давление аргона варьировалось от 50 до 100 Па. Оптическая ширина запрещенной зоны составила 3.03 эВ для образцов, полученных при давлении 50 Па, и 3.35 эВ для образцов, полученных при давлении 100 Па. Следует отметить, что в этих работах, а также в ряде других [10—12], при получении пленок вольфрамата свинца исходным материалом мишени является $PbWO_4$ с уже заданным стехиометрическим составом.

Целью настоящей работы было исследование оптических свойств пленок вольфрамата свинца, получаемых методом магнетронного распыления свинца на оксид вольфрама с последующей термической обработкой гетероструктур Pb/WO_3 при различных температурах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез оксидных пленок на основе вольфрама и свинца производился путем формирования двухслойной системы $Pb - WO_3$, которая затем подвергалась термической обработке, включающей вакуумный фотонный отжиг и термическое оксидирование в потоке кислорода при разных температурах. Распыление металлических пленок проводили в вакуумной установке магнетронным методом [13]. Материалом катода служили мишени металлического свинца и вольфрама с содержанием

ем примесей не более 0.01 %. В качестве подложек были использованы пластины монокристаллического кремния марки КЭФ-4.5 (100) и пластины из плавленого кварца марки КУ-1 с геометрическими размерами $20 \times 20 \times 2 \text{ мм}^3$. Для формирования пленки оксида вольфрама исходная металлическая пленка W толщиной $\sim 90 \text{ нм}$ подвергалась термическому окислению в кварцевом реакторе печи резистивного нагрева в потоке кислорода в течение 30 мин при температуре 823 К.

Полученная двухслойная система металл-оксид ($\text{Pb} - \text{WO}_3$) подвергалась вакуумному ($P_{\text{ост}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$) фотонному отжигу при $T = 773 \text{ К}$ в течение 30 минут, источником нагрева служили галогенные линейные лампы фирмы Philips суммарной мощностью 1.76 кВт. Последующее термоокисление проводили в кварцевом реакторе печи резистивного нагрева в потоке кислорода с расходом 30 л/ч при трех различных температурах: $T = 723, 873, 1023 \text{ К}$ в течение 30 минут.

Спектры пропускания пленок оксидов были получены с помощью двухлучевого спектрофотометра UV-2550 фирмы Shimadzu в диапазоне длин волн 190—900 нм. В качестве эталона использовалась кварцевая подложка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам рентгенофазового анализа уже в процессе осаждения свинца на оксид

вольфрама при формировании структуры $\text{Pb}/\text{WO}_3/\text{Si}$ (рис. 1, кривая 1) в пленке происходит формирование фазы вольфрамата свинца PbWO_4 моноклинной модификации, наряду с сохранением исходного оксида вольфрама WO_3 той же модификации. Вакуумный фотонный отжиг (рис. 1, кривая 2) и термическое окисление в потоке кислорода при трех различных температурах: $T = 723 \text{ К}$ (рис. 1, кривая 3), $T = 873 \text{ К}$ (рис. 1, кривая 4) и $T = 1023 \text{ К}$ (рис. 1, кривая 5) не приводят к образованию новых фаз, а рост интенсивности уже имеющихся рефлексов фазы PbWO_4 свидетельствует об увеличении содержания этой фазы в пленке.

Толщина исходной пленки после распыления свинца на оксид вольфрама составляет $\sim 500 \text{ нм}$ (рис. 2а). Из микрофотографии видно, что границы раздела между пленкой оксида вольфрама и пленкой свинца не наблюдается. Свинец уже в процессе осаждения диффундирует в пленку оксида вольфрама и взаимодействует с ним, что приводит к образованию сложных оксидов на основе вольфрама и свинца, это подтверждается данными рентгенофазового анализа (см. рис. 1). Фотонный отжиг практически не изменяет толщину исходной пленки (рис. 2б), но сглаживает ее поверхность. Последующее окисление также практически не изменяет толщину пленки, однако значительно влияет на размер зерен, что отражается на изменении топографии поверхности оксидной пленки.

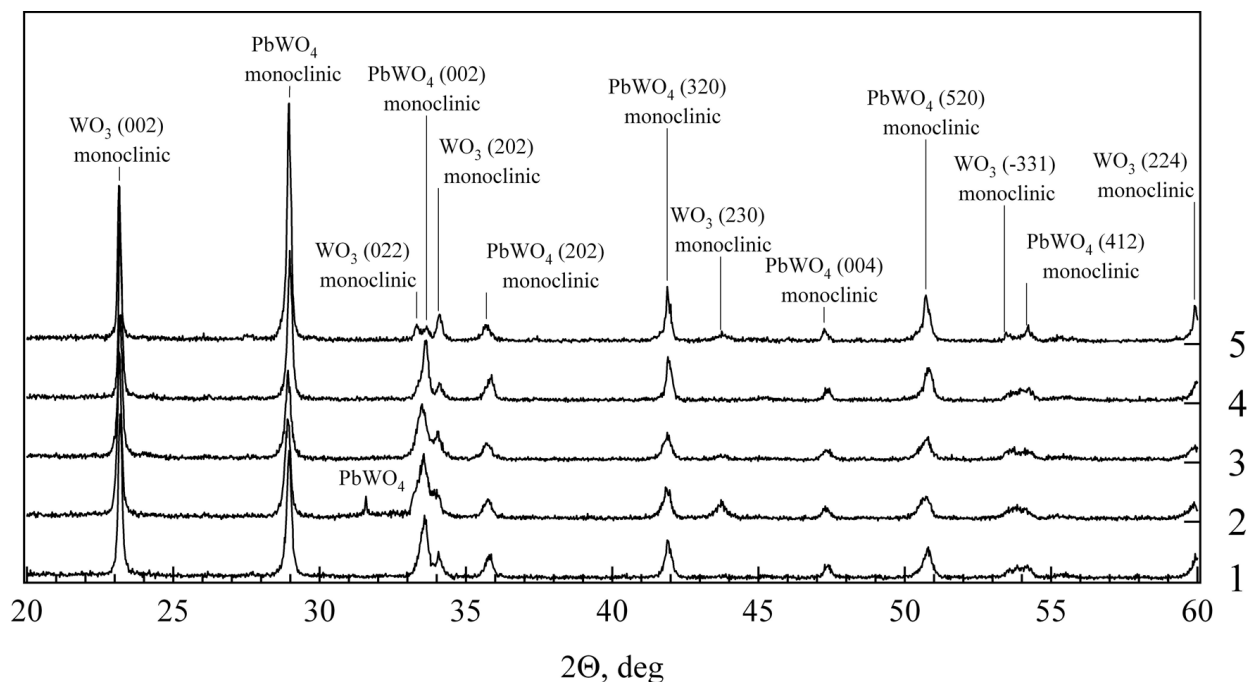
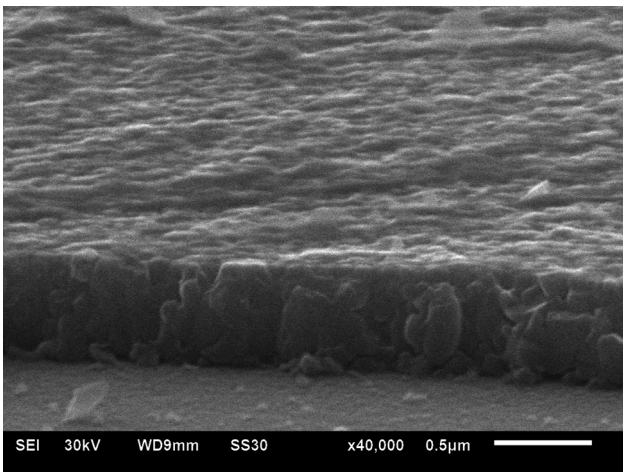


Рис. 1. Дифрактограммы пленочной системы $\text{Pb}/\text{WO}_3/\text{Si}$ после распыления (кривая 1), вакуумного фотонного отжига (кривая 2) и окисления при различных температурах (кривые 3, 4, 5)

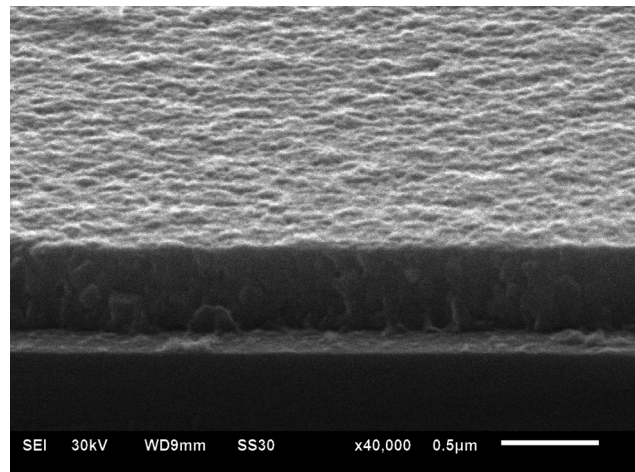
Поверхность пленки после первого термического окисления при температуре $T = 723$ К относительно гладкая, повышение температуры окисления до $T = 873$ К приводит к развитию рельефа поверхности. Увеличению температуры до $T = 1023$ К (рис. 2б) способствует формированию глобулярной структуры пленки. Образовавшиеся глобулы достигают в диаметре ~ 500 нм, располагаются на подложке одним слоем, диаметр глобул определяет толщину пленки. Глобулы имеют одинаковую конфигурацию, выраженные грани.

Оптические свойства синтезируемых пленок исследовались по спектрам пропускания (рис. 3). Полоса пропускания оксида вольфрама (рис. 3, кривая 1) расположена в области 370—900 нм. Коэффициент пропускания в области 450—900 нм составляет $\sim 90\%$. Фотонный отжиг структуры Pb/WO₃/кварц (рис. 3, кривая 2) практически не изменяет положение полосы пропускания, однако

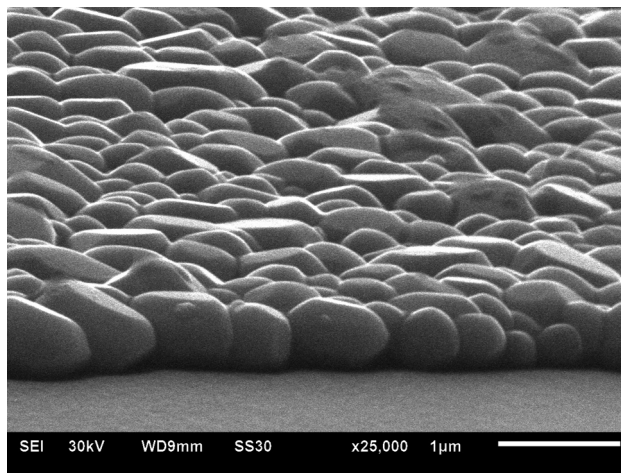
снижает прозрачность пленки до $\sim 80\%$ в максимуме. Термическое окисление при температуре $T = 723$ К (рис. 3, кривая 3) увеличивает прозрачность пленки, ее полоса пропускания практически совпадает с полосой пропускания оксида вольфрама (рис. 3, кривая 1). Увеличение температуры окисления до $T = 873$ К (рис. 3, кривая 4) приводит к небольшому сдвигу края полосы пропускания в длинноволновую область до 380 нм, коэффициент пропускания пленки снижается до 80% в максимуме. Интерференционные экстремумы, наблюдаемые в этих пленках, связаны с тем, что толщины пленок, представляющих собой плоскопараллельный слой, соизмеримы с длинами волн излучения, а поглощение в исследуемой области спектра очень мало. Окисление при $T = 1023$ К (рис. 3, кривая 5) приводит к сдвигу края полосы пропускания в длинноволновую область до 400 нм и значительно снижает прозрачность



а



б



в

Рис. 2. Микрофотографии поверхности и скола пленки Pb/WO₃/Si после распыления (а), вакуумного фотонного отжига (б) и окисления при температуре $T = 1023$ К (в)

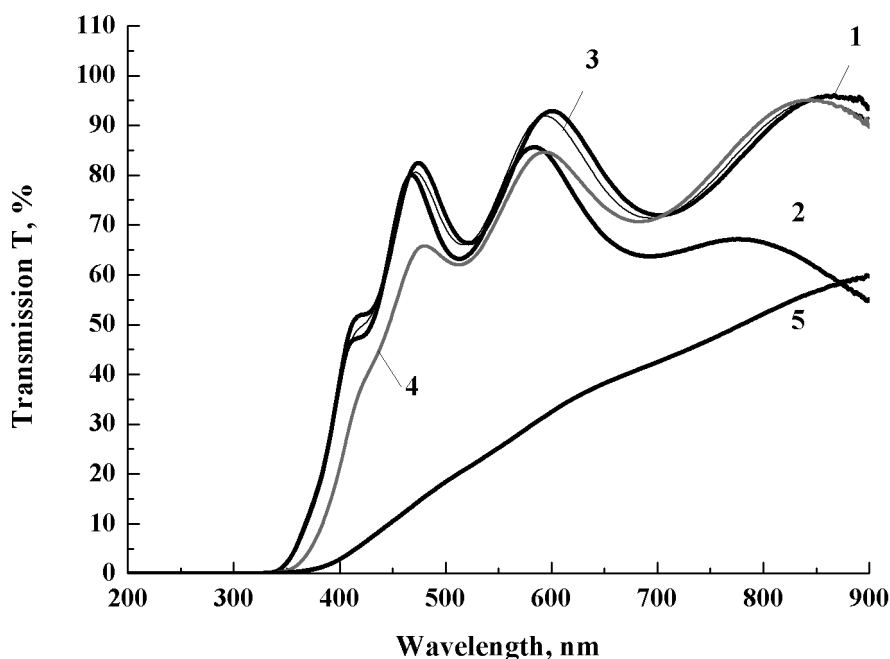


Рис. 3. Спектры пропускания пленочной системы $\text{Pb}/\text{WO}_3/\text{кварц}$: $\text{WO}_3/\text{кварц}$ (кривая 1), $\text{Pb}/\text{WO}_3/\text{кварц}$ после вакуумного фотонного отжига (кривая 2) и оксидирования при различных температурах (кривые 3, 4, 5)

пленки, коэффициент пропускания пленки уменьшается практически в два раза. Такое снижение прозрачности является следствием процессов рассеяния излучения, происходящих на границах крупных зерен пленки (см. рис. 2в).

С целью выявления механизмов оптического поглощения в пленках после окисления при различных температурах были построены спектры оптического поглощения с использованием формулы Ламберта-Бугера: $T = \exp[-D]$, где T — пропускание, D — оптическая плотность. Графический анализ спектров поглощения проводился с учетом закона Тауца: $D = A(h\nu - E_g)^n/h\nu$, где A — коэффициент пропорциональности, $h\nu$ — энергия квантов, n — показатель степени зависящий от типа оптического перехода, ответственного за собственное поглощение. Для определения энергии оптических переходов были построены степенные зависимости $(D \cdot h\nu)^{1/n}$ от энергии квантов, и обнаруженные линейные участки экстраполированы к нулевому значению. Наилучшее совпадение с линейностью наблюдается на графиках зависимости $(D \cdot h\nu)^2$, что указывает на наличие прямых разрешенных переходов.

Проведенный анализ краевого поглощения дает основания утверждать, что в полученных нами пленках PbWO_4 поглощение света происходит за счет прямых разрешенных межзонных переходов. Полученные из спектров значения энергии прямых

переходов составляют $E_{gd1} = 3.53$ эВ (фотонный отжиг), $E_{gd2} = 3.41$ эВ ($T = 723$ К), $E_{gd3} = 3.24$ эВ ($T = 873$ К) и $E_{gd4} = 3.03$ эВ ($T = 1023$ К), что согласуется со значениями ширины запрещенной зоны PbWO_4 , получаемого в тонкопленочном состоянии другими авторами [9]. Уменьшение значений энергий оптических переходов с ростом температуры оксидирования свидетельствует о росте кристалличности пленки и упорядоченности ее структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтез пленок PbWO_4 осуществлялся путем формирования двухслойной структуры $\text{Pb} - \text{WO}_3$ методом магнетронного распыления с последующей термической обработкой при различных температурах. Последовательность $\text{Pb}/\text{WO}_3/\text{Si}$ (кварц) является оптимальной для синтеза вольфрамата свинца, поскольку уже в процессе осаждения свинца на оксид вольфрама в пленке происходит формирование вольфрамата свинца PbWO_4 , а последующая термическая обработка приводит к увеличению содержания этой фазы в пленке.

Увеличение температуры оксидирования оказывает значительное влияние на оптические свойства синтезируемых пленок, край полосы пропускания сдвигается в длинноволновую область и значительно снижает прозрачность пленки. В пленках PbWO_4 поглощение света происходит за счет прямых разрешенных межзонных переходов, зна-

чения энергии которых составляют: $E_{gd1} = 3.53$ эВ (фотонный отжиг), $E_{gd2} = 3.41$ эВ ($T = 723$ К), $E_{gd3} = 3.24$ эВ ($T = 873$ К) и $E_{gd4} = 3.03$ эВ ($T = 1023$ К). Уменьшение значений энергий оптических переходов с ростом температуры оксидирования свидетельствует о росте кристалличности пленки и упорядоченности ее структуры. Установлена оптимальная температура оксидирования для получения пленки $PbWO_4$ с высокой прозрачностью, которая не должна превышать 873 К.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы Министерства образования и науки Российской Федерации (Госконтракт № 16.740.11.0023; госконтракт № 02.740.11.0126).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Niki M.* // Phys. Status Solidi A. 2000 V. 178. P. 595.
2. *Blasse G. A.* // Bril. Philips Res. Rep. 1969. V. 24. P. 273.
3. *Блистанов и др.* // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 2. С. 319—325.
4. *Van Loo W.* // Phys. Stat. Solidi (a). 1976. V. 28. P. 227.
5. *Fyodorov A., Korshik M. V., Missevitch O., et al.* // Radiat. Measurements. 1996. V. 26. № 1. P. 107.
6. *Fyodorov A., Korshik M.V., Missevitch O., et al.* // LAPPEXP-94. 1994. P. 25.
7. *Егоров В. К., Егоров Е. В., Кондратьев О. С.* // Поверхность. 2002. № 4. С. 72—79.
8. *Bordun O. M., Stets'kiv A. T.* // Journal of Applied Spectroscopy. 2000. V. 67. № 5. P. 888—892.
9. *Ryu J. H., Yoon J.-W., Shim K. B., et al.* // Applied Physics A — Materials Science & Processing. 2006. V. 84. P. 181—185.
10. *Pontes F. M., et al.* // Journal of the European Ceramic Society. 2003. V. 23. P. 3001—3007.
11. *Бордун О. М.* // Журнал прикладной спектроскопии. 1998. Т. 65. № 1. С. 143—145.
12. *Бордун О. М.* // Журнал прикладной спектроскопии. 1998. Т. 65. № 3. С. 459—461.
13. *Данилин Б. С., Сырчин В. К.* Магнетронные распылительные системы. М.: Радио и связь, 1982. 72 с.

Герасименко Юлия Владимировна — к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208445, e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

Логачева Вера Алексеевна — к.х.н., ведущий научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208445; e-mail: kcmf@vsu.ru

Ховив Александр Михайлович — д. ф.-м.н., д.х.н., профессор, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208445, e-mail: khoviv@vsu.ru

Gerasimenko Yuliya V. — PhD (physical and mathematical sciences), senior scientific employee, Voronezh State University; tel.: (4732) 208445, e-mail: yuliya-gerasimenko@yandex.ru

Logachova Vera A. — PhD (chemistry sciences), leading scientific employee of Technopark, Voronezh State University; tel.: (4732) 208445, e-mail: kcmf@vsu.ru

Khoviv Aleksander M. — grand PhD, professor, Voronezh State University; (4732) 208445, e-mail: khoviv@vsu.ru

ПРОЯВЛЕНИЕ СИНЕРГЕТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА АНТИФРИКЦИОННЫХ СВОЙСТВ В ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТАЛЛАХ

© 2011 Т. Г. Камалова, А. Г. Сырков, Д. С. Быстров

*Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г. В. Плеханова (Технический университет),
В.О., 21 линия, д.2, 199106 Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию: 27.12.2010 г.

Аннотация. Выявлен синергетический эффект, связанный с повышением антифрикционных свойств после смесевой обработки поверхности металла парами катионактивных ПАВ (алкамоном и триамоном). При использовании Al-пудры, модифицированной в смесевом режиме, и добавлении ее к смазке интегральный показатель трения (сила терния) в стандартной трибологической паре, по данным акустического метода, снижается в несколько раз по сравнению со случаем, когда применяют Al-пудру, модифицированную только одним компонентом (алкамоном или триамоном). Аналогично, после смесевой обработки поверхности стальных шариков, одинаковых по массе и диаметру, скорость их равномерного движения в установке Стокса, заполненной касторовым маслом, возрастает, в среднем, на 30%. Это свидетельствует о снижении сопротивления жидкой среды. Предложена интерпретация наблюдаемых эффектов.

Ключевые слова: синергетика, нанотрибология, поверхность металла, модифицирование металлической поверхности, катионные ПАВ, установка Стокса.

В настоящее время в физике конденсированного состояния и в материаловедении все чаще для объяснения строения, механизма формирования и свойств наноструктурных объектов используют представления о самоорганизации вещества и о синергетике. В какой-то степени можно даже говорить о том, что наличие в высокоорганизованных веществах синергетических эффектов и осцилляций различных свойств — это необходимые атрибуты наноструктурированных материалов. Подобные материалы находят широкое применение в науке и технике: как компоненты электронных систем, защитных покрытий, композитов, гетерогенных катализаторов и т. д.

К моменту начала предлагаемого исследования из работ [1—3] был известен синергетический эффект, связанный с повышением энергии связи электронов азота уровня N1s после смесевой обработки стали разбавленным водным раствором алкамона (А) и триамона (Т). Усиление этой энергии примерно на 2 эВ сопровождается ростом антифрикционного эффекта, повышением гидрофобности и антикоррозийных свойств твердой поверхности по сравнению с образцами, обработанными

только одним компонентом (алкамоном или триамоном) [4].

Цель данной работы состояла в том, чтобы изучить возможность синергетического эффекта, связанного с повышением антифрикционных свойств после газофазной обработки поверхности металла парами катионных ПАВ (алкамоном и триамоном).

Антифрикционные свойства образцов с однотипными покрытиями, полученными по методике [2], оценивали двумя путями. 1. Методом акустической эмиссии на порошках Al-пудры с нанопокрывками, которые использовали в качестве присадки (1 мас. %) для смазки (масла И-20) в стандартной трибологической паре металл-металл. 2. Путем относительной оценки сопротивления среды при прохождении через нее металлических шариков одинаковых по массе и диаметру с разными нанопокрывками [5].

Измерение интегральных показателей трения (пропорциональных силе трения $F_{тр}$) и их зависимостей от величины нагрузки проводили с помощью сертифицированного прибора АРП-11 акустическим методом в ультразвуковом диапазоне частот

Таблица 1. Влияние нанопокрyтия на время и скорость равномерного движения шарика с диаметром $d=(4,50\pm 0,01)$ мм и массой $m=(0,3550\pm 0,0001)$ г в установке Стокса

Вид поверхности металла	Время движения (среднее), с	Скорость движения шарика, см/с
Не обработана модификаторами	6,50	6,15
Обработана триамоном	5,99	6,67
Обработана алкамоном	5,85	6,83
Обработана смесью алкамона и триамона	4,96	8,06

20—300 кГц на горно-электромеханическом факультете СПГИ (ТУ) [4]. Действие прибора основано на анализе параметров акустической эмиссии по ГОСТ 27655-88.

Для определения относительного сопротивления использовали установку Стокса [6]. В качестве исходных образцов для опытов были отобраны омедненные стальные шарики (ружейная дробь) одинаковых диаметра и массы. Шарики обрабатывали в парах алкамона и триамона по различной программе. Измеряли скорость равномерного движения полученных шариков с различными нанопокрyтиями в касторовом масле. Покрытие (образцу) с наименьшим сопротивлением среды соответствует наименьшее время прохождения одного и того же фиксированного расстояния ($l=40$ см) в масле. Время определяли электронным секундомером с точностью $\pm 0,01$ с.

Анализ данных табл. 1, показывает, что скорость падения шариков, одинаковых по массе и диаметру, в среде масла увеличивается от образцов, покрытых только одним компонентом А или Т к образцу, полученному смесевой обработкой (А+Т), что отвечает, очевидно, наиболее «скользкой» твердой поверхности.

Близкий по смыслу результат получен акустическим методом для трибологической пары со смазкой, наполненной порошками алюминия ($S_{уд}=2,6\pm 0,2$ м²/г) с поверхностью, модифицированной алкамоном и триамоном по аналогичным программам.

Из табл. 2 видно, что образец Al/(A+T) имеет наименьший интегральный показатель трения, чем образцы Al/T и Al/A, то есть порошок, модифицированный в смесевом режиме, наиболее сильно снижает трение в системе. По сути вещества (А и

Т), которыми обрабатываются присадки к маслу и стальные шарики, являются синергистами, поскольку действуют таким образом, что активность их смеси превышает активность их компонентов (см. табл. 1 и табл. 2).

В работе [4] наилучшие антифрикционные свойства смазки с присадкой Al/(A+T) связаны с достаточной гидрофобностью и стабильным (без осцилляций) водоотталкивающим эффектом этой присадки. Наблюдаемые эффекты могут быть объяснены влиянием наноподслоя низкомолекулярного триамона в образцах после смесевой обработки, который благодаря стерической доступности атома азота в составе аммонийного катиона способен химически взаимодействовать с металлом и внешним более гидрофобным слоем алкамона, обеспечивая стабильность структуры и свойств модифицированного металла. Эти представления, отчасти, подтверждены ранее для стали методом РФЭ-спектроскопии [7] и на Al-пудре ПАП-2 при измерении адсорбции воды в модифицированных образцах [2].

Таблица 2. Влияние типа присадки на интегральный показатель трения D

Образец присадки (1 мас. % в смазке)	Значение D при $P=47$ МПа
Al	1690
Al/T/A	1000
Al/A	910
Al/T	780
Al/(A+T)	300

Работа выполнена в рамках Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (2008—2012 гг.): фундаментальное исследование №1.13.08 (№ гос. рег. 0120.0852107)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сырков А. Г., Быстров Д. С., Вахренева Т. Г. и др. // Химическая физика и мезоскопия. 2009. Т. 11. № 4. С. 462—466.
2. Сырков А. Г., Быстров Д. С., Журенкова Л. А. и др. // Цветные металлы. 2009. № 2. С. 79—82.
3. Сырков А. Г., Плескунов И. В., Ремзова Е. В. и др. // Записки горного института. 2007. Т. 173. С. 237—239.
4. Тарабан В. В., Сырков А. Г., Быстров Д. С. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. № 4. С. 323—327.
5. Вахренева Т. Г., Уразаева М. Р., Сырков А. Г. // Записки Горного института. 2007. Т. 170. С. 240—243.
6. Трофимова Т. И. Курс физики. М.: Высшая школа, 2004. 530 с.
7. Махова Л. В., Сырков А. Г., Степанова И. В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 3. С. 423—428.

Камалова Татьяна Геннадьевна — аспирант, Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г. В. Плеханова (технический университет)

Kamalova Tatyana G. — the post-graduate student, St.-Petersburg State Mining Institute of G. V. Plehanova (technical university)

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

Syrkov Andrey G. — grand PhD (technical sciences), professor, St.-Petersburg State Mining Institute of G. V. Plehanova (technical university); tel.: (812) 3289019, e-mail: syrkovandrey@mail.ru

Быстров Дмитрий Сергеевич — к.х.н., ассистент, Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г. В. Плеханова (технический университет)

Bystrtov Dmitry S. — PhD (chemistry sciences), assistant, St.-Petersburg State Mining Institute of G. V. Plehanova (technical university)

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДИ В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ ПОСЛЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

© 2011 В. Ю. Кондрашин, И. В. Филипцова

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

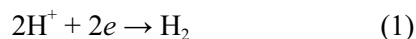
Поступила в редакцию: 12.01.2011 г.

Аннотация. При катодной поляризации медного электрода в концентрированных растворах HCl (0,5—4 М) генерируются гидроксидные ионы, адсорбирующиеся гидрофильной поверхностью меди (OH_{ads}^-). Мгновенный переход к анодному окислению сопровождается образованием нерастворимой формы $(\text{CuOH})_{\text{ads}}$, что создает конкуренцию растворению металла в активном состоянии. Кратковременная пауза между катодной и анодной поляризацией способствует нейтрализации OH_{ads}^- ионами H^+ и исключает влияние продуктов катодной реакции на анодное окисление.

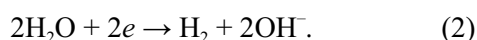
Ключевые слова: медь, соляная кислота, знакопеременная поляризация, электродные процессы, взаимовлияние.

ВВЕДЕНИЕ

В нейтральных и слегка подкисленных хлоридных растворах влияние катодной реакции на последующее анодное окисление меди происходит при участии гидроксидных ионов [1—3]. Если в катодном процессе создаются концентрационные ограничения по ионам H^+ , то реакция



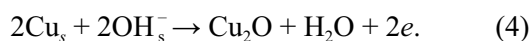
уступает место реакции восстановления молекул воды [4]:



Генерируя гидроксидные ионы, реакция (2) создает предпосылки для изменения природы анодной реакции. Действительно, при высоких катодных токах возможен переход водородного показателя приэлектродной зоны раствора (pH_s) в щелочную область и, как следствие, адсорбция части ионов OH^- на электроде (OH_{ads}^-). Тогда при включении анодного тока вместо ожидаемого образования комплексных ионов CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} или CuCl_4^{3-} возникает адсорбционное соединение:

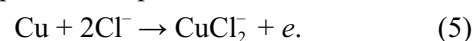


Cu_s — атом на поверхности металла. В течение анодного полупериода возможно образование фазы оксида с участием гидроксидных ионов приэлектродной зоны раствора:



Процесс (4), а тем более процесс (3) термодинамически возможны при потенциалах отрицательнее потенциала окисления меди до ее растворимых форм [1, 3].

По мере истощения OH_{ads}^- и OH_s^- и восстановления pH_s до прежнего значения анодный процесс может трансформироваться в активное растворение, протекающее по известным схемам [5, 6]; например, при концентрации 1М Cl⁻,



На этом этапе электродный потенциал достигает потенциала процесса (5), а сформировавшиеся перед этим соединения $(\text{CuOH})_{\text{ads}}$ и Cu_2O , вследствие понижения pH_s до исходного значения, растворяются химически. Когда же ток изменяет направление, $(\text{CuOH})_{\text{ads}}$ и Cu_2O восстанавливаются до Cu^0 ; вместе с ними частично восстанавливаются и ионы CuCl_2^- , не продиффундировавшие в глубь раствора [1, 2]. Если поляризующий ток обладает периодичностью, то и вызываемые им электродные процессы со временем могут тоже приобрести периодический характер.

Вся описанная последовательность электродных процессов показана хроноамперограммами, полученными в нейтральном растворе NaCl (рис. 1). Первый анодный импульс тока определяет потенциал активного растворения (5) (участок *ab*). При изменении направления тока ионы CuCl_2^- частично восстанавливаются до металлической меди (участки *bc* и *bc'*). Далее, на участках *de* и

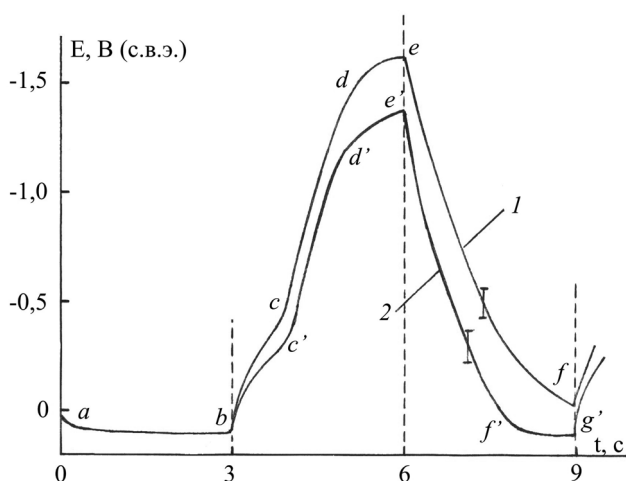


Рис. 1. Хронопотенциограммы знакопеременной поляризации ($t_A=t_K=3\text{с}$) медного электрода в неподвижном растворе 1М NaCl: $i_A=0,3\text{ мА/см}^2$; $i_K=8$ (1) и $i_K=4\text{ мА/см}^2$ (2)

$d'e'$, идет восстановление H_2O по схеме (2), результат которого — генерация ионов OH^- . Последние частично адсорбируются на поверхности металла, а частично накапливаются в приэлектродной области раствора. Повторное анодное окисление меди идет при потенциалах более отрицательных, чем потенциал растворения в активном состоянии (5), и образует $(\text{CuOH})_{\text{ads}}$ и Cu_2O (процессы (3) и (4) на участках ef и ef'). На протекание растворения (5) указывает только участок $f'g'$ хронопотенциограммы 2, полученный при невысоком i_K . Если же катодный импульс тока был достаточно высок, то в следующем анодном полупериоде анодный заряд $i_A t_A$ будет затрачен на образование $(\text{CuOH})_{\text{ads}}$ и Cu_2O , а окисление металла в активном состоянии может и не наступить (участок ef хронопотенциограммы 1). Иными словами, процессы (3) и (4), идущие в нейтральном растворе NaCl, понижают выход продукта CuCl_2 , вычисленный по анодному заряду. При достаточно сильном неравенстве $i_K t_K > i_A t_A$ выход CuCl_2 может снизиться до нуля [1].

Таким образом, необходимое условие влияния катодного процесса на анодный, по данным [1—3], связано с переходом pH_s в щелочную область и, как следствие, с адсорбцией части ионов OH^- на поверхности электрода. Однако дальнейшее изучение растворения при знакопеременной поляризации показало, что влияние процесса на процесс имеет место даже в том случае, когда кислотность приэлектродной зоны раствора практически не изменяется. Здесь связующая роль частиц OH_{ads}^- далеко не очевидна, а OH_s^- — невозможна; процессы (3) и (4)

не могут приобретать того значения, как в нейтральном растворе NaCl.

В настоящей работе изучалось влияние продуктов катодной реакции на анодное окисление меди в концентрированных растворах HCl. Продукты образовывались при непродолжительной катодной поляризации электрода, причем сменяющий ее анодный импульс анодного тока вызывал процессы, когда концентрация кислоты в приэлектродной зоне раствора оставалась очень высокой.

МЕТОДИКА

Исследования проводили на стационарном электроде, изготовленном из поликристаллической меди чистотой 99,99%. Электрод имел форму цилиндра диаметром 10 мм. Рабочей поверхностью служило одно из оснований цилиндра. Остальную поверхность металла, а также токоподвод изолировали эпоксидной смолой. Перед опытом поверхность шлифовали на шлифовальной бумаге с зерном типа «зеленый карбид кремния», диаметр основной фракции зерна составлял 10—14 мкм (ГОСТ 3647-80). Затем электрод тщательно промывали этанолом.

В ряде опытов электрод амальгамировали. Для этого его свежеподготовленную поверхность равномерно смачивали раствором $0,05\text{ М Hg}(\text{NO}_3)_2 + 1\text{ М HNO}_3$. Этим добивались, чтобы в результате реакции замещения на поверхности образовывался полупрозрачный слой амальгамы. Поскольку механическая подготовка поверхности производилась зернами диаметром 10—14 мкм, выделившийся слой ртути не мог заметно изменить шероховатость. К сказанному добавим, что при используемых нами гидродинамических условиях эксперимента характерные размеры неровностей поверхности меди в 50 и более раз уступали толщине приэлектродного диффузионного слоя раствора электролита. Для электродного процесса (5), контролируемого диффузионным массопереносом продуктов CuCl_2 , CuCl_3^{2-} или CuCl_4^{3-} от электрода в раствор, шероховатость поверхности существенного значения не имеет.

В другой серии экспериментов поверхность меди модифицировали катодным осаждением платины из раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ (ток $i_K=2\text{ мА/см}^2$, время — 5...10 с). В результате этого процесса на электроде появлялся светло-серый осадок мелкодисперсной платины, который практически не сказывался на потенциале процесса (5), но снижал водородное перенапряжение в 2—2,5 раза. После нанесения платинового покрытия воспроизводимое снижение

водородного перенапряжения служило достаточно надежным условием хорошей воспроизводимости результатов основной части опыта.

Все опыты проводили при 20 °С в обескислороженных растворах 0,5М, 1М, 2М и 4М HCl. Лопастной насос электрохимической ячейки, приводимый в действие вращающимся магнитом, осуществлял циркуляцию раствора из верхней ее части в нижнюю, обеспечивая достаточно стабильный, воспроизводимый гидродинамический режим. Поляризацию электрода вели импульсами тока с гальваностатическим контролем. Вначале на 3—5 с подавали анодный ток, который указывал потенциал растворения меди в активном состоянии. Далее ток мгновенно изменял величину и направление — несколько секунд протекала катодная поляризация. Затем на неограниченное время снова включали анодный ток. При необходимости катодный импульс и следующий за ним анодный импульс тока разделяли паузой ($i=0$) определенной длительности.

Отклик потенциала электрода регистрировали самопишущим потенциометром ЛКД-003, получая хронопотенциограммы $E-t$. Для увеличения входного сопротивления и уменьшения входной емкости был изготовлен специальный усилитель мощности исследуемого сигнала. Он представлял собой операционный усилитель К284УД1А, который работал в режиме повторения напряжения. Эти меры позволяли добиться входного сопротивления потенциометра (по постоянному току) более 10^9 Ом, а входной емкости — около 10^{-11} Ф.

При столь высоких длительностях импульсов тока запись хронопотенциограмм могла производиться простым электромеханическим прибором и позволяла легко выделять на кривых $E-t$ определенные фазы развития электродных процессов, исключая из рассмотрения нефарадеевские токи [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В растворах соляной кислоты, где ионов Na^+ , очевидно, нет, защелачивание приэлектродной зоны раствора принципиально исключено. Протекание катодного тока сопровождается лишь некоторым снижением концентрации HCl с соответствующим повышением pH_s . На величине квазиравновесного потенциала медного электрода это практически не сказывалось, и нашими методами не было зарегистрировано. Действительно, расчет уменьшения концентрации HCl по уравнению нестационарной полубесконечной одномерной диффузии

$$\Delta C_s = \frac{2i_k}{F} \sqrt{\frac{t_k}{\pi D_{\text{HCl}}}}$$

показывает, что в растворе 1М HCl при используемых катодных токах ($i_k=4-40$ мА/см²) и продолжительности катодных импульсов ($t_k=3-5$ с) эта величина составляет единицы процентов¹. Понятно, что ΔC_s будет намного меньше, если раствор интенсивно размешивать.

Однако и в этой ситуации влияние продуктов катодной реакции на анодную не исчезает. Правда, для его наблюдения требуется значительное превосходство i_k над i_A .

Как известно, в концентрированных хлоридных средах стационарное анодное растворение меди контролируется массопереносом продуктов (CuCl_2 , CuCl_3^- , CuCl_4^{2-}) от поверхности электрода вглубь раствора [5, 6]. Следовательно, один из путей влияния катодной реакции на анодную может иметь весьма тривиальную основу: перемешивание приэлектродной зоны раствора образующимися пузырьками водорода. Создаваемая ими конвективная диффузия проявляется в отрицательном сдвиге анодного потенциала. Чтобы исключить маскирующее действие пузырьков, эксперимент всегда вели при интенсивном размешивании раствора.

Рис. 2 построен так, что начало отсчета времени ($t=0$) соответствует включению анодного тока либо непосредственно после катодной поляризации электрода, либо сразу же после паузы, разделяющей катодную и анодную поляризации. В 1М HCl при $i_k/i_A=8$ влияние катодных процессов на анодное растворение уже хорошо заметно. Хронопотенциограмма 1 показывает 3—4-секундное запаздывание в переходе от катодной реакции (1) к потенциалу анодной реакции (5), который зарегистрирован в момент включения первого импульса анодного тока. Это видно из сопоставления кривых 1 и 3. Кривая 3 получена после продолжительной (15 с) разделительной паузы между процессами; она сводит на нет влияние катодной предполяризации электрода, т.е. кривая 3 может считаться неискаженной хронопотенциограммой анодного растворения. Действительно, на анодной E,t -кривой дальнейшее увеличение паузы уже не сказывается. Кривая 2 отвечает промежуточному случаю и указывает на неполное устранение влияния процесса на процесс.

¹ Коэффициент диффузии D_{HCl} принимали равным $3,3 \cdot 10^{-5}$ см²/с [7].

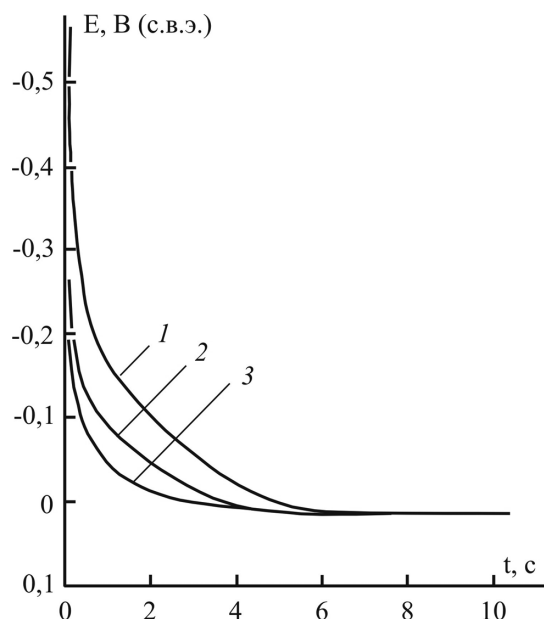


Рис. 2. Хронопотенциограммы окисления медного электрода в размешиваемом растворе 1М НСl после 5 с катодного процесса ($i_k = 8 \text{ mA/cm}^2$) и паузы перед включением анодного тока ($i_a = 1 \text{ mA/cm}^2$) в 0 (1), 5 (2) и 15 с (3)

Данные, полученные в 4М НСl, влияние продуктов катодной реакции на анодную тоже не исключают. Судя по кривым на рис. 3, переход от катодного импульса к анодному связан с 1,5-секундной задержкой в достижении потенциала активного растворения меди (ср. кривую 1 с кривыми 2 и 3). Эта задержка вдвое короче той, что получена в 1М НСl, но на фоне кривой 1 ($t_k = 0$) она отчетливо проявляется. Пауза в 5 с между катодным и анодным импульсами это влияние полностью устраняет (кривая 2). При более продолжительной паузе E, t -кривая 3 не отличается от кривой 2.

Один из продуктов катодных реакций (1) и (2), способный оказать влияние на анодное окисление меди, может быть водород, но не молекулярный, а атомарный, адсорбирующийся на металлической поверхности (интермедиат). При изменении направления тока он будет ионизироваться,



создавая конкуренцию процессу (5). Возникновение H_{ads} и ионизация (6), очевидно, возможны при любых значениях ионизация (6), очевидно, возможны при любых значениях рН рабочего раствора. Количество адсорбированного водорода задается катодным током t_k , а также продолжительностью катодного импульса t_k .

Другим посредником взаимосвязи электродных

процессов могут стать гидроксидные ионы, образующиеся при восстановлении молекул воды и адсорбирующиеся на гидрофильной поверхности меди [8—10]:

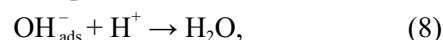


Понятно, что в процессе (7) наряду с генерацией OH_{ads}^- происходит и образование H_{ads} . Если в 1М и 4М НСl возможно осуществление реакции (7), то при быстром изменении направления тока участие OH_{ads}^- в анодном окислении меди будет по-прежнему подчиняться схеме (3).

В случае сильноокислых сред отдать предпочтение одной частице — H_{ads} или OH_{ads}^- — не столь просто. Дело в том, что при изменении условий эксперимента их поведение, как правило, изменяется одинаково. Например, кратковременная пауза между катодным и анодным импульсами тока благоприятствует рекомбинации водородных атомов,



что равнозначно их исключению из процесса (6). В итоге, как сказано выше, влияние процесса на процесс уменьшается или вообще исчезает. Однако и гидроксидные ионы при этом тоже нейтрализуются ионами водорода,



с такими же последствиями.

Полупрозрачный слой ртути, нанесенный на свежеподготовленную поверхность медного электрода, судя по рис. 4, на потенциале анодного растворения (5) не сказывается. Хронопотенциограмма 1, полученная на электроде с немодифициро-

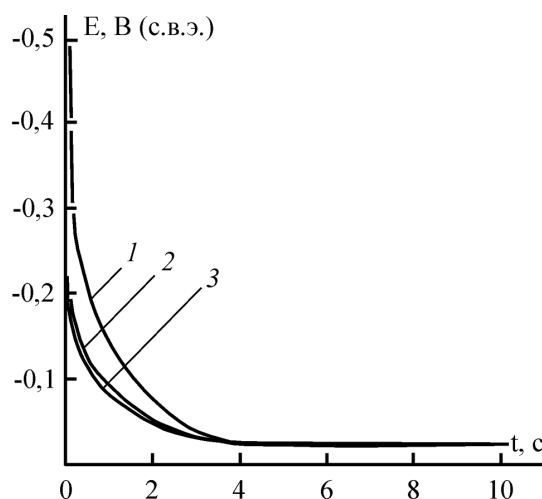


Рис. 3. Хронопотенциограммы окисления медного электрода в размешиваемом растворе 4М НСl после 5с катодного процесса ($i_k = 8 \text{ mA/cm}^2$) и паузы перед включением анодного тока ($i_a = 1 \text{ mA/cm}^2$) в 0 (1), 5 (2) и 10с (3)

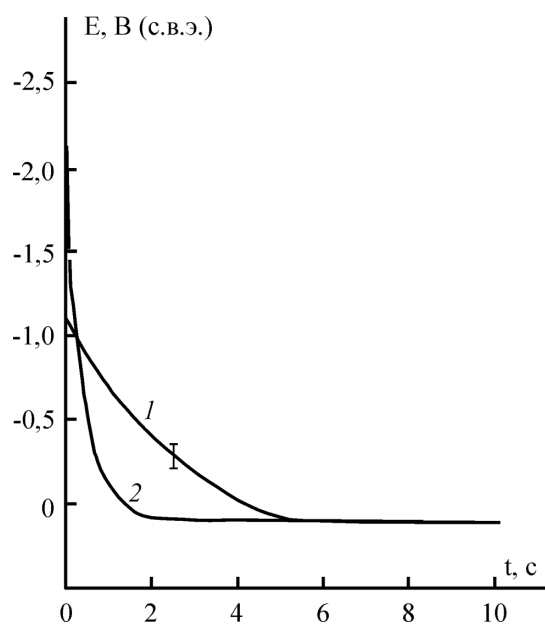


Рис. 4. Хронопотенциограммы окисления медного электрода ($i_A = 1 \text{ mA/cm}^2$) в размещиваемом растворе 1M HCl после 3с катодного процесса ($i_K = 6 \text{ mA/cm}^2$): 1 — немодифицированная поверхность, 2 — амальгамированная поверхность

ванной поверхностью, и хронопотенциограмма 2, снятая на амальгамированном электроде, уже через 1,5 с после включения анодного тока сливаются. Однако в начале анодной поляризации они не совпадают. Из-за высокого водородного перенапряжения E, t -кривая 2 начинается от потенциала (-2,1) В, тогда как E, t -кривая 1 — от потенциала (-1,05) В. Зарядка электрода от (-2,1) В до потенциала процесса (5) происходит очень быстро, всего за 0,3 с.

Таким образом, амальгамирование поверхности меди дает результат, который позволяет говорить об уменьшении вклада конкурирующих анодных реакций по отношению к реакции (5). Действительно, адсорбция водорода на ртути крайне мала; поэтому есть основания полагать, что роль реакции (6) сведена до минимума. Но необходимо принять к сведению, что при амальгамировании меди устраняется и гидрофильность ее поверхности [8], а с нею и возможность образования OH_{ads}^- по реакции (7).

С такой же проблемой приходится считаться, интерпретируя данные, полученные на электроде с нанесенными на его поверхность микрочастицами платины. Все в совокупности — и неизбежное развитие поверхности электрода, и способность платины хорошо адсорбировать водород, и гидрофильность ее поверхности — выражается в более

позднем переходе от потенциала катодного процесса к потенциалу растворения (5). На рис. 5 это отмечено большей протяженностью анодных участков хронопотенциограмм 2 и 3, которые расположены в области потенциалов, отрицательнее потенциала процесса (5).

В специальной серии экспериментов электрод с немодифицированной поверхностью поляризовали катодно в течение 2—10 мин токами от 1 до 5 mA/cm^2 в размещиваемом растворе 1M HCl. Затем мгновенно изменяли направление тока и записывали анодную хронопотенциограмму, пытаясь обнаружить задержку потенциала, вызванную ионизацией атомарного водорода с поверхности электрода. Однако и тут ощутимого участия реакции (6) не обнаружили: переход к растворению (5) происходил столь же быстро, как и после 3—5 с катодной поляризации.

Этот результат заставляет отдать предпочтение не адсорбированному атомарному водороду, а процессу генерации ионов OH_{ads}^- и их дальнейшему участию на начальном этапе анодного окисления в превращении (3). В полном согласии с этим выводом находится и другой экспериментальный факт.

На рис. 6 указаны анодные заряды q_A , которые нужно пропускать через электрод после смены знака поляризации для достижения потенциала процесса (5). Катодный заряд, предшествовавший анодному окислению и создававший продукты восстановления ионов H^+ и молекул H_2O , все время задавали постоянным ($q_K = 8 \text{ mA/cm}^2 \cdot 5 \text{ s} =$

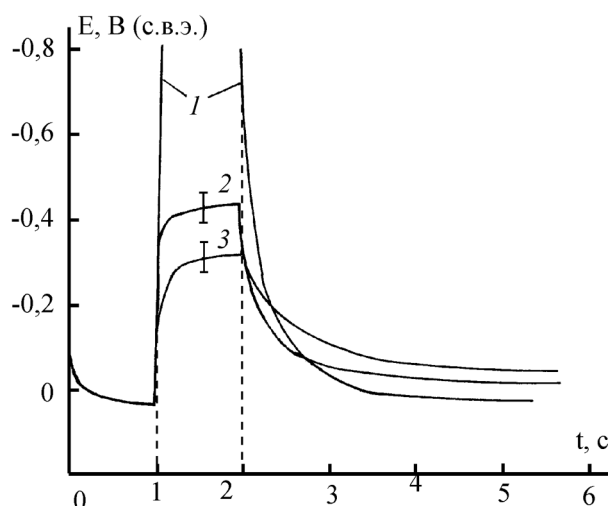


Рис. 5. Хронопотенциограммы знакопеременной поляризации медного электрода ($i_A = 1$ и $i_K = 3 \text{ mA/cm}^2$) в размещиваемом растворе 1M HCl: 1 — немодифицированная поверхность; 2, 3 — с осажденной платиной

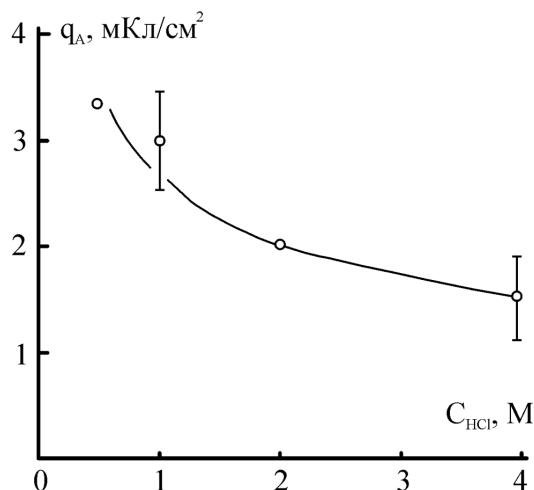


Рис. 6. Зависимость анодного заряда, необходимого для достижения потенциала растворения меди в активном состоянии (процесс (5)), от концентрации HCl после 5 с катодного процесса ($i_k = 8 \text{ мА/см}^2$). Заряд измерен при $i_A = 1 \text{ мА/см}^2$

40 мКл/см²). Однако быстрое снижение q_A с ростом C_{HCl} может объясняться уменьшением доли катодного заряда, затраченного на восстановление молекул H₂O, а значит, и на образование OH⁻_{ads}. Вторая причина снижения q_A состоит в очевидном ускорении реакции нейтрализации ионов OH⁻_{ads} ионами H⁺ (см. процесс (8)). Нейтрализация отчетливо выступает в сильноокислых средах и тоже создает условия для быстрого достижения потенциала процесса (5). Действительно, из сопоставления рис. 2 и рис. 3 следует, что замена раствора 1М HCl на 4М HCl сокращает паузу между катодным и анодным импульсами тока, способную подавить влияние процесса на процесс, как минимум, втрое.

Сказанное не исключает и участия в рассматриваемых процессах адсорбированного атомарного водорода H_{ads}, однако дать количественную оценку его участию не удалось.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На гидрофильной поверхности медного электрода при катодной поляризации адсорбированные частицы OH⁻_{ads} могут создаваться даже в очень концентрированных растворах HCl. При этом ощутимое влияние OH⁻_{ads} на последующее анодное растворение проявляется тогда, когда катодный ток в 3—4 и более раз превосходит анодный.

Расчеты по зарядам q_A на рис.6 показывают, что на каждый атом меди видимой поверхности электрода может приходиться до 5—10 адсорбированных частиц OH⁻_{ads} и H_{ads}. В указанных пределах число OH⁻_{ads} и H_{ads} монотонно возрастает с уменьшением концентрации HCl от 4М до 0,5М. Столь высокое количество адсорбированных частиц, зарегистрированное в эксперименте, — следствие механической подготовки электрода, которая в несколько раз повышает площадь его поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куксина О. Ю. Дис.... канд.хим.наук. Воронеж, 2006. 178 с.
2. Куксина О. Ю., Кондрашин В. Ю., Маршаков И. К. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 6. С. 646.
3. Куксина О. Ю., Кондрашин В. Ю., Маршаков И. К. // Защита металлов. 2006. Т. 42. № 6. С. 665.
4. Антропов Л. И., Савица Ю. А. // Защита металлов. 1967. Т. 3. № 6. С. 685.
5. Казанцев А. А., Кузнецов В. А. // Электрохимия. 1983. Т. 19. № 1. С. 92.
6. Lee H. P., Nobe K. // J. Electrochem. Soc. 1986. V. 133. № 10. P. 2035.
7. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
8. Маричев В. А. // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 9. С. 1069.
9. Маричев В. А. // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 4. С. 466.
10. Маричев В. А. // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 2. С. 125.

Кондрашин Владимир Юрьевич — к.х.н., доцент кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208538, e-mail: volchovlad@yandex.ru

Филитцова Инна Вячеславовна — студентка 6 курса химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208538

Kondrashin Vladimir Yu. — PhD (chemistry sciences), assistant of professor of chair of physical chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 208538, e-mail: volchovlad@yandex.ru

Filliptsova Inna V. — the student 6 courses of chemical faculty, Voronezh State University; tel.: (4732) 208538

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРЕНИЯ В УСЛОВИЯХ СМАЗЫВАНИЯ

© 2011 П. И. Маленко

Тульский государственный университет, пр-т Ленина 92, 300600 Тула, Россия

Поступила в редакцию: 20.09.2010 г.

Аннотация. В статье с использованием метода акустической эмиссии проведено исследование поверхностей трения в условиях ресурсного смазывания в различных режимах, приведена оценка адгезионных свойств и даны рекомендации по диагностике состояния трущихся поверхностей.

Ключевые слова: акустическая эмиссия, ресурсное смазывание, поверхность трения, диагностика состояния зоны трения.

ВВЕДЕНИЕ

Для многих механизмов применяется ресурсное смазывание, то есть одноразовое смазывание на ресурс узла перед началом работы. Вследствие воздействия жестких режимов эксплуатации происходит трансформация видов трения со смазочным материалом: от трения с гидродинамической смазкой до трения с граничной смазкой. Наибольший практический интерес при этом представляет трение с граничной смазкой, так как именно при наличии данного вида трения при работе механизмов возникает опасность проявления адгезионных явлений, ведущих далее к схватыванию и заеданию, то есть к возникновению аварийных ситуаций.

Опасность проявления адгезионных свойств трущихся материалов особенно высока при превалировании процессов изнашивания смазочного материала в виде тонких защитных пленок на микроконтактах (вследствие механо-химических и других процессов) над его восстановлением (адсорбцией, диффузией и другими).

Первоначально исследования в данном направлении носили в основном качественный характер. Так, в работе [1] отмечается, что в условиях трения в результате трансформации смазочного материала на поверхности трения возникает состояние, «...когда в части точек контакта имеет место пленка сухая, в других жидкостная, идут механофизические процессы». Более детальный анализ показал, что при повышении температуры и переходе к трению с граничной смазкой на трущихся

поверхностях идут процессы физической и химической адсорбции с параллельным изменением коэффициента трения [2]. При этом большинство исследователей подчеркивают, что для трения со смазкой характерным является проявление процесса схватывания. В работе [3], опираясь на исследования А.С. Ахматова [4], указывается, что процесс схватывания носит трехстадийный характер: от разрыва изнутри смазочного материала через образование ювенильных (чистых) поверхностей до собственно схватывания. Каждой из стадий соответствует определенная температура. Определенный интерес представляет работа [5]. В данной работе подвергаются критике существующие теории процесса схватывания (действие пластической деформации, приводящей к рекристаллизации при пониженных температурах; диффузии с образованием мостиков сварки; соотношение твердости окислов и металлов и другие) и предлагается энергетическая теория. Сущность предлагаемой теории заключается в том, что при некоторых критических значениях поглощаемая энергия трения переходит в тепловую в области образования круговых термококов. Последние образуются на контактирующих микровыступах и вызывают появление мгновенных высокотемпературных вспышек. В результате увеличивается подвижность части твердого тела и образуется процесс обратимости поверхностной энергии, что приводит к схватыванию.

Более обоснованными представляются исследования, связанные с анализом адгезионных явле-

ний при трении, которые ассоциируются со схватыванием. К примеру, Д. Бакли установил, что различные грани кристаллической решетки имеют неодинаковую предрасположенность к адгезии, что, в конечном счете, приводит к неоднородности адгезионных проявлений на контакте [6]. В этом плане уместно отметить, что до недавнего времени отсутствовало четкое определение адгезии, так как была не выявлена ее физическая сущность. Понятие «адгезия» очевидно, появилось после известных опытов И.В. Обреимова по расщеплению слоев слюды. В дальнейшем предпринимались различные попытки объяснить данное явление. Однако силы молекулярного взаимодействия Ван-дер-Ваальса были на порядок и более меньше установленных опытным путем сил адгезии. Силы же ионного взаимодействия, во-первых, значительно превосходили адгезионные и, во-вторых, они имеют место при взаимодействии щелочных металлов.

Некоторую ясность в данном вопросе внесли результаты исследований, приведенные в статье [7]. Предложенная модель адгезионного взаимодействия металлов основана на использовании представлений о коллективных возбуждениях электрон-ионной системы — плазмонах. В результате получены значения энергии адгезии и сил адгезионного взаимодействия простых металлов (Fe-Cu, Fe-Cr и других) при достаточно больших величинах зазоров h между контактирующими телами вплоть до $h \leq 1$ мкм. Значения расчетных адгезионных сил коррелируют с аналогичными значениями, полученными экспериментально.

Вместе с тем необходимо отметить, что в реальных условиях обычно контактируют легированные металлы. В результате действия температур трения на поверхностях контакта образуются вторичные структуры различного фазового состава. Следовательно, для оценки сил адгезии и условий возникновения схватывания необходимо привлечение исследований, относящихся к физике металлов и металловедению. Подобные исследования проводились в течение последних 30 ... 40 лет. Прежде всего, следует обратить внимание на работы [8—10], в которых рассматриваются вопросы диффузии при пластическом деформировании поверхностных слоев при трении. На основании анализа большого количества экспериментальных данных установлено, что диффузионный процесс из приповерхностных слоев направлен к поверхности трения с образованием вторичных структур типа «мартенсита трения». Помимо этого доказано, что фазовые превращения во вторичных структурах

происходят при пониженных по сравнению с классическим металловедением температурах со смещением линий фазовых переходов. Что же касается трения со смазкой, то отмечается резкое повышение коэффициентов трения $f_{тр}$ вплоть до значений $f_{тр} = 6$. Несомненно, это свидетельствует о наличии схватывания.

При анализе коэффициентов трения на поверхности, имеющую сложную морфологию, возникают затруднения, связанные с пульсирующим, нестационарным характером энергии, выделяемой в зоне фрикционных контактов. Акустическая эмиссия, как показывают исследования, позволяет регистрировать отмеченные особенности. Существующие методы акустической диагностики позволяют определить только момент выработки смазочного материала и потери смазывающей способности по скачкообразному изменению акустического сигнала [11, 12]. Полученные таким образом результаты не дают возможности осуществлять диагностику переходного этапа от трения в режиме граничной смазки к трению без смазочного материала, для которого характерны активизация адгезионных свойств материала, локальные схватывание и «кратерные» когезионные вырывы. Метод акустической диагностики позволяет регистрировать отмеченные особенности процесса трения со смазкой.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Модель диагностики основывается на выборе информативных источников акустических колебаний и определении количественной взаимосвязи между процессами, происходящими в поверхностных слоях материала, и сопутствующими им акустическими сигналами. В качестве источника акустических сигналов принимается тангенциальный удар микронеровностей со скольжением на контактирующих поверхностях, вызывающий в материале упругие деформации. Феноменологическая модель единичного источника акустической эмиссии (АЭ) представлена на рис. 1.

Два микровыступа сферической формы радиусом r , находящиеся под нагрузкой N и имеющих относительную скорость v , вступают в контакт. В результате тангенциального удара в микровыступах возникают упругие деформации ϵ , скорость которых $\dot{\epsilon}$ пропорциональна v и обратно пропорциональна радиусу r . Расчеты показывают, что скорости деформации $\dot{\epsilon}$ достаточно велики и находятся в пределах $\dot{\epsilon} = (10^2 \dots 10^4)$ [1/с], что соответствует удару.

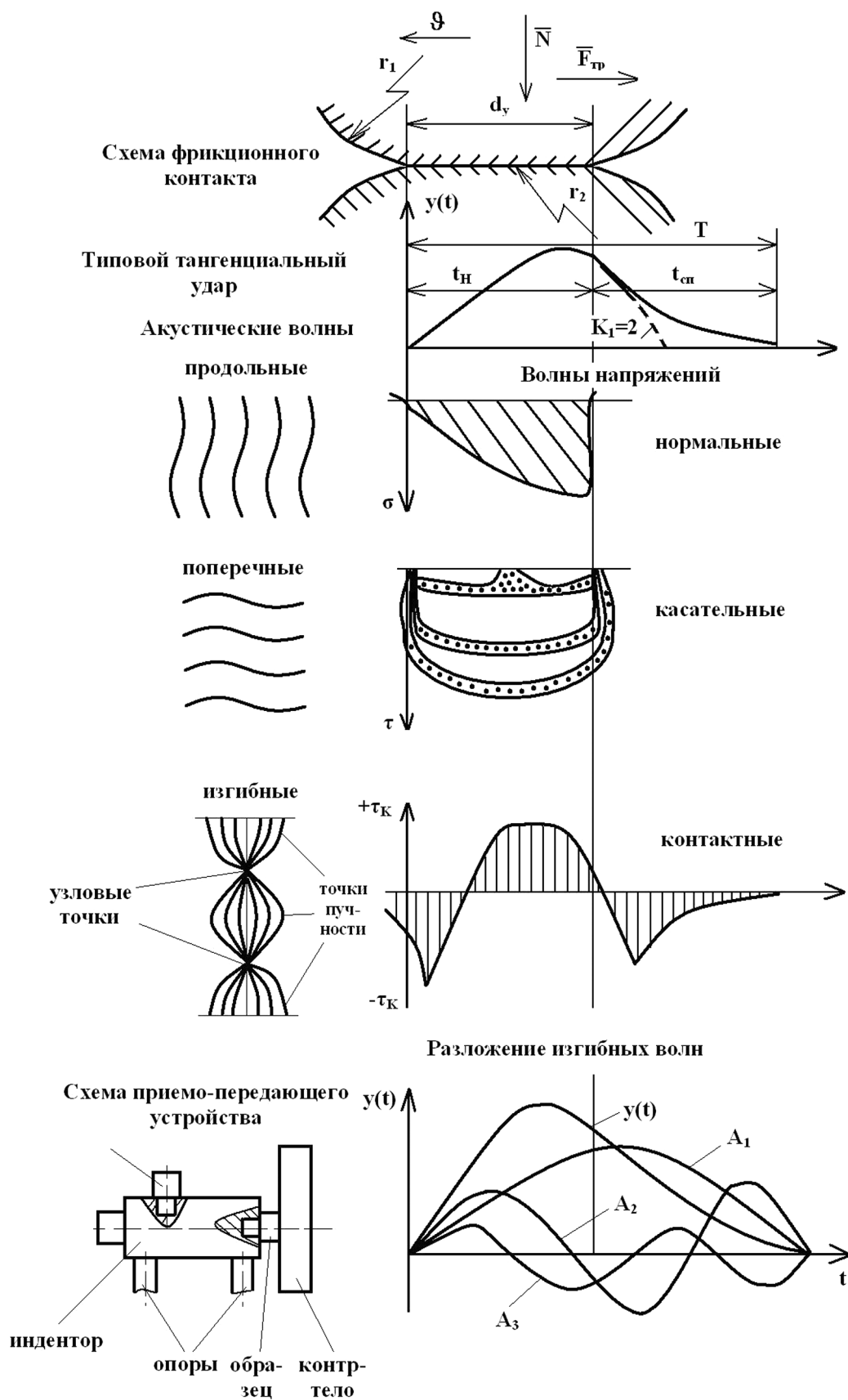


Рис. 1. Феноменологическая модель единичного источника АЭ

Таблица 1. Усредненные значения параметров геометрии поверхности трения

Класс шероховатости	Параметр шероховатости $R_a \cdot 10^6$, м	γ	$d_y^{\text{ср.кв.}} \cdot 10^{-6}$, м
6	2,5—1,25	0,104	69
7	1,25—0,63	0,110	55
8	0,63—0,32	0,115	43
9	0,32—0,16	0,117	33
10	0,16—0,08	0,120	27

В материале микровыступов возникают напряжения (нормальные, касательные и контактные). Возникшим волнам напряжений соответствуют акустические волны (продольные, поперечные и изгибные), имеющие различные диапазоны частот. Для регистрации акустических сигналов в приемной аппаратуре необходимо совпадение частотных диапазонов. В аппаратуре частотный диапазон находится в пределах $f=(0,2 \dots 51,2)$ кГц, которому соответствуют поверхностные волны, несущая частота которых может быть определена из зависимости [13]:

$$f_{\text{изг}} = \sqrt{\frac{0,792}{T_{\phi}}} \cdot \frac{d_{\text{пр}}}{l^2} \cdot C, \quad (1)$$

где $T_{\phi}=1,08$ — коэффициент формы, $d_{\text{пр}}=0,012$ м — приведенный диаметр ступенчатого индентора, $l=0,11$ м — длина индентора, $C=5 \cdot 10^7$ м/с — скорость распространения продольных упругих колебаний в металле.

В результате вычислений получается частота несущих изгибных колебаний $f_{\text{изг}}=4,25$ кГц.

Для фиксации максимального акустического сигнала пьезодатчик необходимо расположить в место нахождения точки пучности изгибных волн. Поверхностные волны при прохождении через индентор раскладываются на составляющие. Пьезодатчик настроен таким образом, чтобы улавливать частоту с амплитудой A_2 .

Что же касается непосредственно предложенной модели, то считается, что структурная перестройка активного слоя контактной поверхности учитывается посредством коэффициента трения $f_{\text{тр}}$.

Выходным параметром модели является акустический амплитудно-частотный спектр $S_A(f)$. В связи с тем, что при трении имеет место множественный контакт микронеровностей, спектральная функция $S_A(f)$ может быть определена из соотношения:

$$S_A(f) = H(f) \cdot S_{d_y}(f), \quad (2)$$

где $S_{d_y}(f)$ — спектральное разложение элементарных длин контакта d_y , $H(f)$ — частотная характеристика акустического канала.

Функция $S_{d_y}(f)$ представляет собой спектральное разложение элементарных длин d_y площадок контактов микронеровностей по частотам и определяется измерением значений d_y на профилограммах реальных поверхностей трения по параллельной средней линии профиля прямой. Положение последней на профилограмме находится отсчетом от максимальной вершины профиля вниз на величину сближения контактирующих поверхностей [14]:

$$h = K(0.1 \cdot N)^{\gamma} R_{\text{max}}. \quad (3)$$

Значения коэффициента K зависят от приложенной нагрузки N и при ее изменении в пределах 10Н ... 1000 Н составляют $K=0,33 \dots 0,55$. Показатели степени γ определяются классом шероховатости поверхности (табл. 1).

Методика вычисления функции $S_{d_y}(f)$ иллюстрируется рис. 2. Микропрофиль поверхности по параметру d_y представляется в виде некоторой стержневой модели. По оси ординат откладываются значения d_y , снятые из профилограмм в порядке их следования, а по оси абсцисс соответствующие им временные отрезки $\left(\frac{K_1}{\vartheta}\right) d_y$. При этом отноше-

ние $\left(\frac{K_1}{\vartheta}\right) \approx 3$ и определяется упругим восстанов-

лением деформированного в результате удара тела в тангенциальном направлении [15]. В результате выстраивается ряд отстоящих друг от друга на рас-

стояниях $\tau_i = \frac{d_i}{\vartheta}$ прямоугольников. При соедине-

нии середин прямоугольников ломаной линией получается искомая случайная функция $d_y(t)$.

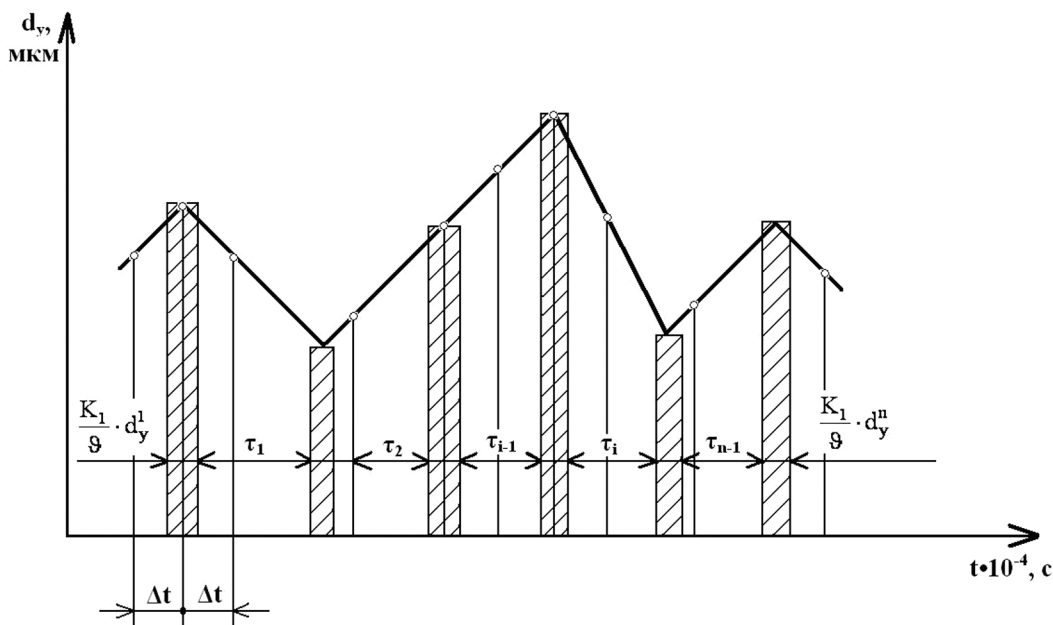


Рис. 2. Стержневая модель микропрофиля

Далее дискретным преобразованием Фурье функции $d_y(t)$, осуществляемым известными стандартными приемами [16], определяется нормированная корреляционная функция:

$$\rho_{d_y}(\tau) = e^{-\alpha\tau} \cdot \cos \beta\tau. \quad (4)$$

Коэффициенты α и β в уравнении (4) вычисляются по статистическим данным с применением метода наименьших квадратов.

Исходная спектральная функция $S_{d_y}(f)$ находится интегральным преобразованием Фурье выражения (4) и представлена в следующем виде:

$$S_{d_y}(f) = 2 \left[\frac{\alpha}{\alpha^2 + (2\pi f + \beta)^2} + \frac{\alpha}{\alpha^2 + (2\pi f - \beta)^2} \right]. \quad (5)$$

Частотная характеристика акустического канала $H(f)$ с учетом измерения акустических сигналов при проведении экспериментов датчиком ускорений выражается зависимостью:

$$H(f) = A^2 \cdot f. \quad (6)$$

Амплитуда A определяется исходя из уравнения, связывающего акустическую E_a и механическую E_M энергии при ударе [17]:

$$E_a = \frac{E_M \vartheta}{50 \text{ с}}, \quad (7)$$

где ϑ — скорость скольжения, c — скорость распространения звука в металле.

Механическая энергия E_M приравнивается работе силы трения на единичной контактной площадке d_y , вызывающей контактные деформации:

$$E_M = N^{(1)} f_{\text{тр}}^{(1)} d_y. \quad (8)$$

В свою очередь, из равенства нормальных давлений на всей площади фактического контакта и на отдельной контактной площадке $\sigma_{\text{cp}} = \sigma^{(1)}$ и, принимая с целью упрощения расчетов во внимание, что все n элементарных площадок контакта равны между собой, имеем:

$$E_M = \frac{1}{n} N (N f_{\text{тр}}^{(1)} d_y). \quad (9)$$

С другой стороны согласно [18]:

$$E_a = 2\pi^2 \rho \frac{f^2}{c^2} A^2, \quad (10)$$

где ρ — плотность металла.

В результате подстановки в выражения (7) и (9) значений постоянных величин и проведения соответствующих преобразований получим:

$$A = \frac{4,45}{nf} \sqrt{N \vartheta f_{\text{тр}}^{(1)} d_y}. \quad (11)$$

С учетом уравнений (2), (6) и (11) окончательно имеем следующую зависимость для определения спектральной плотности:

$$S_A(f) = \frac{4,45}{n} \cdot f \cdot S_{d_y}(f) \sqrt{N \vartheta f_{\text{тр}}^{(1)} d_y}. \quad (12)$$

Функция (12) представляет собой гладкую кривую (рис. 3), отражающую одновременность контактирования n микровыступов. В действительности вероятность такого события равна нулю и в

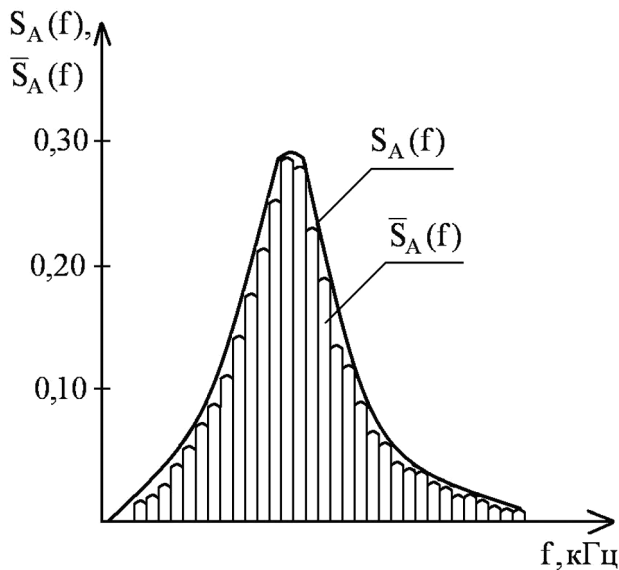


Рис. 3. Спектральная акустоэмиссионная модель $S_A(f)$ и спектральная плотность импульсной последовательности $\bar{S}_A(f)$

таким случае речь следует вести об импульсных последовательностях, вызванных смещением ударных импульсов по времени. Известно, что спектральная плотность импульсной последовательности имеет характерный гребенчатый вид (рис. 3) и определяется выражением [18]:

$$\bar{S}_A(f) = S_A(f) \frac{\sin \pi f K_i T_i}{\sin \pi f T_i}, \quad (13)$$

где функция $S_A(f)$ является огибающей.

Параметры K_i и T_i представляют собой случайные величины и характеризуют общее количество и ширину зубцов, а коэффициент трения $f_{тр}^{(1)}$ — ординаты пиков зубцов. Однако количественно оценить указанные особенности уравнения (13) можно только экспериментально.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по определению акустических спектров проводились на машине трения. В результате проведенных экспериментов были получены амплитудно-частотные спектры в координатах “ $g-f$ ” для различных сочетаний σ_k и ϑ . Для оценки кинетики изменений процессов на фрикционных контактах для сочетаний σ_k и ϑ по определенной методике анализировалось 6—10 спектров, полученных для различных моментов времени трения. В результате были установлены критические временные точки и соответствующие им температуры начала активизации адгезионных свойств стали, схватывания и когезии [19].

Поясним методику проведенного анализа на примере спектра, приведенного на рис. 4.

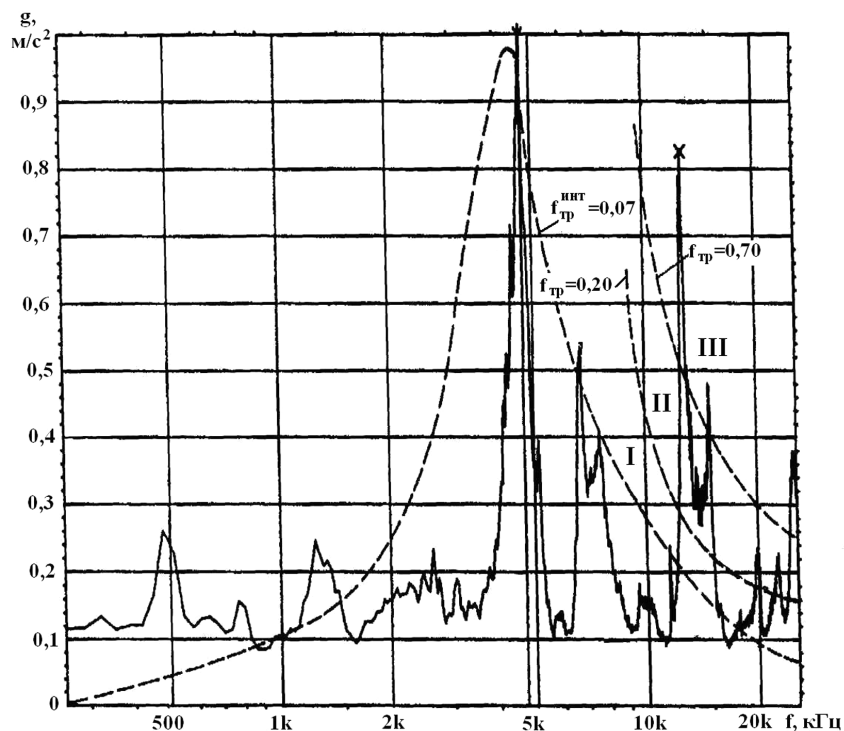


Рис. 4. Диагностика состояния зоны трения с помощью спектральных акустических разложений: I — зона граничного трения; II — зона смешанного трения; III — зона адгезионного схватывания ————— — экспериментальный график, - - - - - — расчетный график

Таблица 2. Определение областей видов трения

σ_k , МПа	ϑ , м/с	$(f_{тр}^{лок})_{max}$	$f_{тр}^{изм}$	Вид трения
1,5	1,5	0,20	0,025	Граничное
5,0	1,0	1,04	0,035	Схватывание
2,0	2,0	2,80	0,080	Схватывание с когезией
7,0	2,0	0,60	0,060	Смешанное
1,5	3,0	1,30	0,010	Схватывание
3,0	3,0	1,40	0,070	Схватывание
5,0	3,0	0,68	0,150	Смешанное
4,0	4,0	0,70	0,210	Смешанное
3,0	5,0	0,68	0,140	Смешанное

Спектр получен для внешних условий $\sigma_k = 3$ МПа ($N = 225$ Н), $\vartheta = 3$ м/с. Измеренный коэффициент трения $f_{тр}^{(изм)} = 0,07$ (табл. 2). Пилообразный характер экспериментального спектра отражает структурную морфологию поверхности трения, вызванную разнообразием процессов, идущих на контактных площадках. Для ее оценки наложим на экспериментальный спектр расчетный, выраженный уравнением (13). При этом в качестве $f_{тр}^{(1)}$ использовалось значение измеренного коэффициента трения, а в качестве d_y — среднеквадратическая длина контакта $d_y^{ср.кв.}$ (табл. 1). Общее количество площадок контакта устанавливалось на основании данных, приведенных в работе [11], исходя из номинальной площади контакта индентора установки $S_H = 1$ см² и площади фактического контакта $S_\phi = 0,03S_{ном}$ [14], откуда $n \approx 400$. Графически расчетный спектр представлен кривой 2 (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Сопоставление спектров позволяет сделать следующие выводы:

1) в области экстремума до частоты $f \leq 12$ кГц имеет место практически полное совпадение обеих спектров, что свидетельствует о корректности расчетного уравнения (11);

2) отмеченное совпадение спектров в низкочастотной зоне указывает на то, что измеренный коэффициент трения является в основном результатом контактирования больших по размерам контактных площадок, в то время как отклонения экспериментальных и расчетных значений $A_{ср.кв.}$ в

высокочастотной зоне позволяют оценить морфологию поверхности трения в данный момент;

3) количественную оценку отклонений целесообразно производить посредством использования специального понятия — «локальный коэффициент трения»:

$$f_{тр}^{лок} = \left[\frac{A_{ср.кв.}^{эксп.}}{A_{ср.кв.}^{расч.}} \right]^2 f_{тр}^{изм}. \quad (14)$$

При анализе значений $f_{тр}^{лок}$ ориентировались на следующие соотношения: при $(f_{тр}^{лок})_{max} \leq 0,2$ — имеет место граничное трение [14]; при $0,2 < (f_{тр}^{лок})_{max} \leq 0,7$ — имеет место сухое трение [14]; при $0,7 < (f_{тр}^{лок})_{max} \leq 1,4$ — происходит локальное схватывание [20]; при $(f_{тр}^{лок})_{max} > 1,4$ — наблюдаются когезионные вырывы с увеличением их «кратерных» размеров до критических величин [20]. Обобщенные результаты сравнения спектров приведены в табл. 2.

Таким образом, метод АЭ позволяет определить критические с точки зрения схватывания области режимов эксплуатации (ϑ и σ_k). В свою очередь появление вторичных структур изменяет фрикционные условия на контакте вплоть до появления схватывания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шпенёков Г. П. Физикохимия трения. Минск: Университетское, 1991. 396 с.
2. Справочник по триботехнике: в 3 т. Т. 2. Смазочные материалы, техника смазки, опоры скольжения и качения / К. М. Бадыштова и др. М.: Машиностроение, 1990. 411 с.

3. Буяновский И. А., Гурский Б. Э. // Трение и износ. 1998. Т. 19. № 2. С. 187—193.
4. Ахматов А. С. Молекулярная физика граничного трения. М.: Физматгиз, 1963. 472 с.
5. Шамиур А. С., Ильющенко А. Ф. // Трение и износ. 1999. Т. 20. № 4. С. 364—370.
6. Бакли Д. Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии. М.: Машиностроение, 1986. 360 с.
7. Вакилов А. Н., Мамонова М. В., Прудников В. В. // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 6. С. 964—967.
8. Любарский И. М., Палатник Л. С. Металлофизика трения. М.: Металлургия, 1976. 176 с.
9. Рыбакова Л. М., Куксенова Л. И. Структура и износостойкость металла. М.: Машиностроение, 1982. 212 с.
10. Рыбакова Л. М., Куксенова Л. И. // МИТОМ. 1985. № 5. С. 16—23.
11. Свириденко А. И. и др. Акустические и электрические методы в триботехнике. Минск: Наука и техника, 1987. 280 с.
12. Сарычев Г. М., Щавелин В. М. // Физика и механика деформации и разрушения. 1981. Вып. 9. С. 89—92.
13. Глаговский Б. А., Московенко И. Б. Низкочастотные акустические методы контроля в машиностроении. Л.: Машиностроение, 1977. 208 с.
14. Крагельский И. В., Добычин М. Н., Комбаров В. С. Основы расчетов на трение и износ. М.: Машиностроение, 1977. 526 с.
15. Маленко П. И. Дис. ... канд. техн. наук. Тула, 1998. 223 с.
16. Венцель Е. С. Теория вероятностей. М.: Наука, 1969. 572 с.
17. Гольдсмит В. Удар. Теория и физические свойства соударяемых тел. М.: Стройиздат. 1965. 448 с.
18. Павлов Б. В. Акустическая диагностика механизмов. М.: Машиностроение, 1971. 224 с.
19. Власов В. М., Маленко П. И., Зеленко В. К. // Трение и износ. 1999. Т. 20, № 5. С. 489—495.
20. Мельниченко Н. В. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Тула, 1990. 24 с.

Маленко Павел Игоревич — к.т.н., доцент, кафедра сварка, литье и технология конструкционных материалов, Тульский государственный университет; тел.: (4872) 331785, e-mail: malenko@tsu.tula.ru

Malenko Pavel I. — PhD (technical sciences), senior lecturer, chair of welding, moulding and technology of constructional materials, Tula State University; tel.: (4872) 331785, e-mail: malenko@tsu.tula.ru

ТОЛЩИНА ДИФФУЗИОННОГО СЛОЯ У ПОВЕРХНОСТИ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ МК-40, КАК ФУНКЦИЯ ПЛОТНОСТИ ТОКА. РЕЗУЛЬТАТЫ ОБРАБОТКИ НИЗКОЧАСТОТНОГО СПЕКТРА ИМПЕДАНСА

© 2011 С. А. Мареев, А. Э. Козмай, Н. Д. Письменская, В. В. Никоненко

*Институт мембран, Кубанский государственный университет,
ул. Ставропольская 149, 350040 Краснодар, Россия*

Поступила в редакцию: 06.12.2010 г.

Аннотация. Представлены спектры электрохимического импеданса ионообменной мембраны МК-40, полученные в 0.02 М растворе NaCl в проточной ячейке при различных плотностях поляризующего постоянного электрического тока. Результаты измерений обработаны с помощью математической модели низкочастотного импеданса (импеданса Варбурга для элемента конечной длины). Показано, что имеется хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных. Найдена толщина диффузионного пограничного слоя (ДПС) обедненного раствора, выполняющая роль подгоночного параметра математической модели. Показано, что толщина ДПС уменьшается с ростом тока и равняется приблизительно 55 % от теоретического значения толщины ДПС, найденного по уравнению Левека для ламинарного течения раствора между двумя плоскими пластинами.

Ключевые слова: мембрана, импеданс, массоперенос, электроконвекция.

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) [1, 2] является мощным инструментом, дающим информацию о константах скоростей химических реакций на межфазных границах; геометрии, радиусе и глубине пор в пористых электродах; реальной активной поверхности твердого тела и др. Однако для изучения свойств ионообменных мембран ЭИС развита в настоящее время недостаточно, как в теоретическом, так и в экспериментальном плане по нескольким причинам: во-первых, необходимо знать заранее, как система отреагирует на синусоидальный сигнал, т.е. нужна модель, которая может предсказывать некоторые основные особенности импеданса; во-вторых, ЭИС не может рассматриваться как самостоятельный метод, в связи с тем, что дополнительные параметры, такие как эффективные числа переноса или концентрация фиксированных групп, могут быть получены только из других, зачастую трудоемких, экспериментов.

Нернстовская толщина диффузионного пограничного слоя (ДПС) (определенная по точке пересечения касательных к концентрационному профилю, проведенных на межфазной границе и в

объеме раствора) представляет собой важную характеристику электрохимических систем, поскольку является мерой скорости процесса переноса через границу электрод (или мембрана)/раствор. Предельная плотность тока, также как и сверхпредельная парциальная плотность тока противоионов [3] обратно пропорциональны толщине ДПС, δ . Эффективным инструментом для экспериментального определения δ является лазерная интерферометрия [4]. Однако данный метод позволяет получать более надежные данные для полной толщины диффузионного слоя δ_{tot} , захватывающей всю область изменения концентрации вблизи межфазной границы. Толщина ДПС (нернстовское, δ , и «полное», δ_{tot} , значения) могут быть найдены теоретически путем решения задачи конвективной диффузии в канале, образованном гладкими мембранами без сепаратора [5]. В случае предельной плотности тока численное решение хорошо согласуется с уравнением Левека [6] (см. уравнение (4) данной статьи). Что касается сравнения экспериментальных значений толщины ДПС с теоретическими, результаты, найденные Санчезом и Клифтоном методом лазерной интерферометрии в зависимости от длины канала [7], находятся между

двумя теоретическими кривыми, построенными для δ и δ_{tot} [5]. Результаты Шапошника и Праслова, полученные этим же методом [8] в области малых плотностей тока для мембран МК-40 и МА-40, находятся в хорошем соответствии с теорией и не зависят от плотности тока (при значениях не выше предельного). В работе Шапошника, Васильевой и Григорчук [9] обнаружено, что для мембраны МК-40 в растворе 0.01М NaCl как полная, так и нернстовская толщины ДПС увеличиваются с ростом плотности тока.

В работе [10] развита теория низкочастотного спектра импеданса монополярной мембраны, окруженной двумя диффузионными пограничными слоями (ДПС). Показано, что эта область спектра описывается импедансом Варбурга для конечного элемента. В работах [11, 12] теоретически рассмотрен весь спектр импеданса монополярной мембраны.

В данной работе представлены результаты измерений импеданса с помощью специально разработанной электрохимической ячейки. Результаты измерений обработаны с помощью модели [10] и найдена толщина ДПС как функция плотности тока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА

Экспериментальная установка представляет собой систему, состоящую из мембранной ячейки, гидравлической и измерительной систем. Рабочий раствор из емкостей 1, 2 насосами 3, 4 через отверстия закачивается в буферные емкости 5, откуда самотеком поступает в шестикамерную электродиализную (ЭД) ячейку 6. Для электродных камер 7 организована циркуляция раствора. Отработанный раствор из камер 8, 9 и 10 сбрасывается в емкость 11. Скорость протока раствора регулируется кранами 12. Поддержание постоянного уровня раствора в емкостях 5 осуществляется путем перетока излишка раствора через отверстия 13. Постоянный ток и переменноточковый тест-сигнал задаются соединенным с ПК виртуальным измерителем-анализатором импеданса 14 (экспериментальный образец производства Института проблем управления им. В. А. Трапезникова).

Ячейка 6 разработана Е. И. Володиной и др. [13] для исследования электрохимических свойств

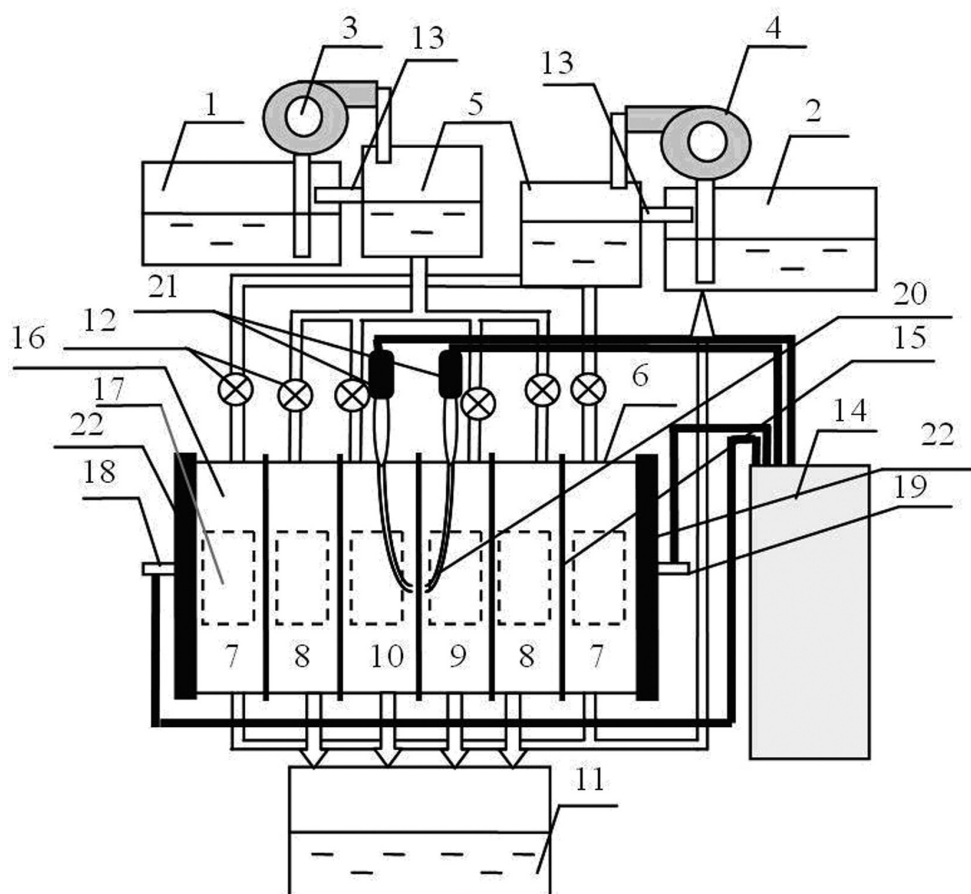


Рис. 1. Схематическое изображение экспериментальной установки

мембран. Проточные камеры ячейки образованы мембранами 15 и плексигласовыми рамками 16 с квадратным отверстием 17 площадью $2.7 \times 2.7 \text{ см}^2$. Межмембранное расстояние в камерах концентрирования и обессоливания составляет 6.1 мм. Камеры, прилегающие к исследуемой мембране со стороны плоского платинового катода 18, отделены катионообменными мембранами МК-40, а со стороны плоского платинового анода 19 — анионообменными мембранами МА-41, соответственно. С обеих сторон исследуемой мембраны по центру к ней подведены кончики двух стеклянных капилляров Луггина 20 с внешним диаметром около 0.8 мм; торцы капилляров находятся на расстоянии около 1 мм от мембраны под углом 45° к ее поверхности. Измерения импеданса осуществляются с помощью закрытых хлорсеребряных электродов 21, соединенных с капиллярами Луггина 20. Специально разработанные устройства ввода и вывода раствора в пластиковых рамках измерительной ячейки 6 обеспечивают плоско-параллельное течение раствора между мембранами. Собранный ячейка зажимается двумя стяжными плитами 22.

Описанная ячейка позволяет получать воспроизводимые спектры импеданса. Измерения начинаются после пропускания заданной плотности тока через мембрану при постоянной скорости протока в течение 30—40 мин. Величина синусоидального тест-сигнала, накладываемого на постоянный ток, задаваемый поляризующими электродами электрохимической ячейки, составляет 200 мВ в диапазоне частот от 5 мГц до 10 Гц. При выборе амплитуды переменного тока учитывается ряд условий: тест-сигнал не должен приводить к сильным изменениям концентрации и разности потенциалов, и, с другой стороны, следует избегать электрохимических шумов. Амплитуда сигнала может оказаться относительно высокой, что может привести

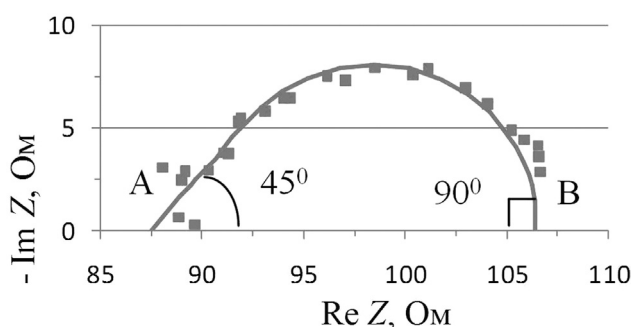


Рис. 2. Низкочастотный спектр импеданса мембраны МК-40 в 0.02 М растворе NaCl при плотности постоянного тока $i = 1.15 \text{ мА/см}^2$. Сплошная кривая рассчитана в соответствии с моделью [10]

к незначительному искажению сигнала, когда значение постоянного тока приближается к предельному.

МЕМБРАНЫ И РАСТВОРЫ

Объектом исследования является гетерогенная мембрана МК-40 (ЩекиноАзот, Россия). МК-40 изготавливается на основе катионита КУ-2-8, в качестве связующего используется полиэтилен низкого давления. Мембрана армируется капроновой тканью.

В качестве исследуемого раствора используется 0.02 М раствор NaCl. Объемная скорость течения раствора через камеры обессоливания и концентрирования равняется 35 мл/мин.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим монополярную ионообменную мембрану, окруженную двумя ДПС. Согласно модели, развитой в [10], низкочастотный спектр такой системы описывается импедансом Варбурга для конечного элемента. Импедансная диаграмма представляет собой дугу (рис. 2), наклоненную под углом 45° (А) в области относительно высоких частот (f) и под углом 90° (В) при $f \rightarrow 0$. Точка пересечения с осью $\text{Re}Z$ при высоких f отвечает омическому сопротивлению мембранной системы (R_{ohm}), поляризуемой постоянным электрическим током. В случае небольшого приращения плотности тока, мембранная система отвечает мгновенным увеличением скачка потенциала, обусловленным R_{ohm} . Далее в течение некоторого времени (время релаксации) происходит изменение концентрационного профиля в ДПС и в мембране, что вызывает дополнительное увеличение скачка потенциала. Это увеличение скачка потенциала связано с дополнительной концентрационной поляризацией, вызванной приращением тока, и обусловлено задержкой отклика системы на увеличение плотности тока. Обозначим приращение сопротивления системы, вызванное этой задержкой, R_{retard} . На диаграмме импеданса R_{retard} отвечает ширине интервала АВ между точками пересечения дуги с осью $\text{Re}Z$ (рис. 2). Согласно [10, 14], R_{retard} определяется формулами:

$$R_{retard}^1 = \left[-\frac{2RTt_2}{c_s^1 F} - \frac{\delta^1 RT}{(D_1 + D_2)F^2} \times \left(\frac{i}{(c_0 - c_s^1)^2} \ln \frac{c_s^1}{c_0} + \frac{i}{(c_0 - c_s^1)c_s^1} \right) - R_{SCR} \right] \frac{\partial c_s^1}{\partial i}, \quad (1)$$

$$R_{retard}^{II} = \left[\frac{2RTt_2}{c_0(1+\Phi^{II})F} - \frac{\delta^{II}RT(i_{lim}^{II})^2}{(D_1+D_2)F^2c_0^2} \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{i}{i+i_{lim}^{II}} - \frac{1}{i} \ln(1+\Phi^{II}) \right) \right] \frac{\partial c_s^{II}}{\partial i}, \quad (2)$$

$$\Phi^n = \frac{\bar{i}}{i_{lim}^n}, R_{SCR} = \frac{9RT}{2F} \frac{\tilde{\epsilon}i^2A_0^3}{i_{lim}^2(A_s^1)^4},$$

$$\frac{\partial c_s^I}{\partial i} = \frac{2c_0}{i_{lim}} \frac{\partial C_s^I}{\partial I},$$

$$\frac{\partial C_s^I}{\partial I} = \frac{\frac{2}{I}(1-C_s^I) - \frac{\tilde{\epsilon}I}{2(C_s^I)^2}}{2 + \frac{\tilde{\epsilon}I^2}{(C_s^I)^3} + \frac{\sqrt{\tilde{\epsilon}I}}{\sqrt{2}(C_s^I)^{3/2}}},$$

$$\frac{\partial c_s^{II}}{\partial i} = \frac{c_0}{i_{lim}^{II}},$$

$$R_{retard} = R_{retard}^I + R_{retard}^{II}.$$

Здесь верхние индексы I и II относятся соответственно к обедненному и обогащенному ДПС; δ^I и δ^{II} — толщины ДПС; c_s^I и c_s^{II} — концентрации электролита на границах раствор/мембрана; c_0 — концентрация электролита в объеме раствора; R , T , F — общепринятые обозначения; i — плотность тока; i_{lim} — предельная плотность тока через обедненный ДПС, определяемая текущим значением δ^I , зависящим от i ; $C_s^I = c_s^I/c_0$ — безразмерная концентрация ионов на границе мембрана/раствор; $I = 2i/i_{lim}$ — безразмерная плотность постоянного тока; D_k — коэффициент диффузии иона k ; i_{lim}^n — предельная плотность тока, отнесенная к «идеальному» ДПС n ($n = I$ или II), толщина которого рассчитывается по уравнению Левека (4); $\tilde{\epsilon}$ — без-

размерная удельная диэлектрическая проницаемость среды [8].

Зависимость i_{lim} от толщины ДПС выражается известным соотношением [15]

$$i_{lim} = \frac{FDc^0}{\delta(T_1 - t_1)}, \quad (3)$$

где D — коэффициент диффузии электролита, T_1 — эффективное число переноса противоиона соли в мембране, t_1 — электромиграционное число переноса этого иона в растворе, δ — нернстовская толщина ДПС. Толщина ДПС при ламинарном установившемся течении жидкости между плоскими пластинами, δ_0 , может быть рассчитана по уравнению Левека, вытекающему из теории конвективной диффузии [16]:

$$\delta_0 = 1.02 \left(\frac{LDh}{V} \right)^{1/3}, \quad (4)$$

где L — длина активной поверхности мембраны, h — межмембранное расстояние, V — средняя линейная скорость течения раствора. Данное уравнение позволяет рассчитать толщину «невозмущенного» ДПС, когда отсутствуют эффекты сопряженной конвекции. Подстановка уравнения (4) в (3) приводит к уравнению для локального значения «невозмущенной» предельной плотности тока i_{lim} , последующее интегрирование которого дает среднее по длине канала значение по толщине ДПС:

$$i_{lim} = 1.47 \frac{FDc^0}{h(T_1 - t_1)} \left(\frac{h^2V}{LD} \right)^{1/3}. \quad (5)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные и рассчитанные в соответствии с моделью [10] спектры импеданса показаны на рис. 3. Спектр импеданса при 1.15 мА/см² в увеличенном масштабе показан на рис. 2.

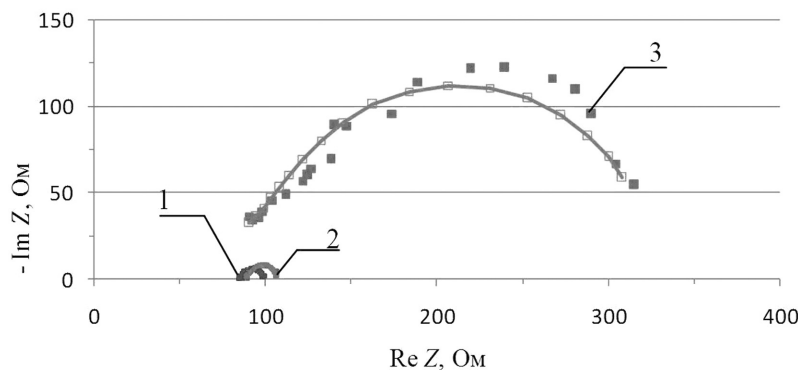


Рис. 3. Спектры импеданса для катионообменной мембраны МК-40 при значениях плотности тока 0.56 мА/см² (1), 1.15 мА/см² (2) и 3.43 мА/см² (3). Светлые точки, соединенные линиями, рассчитаны согласно модели [10], а затемненные найдены экспериментально

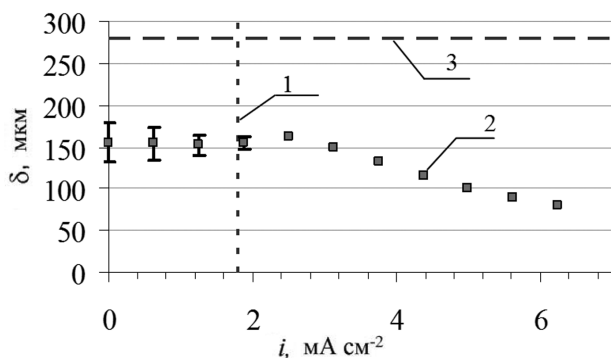


Рис. 4. Зависимость толщины обедненного ДПС, рассчитанного из данных импеданса с использованием модели [10] (2) и с помощью уравнения Левека (3), от плотности постоянного тока для мембраны МК-40. Значение предельного тока 1.80 mA/cm^2 , найденного из уравнения (5) для «идеальной» мембранной системы, показано прямой 1

Обработка полученных экспериментальных данных с помощью модели [10] позволяет рассчитать толщину обедненного ДПС как функцию плотности тока. Действительно, величина R_{retard} может быть найдена из экспериментальных данных, как длина отрезка между точками А и В (см. рис. 2). δ^I и δ^{II} входят в уравнения (1) и (2) как параметры. Можно предположить, что свойства обогащенного ДПС близки к идеальному, и величину δ^{II} можно рассчитать по уравнению Левека (4). Тогда зная R_{retard} и δ^{II} , можно рассчитать δ^I . Результаты определения зависимости толщины ДПС от плотности постоянного поляризирующего тока показаны на рис. 4.

Как видно из рис. 4, δ^I меньше δ_0 при всех плотностях тока, причем с ростом плотности тока δ^I

уменьшается. Этот результат можно объяснить эффектом электроконвекции [16, 17]: перемешиванием раствора, вызванным действием внешнего электрического поля на пространственный электрический заряд, появляющийся у поверхности мембраны при высоких плотностях тока. По-видимому, неоднородность поверхности мембраны МК-40 имеет своим следствием тот факт, что локальная плотность тока через хорошо проводящие участки поверхности превышает значение i_{lim} при значениях средней плотности значительно меньшей предельной. Это приводит к появлению пространственного заряда на проводящих участках и развитию электроконвекции при допредельных средних по всей поверхности плотностях тока. Кроме того, если проводящий участок находится на дне каверны, то появляется тангенциальная составляющая напряженности электрического поля, более эффективно приводящая жидкость в движение по сравнению с плоской поверхностью (рис. 5). Парные вихри, генерируемые внутри каверны, могут приводить в вихревое движение и граничащий с ней раствор.

Что касается противоречия в результатах определения δ из данных импедансметрии и лазерной интерферометрии, то причина, видимо, в том, что одномерные модели, использующие концепцию нернстовского диффузионного слоя, не совсем адекватно трактуют δ . Действительно, концепция Нернста предусматривает, что внутри диффузионного слоя конвективный перенос пренебрежимо мал. Видимо, это не так. Полученные в данной работе результаты показывают, что $\delta < \delta_0$ [уравнение (4)] уже при допредельных плотностях тока. Это возможно лишь тогда, когда вклад сопряженной конвекции сопоставим с электродиффузионным

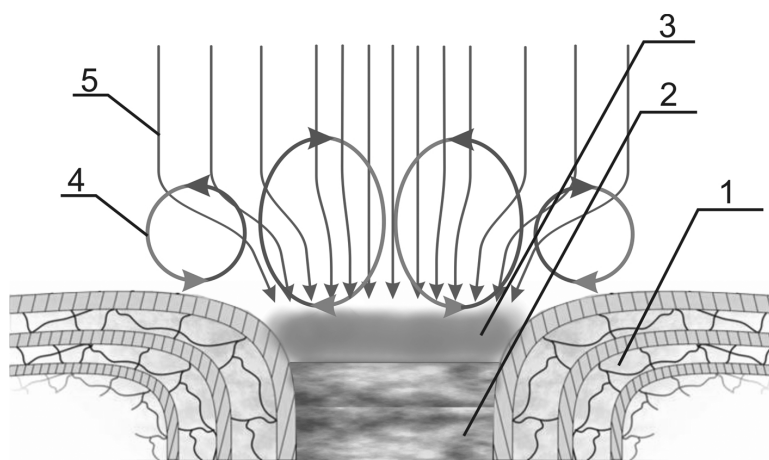


Рис. 5. Схема развития электроконвекции возле неоднородной микрорельефной поверхности. 1 — непроводящая полимерная матрица; 2 — частица ионообменной смолы; 3 — пространственный заряд; 4 — электроконвективные вихри; 5 — линии тока

переносом. Если учесть сопряженный конвективный перенос внутри диффузионного слоя, то вклад диффузионной составляющей потока уменьшится (поскольку сумма всех вкладов определяется плотностью тока), а, значит, уменьшится и абсолютная величина градиента концентрации на границе мембрана/раствор. В этом случае касательная, проведенная к концентрационному профилю на границе с мембраной, будет более пологой, а точка пересечения с другой касательной, проведенной в объеме раствора, будет дальше отстоять от мембраны. Более того, поскольку с ростом тока вклад сопряженного конвективного переноса растет, то величина δ , определенная по точке пересечения касательных, может и увеличиваться (в то время как эффективная величина δ , входящая в уравнение Пирса должна, безусловно, уменьшаться). Для корректного ответа на вопрос о смысле толщины диффузионного слоя необходимо решать двумерную краевую задачу с учетом эффектов сопряженной конвекции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерены спектры электрохимического импеданса ионообменной мембраны МК-40 в 0.02 М растворе NaCl в проточной ячейке при различных плотностях поляризующего постоянного электрического тока. Показано, что толщина обедненного ДПС меньше теоретического значения δ_0 , найденного в рамках теории конвективной диффузии, причем с ростом плотности тока δ уменьшается. Этот результат объяснен эффектом электроконвекции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 09-08-96529 и ФЦП, шифр № 2010-1.1-234-069, контракт 02.740.11.0861

Мареев Семен Александрович — аспирант, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: ya413@bk.ru

Козмай Антон Эдуардович — к.х.н., н.с., Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: kozmay@yandex.ru

Письменская Наталия Дмитриевна — д.х.н., профессор, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: n_pismen@mail.ru

Никоненко Виктор Васильевич — д.х.н., профессор, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: v_nikonenko@mail.ru

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Стойнов З. Б., Графов Б. М., Савова-Стойнова Б. и др.* Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991. 330 с.
2. *Barsoukov E., Macdonald J. R.*, Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. John Wiley & Sons, New York, 2005. P. 595.
3. *Urtenov M. A.-Kh., Kirillova E. V., Seidova N. M., et al.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 51. P. 14208.
4. *Antweiler H. T.* // Z. Electrochem. 1938. Bd 44. S. 719. 841. 888.
5. *Гнусин Н. П., Заболоцкий В.И., Никоненко В. В. и др.* // Электрохимия. 1986. Т. 22. № 3. С. 298.
6. *Ньюмен Дж.* Электрохимические системы. М.: Мир, 1977. 464 с.
7. *Sanchez V., Clifton M.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 77. P. 421.
8. *Праслов Д. Б., Шапошник В. А.* // Электрохимия. 1991. Т. 27. № 3. С. 415.
9. *Шапошник В. А., Васильева В. И., Григорчук О. В.* // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 11. С. 1340.
10. *Sistat Ph., Kozmai A., Pismenskaya N., et al.* // Electrochim. Acta. 2008. V. 53. P. 6380.
11. *Nikonenko V. V., Kozmai A. E.* // Electrochim. Acta. 2011. V. 56. № 3. P. 1262.
12. *Моя А. А.* // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. P. 2087.
13. *Volodina E., Pismenskaya N., Nikonenko V., et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 285. № 1. P. 247.
14. *Козмай А. Э.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Краснодар, 2010.
15. *Заболоцкий В. И., Никоненко В. В.* Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 390 с.
16. *Rubinstein I., Maletzki F.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1991. V. 87. № 13. P. 2079.
17. *Rubinstein I., Zaltzman B.* // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. № 2. P. 2238.

Mareev Semen A. — the post-graduate student, Kuban State University; tel.: (861) 2199573, e-mail: ya413@bk.ru

Kozmay Anton E. — PhD, researcher, Kuban State University; tel.: (861) 2199573, e-mail: kozmay@yandex.ru

Pismenskaya Natalia D. — grand PhD (chemistry sciences), professor, Kuban State University; tel.: (861) 2199573, e-mail: n_pismen@mail.ru

Nikonenko Viktor V. — grand PhD (chemistry sciences), professor, Kuban State University; tel.: (861)2199573, e-mail: v_nikonenko@mail.ru

ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В ГИДРОКАРБОНАТНЫХ СРЕДАХ ПРИ ВАРЬИРОВАНИИ СОЛЕСОДЕРЖАНИЯ И ТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ

© 2011 Н. Г. Нафикова¹, С. А. Калужина²

¹ Воронежская государственная технологическая академия, пр. Революции 19, 394006 Воронеж, Россия

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

Поступила в редакцию: 06.12.2010 г.

Аннотация. В настоящей работе с использованием электрохимических методов исследования проведен сравнительный анализ влияния солесодержания и термических условий на анодное поведение железа в гидрокарбонатных средах. Показано, что в разбавленных растворах ($C(\text{NaHCO}_3) < 0,075$ М) железо подвергается локальной активации, которая исчезает при $C(\text{NaHCO}_3) > 0,075$ М, и металл переходит в пассивное состояние. Повышение температуры от 20° до 80 °С защищает железо от локальных поражений во всем диапазоне концентраций изученных гидрокарбонатных электролитов. Присутствие теплового потока ($Q = 21,6 \times 10^4$ Вт/м² температура поверхности металла — $t_f = 80$ °С) от твердой фазы к жидкой в разбавленных средах дестабилизирует систему, а в концентрированных — действует противоположно.

Ключевые слова: железо, пассивность, питтинг, температура, теплоперенос.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время установлено, что анодный процесс на железе в гидрокарбонатных средах является многостадийным [1—6], протекает с участием OH^- , HCO_3^- -ионов, молекул воды и сопровождается, как правило, формированием карбонатно-оксидных пленок-отложений. Однако ряд исследований [7—10] выявил способность HCO_3^- -ионов вызывать локальное разрушение поверхности железа в отсутствие какого-либо дополнительного агрессивного агента. Как показало более детальное изучение влияния HCO_3^- -ионов на процесс растворения железа [9, 10], двойственная роль HCO_3^- -ионов определяется в первую очередь их концентрацией. Вместе с этим, в [4, 11—13] установлено, что рост температуры и наличие теплового потока на границе металл/раствор сопровождаются повышением защитных свойств пассивирующих слоев железа и подавляют активирующую способность гидрокарбонат-ионов. Несмотря на то, что анодное поведение железа в гидрокарбонатных средах изучалось многими авторами [1—10], сведений о влиянии температуры и, тем более теплопереноса на границе твердой и жидкой фаз, на данный процесс недостаточно, чтобы однозначно предсказать поведение металла в тех или иных условиях. В

связи с этим целью настоящей работы явилось исследование влияния термических условий (температуры и теплопереноса) на анодное поведение железа армко в гидрокарбонатных средах различной концентрации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом настоящего исследования являлось железо армко (0,005 % С). В качестве рабочих электролитов использовали растворы NaHCO_3 , концентрация которых варьировала в диапазоне (0,01—0,50) М.

Электрохимические испытания проводились на установке с вращающимся дисковым теплопередающим электродом контактного нагрева [14], функционирующим как в изотермических условиях (терморавновесный с раствором электрод (ТРЭ)), так и при передаче тепла от металла к раствору (теплопередающий электрод (ТПЭ)). Скорость вращения электрода составляла 350 об/мин, температура поверхности металла — $t_f = 20$ и 80 °С в обоих перечисленных случаях, величина теплового потока $Q = 21,6 \times 10^4$ Вт/м² при температуре раствора 20 °С.

Для решения поставленной в работе задачи использовались инверсионная и циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия. Поляризации

онные измерения проводили на потенциостате П-5827 при скорости сканирования потенциала $v_p = 0,2$ В/мин. Снятию поляризационных кривых (ПК) предшествовала катодная предполяризация электрода ($E = -1,000$ В, $\tau = 10$ мин.), что обеспечивало удаление естественных оксидов с поверхности механически полированного образца. Потенциал измеряли относительно хлоридсеребряного электрода и пересчитывали на шкалу нормального водородного электрода (н.в.э.).

Состояние поверхности электрода до и после опыта контролировали микроскопически (на микроскопах МВС-2 ($\times 7$) и МИМ-7 ($\times 500$)).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ потенциодинамических кривых (ПК), характеризующих анодное поведение железа в гидрокарбонатных средах различного солесодержания при температурах поверхности электрода $t_f = 20$ и 80 °С, свидетельствует об их сложной форме, типичной для пассивирующихся металлов и меняющейся с концентрацией NaHCO_3 и термическими условиями на границе раздела металл/электролит. Обобщенные их схемы приведены на рис. 1. Согласно последним на ПК можно иденти-

фицировать участки: а) активно-пассивных переходов; б) пассивного состояния; в) выделения кислорода, а также пики анодных токов — А1 и А2, присутствие которых и их высота определяются концентрацией гидрокарбонат-ионов и термическими условиями.

Так, на ПК электродов с $t_f = 20$ и 80 °С в растворах с концентрацией NaHCO_3 , варьируемой от $0,075$ до $0,20$ М, проявляются оба анодных пика — А1 и А2. При тех же температурах в более разбавленных гидрокарбонатных электролитах ($C = (0,01—0,05)$ М) пик А2 является единственным на анодной ПК железа, а в более концентрированных средах ($C = (0,30—0,50)$ М), наряду с наличием обоих анодных пиков, отмечается уменьшение высоты пика А2.

Зафиксированные на ПК пики находятся в определенных областях потенциалов (табл. 1): пик А1 в зоне $E = (-0,450) — (-0,350)$ В, пик А2 — при $E = (-0,110) — (0,300)$ В, что, согласно литературным данным [8, 15], обусловлено стадийностью процессов формирования пассивирующего слоя на железе и сложностью его состава. В общем виде схема образования последнего может быть представлена следующим образом:

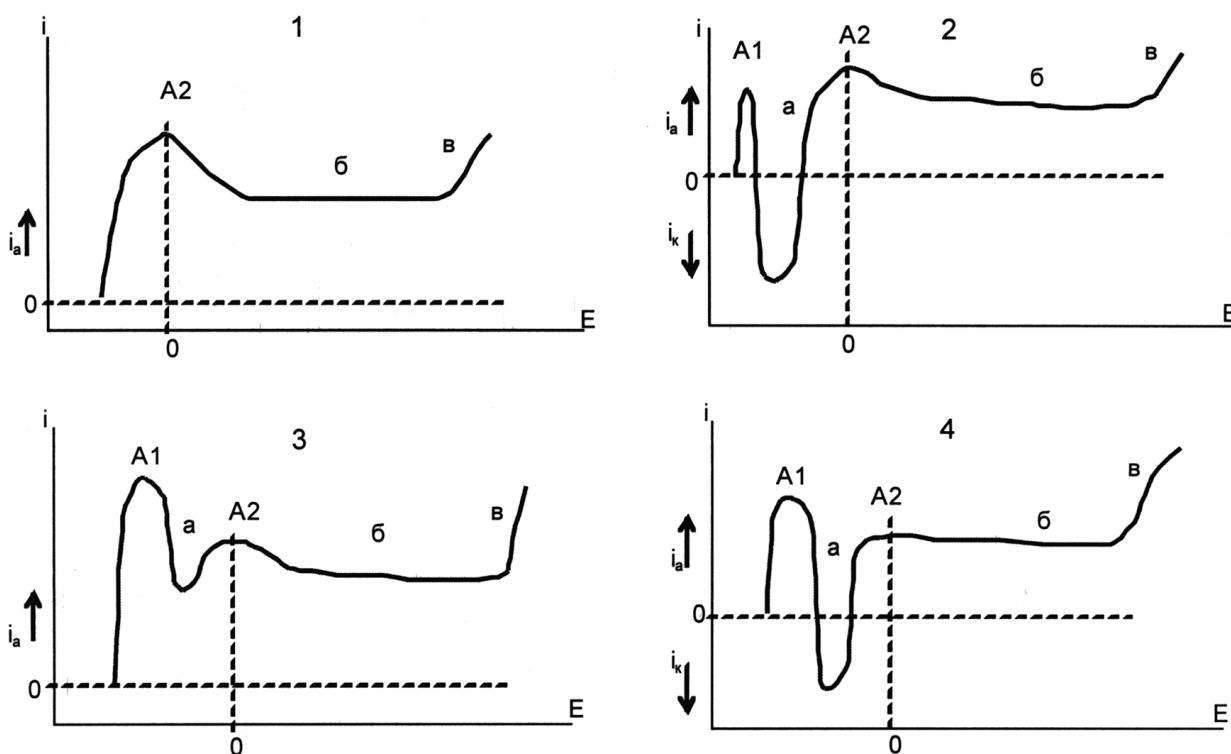
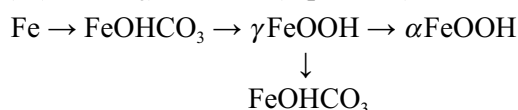


Рис. 1. Схемы анодных ПК железа армко в гидрокарбонатных растворах различной концентрации при температурах 20 и 80 °С: 1 — $C(\text{NaHCO}_3) = (0,01—0,05)$ М, $t_f = 20$ °С, $t_f = 80$ °С ТРЭ, $t_f = 80$ °С ТПЭ; 2 — $C(\text{NaHCO}_3) = (0,075—0,20)$ М, $t_f = 20$ °С, $t_f = 80$ °С ТРЭ, $t_f = 80$ °С ТПЭ; 3 — $C(\text{NaHCO}_3) = (0,30—0,50)$ М, $t_f = 20$ °С; 4 — $C(\text{NaHCO}_3) = (0,30—0,50)$ М, $t_f = 80$ °С ТРЭ, $t_f = 80$ °С ТПЭ

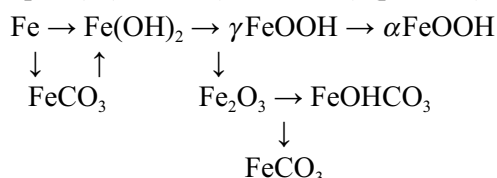
Таблица 1. Влияние концентрации HCO_3^- -ионов на потенциалы пиков анодной ПК при температурах поверхности металла 20 °С и 80 °С в различных термических условиях

Пик, термические условия	Концентрация HCO_3^- -ионов, М								
	0,01	0,025	0,05	0,075	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
A1	Потенциалы пика A1, В								
20 °С	—	—	—	-0,350	-0,350	-0,340	-0,320	-0,310	-0,310
80 °С ТРЭ	—	—	—	-0,410	-0,410	-0,410	-0,390	-0,450	-0,450
80 °С ТПЭ	—	—	-0,360	-0,350	-0,370	-0,370	-0,310	-0,320	-0,370
A2	Потенциалы пика A2, В								
20 °С	0,150	0,100	0,050	0,050	0,050	0	0	0	0
80 °С ТРЭ	0,150	0,090	0,050	-0,110	-0,010	-0,100	-0,010	-0,010	-0,010
80 °С ТПЭ	0,300	0,050	0,090	-0,010	-0,010	-0,110	-0,010	0,090	0,090

• для разбавленных гидрокарбонатных растворов ($C(\text{NaHCO}_3) < 0,075 \text{ М}$) ($\text{pH} = 7,8$)



• и для концентрированных гидрокарбонатных растворов ($C(\text{NaHCO}_3) > 0,075 \text{ М}$) ($\text{pH} = 8,4$)



В концентрированных гидрокарбонатных средах параллельно с оксигидроксидами образуются и карбонаты железа [6, 8], которые, как показано в [10] с использованием серии физических методов (Оже-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии), локализуются в виде кластеров на поверхности пассивирующего слоя, внутренняя часть которого состоит из гидроксидов железа.

В настоящей работе установлено, что при $t_f = 20 \text{ °С}$ стабильность пассивного состояния железа в изученном диапазоне потенциалов зависит от концентрации гидрокарбонатного раствора. При этом хроноамперометрические исследования [16] показали, что при потенциалах, более положительных, чем потенциалы пика A2, питтингообразование не наблюдается во всем концентрационном интервале, тогда как в области активно-пассивных

переходов HCO_3^- -ионы локально активируют поверхность вплоть до концентрации 0,075 М NaHCO_3 . Таким образом, увеличение содержания в растворе способствует устранению питтингообразования. Данный факт подтверждается и при снятии циклических ПК [17]. Вместе с тем увеличение числа циклов в 0,075 М NaHCO_3 до трех вызывает нарушение пассивности и появление небольшого, но явно выраженного локального поражения поверхности металла в виде питтингов. Это свидетельствует об уменьшении защитной способности гидроксидной пассивирующей пленки, формирующейся в области активно-пассивных переходов, вследствие локального подкисления среды у поверхности электрода и образования стабильных карбонатных комплексов [12], ускоряющих растворение железа. В более концентрированном растворе 0,20 М NaHCO_3 , напротив, наблюдается хорошая воспроизводимость циклов, что свидетельствует об устойчивом пассивном состоянии железа в зоне потенциалов (0,100) — (1,000) В.

Подобное поведение железа можно объяснить различием состава формирующихся на нем пассивных слоев в разбавленных и концентрированных растворах: в первом случае решающая роль для перехода в пассивное состояние принадлежит оксигидроксидам железа [6, 10, 15]; во втором, наряду с гидроксидами в состав пассивирующего слоя входят и стабилизирующие его карбонаты железа [2, 4, 8, 9].

Как показали проведенные исследования, активирующее действие HCO_3^- -ионов существенно зависит и от термических условий на межфазной границе Fe/электролит при фиксированной концентрации NaHCO_3 . При этом в разбавленных гидрокарбонатных средах ((0,01—0,05) М) повышение температуры ТРЭ до 80 °С приводит к более ин-

тенсивному образованию продуктов окисления железа (рис. 2), способствуя уменьшению глубины образующихся питтингов, и, тем самым, частично защищая металл от локальной активации при потенциалах отрицательнее потенциала пика А2. Введение теплового потока на фазовой границе, направленного от металла к раствору (положитель-

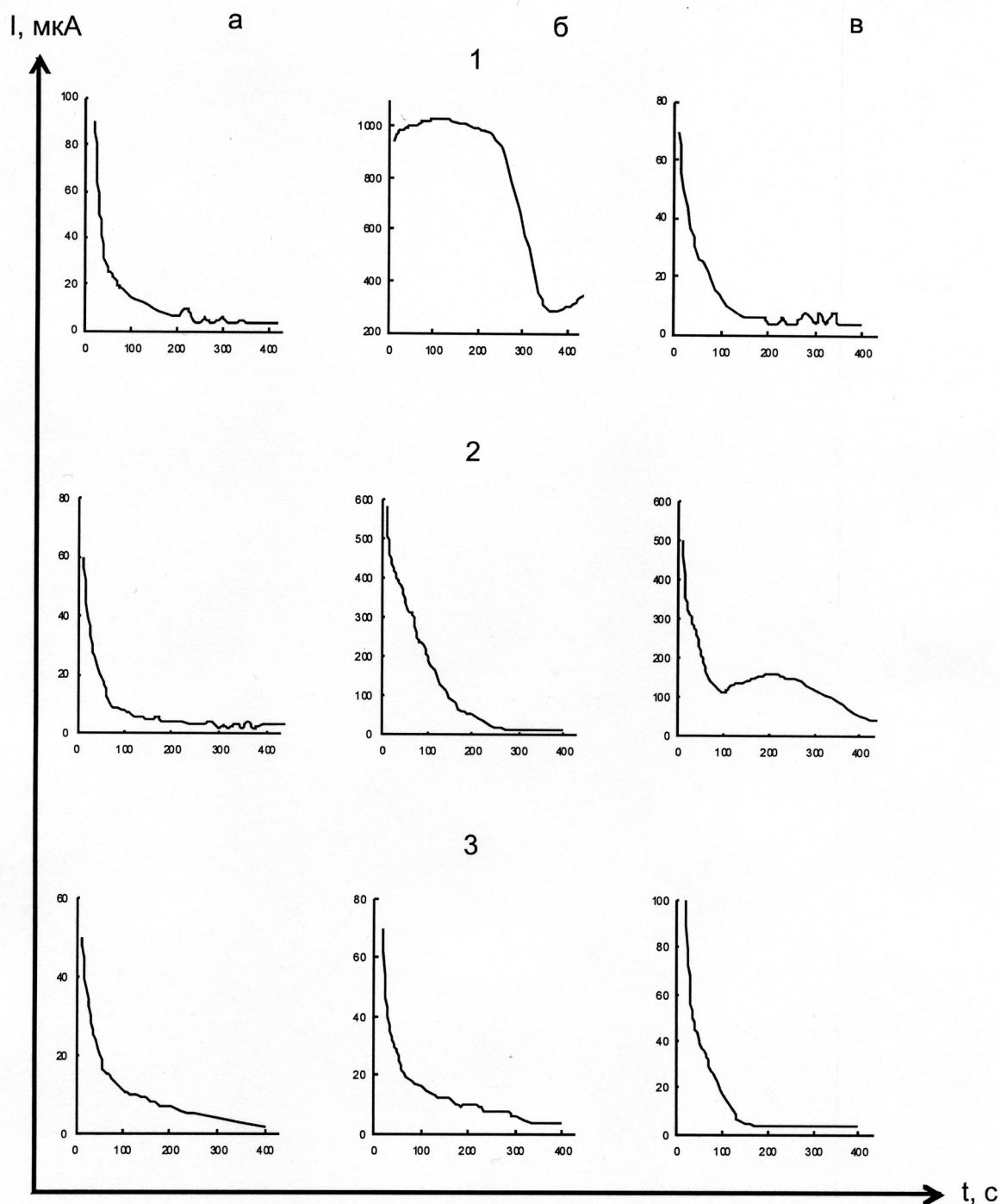


Рис. 2. Хроноампрограммы железа армко при фиксированном потенциале ($-0,010$ В) в гидрокарбонатных растворах различной концентрации: 1 — $C(\text{NaHCO}_3)=0,01$ М, 2 — $C(\text{NaHCO}_3)=0,075$ М, 3 — $C(\text{NaHCO}_3)=0,30$ М; при температурах поверхности металла 20 и 80 °С: а — $t_f=20$ °С; б — $t_f=80$ °С ТРЭ; в — $t_f=80$ °С ТПЭ

ный тепловой поток — ПТП ($Q=21,6 \times 10^4$ Вт/м²), не сказывается на процессе питтингообразования, а оксидная пленка на железе, согласно микроскопическим наблюдениям, остается довольно тонкой.

Таким образом, повышение температуры ТРЭ до 80 °С способствует изменению состава пассивирующей пленки, включающей, наряду с оксидами, карбонаты железа, доля которых возрастает [6, 11] вследствие подщелачивания приэлектродного слоя.

Введение ПТП на фазовой границе стимулирует приток к ней из холодного раствора кислорода и ОН⁻-ионов (вместе с HCO₃⁻-ионами), однако большая подвижность первых ($\lambda_{\text{OH}^-} \gg \lambda_{\text{HCO}_3^-}$) создает электрическое поле в рамках диффузионного потока, которое тормозит движение HCO₃⁻-ионов к поверхности, что препятствует образованию более защитной оксидно-карбонатной пассивирующей пленки вследствие уменьшения в приэлектродной области концентрации HCO₃⁻-ионов.

Совершенно иначе ведет себя железо в средах с концентрацией NaHCO₃ ((0,075—0,20) М). Согласно хроноамперометрическим исследованиям [16], рост температуры ТРЭ до 80 °С приводит к исчезновению питтингов, образующихся в области активно-пассивных переходов. При этом наблюдается стабилизация пассивного состояния (рис. 2), вызванная на ТРЭ параллельным действием двух факторов. С одной стороны, в результате частичной дегидратации на железе формируется более устойчивая пассивирующая пленка, препятствующая разрушению поверхности металла, с другой — возрастает вероятность образования включенных в нее карбонатов (при 80 °С).

Повышение температуры поверхности ТПЭ не приводит к подавлению процесса питтингообразования в области активно-пассивных переходов (рис. 2). Следовательно, при введении ПТП, когда усиливаются растягивающие и уменьшаются сжимающие напряжения в защитном слое, формируется более дефектная пассивирующая пленка [18]. К тому же понижается эффективная температура зоны реакции по сравнению с термодинамическими условиями, что также препятствует образованию карбонатов. Эти процессы приводят к интенсификации анодной реакции при высокой (80 °С) температуре поверхности ТПЭ.

В более концентрированных растворах ((0,30—0,50) М) повышение температуры поверхности ТРЭ и ТПЭ до 80 °С сопровождается аналогичным эффектом — увеличением устойчивости пассивирующего слоя (рис. 2), в силу того, что все определяю-

щие факторы (рН, температура, концентрация) действуют аддитивно.

ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенные исследования показывают, что состав пассивирующей пленки на железе зависит от концентрации NaHCO₃ и термических условий. В разбавленных гидрокарбонатных растворах она включает оксигидроксиды, а в более концентрированных — оксигидроксиды и карбонаты железа. Рост температуры поверхности до 80 °С способствует увеличению доли карбонатов в защитном слое. Вместе с тем железо подвергается локальной активации в области активно-пассивных переходов в гидрокарбонатных растворах $C(\text{NaHCO}_3) < 0,075$ М. В этом случае повышение температуры ТРЭ защищает металл от локальных поражений. Наличие положительного теплового потока — дестабилизирует систему. Иной эффект наблюдается в концентрированных растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маркин А. Н. // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 5. С. 497.
2. Мусеева Л. С., Кузнецов Ю. И. // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 6. С. 565.
3. McIntire G., Lippert J., Yudelson J. // Corrosion. 1990. V. 46. № 2. P. 91.
4. Blengino J. M., Keddum M., Labbe J. P., et al. // Corros. Sci. 1995. V. 37. № 4. P. 621.
5. Drogowska M., Menard H., Lassia A., et al. // J. Appl. Electrochem. 1996. V. 26. № 11. P. 1169.
6. Мусеева Л. С. // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 1. С. 82.
7. Акимов Г. В. Основы учения о коррозии и защите металлов. М.: ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии, 1946. 462 с.
8. Мусеева Л. С., Кузнецов Ю. И. // Журнал прикладной химии. 1998. Т. 71. № 6. С. 950.
9. Mao X., Liu X., Revie R. W. // Corrosion. 1994. V. 50. № 9. P. 651.
10. Калужина С. А., Зибер И. В. // Коррозия: материалы, защита. 2006. № 1. С. 8.
11. Кузнецов В. П. // Защита металлов. 1981. Т. 17. № 3. С. 324.
12. Valand T., Sjolwall P. A. // Electrochimica Acta. 1989. V. 34. №2. P. 273.
13. Калужина С. А., Нафикова Н. Г., Шевченко Г. П. Деп. ВИНТИ. М., 1996. № 1574-В96.
14. Калужина С. А. Термогальваническая коррозия металлов и сплавов. Воронеж: Издательство Воронежского университета, 1988. 192 с.
15. Сухотин А. М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Л.: Химия, 1989. 390 с.

16. *Нафикова Н. Г., Калужина С. А.* // Тезисы докладов II Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Плес, 2010. С. 199.

17. *Нафикова Н. Г., Власова Т. В., Калужина С. А.* // Тезисы докладов IV Всероссийской конференции

«Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах». Воронеж, 2008. С. 184

18. *Пахомов В. С.* Закономерности коррозии металлов в условиях теплообмена с агрессивной средой. Дис.... докт. техн. наук. М., 1987. 458 с.

Калужина Светлана Анатольевна — д.х.н., профессор кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208538, e-mail: kaluzhina@vmail.ru

Kaluzhina Svetlana A. — grand PhD (chemistry sciences), professor of physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: kaluzhina@vmail.ru

Нафикова Наталья Геннадьевна — заведующая испытательной лабораторией Воронежской государственной технологической академии; тел.: (473) 2553471, e-mail: ospp@vgta.vrn.ru

Nafikova Natalia G. — chief of testing laboratory, Voronezh State Technological Academy; tel.: (473) 2553471, e-mail: ospp@vgta.vrn.ru

ПЕРЕНОС ЗАРЯДА ПРИ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА AgCl(J)

© 2011 Нгуен Тхи Ким Чунг, Е. А. Егорушина, А. Н. Латышев,
О. В. Овчинников, М. С. Смирнов

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

Поступила в редакцию: 04.04.2011 г.

Аннотация. В работе развит люминесцентный метод исследования адсорбции органических молекул на поверхности ионно-ковалентных кристаллов. Обнаружено, что одна орбиталь молекулы принимает отрицательный заряд от примесных состояний кристалла (молекула катионного типа), другая орбиталь той же молекулы отдает заряд того же знака. Разность принимаемых и отдаваемых зарядов определяет тип переноса заряда.

Ключевые слова: глубокие электронные состояния, люминесцентный метод, сенсбилизация, молекулы органических красителей, перенос заряда, орбиталь.

ВВЕДЕНИЕ

Явление спектральной сенсбилизации фотоэффекта, являющегося начальной стадией многих фотоэлектронных процессов в кристаллах (внешняя фотоэлектронная эмиссия, фотопроводимость, фотохимический процесс, антистоксова люминесценция, умножение частоты и др.), широко применяется на практике [1—4]. Особую роль имеет сенсбилизация органическими красителями из-за большого разнообразия их спектральных характеристик, дающего возможность создавать приемники и преобразователи световой энергии, обладающие селективными и, наоборот, неселективными свойствами в видимой и ближней инфракрасной областях спектра [1, 4]. За длительный период исследований накоплен большой объем знаний, разработано множество механизмов этого явления. Однако полной ясности в том, какой механизм работает в каждом конкретном случае, нет. Отсутствует и глубокое понимание причины высокого квантового выхода спектральной сенсбилизации, достигающего в ряде случаев единицы. Это, прежде всего, связано с грубостью определения взаимного расположения энергетических уровней сенсбилизатора и кристалла и выявления характера их взаимодействия. Первая задача решалась определением разности энергий ионизации адсорбированных молекул и сродства электрона к кристаллу (значение энергии дна зоны проводимости).

Другой способ определения взаимного расположения уровней, основанный на измерении полярографических потенциалов, является по сути косвенным [2, 4]. Взаимодействие же молекул с кристаллом оценивали путем сравнения фотопроводимости при изменении расстояния между ними, используя промежуточный слой прозрачного диэлектрика. При этом предполагалось, что адсорбция молекул и промежуточный слой никак не влияют на энергетическую структуру изучаемой квантовой системы [1]. В то же время для глубокого понимания сути явления сенсбилизации требуется знать, как меняются электронные состояния в широкой энергетической области на поверхности кристалла, когда адсорбируется молекула красителя. Это указывает на необходимость развития новых методов решения указанных проблем.

В работе [5] на примере молекул метиленового голубого, адсорбированных на поверхности микрокристаллов AgCl(J), показано, что их связь с кристаллом осуществляется несколькими активными центрами (диметиламиногруппы, атом серы гетероцикла) посредством ОН-групп. При этом спектр адсорбированных молекул мало отличается от их спектра в газовой фазе. Другими словами, адсорбируясь, молекулы сохраняют свою индивидуальность. Поэтому прямой оптический переход электронов молекулы в зону проводимости кристалла маловероятен. Следовательно, использование вну-

тренного фотоэффекта для решения выше указанных проблем, по-видимому, невозможно. В то же время взаимодействие молекул с кристаллом должно изменять заселенность его поверхностных состояний. Это очевидно при взаимодействии с переносом заряда. Но даже в случае индукционных и поляризационных сил взаимодействия в приповерхностной области возможно изменение заселенности примесных состояний в результате неоднородности поля. Это означает, что, изучая изменение распределения заселенности примесных состояний кристалла после адсорбции молекул красителей, можно получать необходимую информацию. Наиболее интересны в этом смысле глубокие примесные состояния, имеющие широкий спектр, так как в этом случае имеется возможность проследить изменения, которые происходят в значительной части запрещенной зоны кристалла.

Наиболее чувствительный метод исследования глубоких примесных состояний основан на фото-стимулированной вспышке люминесценции, позволяющий проводить измерения в случае миллионной доли монослоя адсорбированных атомов [6, 7]. Однако он применялся лишь для ограниченной области состояний, расположенных выше уровней центров свечения. Это было связано с тем, что он не может быть применен для уровней, расположенных вблизи и глубже энергетических состояний этих центров, из-за трудностей, возникающих при отделении измеряемого сигнала вспышки от рассеянного стимулирующего эту вспышку светового потока. Поэтому для уровней ниже состояний центров свечения необходимо применить метод «оптического высвечивания» [9—11], в котором измеряется вспышка люминесценции для некоторых, так называемых, уровней сравнения до и после ионизации исследуемых энергетических состояний. Этот метод, с одной стороны, обладает чувствительностью люминесцентных измерений, а с другой — позволяет проводить исследования состояний, расположенных почти во всей запрещенной зоне кристалла.

В данной работе впервые методом оптического высвечивания проведено исследование изменений электронных примесных состояний при адсорбции молекул различных красителей и изменении условий на поверхности микрокристаллов $\text{AgCl}(\text{J})$.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Исследования проводились с микрокристаллами $\text{AgCl}(\text{J})$, сенсibilизированными молекулами органических красителей анионного и катионного

типа: пиридиниевая соль 3,3-ди-(γ -сульфопропил)-9-этил 4,5,4',5'-добензотиакробоцианинбетаина (кр. № 3912), малахитовый зеленый, 3,3'-диэтил-4,5,4',5'-добензо-9-этил-тиакробоцианинбетаина (кр. 103X), метиленовый голубой, родамин 6Ж. Для электронных состояний от 0,6 до 2 эВ мерой эффекта служила величина $\Delta_1 = S_2/S_1$, где S_1 и S_2 — светосуммы вспышки до и после сенсibilизации или какой-либо другой обработки. Для состояний глубже 2 эВ порядок измерений заключался в следующем. Сначала микрокристаллы возбуждали ультрафиолетом лазерного диода HPL-H77GVIBA-VI в течение 220 с и после темного интервала, равного 10 с, измеряли светосумму вспышки S_{B1} при стимуляции квантами с энергией 1,9 эВ, которым соответствуют уровни адсорбированных атомов серебра (уровни сравнения), возникающих в некотором количестве при изготовлении микрокристаллов [6]. Затем образец опять возбуждался при тех же условиях, после чего он подвергался облучению квантами с энергией 2 эВ и больше (оптическое высвечивание) в последние 5 с возбуждения. Для этого использовалось излучение лазера KLM-G635-6-5 и ртутные линии, выделенные светофильтрами из общего излучения ртутной лампы ДРК-120. После темного интервала в 10 с вновь измеряли светосумму вспышки S_{B2} при 1,9 эВ. Как известно [12], после ионизации ниже лежащих примесных состояний их уровни заполняются за счет вышележащих. Поэтому $S_{B2} < S_{B1}$ при условии, что уровни с 1,9 эВ не будут заполняться за счет этого эффекта. В связи с этим образцы в течение всего эксперимента до и после высвечивания, включая и возбуждение, облучались световыми потоками с энергией квантов 0,1—0,4 эВ, получаемыми выделением этой области из спектра лампы накаливания светофильтром, обладающим полосой пропускания с четкими границами в этой области. Это позволяло избавиться от заполнения многочисленных мелких уровней. В этих условиях разность светосумм до и после высвечивания $S_{B1} - S_{B2}$ была пропорциональна только плотности ионизованных состояний. Измерения проводились до и после сенсibilизации микрокристаллов, до и после засвечивания микрокристаллов при низких и комнатной температурах, а также после обработки их поверхности слабыми растворами соляной кислоты, раствором хлористого калия и растворами AgNO_3 . Поскольку сенсibilизация и указанные обработки могли изменять величину квантового выхода люминесценции, вычислялись относительные разности светосумм, то есть $(S_{B1} - S_{B2})/S_{B1}$.

За меру эффекта в случае сенсбилизации молекулами красителей принималась величина $\Delta_2 = [(S_{B1} - S_{B2})/S_{B1}]_c - [(S_{B1} - S_{B2})/S_{B1}]_n$, где индексы с и н соответствуют сенсбилизированным и несенсбилизированным микрокристаллам. Спектральная зависимость первого члена этой разности отражает распределение примесных состояний кристалла после адсорбции, а второй член соответствует распределению этих состояний до адсорбции. Таким образом, величина Δ (в области энергий до 2 эВ это Δ_1 , а в области больше 2 эВ вплоть до потолка валентной зоны это Δ_2) отражает изменение плотности заселенности примесных состояний микрокристаллов после адсорбции молекул красителя. Для разных молекул и разных орбиталей эта величина может быть как положительной, так и отрицательной. Положительное значение соответствует переносу отрицательного заряда от молекулы к кристаллу, а отрицательное, наоборот, от кристалла к молекуле.

В исследованиях влияния различных других обработок (засвечивание, травление поверхности, обработка солями калия и серебра) за меру эффекта бралась величина $\Delta_3 = [(S_{B1} - S_{B2})/S_{B1}]_o - [(S_{B1} - S_{B2})/S_{B1}]_n$, где индексы о и н означают обработанный и необработанный образец.

Образцы микрокристаллов синтезировались двухструйным сливанием раствора $AgNO_3$ и раствора хлористого калия и иодистого калия [5]. Осадок промывался и сушился в темноте. Затем одна его половина обрабатывалась водными растворами красителей при молярной концентрации 10^{-5} м.д. Измерения проводились на автоматическом спектральном люминесцентном комплексе [6]. Спектры стимуляции вспышки измерялись при низких температурах (77 К) в вакууме 10^{-6} мм рт. ст.

Следует отметить, что измерение величины Δ_1 происходило при сравнительно невысоких световых потоках стимулирующего излучения. Кроме того, это излучение было в основном длинноволновое и при низких температурах не обладало заметным актиничным воздействием даже на сенсбилизированные микрокристаллы. Поэтому спектры стимуляции вспышки могли быть получены по большому количеству точек. В то же время для измерений Δ_2 и Δ_3 для высвечивания необходимо применение достаточно сильных коротковолновых световых потоков. Это обстоятельство в значительной мере требовало минимизации времени измерений и ограничивало количество экспериментальных точек. Кроме того, эти потоки должны быть достаточно стабильными. Это обстоятельство так-

же накладывало определенное ограничение на число спектральных точек, поскольку определялось возможностью применения достаточно стабильных и интенсивных источников излучения, указанных выше.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микрокристаллы галогенидов серебра в запрещенной зоне обычно имеют очень широкий непрерывный спектр примесных состояний, природа которых изучена недостаточно полно [1, 2, 9, 12]. Хотя известно, что плотность этих состояний зависит от условий синтеза, хранения и различных обработок поверхности микрокристаллов [13]. Имеются достаточно полные сведения для хлористого серебра лишь в относительно узкой области спектра вблизи 1,8—2 эВ, в которой располагаются энергетические состояния адсорбированных атомов серебра [5—7]. Непрерывность спектра примесных состояний, выбранных для исследований микрокристаллов $AgCl(J)$, позволяет применить метод высвечивания. Однако известно, что под влиянием облучения ультрафиолетовым светом в этих кристаллах при низких температурах идет низкотемпературный фотохимический процесс образования адсорбированных атомов серебра [13, 14]. Поскольку во время измерений этим методом образец многократно подвергается облучению как при возбуждении, фотостимуляции вспышки, так при высвечивании, то следует специально выяснить степень его влияния на получаемые этим методом результаты. В нашем эксперименте это обстоятельство проверялось следующим образом. Изменялись спектры высвечивания и фотостимуляции вспышки люминесценции необработанных микрокристаллов $AgCl(J)$. Затем они прямо в камере при низкой температуре подвергались облучению в течение 1000 с ультрафиолетовым лазерным диодом HPL-H77GVIBA-VI и вновь проводились те же измерения. На рис. 1 представлены кривые, относящиеся к необработанным и обработанным образцам микрокристаллов $AgCl(J)$. Кривые состоят из двух частей. В области энергий от 0,6 до 2 эВ под дном зоны проводимости они представляют собой спектры возбуждения вспышки. Поскольку представляли интерес только относительные значения светосумм, по соображениям удобства они нормировались на значение светосуммы при 2 эВ для необработанного образца. А для более глубоких уровней на рисунке представлены спектры высвечивания. В соответствии со сказанным выше в первой области спектры получены по боль-

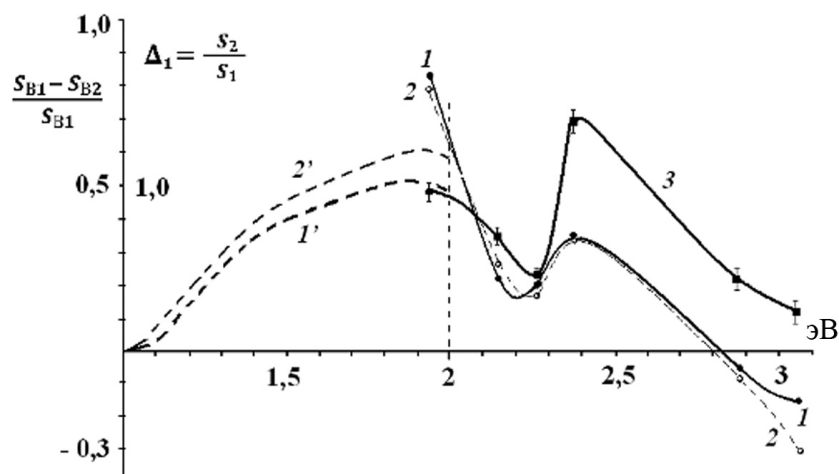


Рис. 1. Спектры высвечивания (кривые 1 и 2) и фотостимуляции вспышки люминесценции (кривые 1' и 2') необработанных (кривые 1 и 1') и обработанных (кривые 2 и 2') раствором красителя метиленового голубого микрокристаллов AgCl(J). Кривая 3 — спектр высвечивания необработанного образца, измеренный при постоянном облучении его излучением с квантами в диапазоне 0,1—0,4 эВ

шому количеству точек, а во второй количество экспериментальных точек значительно меньше. Кривые 1 и 2, полученные до и после облучения образца, в пределах ошибки измерения совпадают, хотя светосуммы вспышки (кривые 1' и 2') в области, относящейся к адсорбированным атомам серебра, значительно разнятся. Это является следствием того, что в методе высвечивания в качестве уровней сравнения выбраны уровни адсорбированных атомов серебра. Таким образом, все изменения в образце, которые происходят под действием измерительного света, не могут исказить результаты. Это не относится к изменениям под действием различных обработок. Следует обратить внимание на то, что кривые 1 и 2 для самых глубоких уровней проходят в область отрицательных значений, что указывает на возможность заполнения уровней сравнения с более высоких уровней. При проведении измерений при постоянном облучении образцов длинноволновым светом этот эффект исчезал, а кривые высвечивания проходили лишь в положительной области. Это иллюстрирует кривая 3. Кривые 1' и 3, «сшитые» при 2 эВ, могут рассматриваться как спектр распределения плотности примесных состояний в исследуемых микрокристаллах.

На рис. 2 представлены спектры стимуляции вспышки люминесценции и высвечивания для образцов, сенсibilизированных молекулами различных органических красителей. Видно, что при адсорбции молекул каждого красителя происходят заметные изменения в спектре плотности состоя-

ний кристалла. Для молекул катионного типа плотность состояний уменьшается. Это происходит из-за переноса отрицательного заряда поверхности микрокристаллов к молекулам. Для молекулы анионного типа, наоборот, плотность кристаллических состояний увеличивается в соответствии с обратным переносом отрицательного заряда. Области изменения плотности состояний имеют вид полос в энергетической шкале, имеющих различную ширину. Условно можно эти полосы назвать отрицательными, когда перенос осуществляется от кристалла к молекуле, или положительными в противоположном случае. По-видимому, эти полосы соответствуют молекулярным орбиталям и обозначают их энергетические характеристики (положение относительно зон кристалла и полуширину). На рис. 2 некоторые кривые проходят как в отрицательной области, так и в положительной. Это указывает на то, что одна и та же молекула может на одни орбитали затягивает электроны от кристалла, а с других отдает (кривые 1—4). Это означает, что взаимодействие молекул с кристаллом при их адсорбции носит сложный характер. Они одновременно могут быть акцепторами и донорами. Является молекула катионной или анионной определяется знаком суммарного заряда. При этом одни орбитали акцепторные, а другие — донорные. Необходимо отметить, что по условиям эксперимента наблюдаемый перенос заряда осуществляется после возбуждения кристалла, когда фотоэлектроны заполняют состояния, расположенные выше уровня Ферми. Может быть поэтому наблю-

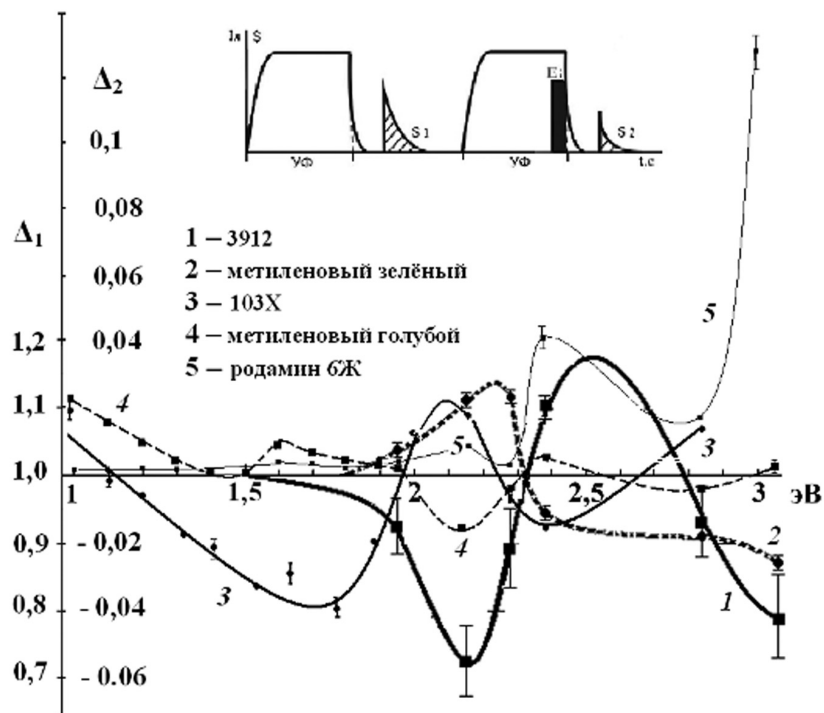


Рис. 2. Спектры стимуляции вспышки люминесценции Δ_1 и высвечивания Δ_2 микрокристаллов $\text{AgCl}(J)$, сенсibilизированные различными красителями. В верхней части рисунка представлена схема экспериментальных измерений

дается для одного типа молекул одновременный перенос отрицательного заряда от молекулы и к кристаллу. Этот результат следует учитывать при рассмотрении эффекта сенсibilизации и, в частности, может объяснить тот факт, что в ряде случаев в зависимости от условий синтеза микрокристаллов одни и те же молекулы могут быть в одних случаях сенсibilизаторами, а в других — десенсibilизаторами [1, 2, 4].

Учитывая полученный результат можно предположить, что изменение плотности поверхностных состояний кристалла должно существенно влиять на состояние адсорбции молекул. Поэтому нами были проведены эксперименты по исследованию адсорбции при разных обработках поверхности. Исследовалась адсорбция молекул метиленового голубого в концентрации 10^{-5} м.д. Для получения независимых данных относительно степени адсорбции молекул проводились измерения спектров поглощения их растворов до и после обработки ими образцов хлориодистого серебра. На рис. 3 приведены такие спектры поглощения. Видно, что засвечивание образцов при комнатных температурах заметно уменьшает степень адсорбции, так как после засвечивания в растворе остается значительное количество неадсорбированных молекул. К аналогичному результату приводит об-

работка раствором AgNO_3 и травление раствором соляной кислоты. Подтверждением служат результаты, полученные после обработки раствором KCl (кривая 5).

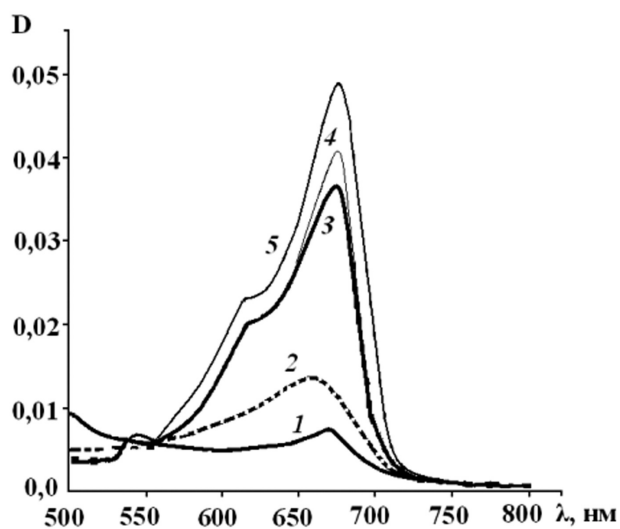


Рис. 3. Спектр оптической плотности водных растворов метиленового голубого после обработки ими микрокристаллов $\text{AgCl}(J)$: 1 — необработанные образцы, 2 — засвеченные при температуре 300 К, 3 — обработанные водным раствором AgNO_3 , 4 — обработанные раствором соляной кислоты, 5 — обработанные раствором KCl

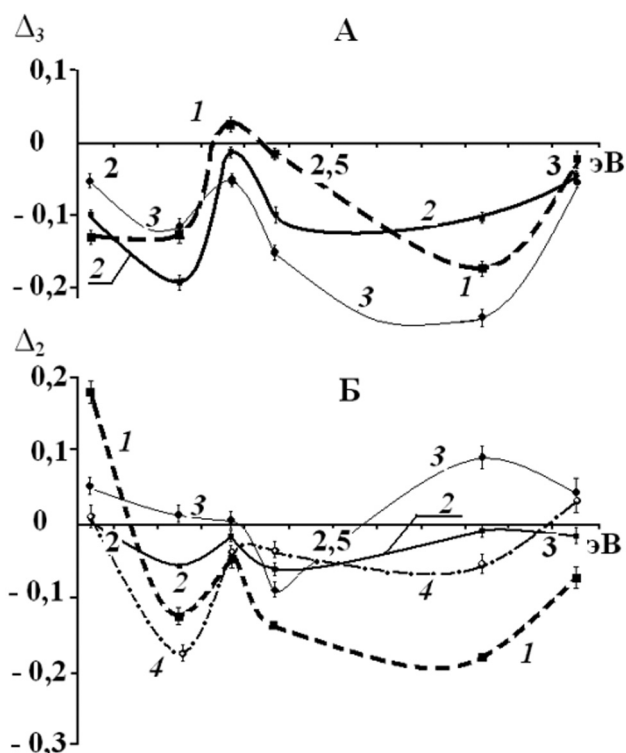


Рис. 4. А — спектры высвечивания микрокристаллов $\text{AgCl}(J)$ после облучения излучением ультрафиолетового лазерного диода при комнатных температурах и обработки поверхности водными растворами AgNO_3 и HCl : кривые 1, 2 и 3, соответственно; Б — спектры высвечивания микрокристаллов $\text{AgCl}(J)$, чувствительных молекулами метиленового голубого после облучения излучением ультрафиолетового лазерного диода при комнатных температурах и обработки поверхности водными растворами AgNO_3 и HCl : кривые 1, 2 и 3, соответственно (относительно чувствительных до облучения и обработок). Кривая 4 — спектр высвечивания чувствительных предварительно не обработанных микрокристаллов $\text{AgCl}(J)$

Кривая 1 рис. 4А представляет собой спектр высвечивания, полученный для засвеченных при комнатной температуре в течение 1 с излучением ультрафиолетового лазерного диода HPL-H77GV1-BA-VI, расположенным на расстоянии 30 см от образца. Кривые 2 и 3 — спектры высвечивания образцов, обработанных водными растворами, содержащие ионы серебра и хлора. Видно, что кривые проходят в основном в отрицательной области, что полностью соответствует результатам, полученным по исследованию спектров поглощения растворов метиленового голубого после адсорбции их на обработанные микрокристаллы.

На рис. 4Б приведены спектры высвечивания микрокристаллов, чувствительных молеку-

лами метиленового голубого после различных обработок (облучение ультрафиолетовым лазерным диодом, обработанных растворами AgNO_3 и соляной кислоты), измеренных относительно образцов, чувствительных до этих обработок. Там же приведен спектр высвечивания чувствительного метиленовым голубым образца, измеренный относительно нечувствительного образца (кривая 4). Следует обратить внимание на то, что кривые 1, 2 и 3 рис. 4А существенно отличаются как от соответствующих кривых рис. 4Б, так и от кривой 4. Это указывает на изменение характера взаимодействия молекул чувствителя после различных обработок поверхности микрокристаллов, причем каждая из обработок влияет по-разному.

Рис. 4 наглядно показывает, что изменение взаимодействия при адсорбции происходит за счет разного количества переносимого заряда молекулы метиленового голубого от кристалла к молекуле и наоборот для разных орбиталей. Важно отметить также, что проведенные обработки микрокристаллов $\text{AgCl}(J)$ не меняют положение полос переноса заряда и, следовательно, ориентация относительно энергетических зон кристалла молекулярных орбиталей остается постоянной. Полученные результаты указывают на большие возможности примененных методов фотостимулированной вспышки люминесценции и высвечивания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований на примере хлоридистого серебра показана возможность исследования глубоких примесных электронных состояний широкозонных полупроводников люминесцентными методами практически во всей запрещенной зоне, изучены изменения, происходящие при адсорбции молекул чувствителей. Полученные результаты указывают на то, что перенос заряда при адсорбции осуществляется на молекулярные орбитали и обратно. Положение орбиталей заметно не изменяется при изменении концентрации поверхностных примесных состояний.

Работа выполнена при поддержке грантом РФФИ №08-02-00744.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акимов И. А., Черкасов Ю. А., Черкашин М. И. Чувствительный фотоэффект. М.: Наука, 1980. 384 с.
2. Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. 672 с.

3. Чукова Ю. П. Антистоксова люминесценция и новые возможности ее применения. М: Советское Радио, 1980. 193 с.
4. Шати́ро Б. И. Теоретические начала фотографического процесса. М: Эдиториал УРСС, 2000. 209 с.
5. Овчинников О. В., Черных С. В., Смирнов М. С. и др. // Журн. прикл. спектр. 2007. № 74. С. 731—737.
6. Латышев А. Н., Овчинников О. В., Охотников С. С. // Журн. прикл. спектр. 2003. № 70. С. 721—724.
7. Латышев А. Н., Овчинников О. В., Минаков Д. А., Смирнов М. С. // Журн. прикл. спектр. 2006. № 73. С. 335—338.
8. Суворова Т. И., Нгуен Тхи Ким Чунг, Новиков П. В. и др. В Сб. материалов конф. «Размерные эффекты в наноструктурах и проблемы нанотехнологий». Тамбов, 2009. С. 84—86.
9. Белоус В. М. // Опт. и спектр. 1962. Т. 13. С. 852—854.
10. Латышев А. Н., Овчинников О. В., Суворова Т. И. и др. // Материалы конференции ФАГРАН 2010. Воронеж, Т. 2. С. 567—569.
11. Латышев А. Н., Нгуен Тхи Ким Чунг, Суворова Т. И., и др. // Журн. прикл. спектр. 2011. Т. 78. № 3. С. 412—417.
12. Белоус В. М. // Опт. и спектр. 1961. Т. 11. № 3. С. 431—435.
13. Овчинников О. В. Автореферат док-ой дисс. Воронеж, 2009.
14. Латышев А. Н. // Конденсированные среды и межфазные границы. 1999. Т. 1. № 1. С. 80—86.

Нгуен Тхи Ким Чунг — аспирант кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (905) 6565219, e-mail: kimchung142@yahoo.com

Nguyen Thi Kim Chung — the post-graduate student, chair of optics and spectroscopy, Voronezh State University; tel.: (905) 6565219, e-mail: kimchung142@yahoo.com

Егорушина Елена Александровна — инженер кафедры оптики и спектроскопии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

Egorushina Elena A. — the engineer, chair of optics and spectroscopy, Voronezh State University; tel.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

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

Latyshev Anatoly N. — grand PhD (physical and mathematical sciences), professor, chair of optics and spectroscopy, 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

Ovchinnikov Oleg V. — grand PhD (physical and mathematical sciences), head of chair of optics and spectroscopy, Voronezh State University; tel.: (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

Smirnov Mikhail S. — PhD (physical and mathematical sciences), assistant of professor chair of optics and spectroscopy, Voronezh State University; tel.: (473) 2208780, e-mail: opt@phys.vsu.ru

ТЕМПЕРАТУРА ВСПЫШКИ БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2011 О. Б. Рудаков¹, А. М. Черепашин¹, А. А. Исаев², Л. В. Рудакова³, А. В. Калач^{1,2}

¹Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,
ул. 20 лет Октября, 84, 394006 Воронеж, Россия

²Воронежский институт ГПС МЧС России, ул. Краснознаменная 231, 394052 Воронеж, Россия

³Воронежская государственная медицинская академия, ул. Студенческая, 10, 394000 г. Воронеж Россия

Поступила в редакцию: 02.01.2011 г.

Аннотация. Определено влияние состава на температуру вспышки в открытом тигле для типичных бинарных растворителей вода — модификатор (ацетонитрил, изопропанол, тетрагидрофуран, диоксан, этанол) и гексан — модификатор (изопропанол, тетрагидрофуран, диоксан, хлороформ), применяемых в жидкостной хроматографии.

Ключевые слова: ацетонитрил, вода, гексан, диоксан, изопропанол, тетрагидрофуран, хлороформ, этанол, бинарные растворители, пожароопасные свойства, температура вспышки, жидкостная хроматография.

В работах [1—4] обсуждены пожароопасные свойства, в частности, температура вспышки индивидуальных и смешанных органических растворителей и их смесей с водой. Установлено, что с увеличением содержания воды в водно-органических смесях их пожароопасность уменьшается. Однако увеличение температуры вспышки с увеличением содержания воды может иметь существенные отклонения от аддитивности, что следует учитывать при их применении в аналитической практике. Например, для проведения рутинных анализов в цеховых лабораториях, лабораториях разных органов госнадзора методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и тонкослойной жидкостной хроматографии (ТСХ) используют двойные, тройные и реже кватернарные смеси из 90 органических растворителей, многие из которых можно отнести к легко воспламеняемым жидкостям [5]. При проведении жидкостной и твердофазной экстракции для последующего анализа методом ВЭЖХ или ТСХ также применяют смеси органических растворителей [6]. Ежедневная потребность лабораторий, в которых используются экстракционные и жидкостнохроматографические методы разделения и анализа, может составлять несколько литров, поэтому актуальность обеспечения пожарной безопасности в сфере прикладной аналитики весьма высока.

Целью работы являлось изучение влияния состава типичных бинарных смесей, состоящих из воды и органических растворителей, используемых в качестве модификаторов обращенно-фазовых элюентов, а так же смесей гексана и растворителей, используемых в качестве модификаторов нормально-фазовых элюентов, на температуру их вспышки в открытом тигле.

Обращенно-фазовые элюенты содержат 5—90% воды и 95—10% модификатора (ацетонитрил, водорастворимые алканола или циклические простые эфиры). Нормально-фазовые элюенты содержат, как правило, гексан в качестве разбавителя и до нескольких процентов растворимых в гексане более активных органических растворителей (алканола, простых или сложных эфиров, галогенпроизводных углеводородов). Температура вспышки является одним из факторов, характеризующих уровень пожарной опасности растворителей, наряду с температурами кипения и самовоспламенения, а так же давлением насыщенного пара над жидкостью [6]. В табл. 1 приведены данные о температуре вспышки в открытом тигле ($T_{\text{всп}}$), температуре самовоспламенения ($T_{\text{свп}}$), давлении насыщенного пара над жидкостью ($P_{\text{пар}}$) и температуре кипения индивидуальных растворителей ($T_{\text{кип}}$), использованных в исследовании.

Значения $T_{\text{всп}}$ определяли по методике [7]. Для охлаждения смесей до $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ использовали

35%-ный раствор K_2CO_3 , выдержанный в морозильной камере. Смеси воды или гексана с модификаторами готовили последовательным разведением чистого разбавителя модификатором при температуре 25 ± 2 °С. Образцы смешанного растворителя помещали в открытый тигель до определенного уровня, подавали искру и экспериментально устанавливали температуру вспышки. Погрешность определения ± 0.5 °С.

Зависимости температуры вспышки водно-органических смесей от объемной доли воды (w_B , %), приведены на рис. 1.

Полученные графические зависимости адекватно описываются полиномом третьей степени (табл. 2):

$$T_{\text{всп.}} = a w_B^3 + b w_B^2 + c w_B + d, \quad (1)$$

Свободный коэффициент d равен $T_{\text{всп.}}$ модификатора. Для менее летучих и менее горючих моди-

фикаторов, чем тетрагидрофуран, наблюдается тенденция образования S-образных зависимостей. С увеличением содержания воды до 20% имеет место заметный рост температуры вспышки, затем вплоть до 40% наблюдается плавное ее возрастание, а то и выход на плато, с последующим более резким возрастанием при $w_B > 40\%$.

Для смесей гексан — модификатор также характерно нелинейное изменение температуры вспышки, которое также можно адекватно описать полиномом третьей степени:

$$T_{\text{всп.}} = a w_G^3 + b w_G^2 + c w_G + d, \quad (2)$$

где w_G — объемная доля гексана в смеси, %.

Свободный коэффициент d также равен $T_{\text{всп.}}$ модификатора, кроме смеси гексан — хлороформ. В этом случае речь может идти о $T_{\text{всп.}}$ смеси, в которой содержится минимально возможное для вспышки количество горючего компонента сме-

Таблица 1. Некоторые свойства исследуемых растворителей [5]

Растворитель	* $T_{\text{всп.}}$, °С	$T_{\text{свп.}}$, °С	$P_{\text{пар}}$, мм рт. ст., 20 °С	$T_{\text{кип.}}$, °С
Ацетонитрил	6.0 (8.0)	525	89	81.6
Вода	—	—	17.5	100.0
Гексан	-21.6 (-23.0)	261	121	68.7
Диоксан	5.0** (11.0)	300	27	101.3
Изопропанол	11.7 (14.0)	400	32	82.4
Тetraгидрофуран	-20 (-20)	250	132	66.0
Хлороформ	—	—	160	61.1
Этанол	13.0	363	44	78.4

* — температура вспышки в открытом тигле, в скобках приведены собственные экспериментальные данные; ** — температура вспышки в закрытом тигле.

Таблица 2. Эмпирические коэффициенты полиномиального уравнения (1) и степень аппроксимации (R^2) для смесей вода — модификатор

Модификатор	a	b	c	d	R^2
Ацетонитрил	1×10^{-4}	-0.013	0.57	8.0	0.999
Диоксан	5×10^{-4}	-0.041	1.12	11.0	0.994
Изопропанол	1×10^{-4}	-0.009	0.55	14.0	0.993
Tetraгидрофуран	0	0	0.10	-20.0	0.999
Этанол	3×10^{-4}	-0.033	1.14	13.0	0.996

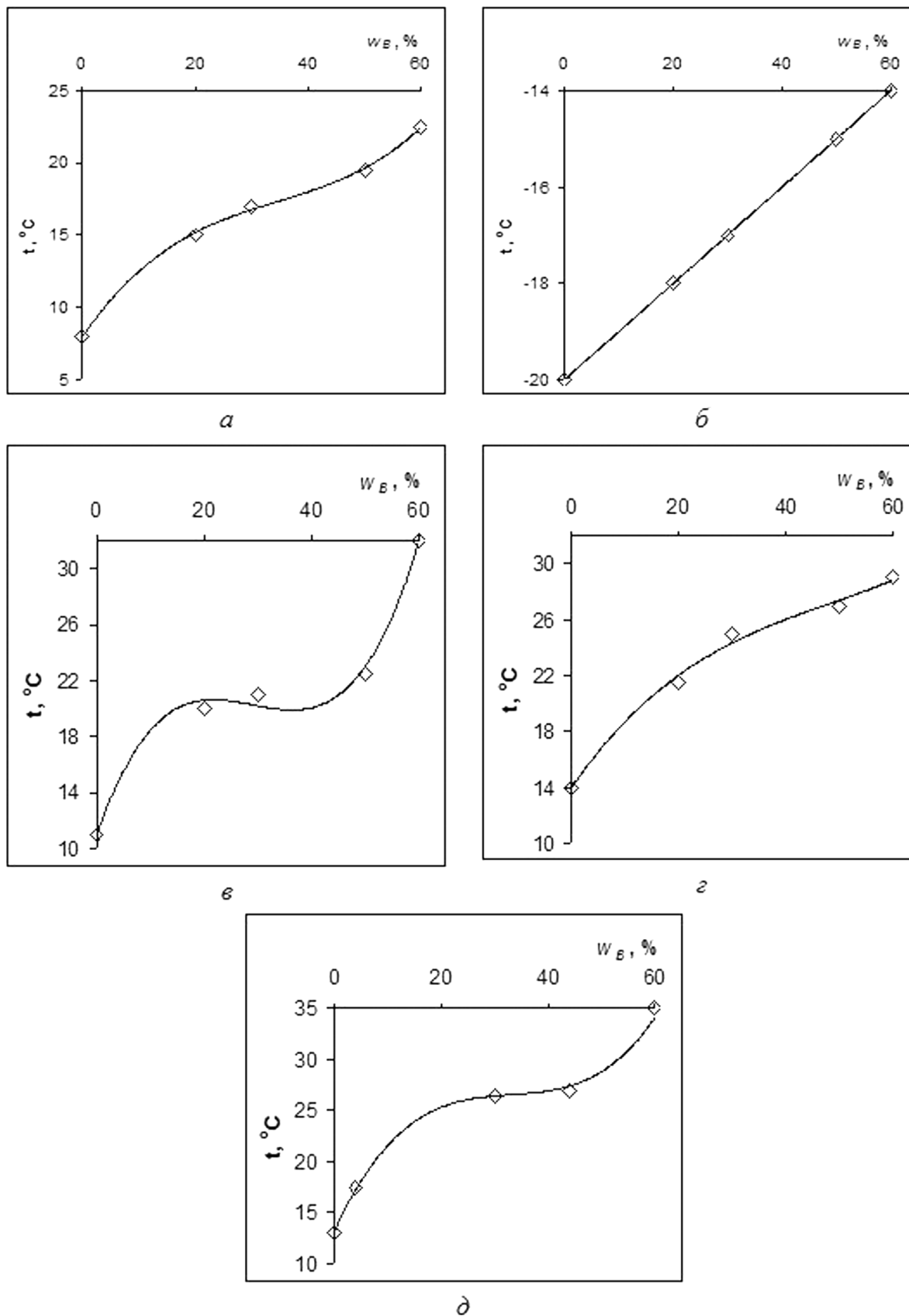


Рис. 1. Зависимость температуры вспышки от объемной доли воды в смеси с модификатором (*a* — ацетонитрил, *б* — тетрагидрофуран, *в* — диоксан, *г* — изопропанол, *д* — этанол)

си — гексана. Гексан обладает сравнительно высокой горючестью и летучестью. С увеличением его доли в смеси мы наблюдаем зависимости, обратные зависимостям для водно-органических систем. При этом в диапазоне составов 30—100% гексана зависимость $T_{всп} = f(w_r)$ слабо зависит от

типа модификатора, что означает, что она лимитируется преимущественно содержанием гексана. По всей видимости, это связано с тем, что парциальное давление пара неполярного гексана над раствором, для молекул которого не характерны специфические межмолекулярные взаимодействия, при от-

Таблица 3. Эмпирические коэффициенты полиномиального уравнения (2) и степень аппроксимации (R^2) для смесей гексан — модификатор

Модификатор	a	b	c	d	R^2
Диоксан	-1×10^{-4}	0.024	-1.51	11.0	0.999
Изопропанол	-2×10^{-4}	0.029	-1.72	14.0	0.999
Тetraгидрофуран	7×10^{-6}	-0.003	0.24	-20.0	0.974
Хлороформ	-1×10^{-4}	0.025	-1.93	32.8	0.999

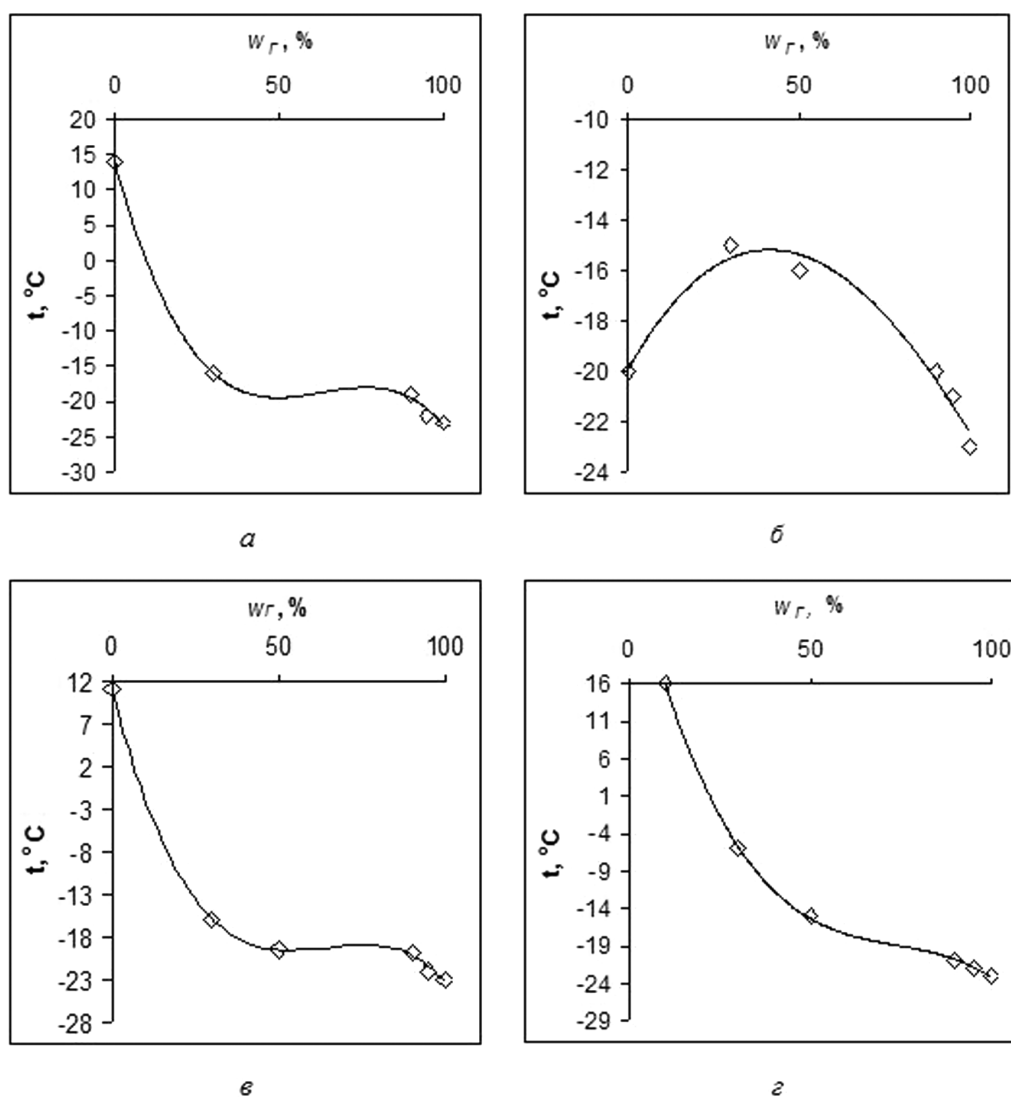


Рис. 2. Зависимость температуры вспышки от объемной доли гексана в смеси с модификатором (a — изопропанол, $б$ — тетрагидрофуран, $в$ — диоксан, $г$ — хлороформ)

рицательных температурах выше, чем для других растворителей. Увеличение доли менее горючего компонента приводит к существенному росту $T_{всп}$ при $w_r < 40\%$.

Следует отметить, что для системы гексан — тетрагидрофуран зависимость $T_{всп} = f(w_r)$ проходит через максимум ($T_{всп} = -15^\circ\text{C}$) в области близкой $w_r = 40\%$. Таким образом, смеси гексан — тетрагидрофуран несколько менее пожароопасны, чем исходные индивидуальные компоненты.

При поиске оптимальных условий для массовых методик жидкостнохроматографического определения аналитов параметры экологической и пожарной безопасности, безусловно, актуальны. Полученные эмпирические зависимости $T_{всп}$ от состава бинарных смесей могут быть включены в качестве частных целевых функций в базу данных по свойствам бинарных подвижных фаз для жидкостной хроматографии и использованы при оптимизации хроматографических методик.

ВЫВОДЫ

Для типичных подвижных фаз вода — модификатор и гексан — модификатор, применяемых в различных вариантах жидкостной хроматографии, могут наблюдаться S-образные зависимости температуры вспышки от состава смеси. При объемной

доле горючего (или более горючего и более летучего) компонента менее 40% температура вспышки в открытом тигле лимитируется преимущественно содержанием этого компонента. Полученные эмпирические зависимости температуры вспышки от состава бинарных смесей позволяют прогнозировать величину этого показателя при произвольном изменении состава смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев С. Г., Барбин Н. М., Алексеев К. С. и др. // Пожаровзрывобезопасность. 2010. № 5. С. 23—30.
2. Алексеев С. Г., Пицальников А. В., Левковец И. А. и др. // Пожаровзрывобезопасность. 2010. № 5. С. 31—33.
3. Рудаков О. Б., Калач А. В., Бердникова Н. В. // Пожаровзрывобезопасность. 2011. № 1. С. 25—26
4. Рудаков О. Б., Черепяхин А. М., Подолина Е. А. // Инженерные системы и сооружения. 2010. № 1. С. 257—263.
5. Рудаков О. Б., Востров И. А., Федоров С. В. и др. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. Воронеж: Водолей, 2004. 528 с.
6. Рудакова Л. В., Подолина Е. А., Рудаков О. Б. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. № 2. С. 177—190.
7. ГОСТ 12.1.044-89. ССБТ. Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения (ИСО 4589-84) // Сборник НСИС ПБ. 2007. № 3(31) (электронная версия). 70 с.

Рудаков Олег Борисович — д.х.н., профессор, зав. кафедрой физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета; тел.: (473) 2369350, e-mail: robi57@mail.ru

Калач Андрей Владимирович — зам. начальника по научной работе Воронежского института ГПС МЧС России; тел.: (473) 2421263, e-mail: a_kalach@mail.ru

Черепяхин Александр Михайлович — аспирант кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета; тел.: (473) 2369350, e-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru

Рудакова Людмила Васильевна — к.х.н., доцент кафедры фармацевтической химии и клинической фармации Воронежской государственной медицинской академии; тел.: (573)2208185, e-mail: vodoley65@mail.ru

Исаев Андрей Александрович — начальник учебно-го отдела, Воронежский институт ГПС МЧС; тел.: (473) 2360661, e-mail: vigps@mail.ru

Rudakov Oleg B. — grand PhD (chemistry sciences), professor, managing chair of physics and chemistry; Voronezh State University of architecture and civil engineering; tel.: (473)2369350, e-mail: robi57@mail.ru

Kalach Andrei V. — deputy chief on scientific work of Voronezh Institute of the State Fire Service; tel.: (473) 2421263, e-mail: a_kalach@mail.ru

Cherepakhin Alexander M — the post-graduate student of chair of physics and chemistry of the Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; tel.: (473) 2369350, e-mail: chemistry@vgasu.vrn.ru

Rudakova Ludmila — PhD (chemistry sciences), assistant of professor of chair of pharmaceutical chemistry of the Voronezh State Medical Academy; tel.: (573)2208185, e-mail: vodoley65@mail.ru

Isaev Andrei A — deputy chief on educational work of Voronezh Institute of the State Fire Service; tel.: (473) 2360661, e-mail: vigps@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МАНЖЕТА ЖИДКОСТИ МЕЖДУ ДВУМЯ СФЕРИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

© 2011 Н. Ю. Сдобняков, Д. Н. Соколов, Д. А. Кульпин, А. Н. Базулев,
В. М. Самсонов, Е. А. Цветкова

Тверской государственный университет, Садовый переулок 35, 170002 Тверь, Россия

Поступила в редакцию: 11.01.2011 г.

Аннотация. На основе термодинамической теории возмущений проведены расчеты удельной избыточной свободной энергии и расклинивающего давления манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами. Проанализирована стабильность манжеты жидкости на основе анализа изотерм расклинивающего давления.

Ключевые слова: термодинамическая теория возмущения, удельная избыточная свободная энергия, манжета жидкости, расклинивающее давление.

ВВЕДЕНИЕ

В природе и технике широко распространены системы, в которых дисперсные твердые частицы или газовые пузыри соединены прослойками (манжетами) жидкости. Прилипая к частицам, жидкость искривляет мениск и, в зависимости от условий смачивания, стягивает или расталкивает их. Эти капиллярные силы существенно влияют на протекание многих технологических процессов и в значительной мере определяют качество готовой продукции. Из таких процессов достаточно назвать жидкофазное спекание порошков в металлочерепице и силикатной технологии, притяжение кусочков шихты в агломерационном и доменном процессах, укрупнение неметаллических включений в стали и их прилипание к твердым поверхностям, сцепление частиц шликера между собой и с поверхностью изделий при нанесении защитных покрытий, чтобы стала очевидной актуальность исследований капиллярных сил [1]. Таким образом, к настоящему времени проблема экспериментального и теоретического исследования многофазных наносистем далека от решения и сохраняет свою актуальность и остроту.

В наших предыдущих работах [2, 3] в качестве примера применения термодинамической теории возмущений (ТТВ) [4] была проведена оценка избыточной свободной энергии для сферической капли однокомпонентной жидкости в окружении собственного пара (сжиженные инертные газы,

металлические расплавы алюминия и натрия), а также в работе [5] произведены расчеты удельной избыточной свободной энергии и расклинивающего давления в смачивающем слое неполярной жидкости с выпуклой границей раздела. Кроме того, в работе [6] условия механической стабильности изолированных наночастиц и наночастиц, находящихся в твердой матрице, вытекающие из неотрицательности второй вариации свободной энергии системы «малый объект — среда», были проанализированы для двух случаев: 1) нелетучая наноразмерная частица, поверхностное натяжение которой зависит от ее радиуса; 2) предельный случай более крупных объектов, когда величина поверхностного натяжения отвечает его макроскопическому значению. Показано, что для наночастицы в конденсированной среде условие стабильности должно иметь вид:

$$K \leq K_{ch} = \left(\frac{3}{12\nu - 2} \right) \left(\frac{1}{\beta_1} + \frac{V_1}{V_2} \frac{1}{\beta_2} \right). \quad (1)$$

Здесь K — коэффициент пропорциональности для линейной зависимости эффективного поверхностного натяжения малого объекта, β_i — изотермическая сжимаемость i — массивной фазы, V_1 и V_2 — объемы частицы и конденсированной среды, $\nu = 2,67$ — безразмерный параметр. Согласно (1), жидкая среда и твердая матрица увеличивают стабильность диспергированных в них наночастиц. К настоящему времени значительно менее исследо-

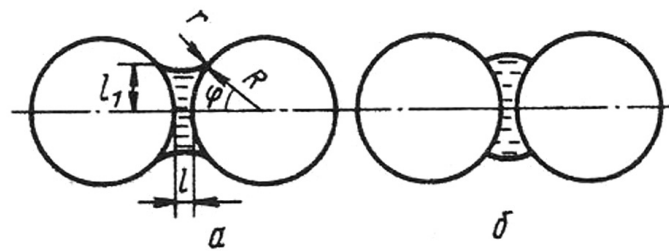


Рис. 1. Схема контакта двух сферических наночастиц, хорошо (а) и плохо (б) смачиваемые манжетой жидкости (φ — угол, зависящий от количества жидкости)

Таблица 1. Параметры для расчета удельной свободной избыточной энергии и изотерм расклинивающего давления пленки декана на поверхности алюминия (a и ϵ — линейный и энергетический параметры парного потенциала, ρ — плотность, T — температура, M — молекулярная масса, N_a — постоянная Авогадро)

Вещество	$a, \text{ \AA}$	$\epsilon, 10^{-21}, \text{ Дж}$	$\rho, \text{ кг/м}^3$	$T, \text{ К}$	$n^* = \frac{\rho N_a}{M} a^3$	$T^* = \epsilon/kT$
$C_{10}H_{22}$	7,37	6,58	729,9	293	1,24	0,61
Al	2,56	16,53	2688,9	293	1,01	0,17

ван случай, когда по обе стороны от искривленной разделяющей поверхности находятся конденсированные фазы.

С учетом сказанного, можно сделать вывод, что, применительно к малым системам проблема экспериментального и теоретического исследования избыточной свободной поверхностной энергии сохраняют свою актуальность. Изучение данной проблемы является важным для разработки физико-химических основ технологии микро и нанoeлектроники. В частности, при создании рабочих элементов нанометрового размера приходится решать две диаметрально противоположные задачи: 1) создать микрогетерогенное метастабильное твердое тело с максимальной дисперсностью неравновесных объектов. 2) обеспечить стабильную длительную работу всей схемы в целом, подавляя ее стремление к гомогенизации — выравниванию состава.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

В рамках ТТВ на основе определения равновесной формы манжеты жидкости между двумя твердыми сферическими наночастицами исследована избыточная свободная энергия такой наносистемы с использованием следующего соотношения:

$$\Psi = \Psi_c + U_{34}^{(ss)}(R, l) = 2U_{13}^{(ls)}(R, l, l_1) - \frac{1}{2}U_{12}^{(ll)}(r, l, l_1) - U_{13}^{(ll)}(R, l, l_1) + U_{34}^{(ss)}(R, l), \quad (2)$$

где фаза 1 — жидкая манжета, фаза 2 — внешняя по отношению к системе среда, фазы 3, 4 — твердые сферические частицы (см. рис. 1). Здесь Ψ_c — избыточная свободная энергия манжеты, $U_{34}^{(ss)}(R, l)$ — вклад в избыточную свободную энергию за счет взаимодействия твердых сферических наночастиц. В наших расчетах потенциал взаимодействия твердой фазы (алюминий) задавался в форме потенциала Шиффа [7], в то время как взаимодействия в пленке декана задавалась потенциалом Леннард-Джонса. Методика определения параметров потенциала Леннард-Джонса подробно изложена в [5] (см. табл. 1).

Исходя из геометрических соображений для наиболее простого, но, при этом, существенно нетривиального случая полного смачивания ($\theta = 0$), а также при условии непосредственного контакта твердых частиц ($l = 0$) имеем (см. рис. 2):

$$\begin{aligned} l_1 &= R \cdot \sin \varphi - R \cdot (\sec \varphi - 1) \cdot (1 - \sin \varphi), \\ l_2 &= R \cdot (1 - \sec \varphi). \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь предполагается, что равновесная форма манжеты задается дугой AA_1 , являющейся дугой окружности с радиусом l_2 , а l_1 — высота манжеты равная половине толщины манжеты в ее наиболее узком (для выпуклой манжеты — наиболее широком) сечении.

Для исследуемого нами случая объем жидкостной манжеты выражается зависимостью (см. рис. 3):

$$V = 2\pi R^3 \cdot (\sec \varphi - 1)^2 \cdot [1 - (\pi/2 - \varphi) \operatorname{tg} \varphi]. \quad (4)$$

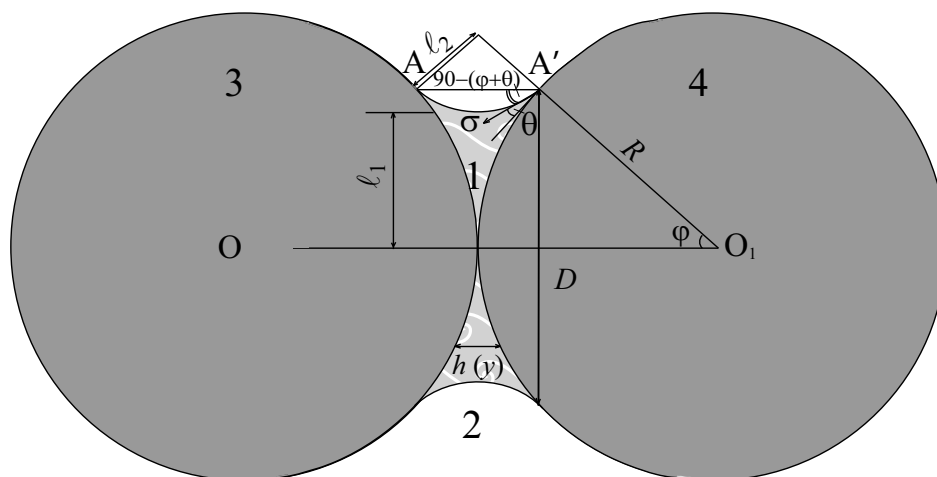


Рис. 2. К рассмотрению размерной зависимости избыточной свободной энергии жидкостной манжеты, расположенной между двумя твердыми сферическими частицами (θ — краевой угол смачивания, σ — поверхностное натяжение на границе жидкость — газ)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами в рамках данной работы исследовались размерные эффекты, связанные с изменением размера твердых сферических частиц при условии постоянства объема жидкостной манжеты (4), наличием линейных эффектов мы пренебрегали, предполагая наличие точечного контакта между твердыми частицами и жидкостной манжетой в направлении угла φ . Анализируя рис. 4, приходим к выводу, что при увеличении размера твердых сферических частиц (уменьшении угла φ) избыточная свободная энергия постоянной по объему манжеты имеет последовательные локальные экстремумы (причем с увеличением объема манжеты число экстремумов может увеличиваться), а после нелинейно увеличивается до некоторого предель-

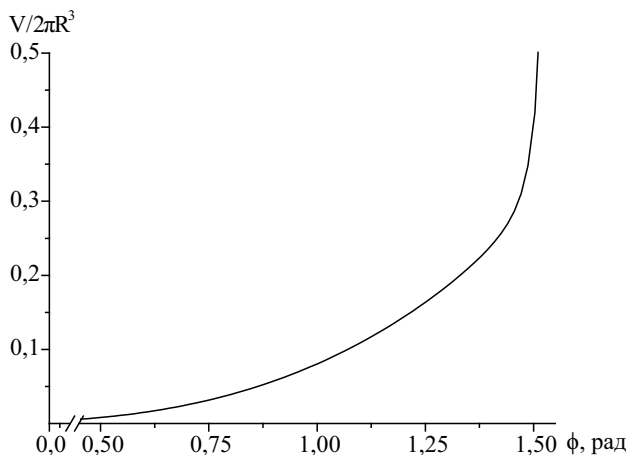


Рис. 3. Зависимость объема манжеты от угла φ , согласно формуле (4)

ного значения, соответствующего максимальному радиусу твердых частиц (или минимальному значению угла φ).

На основе полученных зависимостей избыточной свободной энергии манжеты для исследования стабильности такой системы, вводя в рассмотрение «условное» расклинивающее давление

$$\Pi^*(\bar{h}) = -\partial(\Psi / S_c) / \partial \bar{h}, \tag{5}$$

где $S_c = \pi D^2 / 4 = \pi R^2 \sin^2 \varphi$ — площадь контакта манжеты с твердыми сферическими наночастицами, \bar{h} — эффективная средняя толщина манжеты, определяются соотношением:

$$\bar{h} = \int_{-l_1}^{l_1} h(y) dy = R \times \left[2 - \sqrt{1 - \frac{R^2}{l_1^2}} - \frac{R^2}{l_1} \arcsin\left(\frac{l_1}{R}\right) \right], \tag{6}$$

y — вертикальная координата. На рис. 5 представлены зависимости изотерм «условного» расклинивающего давления манжеты расплава Π^* от величины приведенной средней толщины манжеты $h^* = \bar{h}/a$.

Используя критерий устойчивости для манжеты

$$\partial \Pi^*(\bar{h}) / \partial \bar{h} < 0, \tag{7}$$

можно установить, что при увеличении объема манжеты от $V_1 = 116(a_{al})^3$ до $V_2 = 1812(a_{al})^3$ область размеров, в которой подобная система должна быть устойчива, смещается от $0,75-1,05 h^*$ до двух участков $1,95-2,40 h^*$ и $2,70-3,00 h^*$.

Согласно рис. 5, в обоих случаях при малых толщинах выполняется условие устойчивости пленки (7). Следует также отметить, что в целом изотермы «условного» расклинивающего давления похожи на изотермы, наблюдавшиеся в плоских смачивающих слоях [8]. Это касается, в частности роста $\Pi^*(h^*)$ и положительности «условного» расклинивающего давления при малых h^* , наличия области толщин, где $\Pi^*(h^*) < 0$ и уменьшения $\Pi^*(h^*)$ по модулю в области «больших» толщин. При увеличении объема манжеты на зависимости $\Pi^*(h^*)$ (рис. 5) более отчетливо проявляется еще один участок, соответствующий промежуточным значениям h^* , для которых также выполняется условие (7). Кроме того, наличие локального максимума,

физические предпосылки существования которого пока не ясны и требуют дополнительного исследования, предполагает существование некоей области неустойчивости манжеты.

Очевидно, что при наличии некоторого зазора между частицами угол φ будет изменяться так, чтобы объем жидкостной манжеты оставался постоянным. При этом в соотношении (2) также войдет расстояние между твердыми наночастицами l . Предварительные оценки для случая, когда существует дополнительный «зазор» между твердыми частицами показывают, что основным геометрическим фактором для проявления размерных эффектов будет являться соотношение расстояния между твердыми наночастицами l и высоты манжеты l_1 .

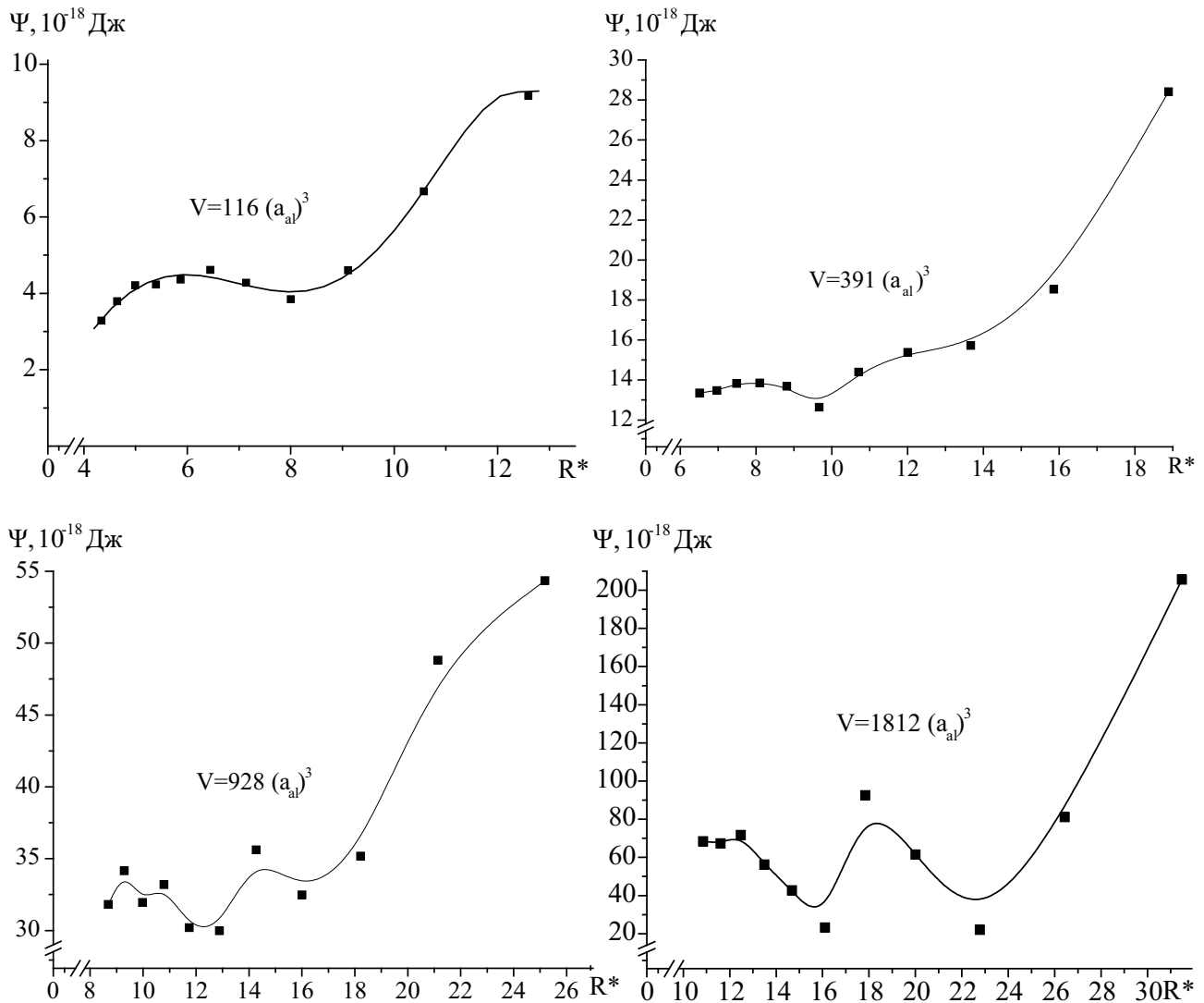


Рис. 4. Размерная зависимость избыточной свободной энергии жидкостной манжеты декана, расположенной между двумя твердыми сферическими наночастицами алюминия при различных значениях $R^* = R / a_{al}$ и угла φ . V — объем манжеты жидкости, a_{al} — эффективный диаметр алюминия. Крайняя левая точка на графиках соответствуют $\varphi_{max} = 80^\circ$, правая — $\varphi_{min} = 30^\circ$. Сплошная линия аппроксимация расчетных данных

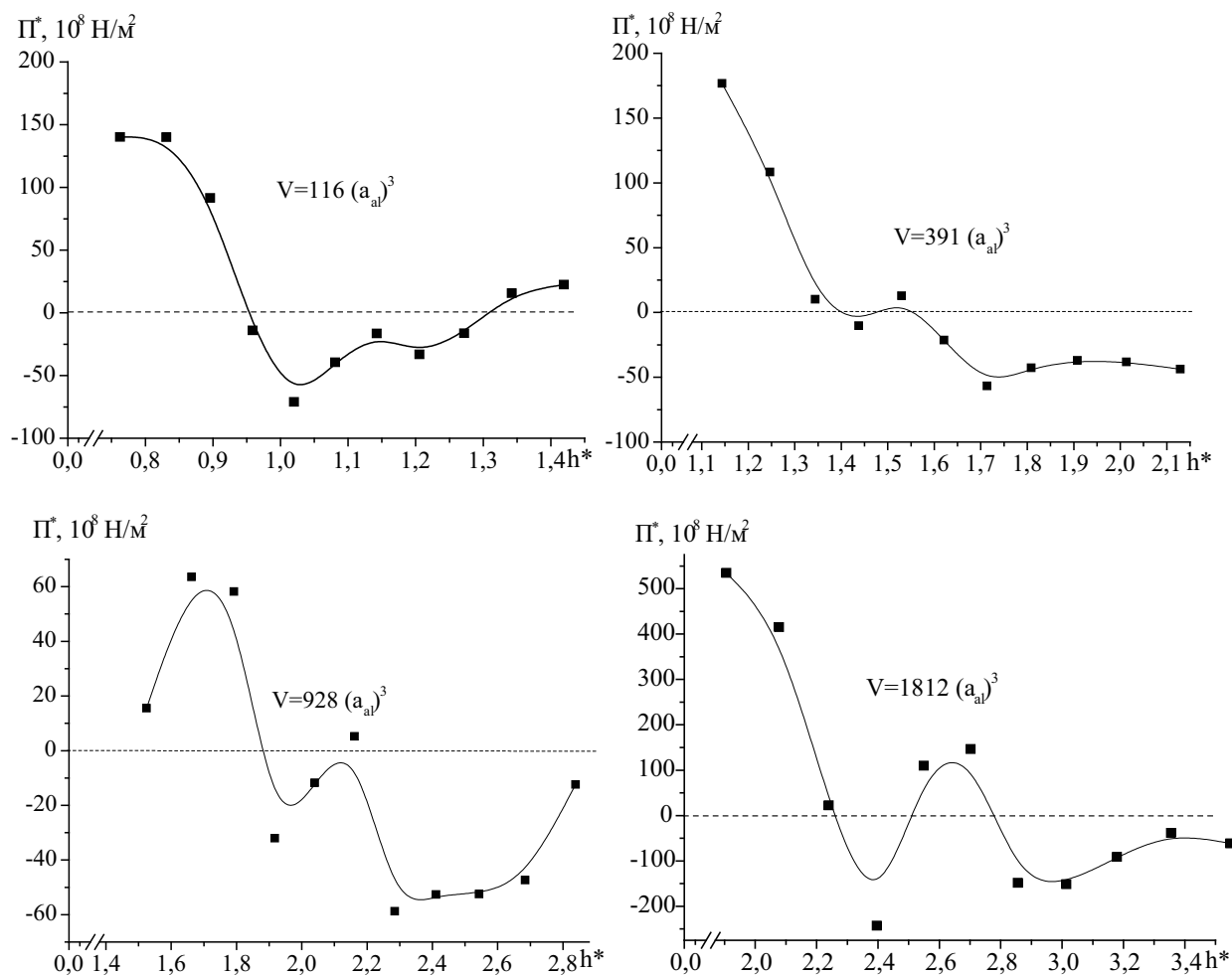


Рис. 5. Зависимость «условных» изотерм расклинивающего давления манжеты декана \bar{P} , найденная по формуле (5), от величины эффективной средней толщины манжеты \bar{h} для систем соответствующих рис. 4

При этом нельзя забывать, что устойчивость такой системы в первую очередь будет определяться соотношением именно энергетических характеристик твердой и жидкой фаз, соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Заметим, что в ряде работ вводятся существенно упрощающие рассмотрения модели формы манжеты. Например, в [9] уравнение образующей мениска аппроксимировалось параболой, что позволяло существенно упростить определение поверхностного натяжения пленки и расклинивающего давления в ней. В то время как в работе [1] при моделировании формы перешейка между спекаемыми сферическими частицами форма профиля мениска манжеты описывалась уравнением окружности. Однако стоит заметить, что рост манжеты происходит и с использованием вещества твердых частиц. Таким образом, в рамках этой

модели применение метода термодинамической теории возмущений фактически становится невозможным.

К сожалению, для проверки и уточнения самой методики вычисления удельной избыточной свободной энергии и расклинивающего давления для подобных систем необходимы экспериментальные данные в заданном диапазоне размеров, а также данные по параметрам межмолекулярного взаимодействия в таких системах. Например, для оценки значений ϵ_{sl} и a_{sl} мы использовали правило смещения Лоренца-Бертло: $\epsilon_{sl} = \sqrt{\epsilon_s \epsilon_l}$, $a_{sl} = (a_s + a_l)/2$. Отметим, что в обзорах [10, 11] представлены только теоретические результаты, которые не сопоставляются и не апробированы экспериментальными данными и носят скорее фундаментальный характер. При этом в [11] рассмотрены различные определения расклинивающего давления и их использование для включения расклинивающего

давления в термодинамику фазовых равновесий, а также возникающее при этом термодинамическое определение толщины в тонкой пленки.

Необходимо также отметить, что к настоящему времени проблема экспериментального и теоретического исследования устойчивости многофазных наносистем далека от решения и сохраняет свою актуальность и остроту. Впервые в рамках ТТВ на основе определения равновесной формы манжеты декана между двумя твердыми сферическими наночастицами алюминия исследована избыточная свободная энергия такой системы. Анализируя избыточную свободную энергию манжеты декана, расположенной между двумя твердыми сферическими наночастицами алюминия, мы пришли к выводу, что при увеличении размера твердых сферических частиц (уменьшении угла смачивания) избыточная свободная энергия постоянной по объему манжеты имеет последовательные локальные экстремумы, число которых с увеличением объема манжеты может увеличиваться. Далее с ростом средней толщины манжеты избыточная свободная энергия нелинейно увеличивается до некоторого предельного значения, соответствующего максимальному радиусу твердых частиц (или минимальному значению угла смачивания). На основе полученных зависимостей избыточной свободной энергии манжеты для исследования устойчивости такой системы было введено в рассмотрение «условное» расклинивающее давление. Было установлено, что при увеличении объема манжеты область размеров, в которой подобная

система должна быть устойчива, также смещается в область больших толщин.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степанов Ю. Н., Алымов М. И. // Металлы. 2005. № 1. С. 34.
2. Samsonov V. M., Sdobnyakov N. Yu., Bazulev A. N. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2004. V. 239. P. 113.
3. Sdobnyakov N. Yu., Samsonov V. M. // Central European Journal of Physics. 2005. V. 1. № 3. P. 474.
4. Щербаков Л. М. Оценка избыточной свободной энергии малых объектов. В кн: Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1964. С. 17.
5. Сдобняков Н. Ю., Кульпин Д. А., Самсонов В. М. и др. // Известия РАН. Серия физическая. 2009. Т. 73. №11. С. 1652.
6. Самсонов В. М., Сдобняков Н. Ю. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. № 2. С. 73.
7. Schiff D. // Physical Review. 1969. V. 186. № 1. P. 151.
8. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 398 с.
9. Иванов И. Б., Тошев Б. В. К термодинамике тонких жидких пленок конечной толщины. В кн.: Поверхностные явления в жидкостях. Л.: ЛГУ, 1975. С. 20.
10. Старов В. М., Чураев Н. В. // Коллоидный журнал. 1978. Т. 40. № 5. С. 909.
11. Русанов А. И. // Коллоидный журнал. 2007. Т. 69. №1. С. 43.

Сдобняков Николай Юрьевич — доцент кафедры теоретической физики Тверского государственного университета; тел.: (903) 0759377, e-mail: nsdobnyakov@mail.ru

Кульпин Денис Александрович — младший научный сотрудник кафедры теоретической физики Тверского государственного университета; тел.: (920) 6929475, e-mail: disasoft@mail.ru

Самсонов Владимир Михайлович — профессор, заведующий кафедрой теоретической физики Тверского государственного университета; тел.: (4822) 421487, e-mail: samsonoff@inbox.ru

Соколов Денис Николаевич — младший научный сотрудник кафедры теоретической физики Тверского государственного университета; тел.: (906) 6548411, e-mail: dnsokolov@mail.ru

Sdobnyakov Nikolay Y. — the senior lecturer of chair of the theoretical physics, Tver State University; tel.: (903) 0759377, e-mail: nsdobnyakov@mail.ru

Kulpin Denis A. — the minor scientific employee of chair of the theoretical physics, Tver State University; tel.: (920) 6929475, e-mail: disasoft@mail.ru

Samsonov Vladimir M. — professor, the chief of chair of the theoretical physics, Tver State University; tel.: (4822) 421487, e-mail: samsonoff@inbox.ru

Sokolov Denis N. — the minor scientific employee of chair of the theoretical physics, Tver State University; tel.: (906) 6548411, e-mail: dnsokolov@mail.ru

Базулев Анатолий Николаевич — доцент кафедры теоретической физики Тверского государственного университета; тел.: (920) 6904558, e-mail: tolikbn@mail.ru

Цветкова Елена Александровна — младший научный сотрудник кафедры теоретической физики Тверского государственного университета; тел.: (904) 0218050, e-mail: nsdobnyakov@mail.ru.

Bazulev Anatolii N. — the senior lecturer of chair of the theoretical physics, Tver State University; tel.: (920) 6904558, e-mail: tolikbn@mail.ru

Tsvetkova Elena A. — the minor scientific employee of chair of the theoretical physics, Tver State University; tel.: (904) 0218050, e-mail: nsdobnyakov@mail.ru

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАКРОФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В БИНАРНЫХ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЯХ

© 2011 О. Е. Сидоренко, А. С. Шестаков, Б. Л. Оксенгендлер, Е. С. Никоненко

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

Поступила в редакцию: 29.11.2010 г.

Аннотация. В работе проводится компьютерное моделирование макрофазового разделения в бинарных полимер-полимерных смесях с использованием метода самосогласованного поля для полимерных систем, для того чтобы определить насколько согласуются результаты компьютерного моделирования с теоретическими расчетами и экспериментальными данными.

Ключевые слова: бинарные полимер-полимерные смеси, макрофазовое разделение, компьютерное моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Как правило, полимерное изделие представляет собой сложную, многокомпонентную систему, в которую помимо полимера может входить наполнитель, пластификатор, армирующие элементы и т.д. При этом часто используются полимер-полимерные композиции, изменяя качественный и количественный состав которых, можно варьировать механические и физико-химические свойства системы [1].

Интересно отметить, что процессы фазового разделения, происходящие в полимерном изделии, могут играть как положительную, так и отрицательную роль. Если состав наполненной полимер-полимерной смеси подобран так, что механические напряжения приводят к фазовому разделению и возникновению поверхности раздела фаз вблизи частиц наполнителя, то это приводит к увеличению механической прочности образца. С другой стороны, если фазовое разделение происходит в оргстеклах, то это может привести к помутнению полимерного образца и увеличению его хрупкости [2].

Таким образом ясно, что изучение фазового разделения в полимер-полимерных смесях, как теоретическое, так и экспериментальное является достаточно актуальным и важным.

В пакете ОСТА [3], предназначенном для мультимасштабного моделирования (multi-scale simulation) полимерных систем, реализован метод самосогласованного поля для растворов и полимер-полимерных смесей, в рамках решеточной модели полимерных цепей. Это дает возможность прово-

дить компьютерное моделирование процессов фазового разделения в растворах и смесях полимеров различного строения и состава. В связи с этим возникает вопрос, где же место результатов компьютерного моделирования в «вилке» между аналитической теорией и экспериментом при изучении фазового разделения в бинарных полимерных смесях.

Целью данной работы является компьютерное моделирование фазового разделения в бинарных полимер-полимерных смесях и сопоставление его результатов с теоретическими расчетами [4, 5] и экспериментальными данными [6].

МЕТОДИКА СОПОСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

При экспериментальном изучении макрофазового разделения полимер-полимерных смесей фазовая диаграмма строится в координатах состав — температура. Чтобы иметь возможность сравнивать экспериментальные результаты [6] с теоретическими [4, 5] и с результатами компьютерного моделирования следует построить экспериментальную фазовую диаграмму в координатах состав — параметр Флори-Хаггинса.

Следуя [4], рассмотрим почти симметричный случай макрофазового разделения бинарной полимер-полимерной смеси, когда точки на кривой бинодали определяются равенством нулю обменного химического потенциала, а числа сегментов N_1 и N_2 , входящих в цепи 1 и 2 очень близки, но

различны. Тогда уравнения бинадали (1) и спинодали (2) для бинарной полимер-полимерной смеси можно представить в виде:

$$\chi = -\frac{1}{1-2\phi_1} \left[\frac{\ln(\phi_1)}{N1} + \frac{1}{N1} - \frac{\ln(1-\phi_1)}{N2} - \frac{1}{N2} \right] \quad (1)$$

$$\chi = \frac{1}{2 \cdot N1 \cdot \phi_1} + \frac{1}{2 \cdot N2 \cdot (1-\phi_1)}, \quad (2)$$

здесь χ — параметр Флори — Хаггинса, ϕ_1 — объемная доля полимера 1, $N1$ — число сегментов в молекуле полимера 1, $N2$ — число сегментов в молекуле полимера 2.

Известно [4, 5], что для параметра Флори-Хаггинса характерна обратно пропорциональная зависимость от температуры, которую можно представить следующим образом:

$$\chi = \frac{p_0}{t + p_1}, \quad (3)$$

здесь t — температура системы, p_0 и p_1 — варьируемые параметры.

В соответствии с этим уравнение бинадали принимает вид:

$$\frac{p_0}{t + p_1} = -\frac{1}{1-2\phi_1} \left[\frac{\ln(\phi_1)}{N1} + \frac{1}{N1} - \frac{\ln(1-\phi_1)}{N2} - \frac{1}{N2} \right]. \quad (4)$$

В полученном выражении величины $N1$ и $N2$ удобно считать подгоночными параметрами (т.е. $N1 = p_3$ и $N2 = p_4$). С учетом этого, из выражения 3 получим:

$$t_{FH}(\phi, p) = -\frac{p_0(1-2\phi)}{\frac{\ln(\phi)}{p_2} + \frac{1}{p_2} - \frac{\ln(1-\phi)}{p_3} - \frac{1}{p_3}} - p_1.$$

Так как уравнению бинадали отвечает кривая сосуществования фаз, то для того, чтобы определить насколько хорошо экспериментально полученная фазовая диаграмма полимер — полимерной смеси согласуется с теорией Флори — Хаггинса, следует найти минимум целевой функции:

$$F_{aim}(p) = \sum_{i=1}^n (t_i - t_{FH}(\phi_i, p))^2, \quad (5)$$

здесь $F_{aim}(p)$ — целевая функция, t_i — экспериментальное значение температуры ФР, ϕ_i — состав системы, соответствующий температуре t_i , $t_{FH}(\phi_i, p)$ — температура ФР, рассчитанная по ТФХ, p — вектор оптимизируемых параметров.

Для выполнения оптимизации (нахождения минимума целевой функции (5)) мы использовали математический пакет MathCad [7]. В этом пакете для решения задач нелинейной оптимизации используется алгоритм Левенберга — Марквардта [8]. На рис. 1 проводится сопоставление результатов теории Флори-Хаггинса с экспериментальными данными [6] для системы полистирол (ММ=3570 а.е.м.) — полибутадиен (ММ=2250 а.е.м.) в координатах температура — объемная доля полистирола.

Оптимизированные параметры (вектор p) позволяют построить бинадаль (уравнение 1) и спинодаль (уравнение 2) для экспериментальной си-

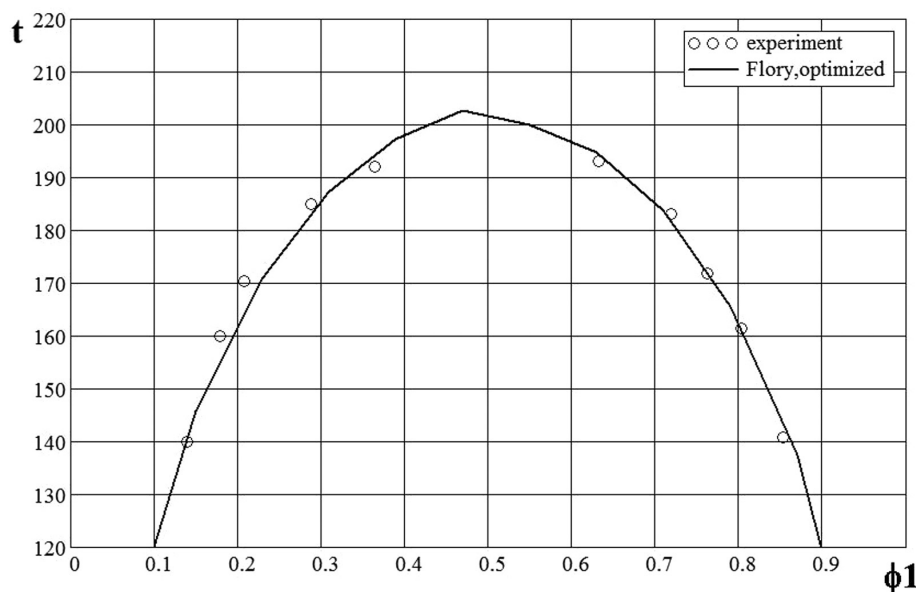


Рис. 1. Результаты теории Флори-Хаггинса, полученные при оптимизации целевой функции (5) и экспериментальные данные [6] для системы полистирол (ММ=3570 а.е.м.) — полибутадиен (ММ=2250 а.е.м.) в координатах температура — объемная доля полистирола

стемы в координатах состав — параметр Флори Хаггинса и, используя уравнение 3, найти значения χ , соответствующие температурам фазового разделения на экспериментальной фазовой диаграмме. В свою очередь, это дает возможность оценить согласие эксперимента с теорией Флори и с результатами компьютерного эксперимента.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Одним из самых известных методов теоретического описания полимерных систем считается метод самосогласованного поля. Теория самосогласованного поля для полимерных систем широко, и уже в течение достаточно долгого времени используется при изучении полимерных растворов, растворов и расплавов блок-сополимеров, привитых полимеров, полимерных щеток и многих других полимерных систем [9—11]. В основе решеточного варианта теории самосогласованного поля для полимерных систем, реализованного в пакете ОСТА [3], который использовался в данной работе, лежит модель Флори [12]. Использование решеточной модели позволяет рассчитать число допустимых конформаций для каждой цепи. При этом энергия взаимодействия сегментов учитывается с помощью параметра Флори-Хаггинса.

В теории самосогласованного поля считается, что каждый полимерный сегмент (и, следовательно, каждая макромолекула) находится в некотором потенциальном поле, которое создается другими сегментами и молекулами растворителя, образующими систему. Такое поле принято называть средним или молекулярным.

Суть метода самосогласованного поля для полимерных систем заключается в том, что ансамбль взаимодействующих полимерных цепей заменяется системой невзаимодействующих полимерных молекул, находящихся в молекулярном поле [3, 5]. Это поле определяет конформации полимерных молекул и, таким образом, задает пространственное распределение полимерных сегментов. С другой стороны, потенциальное молекулярное поле зависит от распределения полимерных сегментов. Вычисления сводятся к определению молекулярного поля таким образом, что оно согласуется с пространственным распределением сегментов полимера, которое это поле создает.

При изучении фазового разделения в полимер — полимерных смесях удобно использовать ячейку моделирования прямоугольной формы с использованием периодических граничных усло-

вий. В ячейке находятся полимерные цепи двух видов: построенные из сегментов 1 типа и построенные из сегментов 2 типа.

В рамках рассматриваемой решеточной модели взаимодействие между полимерами определяется величиной параметра Флори — Хаггинса. Таким образом, в проводимых вычислениях «конкретная индивидуальность» полимерной системы определяется именно этим параметром и числом сегментов, из которых состоит макромолекула. Поэтому, чтобы привязать результаты вычислений к конкретной полимерной системе, следует задать величину параметра Флори — Хаггинса и число сегментов, входящих в макромолекулы разного типа для системы, которая является предметом исследования.

Учитывая симметрию задачи ясно, что равновесная концентрация сегментов меняется только в направлении оси x . Поэтому можно ограничиться рассмотрением только одномерного случая, рассматривая зависимость равновесных концентраций сегментов только для координаты x . При проведении моделирования рассматривалась прямоугольная ячейка, разбитая на 32 узла по каждой оси. В результате проведения моделирования можно получить значения концентрации сегментов в каждом узле решетки.

На рис. 2 представлены зависимости состава системы от координаты x базовой ячейки моделирования при объемной доле первого и второго полимеров $\phi_0 = 0.2$; $\phi_1 = 0.8$. Как видно из представленного рисунка, при значении параметра Флори-Хаггинса $\chi = 0.05$ фазового разделения в системе не происходит, так как концентрация сегментов в базовой ячейке не зависит от координаты x и постоянна по всему объему, совпадая с общей концентрацией сегментов.

При значении параметра Флори-Хаггинса $\chi = 0.2$ (рис. 3) в системе происходит фазовое разделение, так как объем базовой ячейки разделен на две области. В первой с x — координатой в интервале от 0 до 5 концентрация сегментов 1 типа (ϕ_0) близка к единице, а концентрация сегментов 2 типа (ϕ_1) — близка к нулю. Во второй, с x — координатой в интервале от 10 до 32 концентрация сегментов 1 типа близка к нулю, а концентрация сегментов 2 типа — близка к единице. Изменение концентраций сегментов происходит в достаточно узкой области, которая соответствует поверхности раздела фаз.

Для того чтобы получить фазовую диаграмму в компьютерном эксперименте, мы провели серию

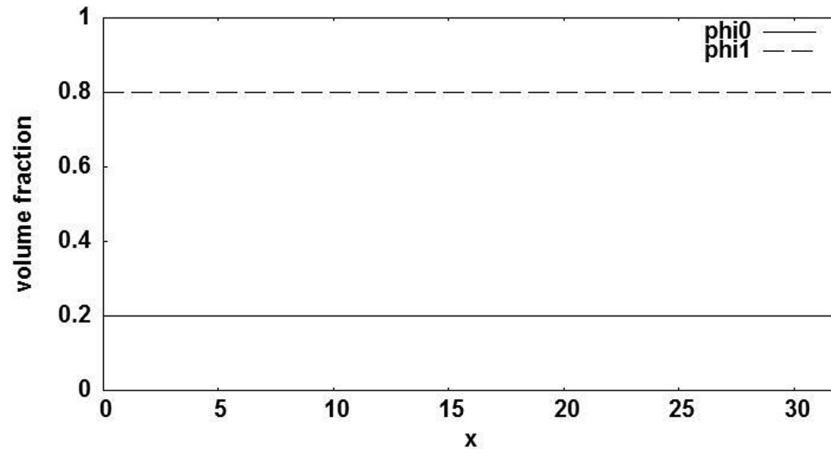


Рис. 2. Зависимость объемной доли сегментов первого (ϕ_0) и второго (ϕ_1) полимера от координаты x базовой ячейки. Состав системы $\phi_0 = 0.2$; $\phi_1 = 0.8$, параметр Флори — Хаггинса $\chi = 0.05$

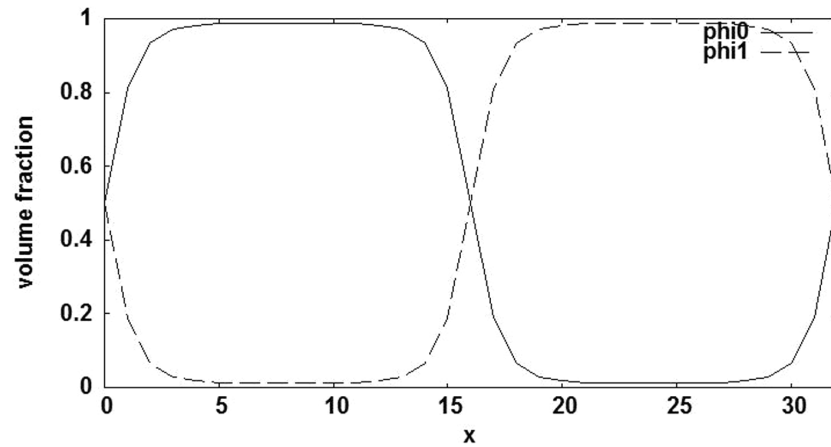


Рис. 3. Зависимость объемной доли сегментов первого (ϕ_0) и второго (ϕ_1) полимера от координаты x базовой ячейки. Состав системы $\phi_0 = 0.5$; $\phi_1 = 0.5$, параметр Флори — Хаггинса $\chi = 0.2$

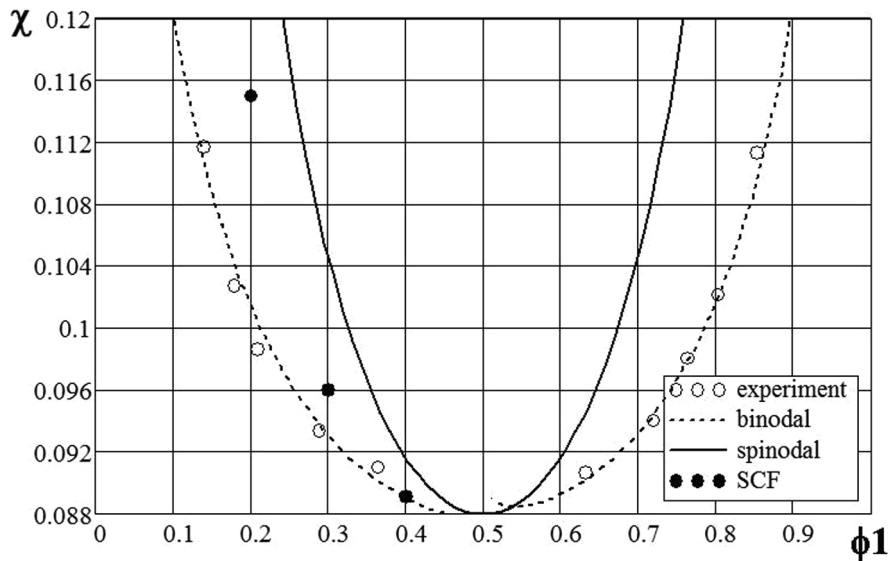


Рис. 4. Фазовая диаграмма для системы полистирол (ММ= 3570 а.е.м.) — полибутадиен (ММ=2250 а.е.м.) в координатах параметр Флори — Хаггинса — объемная доля полистирола: сопоставление экспериментальных результатов с теорией Флори и теорией самосогласованного поля

расчетов, в которых при заданном составе системы (ϕ_1) изменялось значение параметра Флори — Хаггинса. Это позволило определить значения χ , которым соответствует начало фазового разделения смеси. Проведя аналогичные расчеты для разных составов, мы получили точки (в координатах ϕ — χ), отвечающие началу фазового разделения бинарной полимер-полимерной смеси (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как было показано Эдвардсом [6], поведение одиночной полимерной цепи, находящейся в полимерном расплаве или растворе, описывается уравнением аналогичным уравнению Шредингера, в котором роль времени играет степень полимеризации. Это позволяет при изучении полимерных систем использовать методы, разработанные для решения задач квантовой механики. К настоящему времени существует достаточно много пакетов для проведения квантовохимических расчетов, которые разрабатываются и совершенствуются в течение достаточно долгого времени. Для полимерных объектов такие системы появились сравнительно недавно. Поэтому для определения границ применимости методов реализованных в [3], сопоставление результатов расчетов выполненных в ОСТА с экспериментом и аналитической теорией представляет определенный интерес.

Как видно из данных, представленных на рис. 4, экспериментальные данные [6] неплохо согласуются с аналитической теорией [4] и результатами компьютерного моделирования, выполненного на основе метода самосогласованного поля для полимерных систем, реализованного в пакете ОСТА [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель С. Я. Физика полимеров. М: Наука, 1986. 546 с.
2. Пол Д., Бакнелл К. Полимерные смеси. Москва: НОТ, 2009. В 2-х томах. 1200 с.
3. www.octa.jp
4. Аскадский А. А., Хохлов А. Р. Введение в физическую химию полимеров. М.: Научный мир, 2009. 384 с.
5. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. 386 с.
6. Чалых А. Е., Герасимов В. К., Михайлов Ю. М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998. 215 с.
7. Дьяконов В., Абраменкова И. Mathcad 8 PRO в математике, физике и Internet. М.: Нолидж, 1999. 365 с.
8. Marquardt D. // J. Appl. Math. 1963. V. 11. P. 431—441.
9. Daoulas K. Ch., et al. // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 7134—7149.
10. Lin E. K., Gast A. P. // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 390—397.
11. Yang Y., Qiu F., Tang P., Zhang P. // Science in China: Series B Chemistry. 2006. V. 49. №. 1. 2143 p.
12. Flory P. J. // J. Chem. Phys. 1942. V. 9. P. 440.

Сидоренко Олег Евгеньевич — к.ф.-м.н., старший преподаватель, кафедра высокомолекулярных соединений и коллоидов, Воронежский государственный университет; e-mail: oleg1962@yandex.ru

Шестаков Александр Станиславович — к.х.н., доцент, кафедра высокомолекулярных соединений и коллоидов, Воронежский государственный университет; e-mail: shas@vmail.ru

Оксенгендлер Борис Леонидович — д.ф.-м.н., профессор, ведущий научный сотрудник, Институт химии и физики полимеров Академии Наук Республики Узбекистан; e-mail: oksengendlerbl@yandex.ru

Никоненко Екатерина Сергеевна — магистрант, кафедра высокомолекулярных соединений и коллоидов, Воронежский государственный университет

Sidorenko Oleg E. — PhD (physical and mathematical sciences), senior lecturer chair of high-molecular compounds and colloid, Voronezh State University; e-mail: oleg1962@yandex.ru

Shestakov Alexander S. — PhD (chemistry sciences), assistant of professor chair of high-molecular compounds and colloid, Voronezh State University; e-mail: shas@vmail.ru

Oksengendler Boris L. — grand PhD (physical and mathematical sciences), professor, leading researcher, Institute of Polymer Chemistry and Physics, Uzbek Academy of Sciences; e-mail: oksengendlerbl@yandex.ru

Nikonenko Ekaterina S. — the undergraduate student, Voronezh State University

СВОЙСТВА ВОДЫ В ГЕЛЯХ ГИДРОФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2011 Н. Б. Ферাপонтов, С. Н. Вдовина, А. Н. Гагарин, Н. Л. Струсовская, М. Г. Токмачев

Московский государственный университет, Ленинские горы 1, стр. 3, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию: 07.02.2011 г.

Аннотация. Исследовано влияние природы полимерной цепи, полярных групп, природы и количества сшивающего агента на количество и свойства воды в набухших гидрофильных полимерах. Показано, что для систем «полимер — водяной пар» и «полимер — жидкость» существуют два разных равновесных состояния, различающихся не только количеством, но и свойствами воды в полимере. Проанализированы причины этого явления. На основании полученных результатов дано объяснение явления синерезиса и эффекта Шредера.

Ключевые слова: гидрофильный полимер, набухание, синерезис, равновесие набухания, свойства воды в полимере.

ВВЕДЕНИЕ

Гидрофильными называются полимеры, в состав которых входят полярные группы. Это могут быть группы как способные к диссоциации на ионы, так и недиссоциирующие, однако в обоих случаях именно они обеспечивают взаимодействие полимера с водой. Сорбция воды такими полимерами происходит уже в атмосфере водяного пара.

Полимерные цепи гидрофильных полимеров (далее — просто полимеров) в воде соединены друг с другом поперечными связями, природа которых различна. Из-за наличия этих связей такие полимеры не растворяются полностью, так как растворение останавливается на стадии набухания, в результате которого образуются полимерные гели [1]. Полимерные гели (ПГ) — это системы, состоящие из сшитого полимера, растворителя и, в общем случае, растворенных низкомолекулярных соединений.

Исследования свойств воды в гелях, выполненные различными методами [2—8], показали, что вода в них находится в двух разных состояниях. Часть воды обладает свойствами чистой воды, такую воду называют «свободной». Свойства другой части воды резко отличаются от свойств «свободной», она получила название «связанной».

В данной работе основное внимание уделено исследованию влияния природы полярных групп и сшивающего агента на количество и свойства «свободной» и «связанной» воды и на ее распределение в ПГ. Изучено равновесие в системах «полимер — пар» и «полимер — вода». Исследование

выполнено тремя методами: изопиестическим, оптическим [9] и методом динамической десорбционной порометрии (ДДП) [10].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Специфика взаимодействия гидрофильных полимеров с водой связана с большой массой полимерных молекул, которая составляет обычно от тысяч до миллионов углеродных единиц. Еще большие значения массы характерны для таких же молекул, сшитых поперечными связями. Аналогичными массами обладают и твердые мелкодисперсные коллоидные частицы. Как показано в работе [11], свойства полимерных молекул во многом совпадают со свойствами дисперсных частиц. Основные свойства дисперсных систем связаны с особенностями распределения ионов вблизи поверхности раздела фаз. Эти же свойства характерны и для полимеров. Кроме того, в работе [12] указано, что для молекул полиэлектролитов характерно наличие пространственного электрического заряда, характеризующегося высокой плотностью вдоль молекулы и в ее ближайшей окрестности. В результате, также как и в случае обычных поверхностей, в окрестности фиксированных ионов полимерной молекулы противоионы образуют ионную атмосферу, на которую оказывает влияние пространственный электрический заряд полимерной молекулы.

От дисперсных частиц полимерные молекулы отличаются тем, что при контакте с водой изменяют свою конфигурацию, хотя молекулярная масса

полимера при этом не изменяется. В воде полимерные цепи распрямляются, тем самым увеличивая объем, в котором они находятся. Увеличение объема, занимаемого молекулой, по сути, и является результатом процесса растворения полимера. В тех случаях, когда полимерные молекулы соединены поперечными связями, они при растворении образуют объемную полимерную сетку, размеры которой определяются природой и количеством поперечных связей. Результатом набухания сшитых полимеров является образование ПГ. Их следует относить к связнодисперсным, биконтинуальным системам, в которых полимерный каркас выполняет функцию твердой фазы. Расстояния между полимерными цепями в ПГ зависят от свойств полимерной сетки и могут изменяться от нескольких ангстрем до сотен нм. При этом расстояния между полярными группами вдоль главной оси полимера не изменяются. Данное свойство полимерных молекул аналогично свойству твердой поверхности, на которой расстояния между ионами, не переходящими в раствор из твердой фазы, также постоянно. Совпадение свойств позволяет использовать для описания поведения полимеров в воде тот же подход, что и для описания дисперсных систем.

Возникающее при диссоциации пространственное разделение ионов приводит к образованию так называемого диффузного слоя (ДС) на границе раздела твердой и жидкой фаз, а в случае полимеров - вдоль полимерной цепи. Представление о ДС было введено Гуи и Чепменом для описания свойств гелей, образованных коллоидными частицами. Главной особенностью ДС является отличие состава раствора в нем от состава раствора в остальном объеме.

В теории сильных электролитов Дебая — Хюккеля, развитой несколько позже теории Гуи — Чепмена, была введена величина δ , характеризующая толщину ДС. Было показано, что расстояние, на котором сказывается влияние фиксированных групп на свойства воды, окружающей эти группы, не превышает нескольких нм. Более удаленные молекулы воды не испытывают влияния полярных групп, и для них характерны свойства «свободной», т.е. чистой воды. Следовательно, если в геле расстояние между двумя полимерными цепями превышает толщину двух ДС, то влияние полимера на дисперсионную среду (воду) вне этих слоев отсутствует, и вода, находящаяся между ними, будет обладать свойствами «свободной» воды. Этот вывод важен при рассмотрении свойств воды в полимерных гелях, в которых, как уже говорилось

выше, расстояния между полимерными цепями могут изменяться в достаточно широких пределах.

ДС всегда присутствует на границе твердая поверхность — жидкость. В обычных системах доля его объема от объема всей жидкости бесконечно мала, но в коллоидных системах, где удельная площадь поверхности велика, эта доля становится весьма заметной. Еще более заметна доля объема ДС в полимерных гелях, где ДС представляет собой гидратную оболочку полимерной цепи.

Образование ДС в полимерах происходит уже при контакте с водяным паром. В результате сорбции и последующей конденсации воды гидратированный полимер приобретает следующие свойства:

Сорбция воды полимером из пара сопровождается увеличением, как массы, так и объема набухшего полимера.

При постоянных P и T удельное количество воды в ДС (т.е. концентрация полярных групп) изменяется в зависимости от давления водяного пара.

Изотермы сорбции и десорбции воды полимером совпадают.

Заметно снижается температура замерзания «связанной» полимером воды.

Если полимер является полиэлектролитом, то в набухшем в паре полимере возникает электропроводность [13].

Перечисленные свойства характерны и для обычных растворов, поэтому в работе [14] было предложено выделить полимер и окружающий его ДС как фазу полимерного раствора (ПР). ПР - это раствор, состоящий из полимера и «связанной» воды. Этот прием позволяет разделить воду в геле на «свободную» и «связанную».

Выделение фазы ПР позволяет рассматривать набухший в жидкой дисперсионной среде полимер (гель) как двухфазную систему, состоящую из двух жидких фаз: ПР и дисперсионной среды (если полимер находится в воде, его гель состоит из ПР и воды). При переносе геля из воды в атмосферу водяного пара на границе гель — пар возникает поверхностное натяжение, которое стремится уменьшить поверхность геля и, соответственно, его объем. Точнее, уменьшить свою поверхность стремится фаза ПР, которая в воде имела форму объемной полимерной сетки. Под действием силы поверхностного натяжения «свободная» вода вытесняется из объема геля, и на его поверхности образуются выпуклые мениски с радиусами скругления, соответствующими расстояниям между полимерными цепями. Так как это радиусы нанометрового размера, то относительное давление

пара над ними превышает единицу, и, в свою очередь, приводит к испарению «свободной» воды из геля, которое происходит даже в атмосфере насыщенного водяного пара (при $p/p^\circ = 1$). Это явление носит название синерезис. В результате синерезиса «свободная» вода испаряется из геля, и в равновесии с паром остается только ПР, в котором активность воды находится в равновесии с относительным давлением пара $p/p^\circ = 1$.

Если ПР снова поместить в воду, то вновь образуется гель с теми же характеристиками, как и в предыдущем случае. Причина набухания, как уже указывалось выше, связана с растворением полимера в воде, а прекращение растворения и образование геля — с наличием поперечных связей между отдельными цепями.

Таким образом, выделение в ПГ фазы ПР позволяет объяснить причину синерезиса гелей и ответить на вопрос о причине различного набухания полимеров в воде и насыщенном водяном паре. Этот эффект известен в литературе как парадокс Шредера [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже указывалось выше, основная часть исследований выполнена тремя методами: изопиестическим, оптическим и методом ДДП. Перечень

исследованных полимеров и их характеристики приведены в табл. 1.

Известно, что в воде полимеры набухают сильнее, чем в паре (эффект Шредера). Результаты исследования взаимодействия полимеров с водяным паром обычно приводятся в виде изотерм сорбции воды. Методом ДДП получали изотермы десорбции (рис. 1). Установлено, что во всем исследованном интервале концентраций изотермы сорбции воды в пределах ошибки эксперимента совпадают с изотермами десорбции. Это значит, что полученные результаты являются равновесными. Совпадение наблюдали для всех без исключения исследованных полимеров.

Из совпадения изотерм следует, что количество «связанной» воды в полимере остается таким же, как и в паре, а изменение объема связано со «свободной» водой. Установлено, что при давлении пара $p/p^\circ = 1$ из образца испаряется вода, которая находилась не только вне геля, но и частично внутри геля. Следовательно, методом ДДП нельзя определить количество «свободной» воды в геле, так как ее свойства не отличаются от свойств воды, которая находилась вне полимера. Тем не менее, этим методом установлено, что вся вода, кроме «связанной», испаряется из геля при относительном давлении пара, равном единице, то есть при том же давлении,

Таблица 1. Перечень основных полимеров, исследованных в работе

Марка полимера	Тип матрицы	Сшивка, масс. %	Полярные группы	Ионная форма
КУ-2х4	Стирол-дивинилбензол (ДВБ)	4	$-\text{SO}_3^-$	H^+
КУ-2х8	Стирол-ДВБ	8	$-\text{SO}_3^-$	$\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{K}^+$
КУ-2х12	Стирол-ДВБ	12	$-\text{SO}_3^-$	H^+
КРС-20п	Стирол-ДВБ	20	$-\text{SO}_3^-$	H^+
РРС-100	Стирол-ДВБ	8	$-\text{SO}_3^-$	H^+
Dowex 50х8	Стирол-ДВБ	8	$-\text{SO}_3^-$	H^+
АВ-17х8	Стирол-ДВБ	8	$-\text{N}(\text{CH}_3)^+$	$\text{OH}^-, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$
КБ-4	Полиметакрилат-ДВБ	6,5	$-\text{COO}^-$	Na^+, K^+
ФФС 1,6/0,8	Фенолформальдегидная смола (ФФС)	—	$-\text{OH}$	H^+
ПВС-линейный	Поливиниловый спирт (ПВС)	—	$-\text{OH}$	
ПВС-10	ПВС — эпихлоргидрин (ЭХГ)	25	$-\text{OH}$	
ПВС-20	ПВС — ЭХГ	50	$-\text{OH}$	
ПААм-3р	Полиакриламид (ПААм)	3	$-\text{CONH}_2$	
ПААм-3	ПААм	3	$-\text{CONH}_2$	
ПААм-6	ПААм	6	$-\text{CONH}_2$	

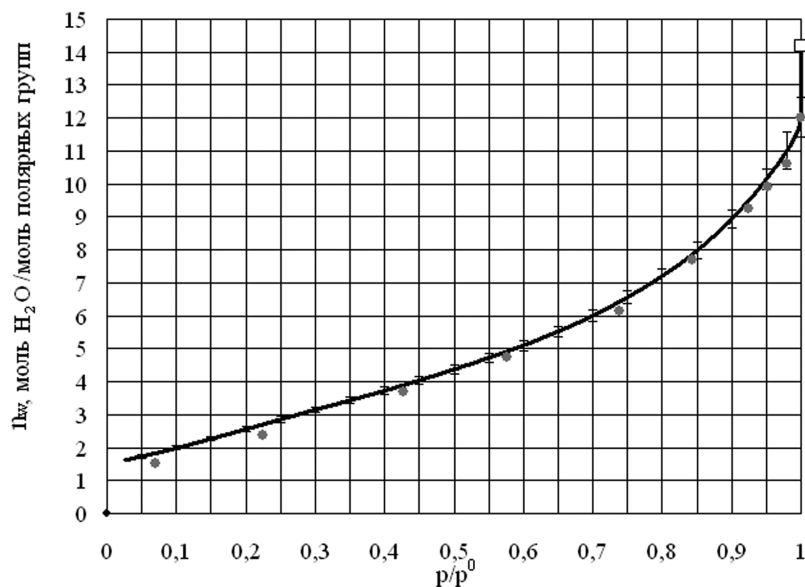


Рис. 1. Изотермы сорбции и десорбции воды для сульфокатионита с 8% ДВБ в H^+ -форме: (●) — изотерма сорбции воды; (▲) — изотерма десорбции воды; (□) — количество воды в полимере, определенное оптическим методом

при котором испаряется вода, находящаяся снаружи. Таким образом, методом ДДП показано, что синерезис наблюдается для всех полимеров даже в атмосфере насыщенного водяного пара.

Определение количества «свободной» воды в набухшем полимере выполнено с привлечением результатов, полученных оптическим методом. Этим методом измеряли объемы гелей в воде. Затем с учетом изменений парциальных мольных объемов воды рассчитывали массу всей воды в набухшем полимере и, вычитая из нее массу «связанной» воды, находили массу «свободной» воды. Результаты таких расчетов приведены в табл. 2. Видно, что полимеры, набухшие в воде, всегда содержат «свободную» воду. Кроме того, из полученных данных следует, что на количество «свободной» воды в полимерах влияют как природа самой полимерной молекулы, так и природа и количество сшивающего вещества. В таблице 2 приведены соотношения долей «свободной» и «связанной» воды в гелях сшитых полимеров разной природы. Хорошо видно, что количества «свободной» и «связанной» воды в ПГ сопоставимы.

Оптическим методом было исследовано также влияние активности воды во внешнем растворе на количество «свободной» воды в геле. Эксперименты проводили на водородной форме катионитов, а в качестве внешней фазы использовали растворы H_2SO_4 различных концентраций.

Результаты одного из экспериментов приведены на рис. 2. Как следует из рисунка, изменение

объема ПГ в основном связано с изменением количества «связанной» воды, а количество «свободной» воды изменяется мало. Из этого следует, что расстояние между полимерными цепями в геле постоянно и не зависит от активности воды во внешней фазе. Наблюдаемое при этом изменение объема геля связано с изменением количества «связанной» воды.

Известно, что в полимерах, сшитых ДВБ, количество сорбированной воды уменьшается при увеличении количества поперечных связей. Однако, как было установлено, изотермы, полученные для полимеров с другой сшивкой, говорят о том, что в некоторых случаях сшивка не влияет на удельную сорбцию воды. В частности, это касается ПВС, сшитого ЭХГ, и ПААм, сшитого N,N-метиленабисакриламидом. Из полученных результатов следует, что для этих полимеров количество сшивок не влияет на количество «связанной» воды. Более того, на примере ПВС установлено, что совпадают изотермы десорбции воды для ПВС, сшитого разным количеством ЭХГ, и линейного (несшитого) полимера.

Таким образом, полученные в работе результаты показали, что наличие сшивки не всегда оказывает влияние на сорбцию полимером воды из пара, а главное, что в паре даже несшитые полимеры обладают предельной степенью набухания. Если длина молекулы сшивающего вещества такова, что не препятствует образованию гидратных оболочек вокруг полимерных цепей, то в этом случае сшивка

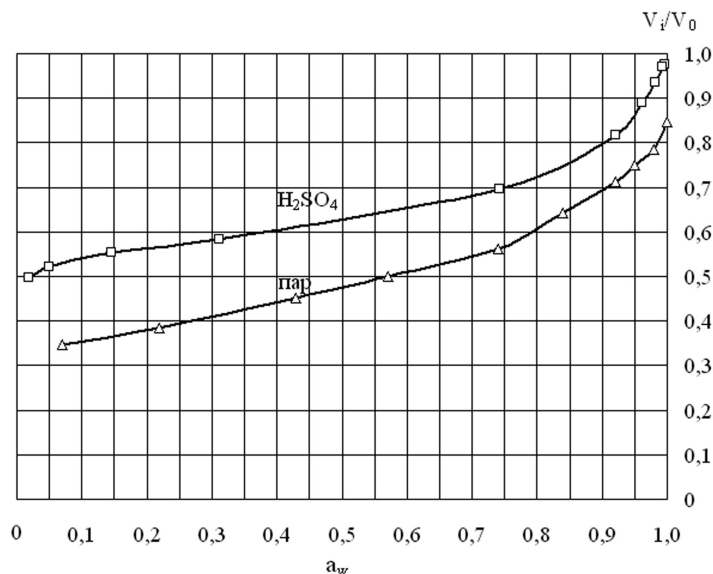


Рис. 2. Влияние агрегатного состояния внешней фазы (пар — жидкость) на набухание сульфокатионита в Н-форме. V/V_0 — относительный объем геля

Таблица 2. Количества «свободной» и «связанной» воды в полимерных гелях, моль H_2O /моль полярных групп

Полимер	Общее влаго- содержание, моль H_2O /моль пол. групп	Количество «связан- ной» воды, моль H_2O / моль пол. групп	Количество «свобод- ной» воды, моль H_2O / моль пол. групп	Доля «сво- бодной» воды, %
КУ-2×4 H^+	29,0±2,0	28,0±0,3	1,0±2,3	3
КУ-2×8 H^+	14,2±0,7	12,2±0,4	2,0±1,1	14
КУ-2×8 Li^+	16,3±1,2	12,5±0,6	3,8±1,8	23
КУ-2×8 K^+	12,4±1,0	8,4±0,5	4,0±1,5	32
КУ-2×12 H^+	≥13,8	10,2±0,3	3,6	26
КРС-20п H^+	≥8,5	7,4±0,2	1,1	13
РРС-100 H^+	15,7±0,7	12,5±0,4	3,2±1,1	20
Dowex 50×8 H^+	15±1	11,8±0,4	3,2±1,4	21
АВ-17×8 OH^-	18,0±1,6	15,5±0,5	2,5±2,1	14
АВ-17×8 Cl^-	22,1±1,6	11,8±0,4	10,3±2,0	47
АВ-17×8 NO_3^-	22,9±1,6	9,5±0,5	13,4±2,1	59
КБ-4 Na^+	> 15	12,0±0,4	> 3	> 20
КБ-4 K^+	≥15	12,0±0,4	≥3	≥20
ФФС 1,6/0,8	≥12,6±0,6	11,3±0,5	≥1,3	≥10
ПВС-линейный	—	10,6±3,0	—	—
ПВС-10	44±1	13,1±0,4	30,9±1,4	70
ПВС-20	40±1	13,1±0,4	26,9±1,4	67
ПААм-3р	≥16,2	12,6±0,5	≥3,6	≥22
ПААм-3	23,5±1,2	12,5±0,5	11,0±1,7	47
ПААм-6	13,6±0,7	12,2±0,5	1,4±1,2	10

не влияет на сорбцию воды из пара. Если сшивки достаточно короткие, то в местах сшивок расстояние между полимерными цепями может оказаться меньше, чем толщина двух гидратных оболочек (двух ДС). В этом случае количество сшивающего агента будет влиять на количество «связанной» воды.

Количество «свободной» воды в геле увеличивается при уменьшении количества сшивки. Этот результат предсказуем. Даже в тех случаях, когда длина молекулы сшивающего вещества достаточно велика, чтобы не препятствовать гидратации полимерных цепей, то все равно сшивка ограничивает максимальное расстояние между ними.

Существование даже у несшитых полимеров предельной степени набухания в паре и отсутствие (в некоторых случаях) влияния сшивки на сорбцию воды из пара указывает на то, что причиной ограниченной сорбции воды полимерами из пара является полимерная цепь, которая наделяет полярные группы свойствами, аналогичными свойствам полярных групп твердых поверхностей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволяют заключить, что при равновесии с паром в полимерах присутствует только «связанная» вода, а при контакте с водой в них проникает также и «свободная» вода. Предложено объяснение причины, по которой для систем «полимер — насыщенный водяной пар» и «полимер — вода» существуют два разных равновесных состояния, различающихся количеством и свойствами воды в полимере. Это связано с двумя разными процессами, происходящими между полимером и водой, а именно — образование гидратных оболочек вокруг полимерных цепочек и поглощение «свободной» воды полимерной глобулой. Первый процесс протекает уже в атмосфере водяного пара. При этом в результате сорбции и последующей конденсации воды происходит образование ПР. От свойств обычных растворов ПР отличаются наличием минимальной предельной концентрации, которая достигается в атмосфере насыщенного водяного пара. Причина существования в ПР минимальной концентрации связана со свойством полимерных молекул образовывать ДС. Объем ДС ограничен, а вода, находящаяся за его пределами, не будет испытывать влияния полярных групп. Следствием этого является тот факт, что минимальная концентрация ПР определяется максимальным количеством воды в объеме ДС.

Второй процесс — это набухание ПР в воде. На образовавшийся в результате сорбции воды ПР

оказывает влияние поверхностное натяжение на границе ПР — пар. Оно препятствует сорбции «свободной» воды и, соответственно, дальнейшему растворению полимера. Если ПР перенести из пара в воду, то поверхностное натяжение исчезает. Это позволяет полимерным молекулам распрямляться, чтобы принять энергетически более выгодное положение. В образующееся при этом пространство между полимерными цепями проникает «свободная» вода. Если полимерные молекулы сшиты, то поперечные связи ограничивают растворение, и оно останавливается на стадии набухания. В результате набухания образуется ПГ — двухфазная система, состоящая из ПР и «свободной» воды, объем которой ограничивается полимерной сеткой. Представлены экспериментальные результаты, которые показывают, что состояние ПГ — пар не является равновесным. Количество «связанной» воды в геле определяется в основном свойствами полярных групп, а количество «свободной» воды — природой и количеством сшивающего агента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 573 с.
2. Николаев Н. И., Григорьева Г. Л., Волков В. И. и др. Ионный обмен / Под ред. М. М. Сенявина. М.: Наука, 1981. С. 91.
3. Frankel L. S. // *Analyt. Chem.* 1973. V. 45. № 8. P. 1570.
4. Куриленко О. Д., Гребенюк В. Д., Манк В. В. // *Вестн. АН УССР.* 1973. № 11. С. 28.
5. Быстров Г. С., Григорьева Г. А., Мазитов Р. К. и др. // *Коллоидн. журн.* 1973. Т. 35. № 2. С. 336.
6. Ребров А. В., Озерин А. Н., Якунин А. Н. и др. // *Высокомолекуляр. соед.* 1987. Т. 29. № 7. С. 1453.
7. Угланская В. А., Чикин Г. А., Селеменов В. Ф. и др. Воронеж: Изд. ВГУ, 1989. 206 с.
8. Деодар С., Лунер Ф. В сб. *Вода в полимерах* / Под ред. С. Роуланда. М.: Мир, 1984. С. 273.
9. Феропонтов Н. Б., Рубин Ф. Ф., Ковалева С. С. Пат. 228250 (2005) // Б. И. 2006. № 24.
10. Школьников Е. И., Волков В. В. // *Доклады академии наук.* 2001. Т. 378. № 4. С. 507.
11. Чалых А. Е. // Тезисы докладов пятой всероссийской конференции «Полимеры 2010». М.: МГУ, 2010. С. 90.
12. Корыта И. Ионы, электроды, мембраны. М.: Мир, 1983. 270 с.
13. Березина Н. П., Карпенко Л. В. // *Коллоидн. журн.* 2000. Т. 62. № 6. С. 749.
14. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R., et al. // *React. Funct. Polym.* 1999. V. 41. P. 213.
15. Vallieres C., Winkelmann D., Roizard D., et al. // *J. Membr. Sci.* 2006. № 278. P. 357.

Ферапонтов Николай Борисович — д.х.н., в.н.с., химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; тел.: (495) 9394019, e-mail: n.ferapontov@phys.chem.msu.ru

Вдовина Светлана Николаевна — аспирант, химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; тел.: (495) 9394019, e-mail: svetlvd@yandex.ru

Гагарин Александр Николаевич — н.с., химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; тел.: (495) 9394433, e-mail: a.gagarin@phys.chem.msu.ru

Струсовская Надежда Львовна — к.х.н., с.н.с., химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; тел.: (495) 9391087, e-mail: nls@phys.chem.msu.ru

Токмачев Михаил Геннадьевич — к.ф.-м.н., н.с., физический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; e-mail: miket@mail.ru

Ferapontov Nikolay B. — grand PhD (chemistry sciences), leading scientific employee of Chemical faculty, Lomonosov Moscow State University; tel.: (495) 9394019, e-mail: n.ferapontov@phys.chem.msu.ru

Vdovina Svetlana N. — the post graduate student of Chemical faculty, Lomonosov Moscow State University; tel.: (495) 9394019, e-mail: svetlvd@yandex.ru

Gagarin Alexander N. — scientific employee of Chemical faculty, Lomonosov Moscow State University; tel.: (495) 9394433, e-mail: a.gagarin@phys.chem.msu.ru

Strusovskaya Nadezhda L. — PhD (chemistry sciences), senior scientific employee of Chemical faculty, Lomonosov Moscow State University; tel.: (495) 9391087, e-mail: nls@phys.chem.msu.ru

Tokmachev Michael G. — PhD (physical and mathematical sciences), scientific employee of Physical faculty, Lomonosov Moscow State University; e-mail: miket@mail.ru

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВА ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЬ В ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

© 2011 В. Н. Целуйкин

*Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета,
пл. Свободы 17, 413100 Саратовская обл., г. Энгельс, Россия*

Поступила в редакцию: 03.10.2010 г.

Аннотация. Методом хронопотенциометрии изучено анодное растворение электролитического сплава железо-никель в кислом хлоридном растворе. Показано, что в начальный период сплав растворяется селективно с преимущественной ионизацией железа.

Ключевые слова: сплав железо-никель, анодное растворение, хронопотенциометрия, коэффициенты диффузии.

ВВЕДЕНИЕ

Электролитические сплавы железо-никель представляют существенный практический интерес. Их используют в качестве защитно-декоративных и износостойких покрытий [1]. Знание механизма и кинетики анодного растворения данных материалов позволяет прогнозировать их коррозионное поведение, поскольку анодные реакции на сплавах представляют собой один из парциальных процессов, определяющих характер их коррозионного поражения.

Анодное растворение бинарных А-В сплавов (где А — более электроотрицательный компонент) может протекать равномерно или селективно [2—4]. Для установления закономерностей электрохимических стадий растворения компонента А необходимо изучать кинетику процесса в начальный период времени. Решение этой задачи возможно при помощи нестационарных электрохимических методов [3, 5, 6].

Целью настоящей работы является изучение кинетических закономерностей анодного растворения электролитического сплава железо-никель в кислых растворах, содержащих хлорид-ионы, которые оказывают активирующее влияние на скорость коррозионного разрушения [7].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия сплавом железо-никель осаждали на стальную основу из электролита состава, моль/л: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3.50; $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.20; HCl 0.06 при температуре 50 °С и плотности тока 10 А/дм². Толщина покрытий составляла 50 мкм.

Состав сплавов определяли методом масс-спектрометрии вторичных ионов [8] с помощью магнитного масс-спектрометра МИ-1305, оснащенного универсальной приставкой для исследования твердых тел. Сплавы, полученные при указанных условиях, содержат 40 мас. % железа и 60 мас. % никеля.

Анодное растворение покрытий проводили в растворе указанного состава при комнатной температуре. Поляризацию осуществляли от потенциостата П-5848 с автоматическим потенциометром КСП-4. Потенциалы задавали относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения и затем пересчитывали по водородной шкале.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс анодного растворения сплава железо-никель протекает в несколько стадий: диффузия атомов Fe из объема сплава к поверхности раздела электрод/раствор; ионизация атомов Fe до ионов Fe^{2+} (электрохимическая реакция); отвод образовавшихся ионов вглубь раствора. С помощью методов хроновольтамперометрии и хроноамперометрии было установлено [9], что при растворении электролитического сплава железо-никель в кислом хлоридном растворе скорость процесса определяется нестационарной твердофазной диффузией электроотрицательного компонента (железа). Однако представляет интерес получить сведения о кинетике электрохимической реакции анодного растворения железа из сплава, не искаженной диффузионными ограничениями в твердой фазе. Для решения данной задачи воспользовались

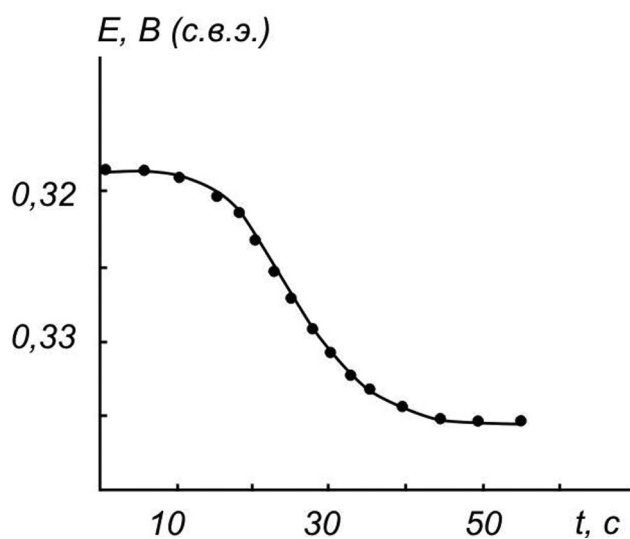


Рис. 1. Хронопотенциограмма анодного растворения сплава железо-никель в растворе, моль/л: NiCl_2 3.50 + FeCl_2 1.20 + HCl 0.06 при $i, \text{A}/\text{см}^2 = 40 \cdot 10^{-3}$

методом хронопотенциометрии, позволяющим получить не только качественную, но и количественную информацию о процессе анодного растворения [10].

Как известно [11], форма E, t -кривой (E — потенциал, t — время) зависит от скорости электрохимической реакции. На E, t -кривых анодного растворения сплава железо-никель (рис. 1) имеется ярко выраженная задержка потенциала, вызванная растворением железа, причем по мере перехода Fe в раствор потенциал постепенно смещается в положительную область, а при t , соответствующему переходному времени τ , происходит сдвиг E до значения, отвечающего растворению никеля. Величину τ определяли по методу, использованному в работе [10].

При оценке переходного времени для сплавов с высоким содержанием электроотрицательного компонента необходимо учитывать не только смещение межфазной границы, но принимать во внимание также то обстоятельство, что концентрация A на поверхности сплава может не понизиться до нуля. Величина τ в данном случае определяется выражением [3]:

$$\tau^{1/2} = \frac{z_A F \pi^{1/2} D_A^{1/2} C_A^0}{2i(1 - V_m C_A^0)},$$

где z_A — коэффициент селективности компонента A; F — число Фарадея; D_A — эффективный коэффициент диффузии компонента A, $\text{см}^2/\text{с}$; C_A^0 — исходная концентрация компонента A в сплаве; i — плотность тока, $\text{A}/\text{см}^2$; V_m — мольный объем сплава.

Коэффициенты диффузии железа в сплаве, рассчитанные по данному уравнению, (табл. 1) удовлетворительно совпадают с результатами определения D методом хроноамперометрии ($8,5 \cdot 10^{-14} \div 2,1 \cdot 10^{-13}$) [9]. В случае селективного растворения значения коэффициентов диффузии должны достигать величин $10^{-15} \div 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ [3], что существенно превышает D в объеме чистых металлов (для Fe и Ni величина D составляет $10^{-36} \div 10^{-50} \text{ см}^2/\text{с}$ [12]). Высокие значения коэффициентов диффузии железа в сплаве железо-никель обусловлены, по видимому, его неравновесным состоянием. Причиной этому является избыточная концентрация структурных дефектов, генерируемых в поверхностном слое растворяющегося сплава. Сплавы железо-никель образуют твердые растворы внедрения [1]. Основными дефектами в твердых растворах являются вакансии и, прежде всего, бивакансии [2, 4]. Однако в железоникелевых покрытиях образуются также дефекты упаковки деформационного типа и двойники роста [1, 13]. Поэтому очевидно, что перенос железа при анодном растворении сплава будет идти не только по вакансиям, но и по границам зерен и дислокаций. Энергия активации диффузии по межзеренным границам значительно меньше, чем по вакансиям, и сопоставима с энергией активации бивакансионного переноса [14].

Проанализируем анодное поведение изучаемого сплава. Представив хронопотенциограммы в координатах $E - \lg [1 - (t/\tau)^{1/2}]$ (рис. 2), получаем прямые линии с наклоном ~ 26 мВ. Вероятно, это может указывать на квазиобратимость стадии растворения железа из сплава железо-никель.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод, что электролитический

Таблица 1. Эффективные коэффициенты диффузии железа $D_{\text{Fe}}, \text{см}^2/\text{с}$ в сплавах железо-никель, рассчитанные по результатам гальваностатических измерений

$i \cdot 10^3, \text{A}/\text{см}^2$	10	20	30	40
$D_{\text{Fe}}, \text{см}^2/\text{с}$	$1,8 \cdot 10^{-15}$	$6,4 \cdot 10^{-15}$	$1,2 \cdot 10^{-14}$	$2,2 \cdot 10^{-14}$

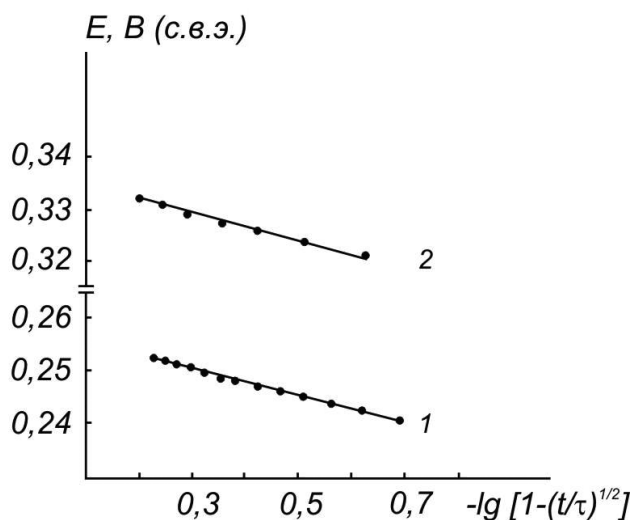


Рис. 2. Зависимость $E - \lg [1 - (t/\tau)^{1/2}]$ для сплава железо-никель в растворе, моль/л: NiCl_2 3.50 + FeCl_2 1.20 + HCl 0.06 при $i, \text{A}/\text{cm}^2$: $20 \cdot 10^{-3}$ (1); $40 \cdot 10^{-3}$ (2)

сплав железо-никель в кислом хлоридном растворе в начальный период растворяется селективно с преимущественной ионизацией железа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковенский И. М., Поветкин В. В. *Металловедение покрытий*. М.: Интермет инжиниринг, 1999. 296 с.

2. Лосев В. В., Пчельников А. П. // *Итоги науки и техники. Электрохимия*. М.: ВИНТИ, 1979. Т. 15. С. 62.

3. Маршаков И. К., Введенский А. В., Кондрашин В. Ю. и др. *Анодное растворение и селективная коррозия сплавов*. Воронеж: ВГУ, 1988. 208 с.

4. Маршаков И. К. // *Защита металлов*. 2002. Т. 38. № 2. С. 139.

5. Лосев В. В., Пчельников А. П., Маршаков А. И. // *Итоги науки и техники. Электрохимия*. М.: ВИНТИ, 1984. Т. 21. С. 77.

6. Пчельников А. П. // *Защита металлов*. 1991. Т. 27. № 4. С. 592.

7. Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А. *Теоретическая электрохимия*. Л.: Химия, 1981. 384 с.

8. Черепин В. Т. *Ионный микронзондовый анализ*. Киев: Наукова думка, 1992. 342 с.

9. Соловьева Н. Д., Целуйкин В. Н. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2002. Т. 4. № 2. С. 154.

10. Маршаков А. И., Пчельников А. П., Лосев В. В. // *Электрохимия*. 1982. Т. 18. № 4. С. 537.

11. Захаров М. С., Баканов В. И., Пнев В. В. *Хронопотенциометрия*. М.: Химия, 1978. 200 с.

12. Алексеев Ю. В., Попов Ю. А. // *Электрохимия*. 1990. Т. 26. № 4. С. 395.

13. Поветкин В. В., Захаров М. С. // *Электрохимия*. 1978. Т. 14. № 4. С. 599.

14. Введенский А. В., Маршаков И. К., Стольников О. Ф. и др. // *Защита металлов*. 1991. Т. 27. № 3. С. 388.

Целуйкин Виталий Николаевич — д.т.н., профессор кафедры физической и органической химии, Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета; e-mail: tseluikin@mail.ru

Tseluikin Vitaly N. — grand PhD (technical sciences), professor of chair of physical and organic chemistry, Engels Technological Institute (Branch) of Saratov State Technical University; e-mail: tseluikin@mail.ru

ЛОКАЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ МЕДИ И α -ЛАТУНИ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

© 2011 Чан Фьюнг Зунг, Н. М. Тутукина, И. К. Маршаков

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

Поступила в редакцию: 02.07.2010 г.

Аннотация. Выявлена специфика анодного окисления α -латуни в щелочном растворе. Скорость анодного процесса на α -латуни выше, чем на меди из-за более высокой ее активности. При наличии тонких слоев оксидов на электроде потенциал локальной активации латуни в щелочном растворе, содержащем хлор-ионы, более отрицателен, а в случае толстых слоев — более положителен. Высказано предположение, что из-за снижения pH порового раствора растворимые продукты окисления цинковой составляющей латуни ZnO_2 переходят в малорастворимый оксид ZnO , который препятствует поступлению хлор-ионов в поры.

Ключевые слова: медь, α -латунь, локальная активация, циклическая вольтамперометрия, вращающийся дисковый электрод с кольцом, хронопотенциометрия.

ВВЕДЕНИЕ

Анодное окисление α -латуней, как известно, начинается с селективного растворения цинка [1—3]. Поверхностные слои латуни при этом обогащаются медью, поэтому можно было ожидать, что анодное поведение α -латуней будет таким же, как поведение меди, но имеется определенная специфика. Из-за повышенной концентрации вакансий в поверхностных слоях латуней, возникших из-за селективного растворения цинка, кристаллическая структура этих слоев искажена и медь, находящаяся в них, имеет повышенную энергию, что находит выражение в увеличении ее активности. Из-за этого может происходить изменение электрохимических свойств латуней. Помимо этого, растворение цинковой составляющей латуни дает продукты, которые в исследуемом щелочном растворе хорошо растворимы.

Однако в порах осадка на электроде, состоящего из солей или оксидов меди, может происходить изменение pH порового раствора, что приведет к изменению фазового состава продуктов окисления и кинетики анодного окисления латуни. В связи с этим изучение анодного окисления α -фазы системы $Cu — Zn$ (α -латуни) позволит лучше понять механизм анодного процесса на твердых растворах и обосновать методы защиты сплавов от коррозии. Наиболее подходящей средой для таких исследований являются щелочные растворы, так как в них анодное окисление меди со-

провождается анодной пассивацией, а присутствие в этих средах хлор-ионов вызывает локальную активацию [4—7] и появление опасных питтинговых поражений [5—7].

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использованы стационарные электроды из меди М1 (Cu 99,9%) и твердого раствора α - $Cu_{20}Zn$ системы $Cu — Zn$ с содержанием цинка 20%. Способ приготовления латуни дан в [3]. Электрохимические измерения описаны ранее в [8]. Коэффициент улавливания вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК) при использовании диска из латуни равен 0,57.

Потенциал локальной активации определяли потенциодинамическим и хронопотенциометрическим методами [9]. По первому способу за потенциал активации принималось значение, при котором начинается резкое увеличение тока на потенциодинамических поляризационных кривых. По второму способу на электроде поддерживали постоянный ток и непрерывно измеряли потенциал электрода во времени. В случае активации электрода потенциал резко смещается в отрицательное направление. Все опыты проводили не менее 3—5 раз. Результаты статистически обрабатывали по методике малых выборок при доверительной вероятности 0,95 с привлечением критерия Стьюдента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодное окисление меди и серебра в щелочных растворах начинается с адсорбции гидроксидных ионов с образованием поверхностных комплексов типа $Me(OH)_{ads}$ [10—12]. При введении в раствор хлор-ионов адсорбционный анодный ток возрастает как на Ag [10], так и на Cu [11], а по данным [12] хлор-ионы стабилизируют адсорбцию гидроксид-ионов. На циклических вольтамперограммах меди в 0,1 М NaOH с разным содержанием хлорида наблюдается смещение анодного пика A_1 в отрицательную сторону (рис. 1). Значения токов в активной области в присутствии хлорида увеличиваются. При потенциалах пика A_2 анодный ток также возрастает, однако при концентрациях выше 0,5 М он уже уменьшается. На катодной ветви циклограмм с ростом концентрации хлор-иона также происходит увеличение катодного тока, но положение пиков не изменяется. Последнее свидетельствует о том, что как в щелочных, так и в хлоридно-щелочных растворах образуются одинаковые оксиды меди.

Наряду с малорастворимыми оксидами в растворе с pH 13 при окислении меди возникают и хорошо растворимые продукты (рис. 2, кривые 3, 4). Последние образуются не только в результате электрохимического растворения металлической

меди, но и химического растворения оксидов меди. Поэтому в опытах с ВДЭК при расчете количества электричества, генерируемого при электрохимическом окислении меди-диска, измеренная величина тока на кольце была уменьшена на скорость химического растворения оксидов (табл. 1). В 0,1 М

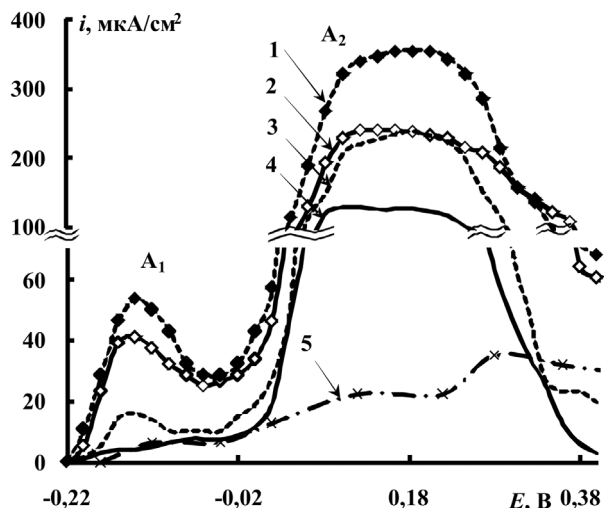


Рис. 2. Анодная потенциодинамическая кривая (0,12 В/мин) на Cu-диске (1,2) и соответствующие токи, пошедшие на электрохимическое растворение меди (3,4) и химические токи растворения оксидов, образованных на поверхности диска (5) в деаэрированном 0,1 М NaCl (2, 4, 5) и 0,1 М NaOH + 0,1 М NaCl (1, 3) (по данным ВДЭК, 15 об/с)

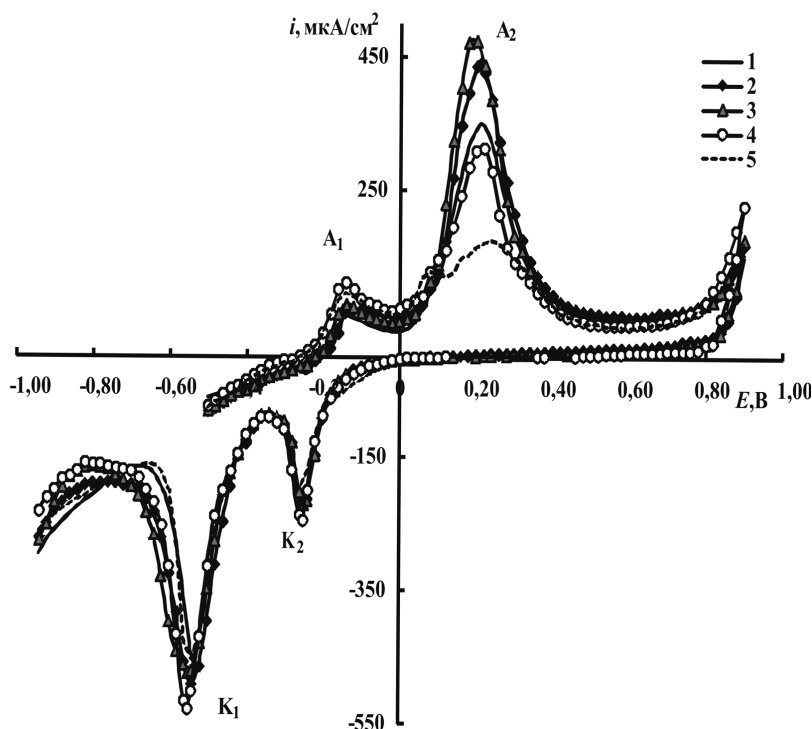


Рис. 1 Циклические вольтамперограммы (0,20 В/мин) на статичном медном электроде в 0,1 М NaOH + x М NaCl, где x=0,00 (1); x=0,01 (2); x=0,10 (3); x=0,50 (4); x=1,00 М (5)

Таблица 1. Электрические заряды (мКл/см²) при потенциалах пика А₁ (-0,22 до -0,04 В), пошедшие на общее окисление меди Q_{общий}, восстановление на кольце растворимых продуктов Q_{общий}^{раст.}, восстановление только химически образованных продуктов Q_{хим.}^{раст.} и на электрохимическое растворение меди-диска Q_{эл.хим.}^{раст.} в деаэрированных 0,1 М NaOH + x М NaCl (данные по ВДЭК, 15 об/с, E_{кольца} = -0,78 В)

x, М	Обозначение заряда			
	Q _{общий}	Q _{общий} ^{раст.}	Q _{хим.} ^{раст.}	Q _{эл.хим.} ^{раст.}
0	2,46	0,79	0,36	0,43
0,1	3,07	1,21	0,43	0,78

NaOH количество электричества, идущего на электрохимическое растворение меди, составляло 17% от общего заряда, протекшего через диск. При введении в щелочной раствор хлор-ионов (0,1 М) анодное окисление меди при потенциалах пика А₁ ускоряется, и, соответственно, возрастает заряд, идущий на образование Cu₂O и растворимых продуктов (25%), но особенно заметно увеличивается процент растворимых продуктов (в 1,5 раза). Это дает основание предполагать, что хлориды внедряются в координационную сферу адсорбционных комплексов меди и образуют смешанные комплексы типа [Cu(OH)Cl]_{ads}⁻, которые хорошо гидратируются и затем переходят в объем раствора.

Окисление меди как в чистом щелочном, так и хлоридно-щелочном растворе, с увеличением потенциала в активной области восходящей ветви пика А₁ (-0,22 до -0,04 В) возрастает, но затем наступает спад анодного тока, что классифицируется как анодная пассивность (рис. 1). В соответствии с [13] предполагается, что при потенциале пассивации в комплексе Cu(OH)_{ads} или [Cu(OH)Cl]_{ads}⁻ из-за увеличения взаимодействия кислорода гидроксида с медью происходит смещение электронной плотности в сторону меди, и образуются комплексы типа Cu(O-H)_{ads} или [Cu(O-H)₂Cl]_{ads}⁻, которые блокируют активные центры на поверхности электрода.

В области пассивного состояния медь и медная составляющая латуни окисляются с образованием оксида Cu₂O до потенциалов пика А₂, при которых начинается дальнейшее окисление Cu₂O до CuO, а также может иметь место стадийное окисление меди с образованием Cu₂O, CuO и растворимых продуктов окисления [8]. Однако следует отметить, что влияние хлор-ионов при потенциалах этого пика также происходит через увеличение скорости анод-

ного окисления благодаря образованию смешанных комплексов и увеличению растворимости осадков.

Наиболее существенные изменения в кинетике анодного окисления меди в растворах с заданным рН наступают при возрастании концентрации хлорид-ионов и увеличении анодного потенциала. В этом случае происходит полное вытеснение пассивирующих частиц (гидроксидов) из координационной сферы адсорбционного комплекса, образуются растворимые объемные комплексы типа CuCl₂ и происходит депассивация (активация) электрода. В 0,01 М NaOH, содержащий 0,1 М NaCl, такая депассивация на меди возникает при 0,94 В (рис. 3). При этом депассивация происходит на дне пор оксидного слоя, поэтому активация электрода имеет локальный характер и приводит к развитию питтинговых поражений. Характерной особенностью этих циклограмм является то, что после инверсии потенциала (при переходе к катодной поляризации) анодный ток не уменьшается, а возрастает. Это свидетельствует о сохранении и развитии активного состояния электрода во времени даже при переходе к более отрицательным потенциалам. Только при достижении потенциала 0,20 В анодный ток сменяется катодным и на циклограмме появляется катодный пик.

Помимо этого, на катодной ветви циклограммы имеет место катодные пики К₁ и К₂, при потенциалах которых происходит восстановления CuO до Cu₂O и соответственно Cu₂O до Cu. Появление нового пика К₃ связано с образованием при анодном окислении меди соли CuCl. Её наличие при локальной активации меди неоднократно фиксировалось различными спектральными методами [14, 15].

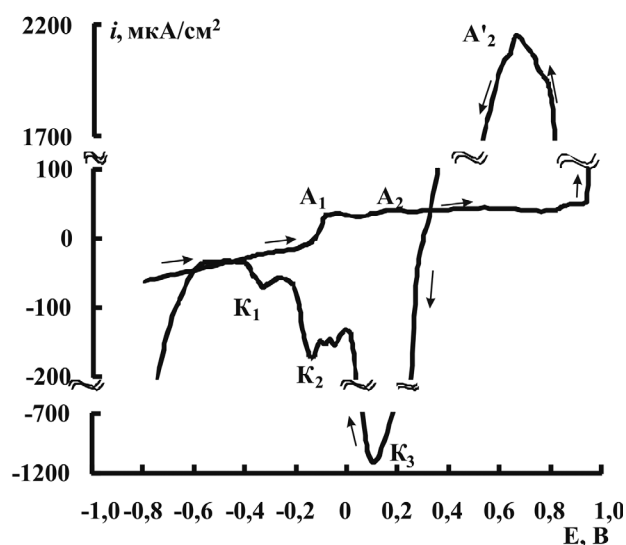


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма (0,20 В/мин) на статичном медном электроде в 0,01 М NaOH + 0,1 М NaCl

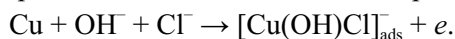
Появление соли CuCl одновременно с образованием оксида Cu₂O при pH 12 невозможно, так как произведение растворимости последнего на девять порядков меньше, чем у CuCl. Термодинамический расчет показывает, что константа равновесия реакции:

$Cu_2O + 3Cl^- + H_2O \rightleftharpoons CuCl + [CuCl_2]^- + 2OH^-$
равна $5,1 \cdot 10^{-19}$. Следовательно, pH раствора при таком равновесии определяется уравнением:

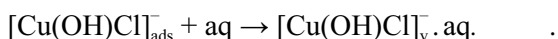
$$pH = 4,85 + 1,5 \lg a_{Cl^-} - 0,5 \lg a_{CuCl_2^-} \quad (1)$$

В исследуемом растворе концентрация хлор-ионов фиксирована и равна 0,1 М ($a_{Cl^-} = 0,778$ М). Концентрация растворимых продуктов окисления меди в виде комплекса $CuCl_2^-$ в поре вначале мала, но с увеличением времени анодной поляризации она возрастает за счет накопления продуктов окисления. Допустим, что она равна $1 \cdot 10^{-6}$ М. В этом случае pH порового раствора, в котором равновесно сосуществуют Cu₂O и CuCl, должно быть равно 6,2. Обнаружение в осадке на электроде одновременно этих веществ позволяет утверждать, что pH раствора в порах значительно меньше, чем pH внешнего раствора. Такое снижение pH возможно, так как при анодной поляризации электрода в ходе образования оксидов или гидроксидов происходит подкисление раствора у поверхности электрода. Снижение pH порового раствора, в свою очередь, способствует активации меди, находящейся на дне поры этого осадка.

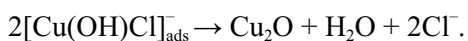
На основе литературных сведений и экспериментальных данных можно предложить следующую схему анодного окисления меди в щелочном растворе, содержащем анион хлора. Видимо, гидроксид-ионы и ионы хлора одновременно адсорбируются на поверхности электрода, и при этом также происходит делокализация электрона:



Образовавшийся смешанный комплекс более гидрофилен, следовательно, лучше растворяется, чем комплекс $Cu(OH)_{ads}$, который образуется в чисто щелочном растворе. Поэтому присутствие в растворе хлор-ионов облегчает анодное окисление меди:

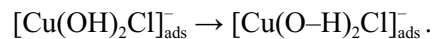


Нельзя также исключить на данном этапе образование фазы Cu₂O за счет дегидратации адсорбционных комплексов:



С увеличением анодного потенциала возрастает взаимодействие с металлом электрода кислорода гидроксид-иона, а также ионов хлора. Но

усиление связи между медью и кислородом гидроксида, видимо, играет решающую роль, поэтому согласно [13], это приводит к появлению более труднорастворимых комплексов, которые в присутствии хлор-ионов представляем условно формулой:



Эти комплексы блокируют активные участки поверхности электрода и вызывают пассивность. При дальнейшем сдвиге потенциала электрода в положительную сторону (при потенциалах пика A₂) происходит окисление Cu и Cu(I) до Cu(II), и возможно появление пассивирующих комплексов типа $[Cu(OH)_2Cl]_{ads}^-$, которые при определенных потенциалах перестраиваются в $[Cu(O-H)_2Cl]_{ads}^-$. При достаточной концентрации хлор-ионов их адсорбция возрастает, что приводит к полному замещению гидроксид-ионов из координационной сферы адсорбционного комплекса. Хлоридные комплексы меди гидрофильны и хорошо растворимы, поэтому происходит депассивация электрода. Ввиду того, что электрод покрытый слоем пористого оксида, эта депассивация или активация носит локальный характер.

Анодное окисление α-латуней в стационарных условиях определяется окислением медной составляющей, которое более медленное по сравнению с окислением цинка. Поэтому циклограммы на α-латуни и меди в общем аналогичны (рис. 4). Отличие заключается в том, что анодные токи на

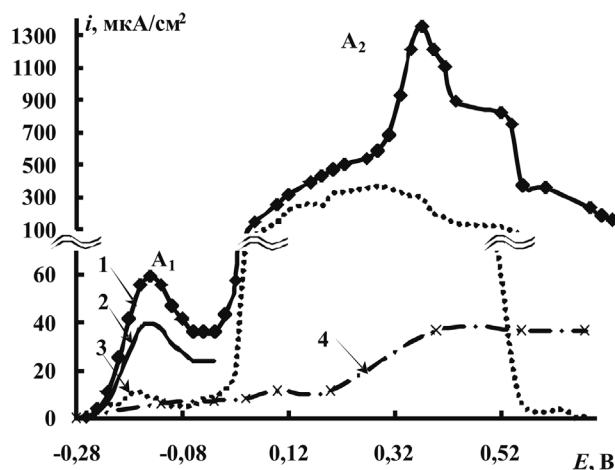


Рис. 4. Анодная потенциодинамическая кривая (0,12 В/мин) окисления латунного диска α-Cu20Zn (1), частичная анодная кривая окисления меди с α-латуни (2), соответствующие токи, пошедшие на электрохимическое растворение меди (3), и на химическое растворение оксидов, образованных на поверхности диска (4) в деаэрированном 0,1 М NaOH (по данным ВДЭК, 15 об/с)

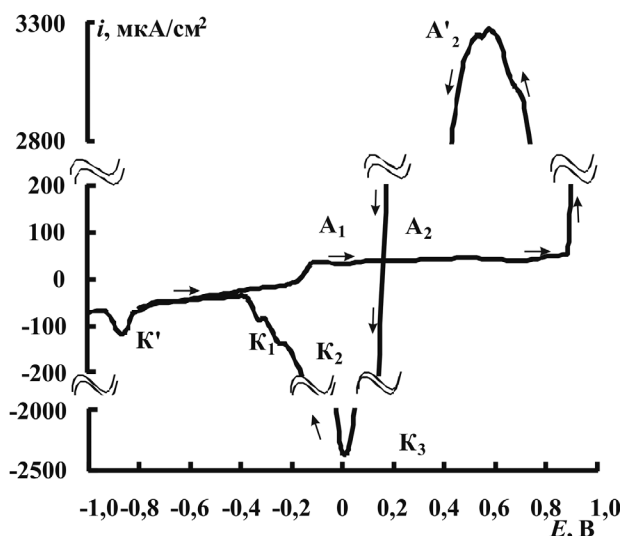


Рис. 5. Циклическая вольтамперограмма (0,20 В/мин) на статичном α -Cu₂₀Zn электроде в 0,01 М NaOH + 0,1 М NaCl

α -латуни заметно больше. Конечно, анодный ток на α -латуни представляет собой сумму токов окисления меди и цинка. Окисление латуни α -Cu₂₀Zn можно считать в наших условиях стационарным, поэтому оно должно быть равномерным, то есть окисление меди и цинка будет пропорциональным их химическому составу. Расчет показывает, что количество электричества, пошедшее на окисление α -латуни при потенциалах пика A_1 (-0,26 до -0,02 В) равно 4,26 мКл/см², причем 1,41 мКл/см² идет на окисление цинка. Следовательно, на окисление медной составляющей пошло 2,85 мКл/см². По результатам измерений с ВДЭК количество электричества, пошедшего на образование растворимых продуктов окисления медной компоненты в 0,1 М NaOH при потенциалах пика A_1 , равно 1,29 мКл/см². За вычетом количества электричества, идущего на химическое растворение оксидов, на электрохимическое окисление меди с образованием растворимых продуктов пошло 0,93 мКл/см², что составляет 33% от количества электричества на общее окисление медной компоненты. Возрастает также количество образованного оксида Cu₂O. Увеличение парциальной скорости окисления медной компоненты из сплава α -Cu₂₀Zn по сравнению с окислением из собственной фазы на 16%, видимо, связано с возрастанием активности меди в поверхностном слое латуни в результате селективного растворения цинка.

В присутствии хлор-ионов на α -латуни и на чистой меди при определенном соотношении концентрации хлорида и значений анодного потен-

циала наблюдается локальная активация и возникают питтинговые поражения (рис. 5). В этом случае величина катодного пика K_3 велика, и охватывает потенциалы от -0,40 до 0,20 В. Поэтому катодные пики K_1 и K_2 не различимы. Неожиданно появляется новый катодный пик K' , который указывает на наличие в продуктах окисления α -латуни какого-то труднорастворимого соединения, которое восстанавливается при весьма отрицательных потенциалах. Вершина пика K' находится при потенциалах -0,86 В. В данном случае это может быть только восстановление продукта окисления цинка. Однако при pH рабочего раствора, равного 12, окисление цинка согласно диаграмме Пурбе [16] должно идти с образованием хорошо растворимых цинкатов. Такое окисление цинка из латуни происходит только в начальный период, когда рабочий раствор имеет свободный доступ к поверхности электрода. Но со временем электрод покрывается слоем оксидов (вначале Cu₂O, а затем CuO), и доступ в поры этого слоя рабочего раствора затруднен. Величина pH раствора в порах из-за окисления меди с образованием оксидов и гидроксидов понижается и достигает значения, когда возможно образование труднорастворимого оксида ZnO. Его восстановление, скорее всего, и наблюдается при потенциалах пика K' . Согласно диаграмме Пурбе, образуется ZnO при pH 6—9. Следовательно, в отличие от меди, в слое продуктов окисления α -латуни содержатся не только оксиды меди и соль CuCl, но и оксид ZnO.

Существенные различия наблюдаются на меди и α -латуни в потенциалах локальной активации и последующего развития питтингового разрушения. Эти потенциалы для α -Cu₂₀Zn, полученные по данным измерений при анодной поляризации, оказались более положительными, чем у чистой меди (табл. 2) в растворе с концентрацией хлорида меньше 0,1 М, но при более высокой концентрации хлорида они уже заметно отрицательнее. Однако потенциалы локальной активации, определенные по данным хронопотенциометрии, на латуни при любой концентрации хлорида, отрицательнее, чем на чистой меди. Следовательно, влияние цинка, входящего в состав латуни, двоякое. С одной стороны, его селективное растворение повышает концентрацию вакансий на поверхности электрода, из-за чего в поверхностных слоях латуни медь обладает повышенной активностью, что облегчает локальную активацию. С другой стороны, по мере подкисления раствора в приэлектродном слое и снижения pH порового раствора цинк окисляется

Таблица 2. Потенциалы локальной активации (В) статичного медного и α -Cu₂₀Zn электродов в 0,01 М NaOH + x М NaCl по данным анодных поляризационных кривых (АПК) (0,20 В/мин.) и хронопотенциометрии (ХП) ($i = 50$ мкА/см²)

x	Cu		α -Cu ₂₀ Zn	
	АПК	ХП	АПК	ХП
0,05	0,96 ± 0,02	0,963 ± 0,014	0,98 ± 0,02	0,949 ± 0,026
0,10	0,92 ± 0,02	0,948 ± 0,018	0,96 ± 0,02	0,878 ± 0,013
0,25	0,90 ± 0,02	0,875 ± 0,020	0,88 ± 0,02	0,800 ± 0,050
0,50	0,84 ± 0,02	0,854 ± 0,013	0,74 ± 0,02	0,740 ± 0,040
1,00	0,76 ± 0,02	0,785 ± 0,035	0,44 ± 0,02	0,375 ± 0,040

не до растворимых цинкатов, а до трудно растворимого оксида ZnO, что затрудняет проникновение анионов-хлора в поры оксидного слоя на электроде. По последней причине потенциал локальной активации латуни при не высокой концентрации хлорида увеличивается. Это влияние не наблюдается, если использовать такой, более быстрый метод определения потенциал локальной активации, как хронопотенциометрия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что ускорение анодного окисления меди в щелочной среде, содержащей хлор-ионы, происходит за счет образования хлоридно-гидроксидных адсорбционных комплексов, которые по сравнению с гидроксидными комплексами лучше растворимы. Локальная активация меди наблюдается только после наступления анодной пассивации за счет адсорбционных комплексов, у которых из-за увеличения анодного потенциала возрастает взаимодействие кислорода гидроксида с медью. При достижении определенной концентрации хлор-ионов пассивирующие адсорбционные структуры разрушаются и происходит активация электрода. Локальный характер активации обусловлен сосредоточением анодного процесса на дне пор слоя оксида. Поровый раствор снижает свое рН из-за гидролиза продуктов окисления меди, что приводит к образованию в порах соли CuCl.

Специфика поведения α -латуни состоит в том, что скорость окисления медной составляющей возрастает в результате повышения активности меди в приповерхностных слоях электрода. Последнее приводит к быстрому образованию слоя оксидов на поверхности электрода, и последующее

анодное поведение латуни практически совпадает с поведением меди. Однако из-за снижения рН порового раствора цинк из латуни окисляется уже с образованием трудно растворимого оксида ZnO, который снижает активность диффузионного обмена между порой и объемом раствора. В толстых пленках Cu₂O превалирует диффузия OH⁻ из объема (по сравнению с подкислением за счет гидролиза), и потенциал локальной активации возрастает. В тонких пленках Cu₂O ситуация обратная, а потому потенциал локальной активации уменьшается, чему дополнительно способствует увеличение активности меди на поверхности α -латуни до величины больше единицы.

Благодарим В. Ю. Кондрашина за помощь в постановке эксперимента.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-03-0055.4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пчельников А. П., Ситников А. Д., Полунин А. В. и др. // Журн. электрохимия. 1980. Т. 16. № 4. С. 477—482.
2. Ситников А. Д., Пчельников А. П., Маршаков И. К. и др. Закономерность // Защита металлов. 1978. Т. 14. № 3. С. 258—265.
3. Кондрашин В. Ю., Маршаков И. К. // Защита металлов. 1990. Т. 26. № 3. С. 355.
4. Рылкина М. В., Андреева Н. П., Кузнецов Ю. И. // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 2. С. 207—222.
5. Ушакова Е. Ю., Тутукина Н. М., Маршаков И. К. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 6. С. 934—939.
6. Ушакова Е. Ю., Тутукина Н. М., Маршаков И. К. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 6. С. 940—944.

7. *Edwards M., Rehring J., Meyer T.* // *J. Corrosion*. 1994. V. 50. № 6. P. 366—372.
8. *Чан Фыонг Зунг, Тутукина Н. М., Маршаков И.К.* // *Журнал конденсированные среды и межфазные границы*. 2010. Т. 12. № 4. С. 403—410.
9. *Розенфельд И. Л.* Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1969. — 448 с.
10. *Игнатова Н. Н.* Анодное окислирование, пассивация и локальная активация серебра в водных щелочных растворах: Автореф. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронеж. ун-т, 2010. 17 с.
11. *Chan H. Y. H., Takoudis C. G., Weaver M. J.* // *Journal Phys. Chem. B*. 1999. V. 103. P. 357—365.
12. *Härtinger S. Pettinger B., Doblhofer K.* // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1995. V. 397. P. 335—338.
13. *Кабанов Б. Н.* Электрохимия металлов и адсорбция. М: Наука, 1966. 222 с.
14. *Sathiyananarayanan S., Sahre M., Kautek W.* // *J. Corrosion science*. 1999. V. 41. № 10. P. 1899—1909.
15. *De Chialvo M. R. G., Salvarezza R. C., Vasquez Moll D., et al.* // *J. Electrochimica Acta*. 1985. V. 30. № 11. P. 1501—1511.
16. *Никольский Б. П.* Справочник химика. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы: в 6-и т. Т. 3 / под ред. Б. П. Никольского. Л.: Химия, 1965. 1008 с.

Tran Phuong Dung — магистрантка 2 курса, химического факультета, кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (0732) 208538, e-mail: dung_luckystar@mail.ru

Tran Phuong Dung — the magistrate of 2 course, chemical faculty, Voronezh State University; tel: (4732) 208538; e-mail: dung_luckystar@mail.ru

Тутукина Нина Михайловна — к.х.н., ассистент кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208538.

Tutukina Nina M. — PhD (chemistry sciences), the assistant, Voronezh State University; tel.: (0432) 208538.

Маршаков Игорь Кириллович — д.х.н., профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208538.

Marshakov Igor K. — grand PhD (chemistry sciences), professor of chair of physical chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 208538

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМЕ ИЗ ФТОРИДОВ, ХЛОРИДОВ И БРОМИДОВ КАЛИЯ И ЦЕЗИЯ

© 2011 М. В. Чугунова, И. К. Гаркушин

Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская 244, 443100 Самара, Россия

Аннотация. Проведено разбиение на симплексы четырехкомпонентной взаимной системы из фторидов, хлоридов и бромидов калия и цезия геометрическим методом и методом графов. Описаны фазовые превращения и химические реакции, протекающие в ограничивающих трехкомпонентных взаимных системах. Экспериментально исследована линия конверсии, получена информация о кристаллизующихся фазах в объеме призмы составов системы K,Cs||F,Cl,Br, подтвержденная данными рентгенофазового анализа (РФА).

Ключевые слова: ДТА, четырехкомпонентная взаимная система, фазовые равновесия, твердые растворы.

ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Цель работы — проведение теоретических и экспериментальных исследований четырехкомпонентной взаимной системы K,Cs||F,Cl,Br, установление границ существования устойчивых бинарных твердых растворов CsCl_xBr_{1-x}, описание химического взаимодействия и фазовых равновесий в стабильном треугольнике KF — CsCl — CsBr и стабильном тетраэдре KF — CsF — CsCl — CsBr.

Исходные реактивы квалификации «чда» (KF, CsCl, CsBr, CsF) были предварительно обезвожены. Температуры плавления веществ (°C) соответствовали справочным данным [1, 2]. Масса навесок составляла 0,3 г. Составы выражены в мол. %.

Кривые нагревания и охлаждения образцов снимали на установке ДТА в стандартном исполнении. Термоаналитические исследования проводили в стандартных платиновых тиглях с использованием платина-платинородиевых термопар. Холодные спаи термопар термостатировали при 0 °C в сосудах Дьюара с тающим льдом. Индифферентным веществом служил свежепрокаленный оксид алюминия квалификации «чда» [3].

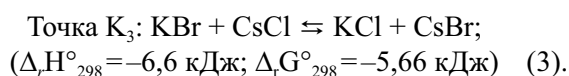
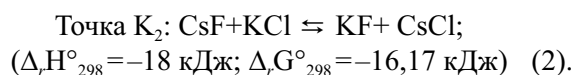
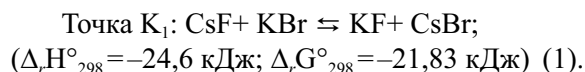
Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре «X'tra». Образцы для РФА отжигали в течение 4 часов в платиновых тиглях при температуре на 10—20 °C ниже температур конечного затвердевания расплавов, закаляли в смеси льда с водой, перетирали в агатовой ступке и запрессовывали в кюветы. Идентификацию фаз осуществляли по межплоскостному расстоянию (d, нм) и относительным интенсивностям (%) рефлексов с использо-

ванием картотеки ASTM. Межплоскостные расстояния определяли по уравнению Брэгга-Вульфа $2d \sin \theta = n\lambda_{\text{ср}}$ [4].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Исследуемая система K,Cs||F,Cl,Br относится к типу 2||3 по В.П. Радищеву [5], включает 6 исходных солей, 9 двухкомпонентных, 2 трехкомпонентных, 3 трехкомпонентных систем и четырехкомпонентную взаимную систему в целом. Для разбиения остова составов четырехкомпонентной взаимной системы взяты экспериментальные данные по системам низшей мерности [6—9]. Авторами были уточнены данные по трехкомпонентной взаимной системе K,Cs||F,Cl. Температура тройной эвтектики отличалась на 22 °C. Нами был получен один экзоэффект на кривой охлаждения ДТА при температуре 432 °C и составе 14% KCl+52% CsF+ 34% CsCl. Все данные по ограничивающим элементам нанесены на комплексный чертеж-развертку (рис. 1).

В тройных взаимных системах K,Cs||F,Br; K,Cs||F,Cl; K,Cs||Cl,Br для точек полной конверсии можно написать следующие реакции обмена:



Исходные данные по стандартным значениям энтальпий образования и энергий Гиббса взяты из

[1, 2] и использованы для расчета тепловых эффектов ($\Delta_r H_{298}^\circ$) и энергий Гиббса ($\Delta_r G_{298}^\circ$) реакций. Как видно из термодинамических расчетов, равновесие в системах $K, Cs || F, Br(Cl)$, смещено в сторону стабильной пары солей $KF-CsBr(Cl)$, т. е. системы являются сингулярными необратимо-взаимными, а система $K, Cs || Cl, Br$ -обратно — взаимная [10].

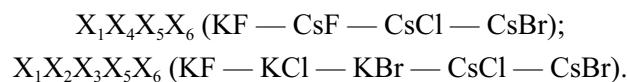
Разбиение на симплексы призмы составов системы $K, Cs || F, Cl, Br$ (рис. 2) проводили геометрическим [11] и матричным методами [12] (составление матрицы смежности и решение логического выражения).

Матрица смежности четырехкомпонентной взаимной системы $K, Cs || F, Cl, Br$ приведена в виде табл. 1. На основании данных табл. 1 составлено логическое выражение, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин: $(X_2+X_4)(X_3+X_4)$.

После всех преобразований с учетом закона поглощения получен набор однородных несвязных графов А 1:

$$\{1. X_2 X_3; 2. X_4\}.$$

Путем выписывания недостающих вершин для несвязных графов получим набор стабильных ячеек и отвечающие им соли:



Общие элементы каждой пары смежных симплексов образуют секущий элемент (стабильный треугольник) $KF - CsCl - CsBr$. Таким образом, система $K, Cs || F, Cl, Br$ разбивается стабильным треугольником $KF - CsCl - CsBr$ на стабильный тетраэдр $KF - CsBr - CsCl - CsF$ и пятивершинник $KF - KCl - KBr - CsBr - CsCl$. Исходя из проведенного разбиения системы $K, Cs || F, Cl, Br$ построено древо фаз (рис. 3).

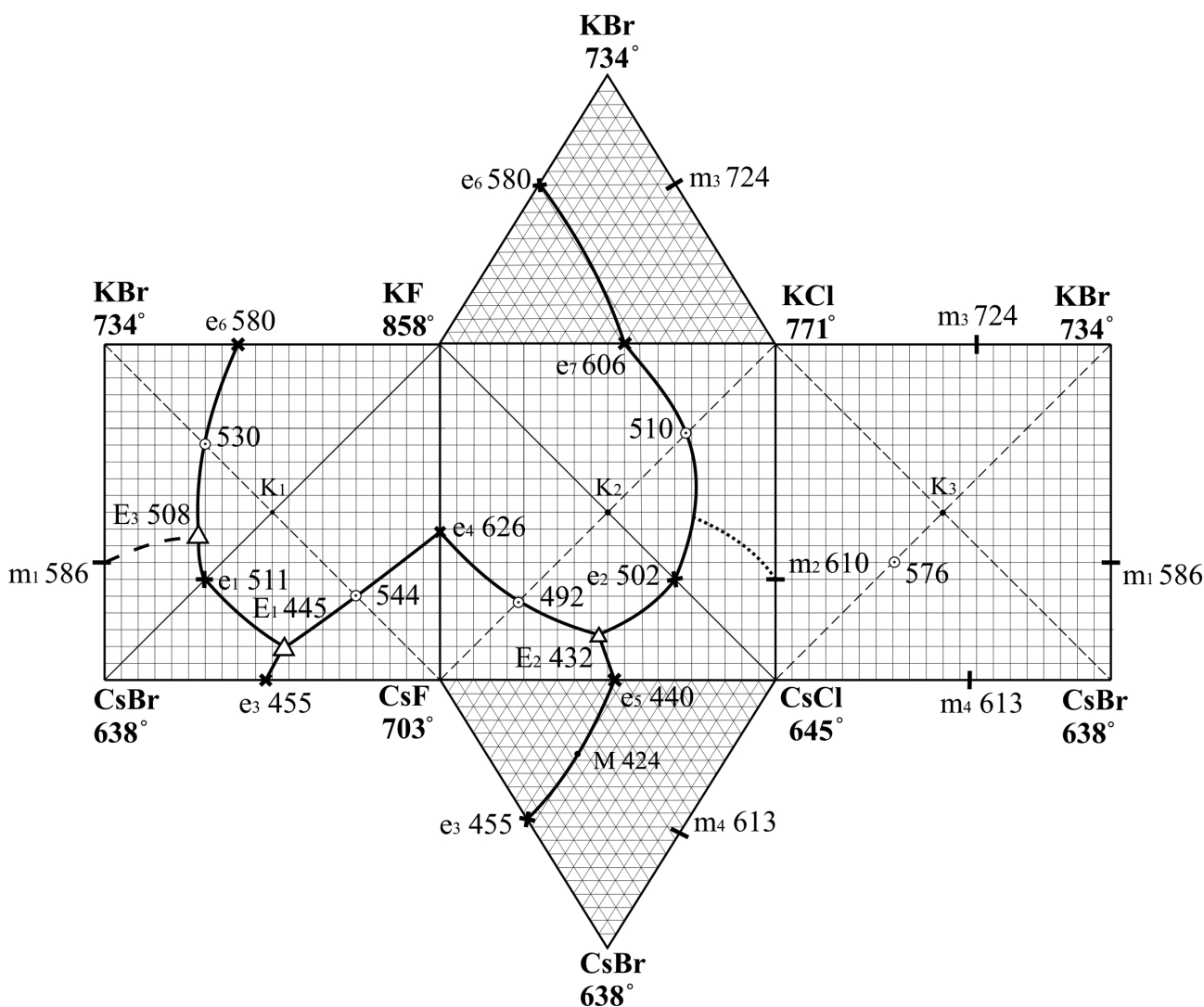


Рис. 1. Развертка граничных элементов четырехкомпонентной взаимной системы $K, Cs || F, Cl, Br$

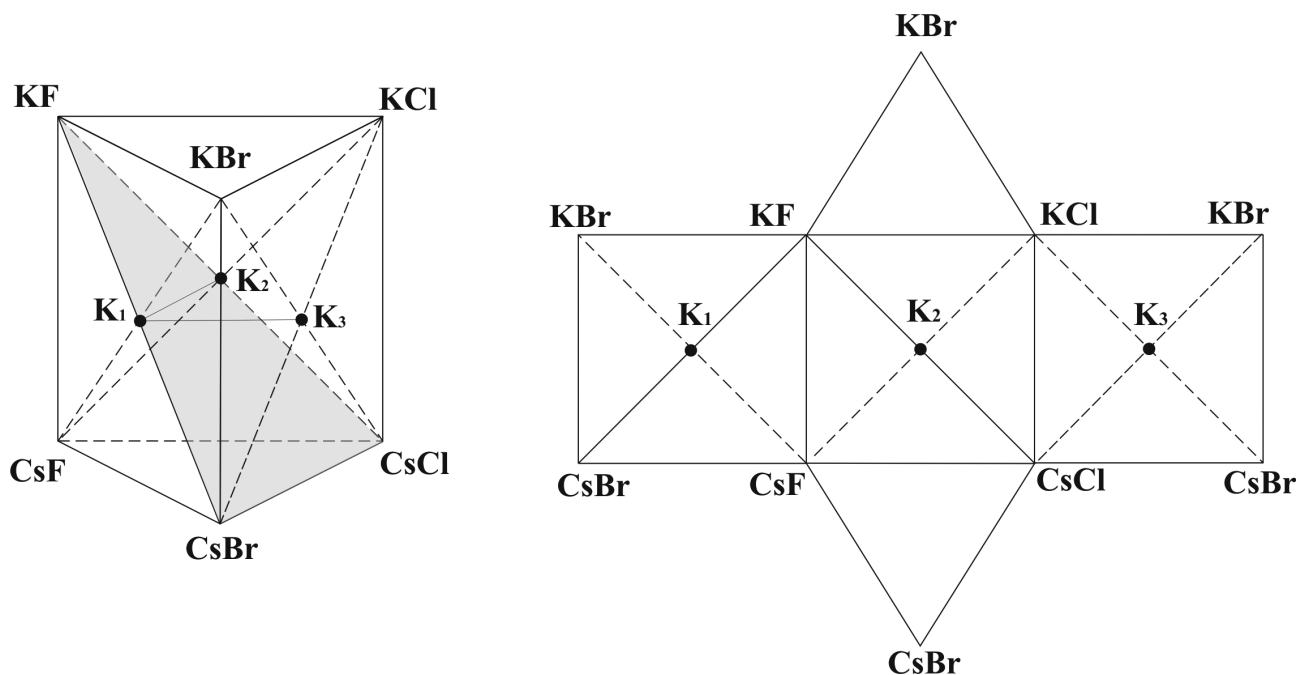


Рис. 2. Остов и развертка призмы составов системы $K, Cs||F, Cl, Br$

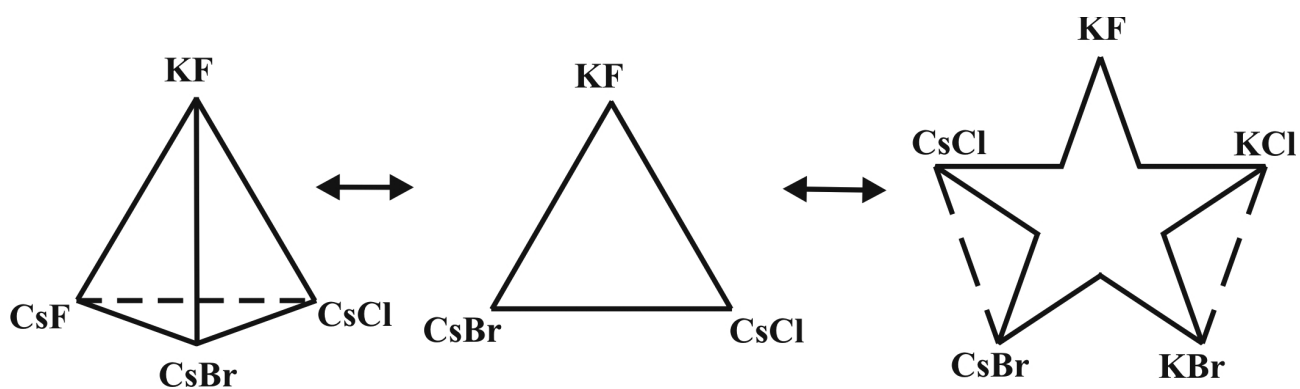


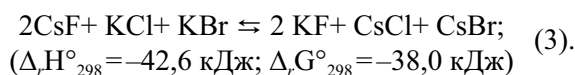
Рис. 3. Древо фаз четырехкомпонентной взаимной системы $K, Cs||F, Cl, Br$

Таблица 1. Матрица смежности системы $K, Cs||F, Cl, Br$

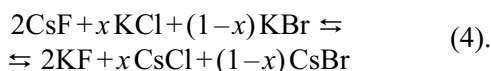
Вещество	Индекс	KF X_1	KCl X_2	KBr X_3	CsF X_4	CsCl X_5	CsBr X_6
KF	X_1	1	1	1	1	1	1
KCl	X_2		1	1	0	1	1
KBr	X_3			1	0	1	1
CsF	X_4				1	1	1
CsCl	X_5					1	1
CsBr	X_6						1

Древо фаз позволяет осуществить прогноз кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах системы $K, Cs||F, Cl, Br$. Конечными продуктами кристаллизации в стабильном треугольнике $KF - CsCl - CsBr$ будут две фазы — KF и $CsCl_xBr_{1-x}$, в стабильном тетраэдре $KF - CsBr - CsCl - CsF$ — три фазы — KF , CsF и $CsCl_xBr_{1-x}$. В пятивершиннике $KF - KCl - KBr - CsBr - CsCl$ кристаллизуются KF , $CsCl_xBr_{1-x}$, KCl_yBr_{1-y} .

Аналогично проводим прогноз кристаллизующихся фаз для составов сплавов линии конверсии K_1K_2 . В четырехкомпонентной взаимной системе $K, Cs||F, Cl, Br$ образуются линии конверсии K_1K_2 и K_1K_3 (рис. 2), которые имеют максимальный тепловой эффект реакции в точке K_1 ($\Delta_r H^\circ_{298} = -24,6$ кДж). Для образца состава центральной точки линии конверсии K_1K_2 получаем реакцию обмена суммированием уравнений для образцов составов точек K_1 (1) и K_2 (2) тройных взаимных систем $K, Cs||Cl, Br$ и $K, Cs||F, Cl$ соответственно:



Выражая содержание компонентов в точке K_1 через x , в точке K_2 через $(1-x)$, получаем уравнение реакции обмена для любой точки конверсии K_1K_2 :



Уравнение (3) показывает, что в правой части образующиеся соли отвечают стабильному треугольнику $KF - CsCl - CsBr$. Прогноз кристаллизующихся фаз по уравнению (4) показывает, что с учетом бинарной системы $CsCl - CsBr$, в которой образуется непрерывный ряд твердых растворов $CsCl_xBr_{1-x}$, будут существовать две фазы — KF и $CsCl_xBr_{1-x}$. Теоретическое исследование было подтверждено данными ДТА и РФА.

Таким образом, древо фаз четырехкомпонентной взаимной системы $K, Cs||F, Cl, Br$ имеет линейное строение и состоит из тетраэдра $KF - CsCl - CsBr - CsF$ и пятиугольника $KF - KCl - KBr - CsBr - CsCl$, соединенных стабильным треугольником $KF - CsCl - CsBr$. Согласно древу фаз и прогнозу кристаллизующихся фаз, во всех секущих и стабильных элементах реализуются только моновариантные равновесные состояния, т.е. точки невариантных равновесий отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стабильный треугольник $KF - CsCl - CsBr$ (рис. 4) образован двойной системой $CsCl - CsBr$ [7] и двумя стабильными диагоналями (квазидвой-

ные системы) $KF - CsCl$, $KF - CsBr$ [9] трехкомпонентных взаимных систем $K, Cs||F, Cl$; $K, Cs||F, Br$. Квазидвойные системы $KF - CsCl$, $KF - CsBr$ представляют собой системы с эвтектикой, $CsCl - CsBr$ — двойная система с непрерывным рядом твердых растворов $CsCl_xBr_{1-x}$ с минимумом.

Квазитройная система $KF - CsCl - CsBr$ является секущим стабильным элементом четырехкомпонентной взаимной системы $K, Cs||F, Cl, Br$.

В целях выявления характера взаимодействия внутри стабильного треугольника экспериментально исследован политермический разрез B [50% KF , 50% $CsBr$] — I [50% KF , 50% $CsCl$] (рис. 5).

Линии моновариантного равновесия e_1e_2 с минимумом M 487 в системе $KF - CsCl - CsBr$ отвечает следующая фазовая реакция $ж \rightleftharpoons KF + CsCl_xBr_{1-x}$. Ликвидус системы представлен двумя полями кристаллизации: фторида калия и непрерывного ряда твердых растворов бромида и хлорида цезия.

Из диаграммы разреза $B-I$ определено направление на состав с минимальной температурой плавления в системе $KF - CsCl - CsBr$, а исследованием разреза $KF \rightarrow M \rightarrow I$ (KF [100% KF] — M [28% KF , 41,8% $CsBr$, 30,2% $CsCl$]) определен состав точки минимума M на кривой e_1e_2 моновариантных равновесий (рис. 6). Для поверхностей кристаллизации фазовые реакции дивариантного равновесия $ж \rightleftharpoons KF$ (поверхность e_1 KF e_2e_1) и $ж \rightleftharpoons CsCl_xBr_{1-x}$ (поверхность $CsCl$ e_1e_2 $CsBr$ $CsCl$). Для подтверждения кристаллизующихся фаз в

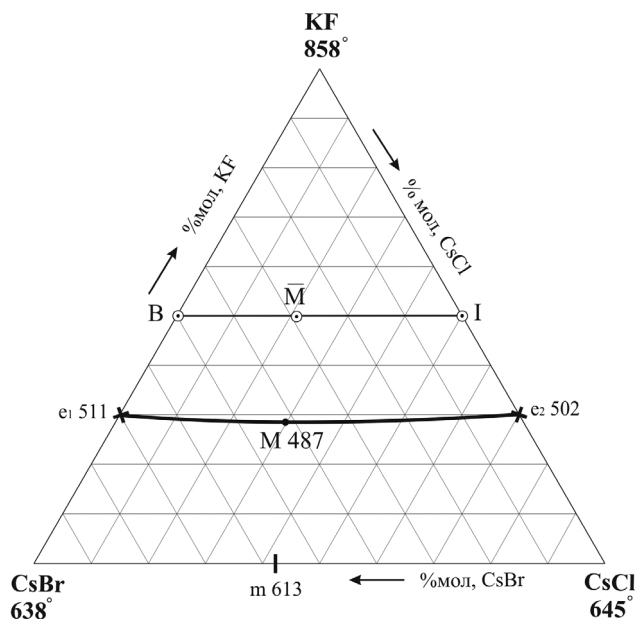


Рис. 4. Проекция фазового комплекса стабильного треугольника $KF - CsCl - CsBr$ на остов составов

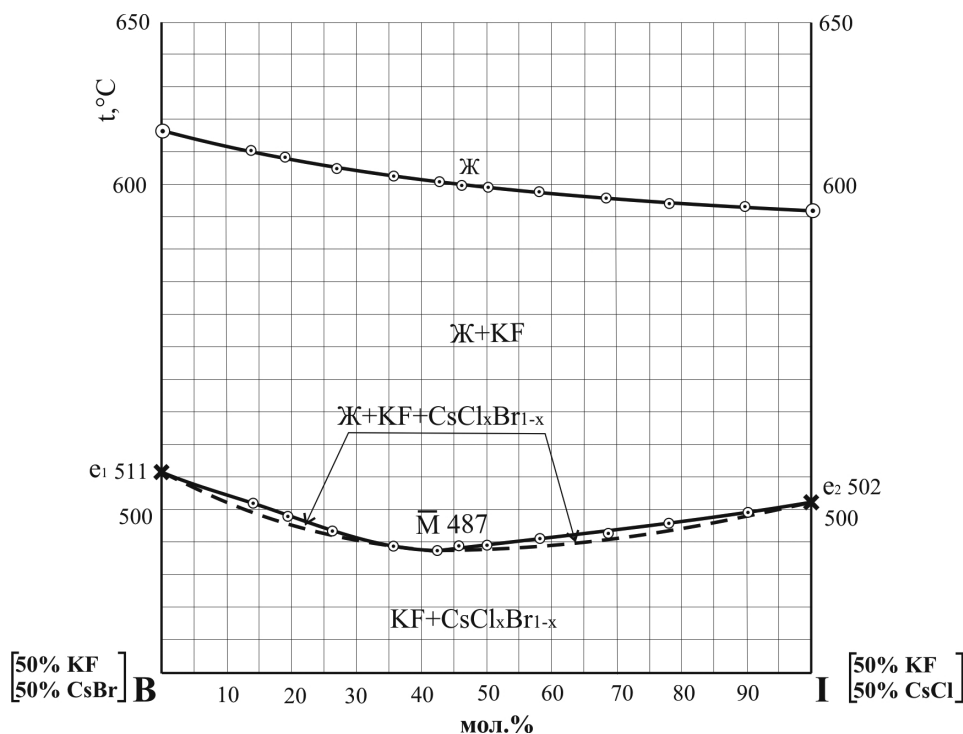


Рис. 5. $T-x$ диаграмма политермического разреза В-І стабильного треугольника KF — CsCl — CsBr

стабильном треугольнике проведен фазовый анализ состава точки минимума в двойной стороне CsCl — CsBr (42.5% CsCl + 57.5% CsBr), а затем исследован фазовый состав образца порошка 39% KF + 26% CsCl + 35% CsBr. На рентгенограмме отмечены пики, отвечающие фазе чистого фторида калия, идентификацию которого проводили с использованием картотеки ASTM, и рефлексы, соответствующие фазе твердого раствора на основе хлорида и бромида цезия.

Развертка граневых элементов тетраэдра KF-CsF — CsCl — CsBr представлена на рис. 7. Для экспериментального установления характера взаимодействия компонентов внутри стабильного тетраэдра выбрано политермическое сечение d [KF — 50%; CsBr — 50%] — g [CsF — 50%; CsBr — 50%] — f [KF — 50%; CsCl — 50%], расположенное в объеме кристаллизации фторида калия. Точки E_1 и E_2 являются проекциями соответствующих тройных эвтектик, нанесенных из вершины фторида калия на стороны сечения dfg . В сечении dfg экспериментально исследован политермический разрез O [KF — 50%; CsBr — 25%; CsF — 25%] — A [KF — 50%; CsF — 25%; CsCl — 25%], $T-x$ диаграмма которого представлена на рис. 8. Первой фазой из расплава кристаллизуется фторид калия, т.к. политермическое сечение находится в объеме кристаллизации этого компонента. Учитывая, что в двухкомпонентной системе CsF

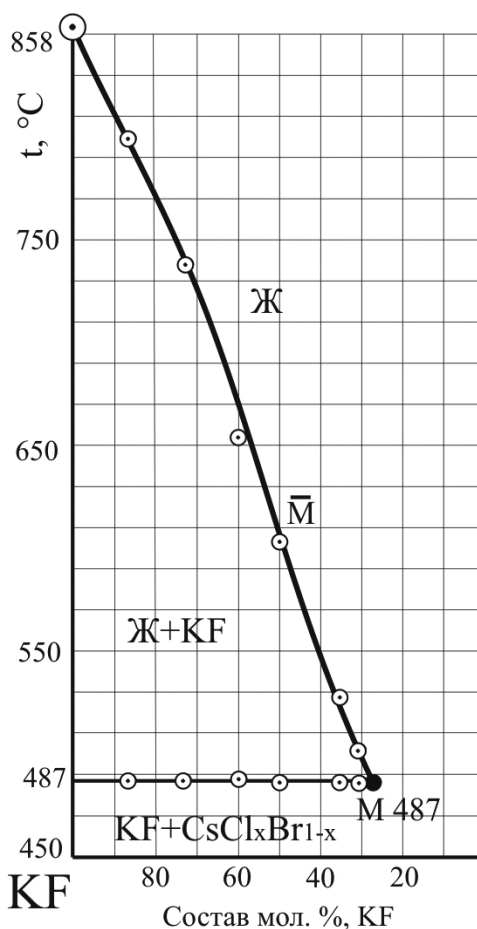


Рис. 6. $T-x$ диаграмма политермического разреза KF → \bar{M} → M стабильного треугольника KF — CsCl — CsBr

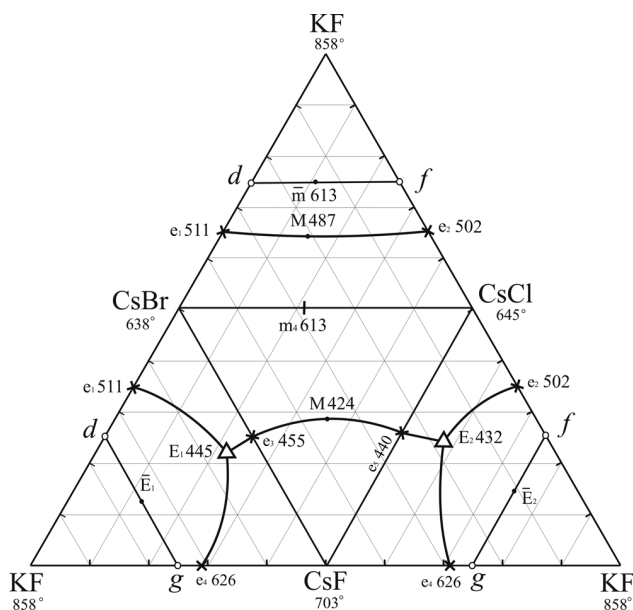


Рис. 7. Развертка граневых элементов тетраэдра KF — CsF — CsCl — CsBr и расположение сечения dfg

— KF образует область ограниченных твердых растворов на основе фторида цезия с 15% фторида калия, то продуктом кристаллизации будет не чистый фторид цезия, а α -CsF. Вторичная кристаллизация соответствует $KF + \alpha$ -CsF. Отсутствие со-

вместной кристаллизации четырех фаз показывает, что в тетраэдре третичной кристаллизации отвечают фазы $KF + \alpha$ -CsF + $CsCl_xBr_{1-x}$. Фазовые реакции, протекающие в тетраэдре KF-CsF-CsCl-CsBr, отвечают моновариантной линии E_1 - E_2 : $Ж \rightleftharpoons KF + \alpha$ -CsF + $CsCl_xBr_{1-x}$.

Из диаграммы разреза O-A определено направление на проекцию минимума — точка \bar{M}^{\square} состава 50% KF + 25% CsF + 13,5% CsBr + 11,5% CsCl при температуре 423 °C. Из разреза g [CsF — 50%; KF — 50%] — S [KF — 50%; CsBr — 27%; CsCl — 23%] определено соотношение трех компонентов в точке минимума твердых растворов — KF, CsBr, CsCl (рис. 9). Дальнейшим исследованием разреза $KF \rightarrow \bar{M}^{\square} \rightarrow M^{\square}$, выходящего из вершины фторида калия и проходящего через точку, соответствующую проекции минимума на плоскость dfg , определен состав четверного минимума: 423 °C и 9% KF + 37,3% CsF + 29,1% CsBr + 24,6% CsCl. Кривая ДТА нагрева (охлаждения) состава минимума фиксирует один термоэффект (рис. 10).

В результате экспериментального исследования тетраэдра KF — CsF — CsCl — CsBr определены характеристики четверного минимума: температура составляет 423 °C, состав — 9% KF + 37,3% CsF + 29,1% CsBr + 24,6% CsCl.

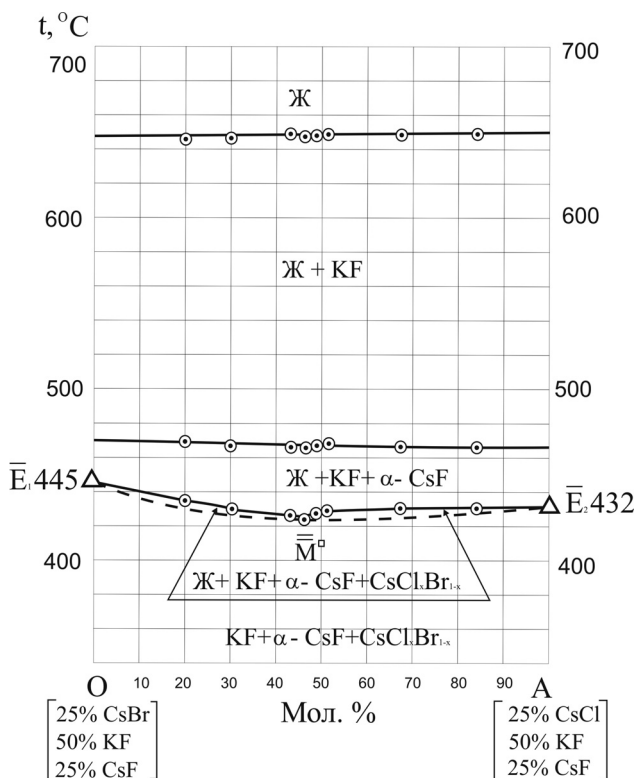


Рис. 8. T — x диаграмма политермического разреза O-A сечения dfg тетраэдра KF — CsF — CsCl — CsBr

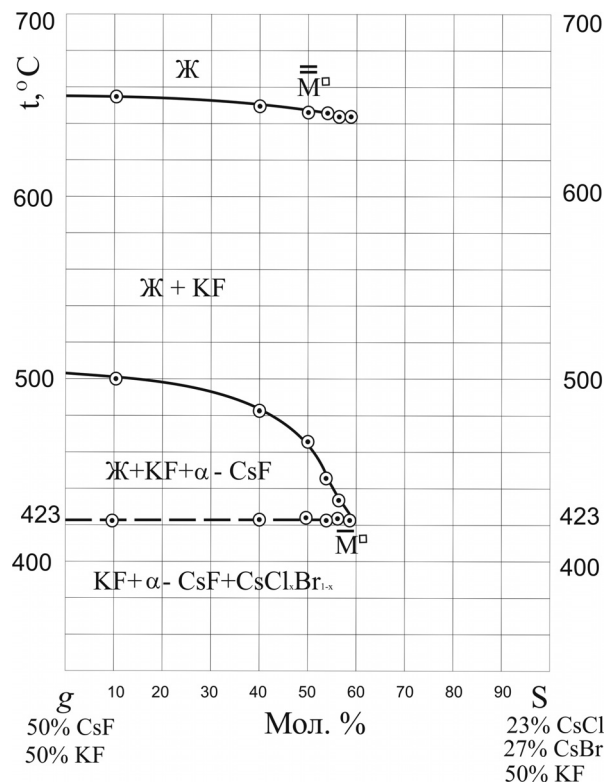


Рис. 9. T — x диаграмма политермического разреза g -S сечения dfg тетраэдра KF — CsF — CsCl — CsBr

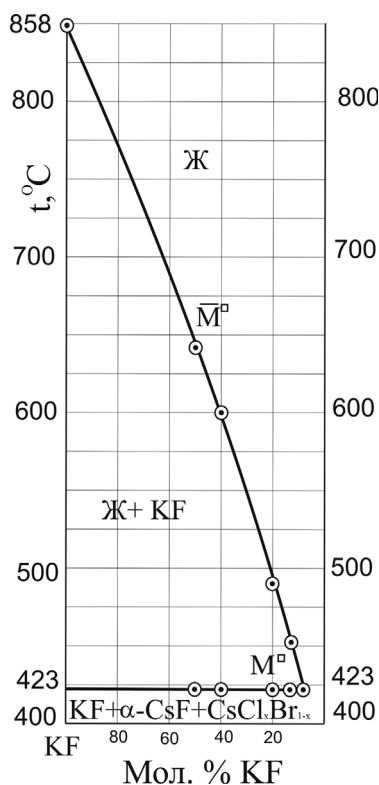


Рис. 10. $T-x$ диаграмма политермического разреза $KF \rightarrow \bar{M}^p \rightarrow M^p$ сечения dfg тетраэдра $KF - CsF - CsCl - CsBr$

Тетраэдр $KF - CsF - CsCl - CsBr$ состоит из трех объемов кристаллизации: фторида калия, фторида цезия и непрерывных рядов твердых растворов на основе хлорида и бромида цезия. Эскиз объемов кристаллизации приведен на рис. 11.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые методами РФА и ДТА экспериментально изучено взаимодействие и проведено разбиение на симплексы четырехкомпонентной взаимной системы $K, Cs || F, Cl, Br$. В результате разбиения системы выявлено, что она состоит из двух симплексов $KF - CsBr - CsCl - CsF$, $KF - KCl - KBr - CsBr - CsCl$, связанных стабильным секущим треугольником $KF - CsCl - CsBr$. На основе анализа древа фаз системы и реакций, протекающих в тройных взаимных системах и четырехкомпонентной системе в целом, проведен прогноз кристаллизующихся фаз. При этом сделан вывод о том, что количество фаз будет меньше мерности симплекса на одну. Экспериментальное исследование методами РФА и ДТА подтвердили теоретический прогноз. В результате экспериментального исследования стабильного треугольника было установлено, что двойные твердые растворы на основе хлорида и бромида цезия

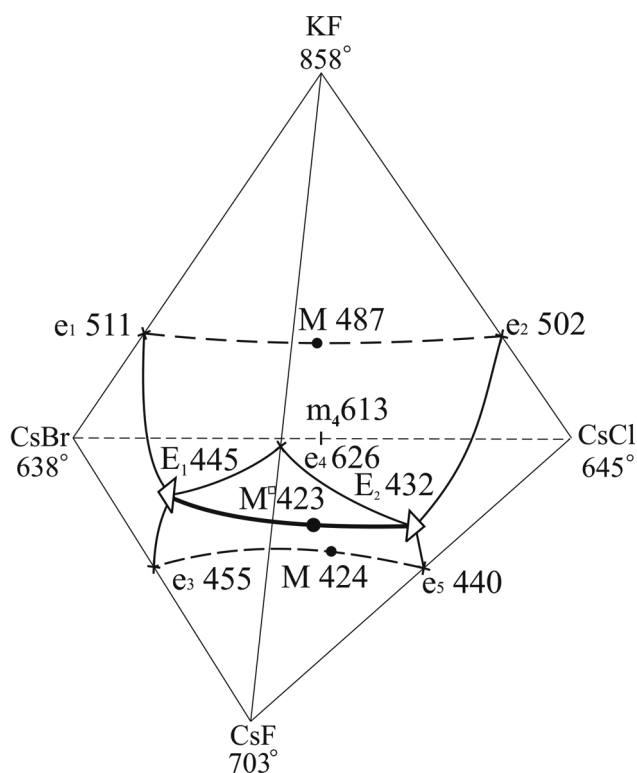


Рис. 11. Эскиз объемов кристаллизации тетраэдра $KF - CsF - CsCl - CsBr$

не распадаются, и на моновариантной кривой образуется минимум при $487^\circ C$ и $28\% KF + 41,8\% CsBr + 30,2\% CsCl$. Изученный стабильный треугольник $KF - CsCl - CsBr$ относится к тройным системам с отсутствием точек невариантных равновесий и наличием непрерывных рядов твердых растворов с минимумом. В результате экспериментального исследования тетраэдра $KF - CsF - CsCl - CsBr$ выявлены кристаллизующиеся фазы — KF , $\alpha-CsF$, $CsCl_xBr_{1-x}$.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В. П. Глушко. Вып. X. ЧЮ 1. М.: ВИНТИ, 1981. 300 с.
2. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В. П. Глушко. Вып. X. Ч. 2. М.: ВИНТИ, 1981. 300 с.
3. Егунов В. П. Введение в термический анализ. Самара, 1996. 270с.
4. Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. Изд-е 2-е, доп. и перераб. М.: МГУ, 1976. 232 с.
5. Радищев В. П. Многокомпонентные системы. М., 1963. 502 с. Деп. ВИНТИ АН СССР, № 15616—63.

6. *Посыпайко В. И., Алексеева Е. А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. 1. Двойные системы с общим анионом. М.: Metallurgia, 1977. 416 с.

7. *Посыпайко В. И., Алексеева Е. А., Васина Н. А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. 3. Двойные системы с общим катионом. М.: Metallurgia, 1979. 204 с.

8. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы / Под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой. М.: Химия, 1977. 328 с.

9. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы / Под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой. М.: Химия, 1977. 392 с.

10. *Бергман А. Г., Домбровская Н. С.* // ЖРФХО. Сер. Хим. 1929. Т. LXI. Вып. 8. С. 1451—1478.

11. *Курнаков Н. С.* Избранные труды: В 3 т. М.: АН СССР, 1960. Т. 1. 596 с. Т. 3. 567 с.

12. *Посыпайко В. И. и др.* // Журнал неорганической химии. 1973. Т. 17. Вып. 11. С. 3051—3056.

Чугунова Марина Владимировна — аспирант химико-технологического факультета кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета; тел.: (846) 2423692, e-mail: zave-marina@yandex.ru

Chugunova Marina V. — the post-graduate student, chair of the common and inorganic chemistry, Samara state technical university; tel.: (846) 2423692, e-mail: zave-marina@yandex.ru

Гаркушин Иван Кириллович — д.х.н., профессор, зав. кафедрой общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета; тел.: (846) 2423692, e-mail: baschem@samgtu.ru

Garkushin Ivan C. — grand PhD (chemistry sciences), professor, managing chair of the common and inorganic chemistry, Samara state technical university; tel.: (846) 2423692, e-mail: baschem@samgtu.ru