

РЕШЕНИЕ IV ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

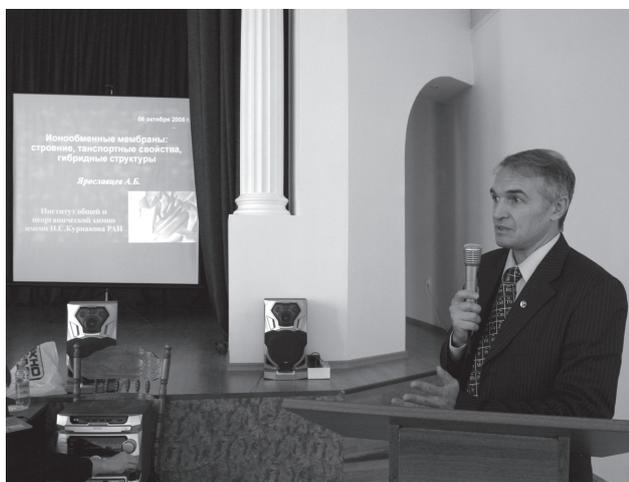
«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ И НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ ФАГРАН-2008»

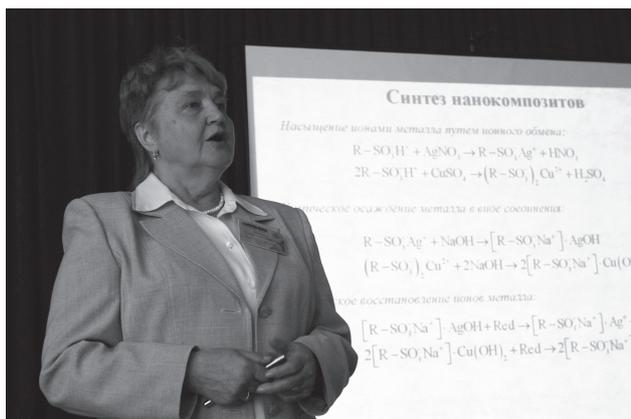
Воронежским государственным университетом с 6 по 9 октября 2008 г. проведена Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2008)». Конференция способствовала развитию фундаментальных и прикладных исследований в области физики и химии конденсированных сред и индустрии наносистем и материалов.

Основная задача конференции — повышение уровня подготовки научных и научно-педагогических кадров, повышение уровня информационного обмена, привлечение талантливой молодежи к участию в перспективных научных исследованиях по приоритетным направлениям развития науки и техники, анализ и обобщение достижений научных коллективов России и других стран по направлениям:

- электродные процессы;
- кинетика и механизм реакций на межфазных границах и в наноструктурах;
- физико-химический анализ;
- процессы формирования структур в полимерных, ионообменных и мембранных материалах.

К научно-методическому и организационно-техническому сопровождению конференции были привлечены 14 академиков и членов-корреспондентов РАН и отраслевых АН (имеющих государственный статус), 17 докторов наук, а также





9 кандидатов наук и молодые кадры (6 аспирантов, магистрантов и студентов старших курсов химического и физического факультетов), имеющие опыт проведения конференций и зарекомендовавшие себя, как квалифицированные члены организационного комитета.

В конференции приняли участие 330 человек. Значительная часть участников представляла научные школы Москвы, Санкт-Петербурга, Перми, Краснодара, Петрозаводска, Саратова, Черноголовки, Дубны, Красноярска, Самары, Энгельса, Казани, Новосибирска, Ростова-на-Дону, Омска, Тамбова, Липецка, Курска, Белгорода, Апатитов и других городов, а также Азербайджана, Украины и Белоруссии.



В ходе конференции были представлены 16 пленарных, 130 устных и 90 стендовых докладов. Обсуждался широкий спектр актуальных вопросов, таких как численное моделирование совместно протекающих электродных реакций; природа размерных эффектов в механических свойствах твердых тел; сопряжение фаз, релаксированная атомная структура и субструктура межфазных границ; разработка магнитных полупроводниковых материалов нового поколения для устройств спиновой электроники; современные проблемы физико-химического анализа: фундаментальные аспекты физико-химического анализа, количественное моделирование фазовых равновесий, проблемы эксперимента и интерпретации данных, нанотехнологии и физико-химический анализ; строение, транспортные свойства, гибридные структуры ионообменных мембран, использование ионообменных мембран в качестве уникального «нанореактора», идеально подходящего для синтеза наночастиц и исследования, связанные с поиском путей оптимизации транспортных характеристик мембранных материалов; нанокompозиты металл-ионообменник, состоящие из наноразмерных или нанострук-



турных частиц металлов и пористых ионообменных полимерных матриц, являющиеся энергонасыщенными сорбентами, реагентами, катализаторами гетерогенных химических и электрохимических реакций; лазерная интерферометрия.

На заключительном заседании конференции отмечено, что доклады представителей известных научных школ были оригинальными и соответствовали мировому уровню. Особое внимание уделено возросшему уровню докладов, представленных учеными Воронежского госуниверситета, и высказано пожелание на следующей конференции предоставить возможность сделать пленарные доклады по ряду направлений, таких как принципы организации селективных и неселективных потенциометрических сенсоров на основе ионообменных мембран. Секционные доклады отличались оригинальной постановкой задач, а достигнутые в них результаты стали возможны, благодаря оснащению университетских лабораторий современным аналитическим оборудованием. Конференция показала активизацию и рост интереса студентов к научным исследованиям. Представленные доклады молодых ученых отвечали самым высоким требованиям, как по содержанию, так и по уровню презентации. Обсуждение стендовых докладов молодых ученых позволило выделить лучшие из них, способствовало обмену информацией и привлечению молодежи к участию в перспективных научных исследованиях по

приоритетным направлениям развития науки и техники. Двенадцать докладов по представлению комиссии программного комитета отмечены ценными призами.

Принято следующее:

1. Считать программу конференции выполненной полностью.
2. Внедрить практику устной презентации стендовых докладов молодых участников конференции.
3. В программе очередной конференции предусмотреть блок докладов по итогам работ, проводимых в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», с акцентом на практическую реализацию результатов научных исследований.
4. Утвердить Предложения по повышению уровня подготовки научных и научно-педагогических кадров и привлечению молодежи к участию в перспективных научных исследованиях по приоритетным направлениям развития науки и техники (Приложение).

Считать целесообразным:

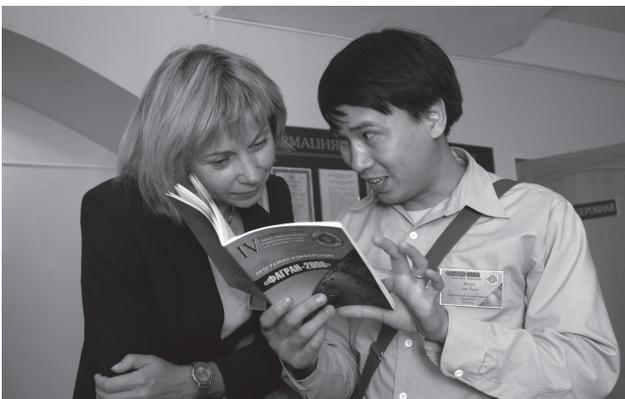
- сделать более представительной 3-ю секцию «физико-химический анализ»;
- очередную 5 Всероссийскую конференцию провести в 2010 году в г. Воронеже на базе Воронежского госуниверситета.



ПРЕДЛОЖЕНИЯ ПО ПОВЫШЕНИЮ УРОВНЯ ПОДГОТОВКИ НАУЧНЫХ И НАУЧНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИХ КАДРОВ И ПРИВЛЕЧЕНИЮ МОЛОДЕЖИ К УЧАСТИЮ В ПЕРСПЕКТИВНЫХ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ПО ПРИОРИТЕТНЫМ НАПРАВЛЕНИЯМ РАЗВИТИЯ НАУКИ И ТЕХНИКИ

В целях развития научного потенциала страны и активизации научных исследований по приоритетному направлению «Индустрия наносистем и материалы» конференция считает целесообразным:

- организацию в ведущих университетах страны системной подготовки специалистов всех уровней в области нанотехнологий, наноматериалов и наносистем;
- создание в регионах на базе классических университетов научно-инновационных центров развития индустрии наносистем и материалов, объединяющих соответствующие кафедры, научные лаборатории, технопарки и центры коллективного пользования дорогостоящим технологическим и аналитическим оборудованием;
- организацию подготовки квалифицированных пользователей уникальным исследовательским и технологическим оборудованием;
- развитие материальной базы ведущих университетов регионов для выполнения современного уровня исследований в области нанотехнологий и создания перспективных материалов;
- развитие системы кооперирования ресурсов вузов в пределах региона для создания базы подготовки специалистов и проведения научных исследований в области индустрии наносистем и материалов;
- распространение системы подготовки специалистов по направлению «Химия, физика и механика материалов», сложившейся на факультете наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова;
- ежегодное проведение в регионах научных школ для молодых ученых, аспирантов и студентов по направлению «Индустрия наносистем и материалы» с приглашением к чтению лекций ведущих ученых страны.



МОДЕЛИРОВАНИЕ МНОГОСТАДИЙНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

© 2008 О. В. Александров, А. И. Дусь

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,
ул. Профессора Попова 5, 197376 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию: 06.10.2008 г.

Аннотация. На основе объёмной реакции окисления, влияния внутренних напряжений на коэффициент диффузии кислорода в диоксиде кремния и его последующей релаксации разработана количественная модель многостадийного термического окисления кремния. Модель позволяет описать эффект памяти — зависимость скорости окисления на последующей стадии от температуры окисления или отжига на предыдущей стадии. Проведено сравнение расчётов по модели с имеющимися литературными экспериментальными данными по термическому окислению кремния в две стадии и при наличии промежуточного отжига.

Ключевые слова: кремний, оксид кремния, многостадийное термическое окисление, моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

При термическом окислении кремния на межфазной границе (МФГ) Si-SiO₂ возникают внутренние напряжения сжатия, обусловленные несоответствием молекулярных объёмов Si (20 Å³) и SiO₂ (45 Å³) [1—3]. Их величина не зависит от температуры окисления и составляет (3÷7)·10⁹ дн/см², что значительно меньше, рассчитанных по величине несоответствия. Это связано с релаксацией напряжений посредством вязко-упругого течения диоксида, начинающегося на МФГ и продолжающегося в объёме термического SiO₂ при дальнейшем окислении или отжиге [2—4]. Экспериментально установлено, что напряжения и деформации в системе Si-SiO₂ оказывают заметное влияние на скорость термического окисления кремния [5, 6].

При многостадийном термическом окислении кремния наблюдается эффект памяти — скорость окисления на последующей стадии зависит от температуры окисления или отжига на предыдущей стадии [7—10]. Из всех многочисленных моделей термического окисления кремния (см. обзоры [11—13]) этот эффект находит объяснение только в рамках модели влияния внутренних механических напряжений на скорость окисления и вязко-упругой релаксации напряжений в аморфном диоксиде кремния. Такая модель была предложена Форже и Гибаудо [14] для одностадийного термического окисления кремния в сухом кислороде и была рас-

пространена Гибаудо [15] на двухстадийное окисление. Однако, обе эти модели опираются на линейно-параболическую модель Дила-Гроува [16], в которой полагается постоянство коэффициента диффузии кислорода, как от координаты, так и от времени, $D = const(x,t)$, и поэтому являются приближенными. В работе [17] нами была разработана модель одностадийного термического окисления кремния на фронте объёмной реакции, учитывающая влияние внутренних напряжений на коэффициент диффузии кислорода. В этой модели реакция окислителя с кремнием полагается не поверхностной (на границе раздела Si-SiO₂), а объёмной. Это позволило по известной ширине переходного слоя определить радиус взаимодействия молекул кислорода с атомами кремния и, соответственно, константу скорости реакции.

В настоящей работе на основе объёмной реакции окисления и релаксации коэффициента диффузии кислорода в диоксиде кремния разработана количественная модель многостадийного термического окисления кремния.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

В отличие от модели Дила-Гроува [16] и других линейно-параболических моделей (см. обзоры [11—13]) полагаем, что реакция окисления кремния идёт не на плоской границе раздела SiO₂-Si, а может происходить по всему объёму рассматри-

ваемой системы SiO₂-Si между поверхностью SiO₂ ($x = 0$) и некоей плоскостью в глубине подложки Si ($x = h$), до которой могут продиффундировать молекулы окислителя:



где k — константа скорости объёмной реакции окисления. Диффузия кислорода с учётом реакции его взаимодействия с кремнием (1) описывается следующей системой диффузионно-реакционных уравнений:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) - k C_A C_B \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = -k C_A C_B \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = k C_A C_B, \quad (4)$$

где x — координата, отсчитываемая от поверхности оксида, t — время окисления, C_A , C_B и C_C — концентрации кислорода, кремния и диоксида кремния, соответственно, D_A — коэффициент диффузии кислорода. Кислород диффундирует в диоксиде кремния и в кремнии со своими парциальными коэффициентами диффузии. Полагаем, что в области изменения состава (реакционной зоне) D_A зависит от состава линейно:

$$D_A = \frac{D_{AC} C_C + D_{AB} C_B}{C_C + C_B}, \quad (5)$$

где D_{AB} — коэффициент диффузии кислорода в кремнии ($D_{AB} = 0.13 \exp(-2.53/k_B T)$ см²/с [18]), D_{AC} — коэффициент диффузии кислорода в диоксиде кремния. Как и в [14] полагаем, что коэффициент диффузии кислорода в диоксиде кремния замедляется внутренними механическими напряжениями сжатия. Последние максимальны вблизи границы раздела SiO₂-Si (в нашем случае — на границе реакционной зоны), а при удалении от неё падают вследствие вязкоупругой релаксации [3]. В рамках линейной вязкоупругой теории Максвелла релаксация напряжений и соответствующая пластическая деформация происходят по экспоненциальному закону от времени [4]. Полагаем, что коэффициент диффузии кислорода в каждом i -том элементе диоксида кремния релаксирует также, как и напряжения — по экспоненциальному закону от времени:

$$D_i(x_i, t_i) = D_0 + (D_1 - D_0) \exp[-t_i(x_i)/\tau], \quad (6)$$

где D_0 — коэффициент диффузии кислорода в ненапряжённом диоксиде кремния вдали от границы

с подложкой (полагаем равным коэффициенту диффузии кислорода в плавленом кварце, $D_0 = 4.5 \cdot 10^{-5} \exp(-0.93/k_B T)$ см²/с [19]), D_1 — коэффициент диффузии кислорода в напряжённом оксиде кремния на границе с кремниевой подложкой, $t_i(x_i)$ — время существования i -го элемента диоксида кремния, τ — характеристическое время релаксации коэффициента диффузии. Из сравнения расчётов с экспериментальными данными Массоуда [20] по одностадийному окислению Si(100) в сухом кислороде в [17] было найдено:

$$D_1^{(100)} = 0.34 \exp(-2.17/k_B T), \text{ см}^2/\text{с};$$

$$\tau^{(100)} = 1.17 \cdot 10^{-8} \exp(3.03/k_B T), \text{ с}.$$

При многостадийном окисления или наличии промежуточных отжигов релаксация коэффициента диффузии продолжается, и в показателе экспоненты формулы (6) добавляются дополнительные члены $t_i(x_i)/\tau$ с параметрами, соответствующими этим последующим стадиям. Пример поведения коэффициента диффузии кислорода в системе Si-SiO₂ при проведении термического окисления в 2 стадии с промежуточным отжигом показан на рис. 1. Из рисунка видно, как коэффициент диффузии в диоксиде после 1-ой стадии (кр. 1) возрастает (релаксирует, стремясь к D_0) сначала в процессе промежуточного отжига (кр. 2), а затем в процессе 2-ой стадии окисления (кр. 3) как в «старом» ($x_{ox} < x_{ox1}$) так и в «новом» ($x_{ox1} < x_{ox} < x_{ox2}$) диоксиде кремния.

Константа скорости объёмной реакции окисления в диффузионном приближении, характерном

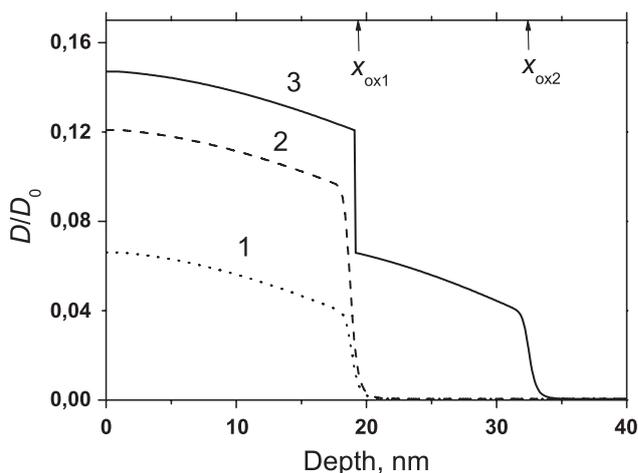


Рис. 1. Поведение относительного коэффициента диффузии кислорода $D(x)/D_0$ в системе Si-SiO₂ после: 1 — 1-ой стадии термического окисления ($T = 900^\circ \text{C}$, $t = 60$ мин), 2 — промежуточного отжига ($T = 900^\circ \text{C}$, $t = 120$ мин), 3 — 2-ой стадии термического окисления ($T = 900^\circ \text{C}$, $t = 60$ мин).

для взаимодействия точечных дефектов в твёрдых телах, определяется выражением: $k = 4\pi RD_A$, где R — радиус взаимодействия молекул окислителя с атомами кремния. При достаточно большой константе скорости реакции k или радиусе взаимодействия R реакция (1) происходит не по всему рассматриваемому объёму ($0 \leq x \leq h$), а сосредотачивается на фронте реакции — в реакционной зоне между растущей плёнкой диоксида кремния и кремниевой подложкой. Эта реакционная зона является аналогом переходного слоя между диоксидом кремния и кремнием, наблюдаемого экспериментально с помощью различных физических методик, в котором происходит изменение стехиометрии SiO_y от $y = 0$ на границе с кремниевой подложкой до $y = 2$ на границе со стехиометрическим диоксидом кремния. Значение радиуса взаимодействия, было определено по известной экспериментальной ширине переходного слоя ($5 \div 10 \text{ \AA}$) [21—23] и оказалось равным $R = 0.15 \text{ \AA}$ при $\delta = 7.5 \text{ \AA}$.

Начальное распределение оксида задавалась в виде гауссиана:

$$C_c(x,0) = C_{c0} \exp(-x^2/2\sigma^2), \quad (7)$$

где C_{c0} — собственная концентрация формульных единиц диоксида кремния ($C_{c0} = 2.2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$), σ — дисперсия, задавалась такой, чтобы начальная толщина диоксида соответствовала толщине естественного оксида на поверхности кремния ($\sim 10 \text{ \AA}$

при $\sigma = 3.5 \text{ \AA}$). Соответственно для начального распределения кремния имеем:

$$C_B(x,0) = C_{B0}[1 - \exp(-x^2/2\sigma^2)], \quad (8)$$

где C_{B0} — собственная концентрация атомов кремния ($C_{B0} = 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$). Начальную концентрацию кислорода считаем нулевой:

$$C_A(x,0) = 0. \quad (9)$$

Концентрация кислорода на поверхности диоксида кремния равна предельной растворимости кислорода в аморфном диоксиде кремния при давлении 1 атм [19], а при $x = h$ нулевой:

$$C_A(0,t) = 4.8 \cdot 10^{15} \exp(0.18/k_B T) \text{ см}^{-3}; \quad C_A(h,t) = 0. \quad (10)$$

Толщина диоксида кремния рассчитывалась по соотношению $x_{ox}(t) = \int_0^h C_C(x,t) dx / C_{C0}$. Скорость окисления рассчитывалась как $v_{ox} = dx_{ox}(t)/dt$.

Решение системы (2)÷(4) с начальными условиями (7)÷(9), граничными условиями (10) и коэффициентом диффузии кислорода, зависящим от координаты и времени согласно (5), (6), проводилось численными методами по неявной и явной разностным схемам.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Результаты расчета по модели сравнивались с результатами экспериментов по двухстадийному окислению с промежуточными отжигами кремния ориентаций (100) [7—9] и (111) [10].

На рис. 2 показан результат сопоставления расчета по модели с экспериментальными данными Хамасаки [7] по двухстадийному окислению Si(100). В эксперименте [7] на первой стадии окисления кремния при температуре 1100°C формируется диоксид кремния толщиной 920 \AA , затем проводится дополнительный отжиг при температуре 1100°C в течение 10 мин и последующая вторая стадия окисления при температурах 700°C , 800°C и 850°C . Расчётные зависимости (сплошные линии) соответствуют экспериментальным при значении D_1 , составляющем половину от найденного ранее в [17] из эксперимента Массоуда [20], $D_1 = 0.5 D_1^{(100)}$. Пунктиром показаны зависимости без промежуточного отжига. Как видно из рисунка, расчёт по модели показывает увеличение скорости окисления при наличии промежуточного отжига.

Моделирование влияния времени промежуточного отжига на скорость второй стадии окисления Si(100) в условиях эксперимента Aijuria с соавторами [8] показано на рис. 3. Температура промежуточного отжига составляла 950°C и 1000°C ,

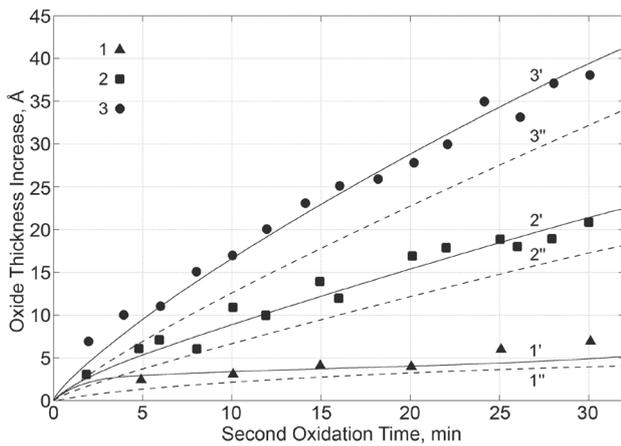


Рис. 2. Зависимость приращения толщины диоксида кремния от времени второй стадии окисления Si(100) в сухом кислороде. Температура окисления второй стадии: 1, 1', 1'' — 700°C ; 2, 2', 2'' — 800°C ; 3, 3', 3'' — 850°C . 1—3 — эксперимент [7], 1'—3' расчёт по модели с промежуточным отжигом (1100°C , 10 мин), 1''—3'' расчёт по модели без промежуточного отжига. (Температура первой стадии 1100°C , толщина оксида после первой стадии 920 \AA).

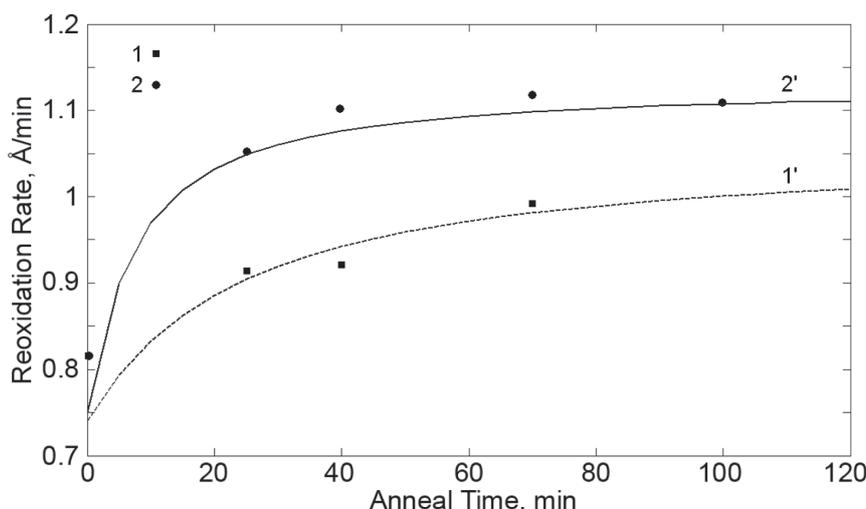


Рис. 3. Зависимость скорости окисления Si(100) в сухом кислороде на второй стадии от времени промежуточного отжига. Температура отжига: 1, 1' — 950° С; 2, 2' — 1000° С. 1, 2 — эксперимент [8]; 1', 2' — расчет по модели. Температура первой и второй стадии окисления 850° С. (Толщина оксида после первой стадии — 200 Å).

температура первой и второй стадии окисления — 850° С, толщина диоксида кремния после первой стадии 200Å. Расчётные зависимости (сплошные линии) соответствуют экспериментальным при значении $D_1 = D_1^{(100)}$. Из рисунка видно, что расчёт по модели позволяет описать возрастание скорости окисления при увеличении температуры промежуточного отжига.

На рис. 4 показано влияние времени второй стадии окисления Si(100) на относительную скорость окисления при наличии промежуточного отжига по данным Imai и Yamabe [9]. Температура

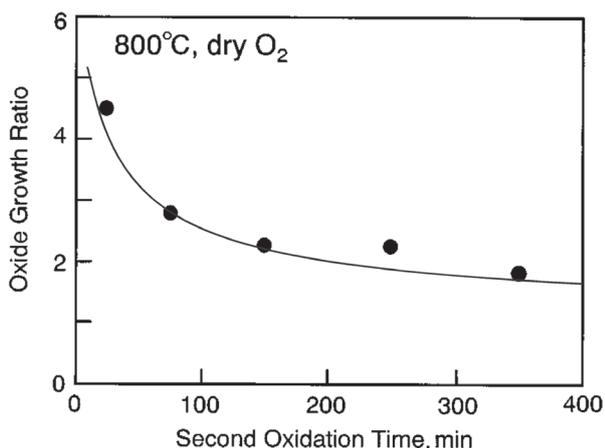


Рис. 4. Отношение скоростей окисления Si(100) при наличии и отсутствии промежуточного отжига (1100° С, 40 мин). Точки — эксперимент [9], сплошная кривая — расчёт по модели. (Температура первой и второй стадии окисления 800° С, толщина оксида после первой стадии — 105 нм).

обеих стадий окисления составляла 800° С, толщина оксида после 1-ой стадии 105 нм, промежуточный отжиг проводился при температуре 1100° С в течение 40 мин к скорости окисления образцов без предварительного отжига от времени. Как видно из рисунка, расчёт по модели при значении $D_1 = D_1^{(100)}$ (сплошная кривая) позволяет объяснить увеличение скорости окисления до 5 раз при наличии промежуточного отжига.

Двухстадийное окисление кремния ориентации (111) изучалось в эксперименте Ландсбергера и Тиллера [10] после выращивания оксида толщиной 1070Å при температурах первой стадии 800° С и 1180° С. Исследовалось влияние времени второй стадии окисления на кинетику роста оксида при температуре второй стадии 800° С. Параметры модели для Si(111) были определены по данным [10] на первой стадии окисления:

$$D_1^{(111)} = 0.19 \exp(-2.06/k_B T), \text{ см}^2/\text{с};$$

$$\tau^{\text{Si}(111)} = 6.57 \cdot 10^{-7} \exp(2.59/k_B T), \text{ с}.$$

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных по двухстадийному окислению при $D_1 = D_1^{(111)}$ представлено на рис. 5. Как видно из рисунка, расчёт по модели позволяет удовлетворительно описать увеличение скорости окисления на второй стадии при увеличении температуры первой стадии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе объёмной реакции окисления, влияния внутренних напряжений на коэффициент

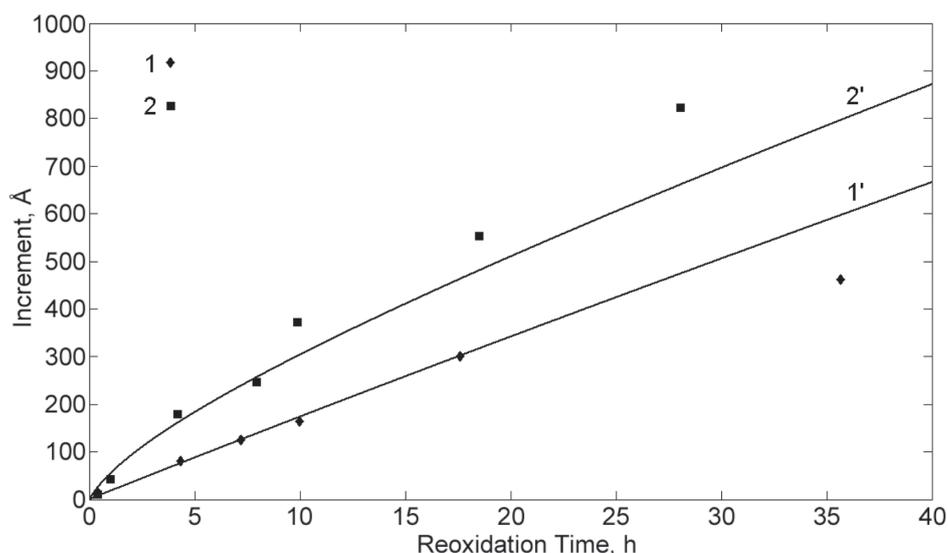


Рис. 5. Зависимость приращения толщины диоксида от времени второй стадии окисления Si(111) в сухом кислороде. Температура первой стадии окисления, °С: 1, 1' — 800° С, 2, 2' — 1180° С. 1, 2 — эксперимент [10], 1', 2' — расчет по модели. (Температура второй стадии — 800° С, толщина оксида после первой стадии — 1070 Å).

диффузии кислорода в диоксиде кремния и его релаксации в процессе последующего термического окисления или отжига разработана количественная модель многостадийного термического окисления кремния. Модель позволяет описать эффект памяти — зависимость скорости окисления на последующей стадии от температуры окисления или отжига на предыдущей стадии. Сравнение расчетов по модели с имеющимися литературными экспериментальными данными [7—10] по термическому окислению кремния в две стадии и при наличии промежуточного отжига показало их удовлетворительное соответствие.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов В.И., Федорович Н.А., Шеленикевич В.А. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 6. С. 1794—1795.
2. Eernisse E.P. // Appl. Phys. Lett. 1979. V. 38. № 1. P. 8—10.
3. Kobeda E., Irene E.A. // J. Vac. Sci. Technol. 1988. V. B6. № 2. P. 574—581.
4. Irene E.A., Tierney E., Angilello J. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. № 11. P. 2594—2597.
5. Marcus R.B., Cheng T.T. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. № 6. P. 1278—1282.
6. Deaton R., Massoud H.Z. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. № 7. P. 3588—3592.
7. Hamasaki M. // Solid-State Electronics. 1982. V. 25. № 3. P. 205—211.
8. Aijuria S.A., Prashant U., Kenkare, Anh Nghiem, Mele T.C. // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. № 8. P. 4618—4624.
9. Imai K., Yamabe K. // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. № 7. P. 3849—3855.
10. Landsberger L.M., Tiller W.A. // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 9. P. 2825—2836.
11. Mott N.F., Rigo S., Rochet F., Stoneham A.M. // Phil. Mag. 1989. V. B60. № 2. P. 189—211.
12. Boumvol I.J.R. // Surf. Sci. Rep. 1999. V. 36. P. 1—166.
13. Красников Г.Я., Зайцев Н.А. Система кремний-диоксид кремния субмикронных СВИС. / М.: Техносфера, 2003. 382 с.
14. Fargeix A., Ghibaudo G. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. № 12. P. 7153—7158.
15. Ghibaudo G. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. № 8. P. 3485—3488.
16. Deal B.E., Grove A.S. // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. № 12. P. 3770—3778.
17. Александров О.В., Дусь А.И. // ФТП. 2008. Т. 42. № 11. С. 1400—1406.
18. Stavola M., Patel J.R., Kimerling L.C., Freeland P.E. // Appl. Phys. Lett. 1983. V. 42. № 1. P. 73—75.
19. Kajihara K., Hirano M., Uramoto M., Morimoto Y., Skuja L., Hosono H. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. № 1. P. 513—527.
20. Massoud H.Z., Plummer J.D., Irene E.A. // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. № 11. P. 2685—2700.
21. Queeney K. T., Weldon M. K., Chang J. P., Chabal Y. J., Gurevich A. B., Sapjeta J., Opila R. L. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. № 3. P. 1322—1330.
22. Kimura K., Nakajima K. // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 216. № 1—4. P. 283—286.
23. Chowdhuri A.R., Jin D.-U., Takoudis C.G. // Thin Solid Films. 2004. V. 457. P. 402—405.

Александров Олег Викторович — д.ф.-м.н., проф. Санкт-Петербургского электротехнического университета «ЛЭТИ» по кафедре электронного приборостроения; e-mail: Aleksandr_ov@mail.ru

Дусь Андрей Игоревич — аспирант Санкт-Петербургского электротехнического университета «ЛЭТИ»; e-mail: and_master@rambler.ru

Aleksandrov Oleg V. — doctor of physics-mathematics science, professor of the St.-Petersburg State Electrotechnical university «LETI», electronic device-construction department; e-mail: Aleksandr_ov@mail.ru

Dusj Andrei I. — post-graduate student of the St.-Petersburg State Electrotechnical university «LETI»; e-mail: and_master@rambler.ru

УДК 541.16

ПРИРОДА И РОЛЬ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ КАК ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

© 2008 В. И. Вигдорович¹, Л. Е. Цыганкова²

¹ Тамбовский государственный технический университет, ул. Мичуринская 112а, 392000 Тамбов, Россия

² Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина, ул. Интернациональная 33, 392622 Тамбов, Россия

Поступила в редакцию: 21.10.2008 г.

Аннотация. Рассмотрена природа наноразмерных эффектов, их роль в кинетике и сдвиге равновесия химических процессов, в том числе и фазовых превращений интерметаллидов. Оценено влияние ΔS^* — и ΔH^* — активации, трансмиссионного эффекта и температуры на величину константы скорости.

Ключевые слова: наноразмерный эффект, кластер, кристалл, дефектная решетка, константа равновесия, энтропия активации, энтальпия активации, константа скорости.

Выяснение наличия и природы наноразмерных эффектов (НРЭ) нанообъектов является фундаментальной теоретической и прикладной задачей. Отметим, что под НРЭ мы понимаем резкое изменение термодинамических или кинетических характеристик процессов с участием частиц наноразмеров (в пределах 1—100 нм). Схематично зависимость «Свойство = f (размера)» показана на рис. 1, где r — эффективный радиус частиц или, в общем случае, их одно — или многомерный параметр. В данном случае рассматриваются нанобразования, имеющие единую величину r или их некая достаточно узкая фракция.

Кривая 1 рис. 1 характеризует уменьшение по абсолютной величине рассматриваемого свойства или параметра процесса с участием наночастиц, в результате он становится термодинамически воз-

можным. Иначе говоря, на участке CD $\Delta G > 0$ и самопроизвольное протекание процесса невозможно. В области AB — картина обратная ($\Delta G < 0$). Переход в области величин r участка CB может быть резким, тогда отрезок CB перпендикулярен оси абсцисс, либо он существенно растянут по r , в силу чего угол $\alpha < 90^\circ$. Чем меньше α (назовем его критерием скорости перехода к наноразмерности), тем слабее выражен наноразмерный эффект. При его отсутствии $\alpha = 0$, а AB становится продолжением CD (кривая 1, рис. 1). Знание вида кривой $ABCD$ важно для создания новых процессов, либо резкого увеличения скорости протекания существующих. Последнее, в частности, будет иметь место, если рассматриваемым свойством является величина энергии активации E_a в изотермических условиях, учитывая, что для активированных процессов зависимость от нее константы скорости (K_c) подчиняется, в первом приближении, уравнению Аррениуса:

$$K_c = \rho \exp(-E_a/RT). \quad (1)$$

В (1) ρ — предэкспоненциальный множитель, остальные обозначения — общепринятые. Правда, открытым остается вопрос — будет ли выполняться уравнение (1) при переходе от кинетики с участием вещества в молекулярном состоянии (истинные растворы, гомогенные системы) к взаимодействию наночастиц как, например, неких кластеров? А также справедливо ли оно, если процесс протекает с участием наночастиц в гетерогенном

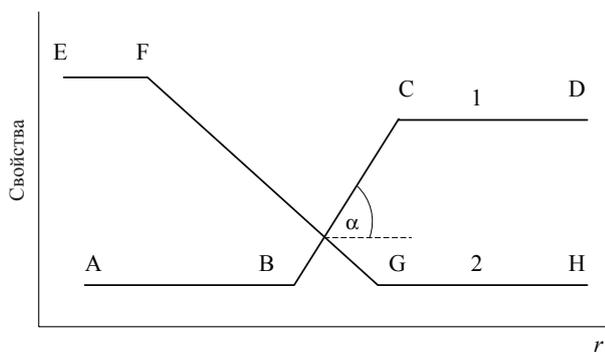


Рис. 1. Схематическая зависимость в координатах «свойство, r ».

процессе? Кроме того, не ясно, не является ли в наноразмерном процессе ρ функцией T , E_a и r ?

При реализации кривой 2 рис. 1 картина обратная. Такой вид зависимости часто представляет практический интерес, в частности в экологии, например, при подавлении негативных процессов, ведущих к образованию высокоядовитых веществ. В принципе, подобная картина важна при подавлении любых нежелательных побочных реакций. Нужно при этом учесть, что наличие наноразмерного эффекта может избирательно проявляться при протекании различных процессов. Причина этого явления будет вскрыта ниже.

Мы здесь не касаемся наноразмерных эффектов применительно к физическим характеристикам. Их изменению посвящено большое количество обзоров [1—6] и монографий [7]. Вместе с тем отметим, что последнее часто связано со стерическими факторами (интерколорирование, допирование) [8]. Или совмещенными со стерическими собственно наноразмерными (оптические, магнитные) свойствами. Например, для зондов и наконечников атомных силовых микроскопов целесообразно использовать углеродные нанотрубки, учитывая их размер (стерический фактор) и резко повышенную величину модуля упругости (наноразмерный эффект). Классификация наночастиц по уровню и характеру наноразмерного эффекта предложена в [9].

Перейдем к рассмотрению наноразмерных процессов, невозможных в одних условиях и протекающих самопроизвольно в других. Фазовая диаграмма системы Mg – Cu включает интерметаллические соединения Mg_2Cu и $MgCu_2$ (рис. 2 [10]). Ранее [11] было показано, что при обработке порошка Mg_2Cu раствором HCl в жидкую фазу переходит исключительно магний в виде Mg^{2+} .

Ионы меди (II) не удается обнаружить в растворе качественными реакциями с $K_4Fe(CN)_6$ и дитиодиэтилкраманом натрия (чувствительность не хуже 0,04 мкг/мл). Не появляются они и в кислоте при растворении интерметаллида Mg_2Cu в качестве вращающегося дискового электрода (1500 об/мин) при введении в систему комплексообразователей. Рентгеноструктурный анализ обработанного 0,1M HCl порошка [11] показал, что в результате избирательного растворения магния, как более электрохимически активного компонента, происходит фазовый переход:



Одновременно в продуктах взаимодействия появляется металлическая медь, хотя исходный

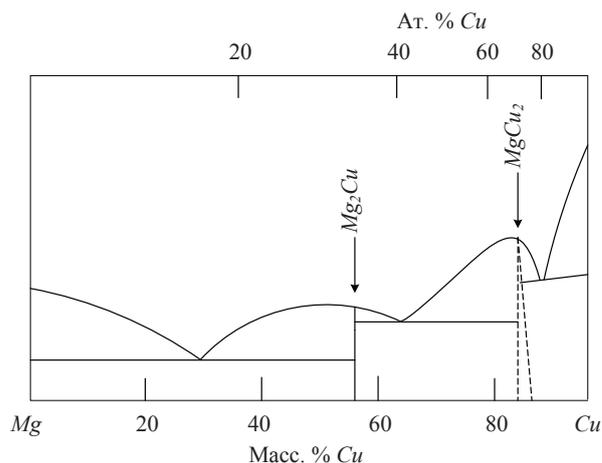
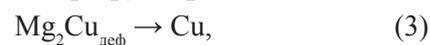
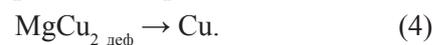


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы Mg – Cu.

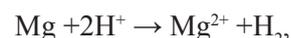
порошок представляет собой практически исключительно Mg_2Cu . В этих экспериментах остается неясным, металлическая медь появляется в результате твердофазной перегруппировки:



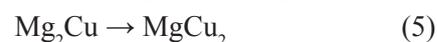
или за счет протекания процесса:



Реакция (4) является, по-видимому, более предпочтительной. Индекс «деф» указывает, что перегруппировывается дефектная кристаллическая решетка (КР). Естественно, что определенный уровень дефектности КР имел место и в исходной фазе. Однако с избирательным окислением магния, например, по реакции:



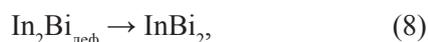
вместо его атомов в КР возникают дополнительные вакансии. Очевидно, что при комнатной температуре самопроизвольный переход по уравнению:



невозможен, так как иначе бы фаза Mg_2Cu просто не существовала, т.е. для реакции (5) $\Delta G > 0$ (6). В случае же (2) $\Delta G < 0$ (7). Таким образом, по мере увеличения концентрации вакансии ΔG реакции (2) снижается по некоторому закону, и при определенном их количестве, в расчете на отдельную ячейку кристаллической решетки, реализуется неравенство (7). С учетом дополнительных затрат энергии на зародышеобразование процесс (2) протекает при уровне дефектности несколько более высоком, чем требуется для достижения соотношения $\Delta G = 0$.

Следует отметить, что подобная фазовая перегруппировка не является каким-то частным случа-

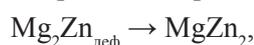
ем. Сходная картина имеет место и в случае избирательного окисления In до In^{3+} и выходом иона из интерметаллида In_2Bi в раствор с последующим протеканием реакции:



что также было показано посредством рентгеноструктурного анализа [11]. Однако последующие переходы:



наблюдать не удалось. Конечно, подобные фазовые превращения интерметаллидов протекают не всегда. Например, не происходит реакции:



хотя оба интерметаллида существуют в системе Mg–Zn [12]. Невозможность последней перегруппировки обусловлена, прежде всего тем, что интерметаллид растворяется равномерно, т.е. соотношение компонентов в исходном сплаве и в растворе одинаково, и $\text{Mg}_2\text{Zn}_{\text{деф}}$ практически не возникает. Если же такая фаза и появляется в первые моменты окисления сплава за счет некоторого повышения концентрации вакансии по сравнению с исходной структурой, то подобный уровень дефектности КР оказывается недостаточным для обращения знака ΔG .

Наличие подобных изменений ΔG нуждается в физическом и термодинамическом обосновании. С этой целью постулируем, что возникновение дефектной кристаллической решетки происходит на сравнительно небольшую глубину по нормали от границы раздела фаз (ГРФ) «интерметаллид-раствор». Иначе говоря, толщина образующегося нанодфектного кристаллического слоя не превышает 100 нм, т.е. порядка 500 атомных слоев. Конечно, уровень дефектности снижается по мере удаления от ГРФ, в силу малого коэффициента диффузии компонентов при высокой приведенной температуре эксперимента ($T_{\text{пл}}/T_{\text{экс}}$), но характер такой зоны на данном этапе не имеет принципиального значения. Важно лишь, чтобы ΔG понижалось по определенному закону $-\Delta G = f(\text{концентрация вакансии})$.

Согласно [13], поверхностная энергия является функцией дисперсности частиц, наличия дефектов и фазовых превращений. В свою очередь связь концентрации вакансии с размером частиц передается зависимостью:

$$C_R = C_\infty = \exp[(2\sigma/R)(\Delta V/kT)], \quad (9)$$

где C_R и C_∞ — соответственно средние концентрации вакансий в частице радиуса R и в массивном образце, σ — поверхностное натяжение, ΔV — изменение объема при замене атома магния вакансий. Остальные обозначения общепринятые. При этом величина R играет роль термодинамического параметра, аналогичного температуре. Применительно к рассматриваемым условиям в роли R выступает толщина нанодфектного слоя, а в качестве массивного образца — исходный уровень дефектности интерметаллида. Тогда выражение (9) можно записать в виде:

$$C_L = C_0 \exp[(2\sigma_L/R)(\Delta V/kT)], \quad (10)$$

где σ_L — поверхностное натяжение в слое, удаленном на расстояние L от ГРФ. Величина L также играет роль термодинамического параметра. Так как скорость избирательного растворения интерметаллида в 0,1 М HCl достаточно высока, то есть разность $C_L - C_0$ весьма значима.

При образовании нанодфектного поверхностного слоя растет и его поверхностная энергия (ПЭ), под которой в рассматриваемом случае следует понимать энергию слоя, отдаленного от ГРФ на величину L . Конечно, ПЭ слоя зависит от L , но, в целом, она стремится к некоторой предельной величине, при которой становится возможной самопроизвольная реакция типа (2).

В результате фазовой перегруппировки образуется новый интерметаллид, обогащенный более стойким в данной среде компонентом, и начинается новый цикл. Число таких циклов равно числу стабильных при температуре превращения интерметаллических фаз в системе независимо от того, являются они дальтонидами или бертолидами. В последнем цикле фазовое превращение приводит всегда к образованию стабильной фазы компонента, более стойкого в агрессивной среде. Вместе с тем, подобная фаза может возникать и в предшествующих циклах в соответствии с величиной ΔG соответствующей реакции.

Рост поверхностной энергии в процессе избирательного растворения бинарной или в общем случае многокомпонентной фазы можно, видимо, представить в виде зависимости:

$$\partial G = \Delta G_1 + kT(C_L - C_0),$$

где $C_L - C_0$ — некоторая функция ΔC . Обозначим через ΔG^0 — изменение свободной энергии процесса (5), величина которой больше нуля. Тогда

$$\Delta G = \Delta G^0 - \partial G.$$

То есть

$$\Delta G = \Delta G^0 - [\Delta G_1 + kT(C_L - C_0)].$$

Очевидно, что при протекании самопроизвольного фазового перехода по реакциям (2) и (8):

$$\Delta G^0 < [\Delta G_1 + kT(C_L - C_0)].$$

Тогда константа равновесия K_{p_i} соответствующего процесса может быть передана зависимостью:

$$K_{p,L} = K_{p,0} \exp\{[-\Delta G_1 + kT(C_L - C_0)]/RT\},$$

где

$$K_{p,0} = \exp(-\Delta G^0/RT)$$

Таким образом, именно рост энергии элементарных объемов, определяемых размерами ячейки кристаллической решетки (величина L_1), находящейся на расстоянии L от ГРФ, и площадью, соответствующей сечению, параллельному ГРФ, определяет возможность поверхностных нанопревращений. Можно принять элементарные ячейки дефектной кристаллической решетки за кластеры — то есть за те реакционноспособные образования, которые ведут к твердофазным перегруппировкам. Следует отметить, что подобные образования можно рассматривать как кристаллические, так и как аморфные системы. Скорее всего, это некоторое промежуточное состояние, характеризующееся повышенной величиной энтропии, нежели исходная ячейка кристаллической решетки (ИЯКР) интерметаллида. Иначе говоря, ΔS перехода от ИЯКР к образованию, названному кластером, всегда больше нуля.

Здесь мы вплотную подошли к анализу влияния возникающих нанообразований на константу скорости протекающих химических превращений в гомогенных и гетерогенных системах, в том числе и в рассмотренных фазовых превращениях. Ранее [14] нами рассмотрена связь константы скорости соответствующих процессов, протекающих с системами, достаточно удаленными от состояния равновесия ($\Delta H < 0$). Предварительно отметим, что образование нанообъектов, подобных рассмотренным выше кластерам, ведет не только к повышению ΔS^* активации, но и изменению энтальпии активации ΔH^* . Причем, если ΔH^* растет, но процессы связанные, в частности, с диффузией по поверхности, должны замедляться (типа реакции Тафеля удаления адсорбированного водорода):



При обратном изменении величины ΔH^* , напротив, константа скорости процесса возрастет. Сложнее решается вопрос относительно энергетической

неоднородности активных центров подобных поверхностных кластеров. Если пренебречь этим эффектом, то выражение для зависимости константы скорости процесса имеет вид:

$$K_c = \chi \frac{K_B T}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/R}, \quad (11)$$

где χ — трансмиссионный коэффициент, K_B , h , T — константы Больцмана и Планка и температура по шкале Кельвина. Если $\chi = const$ и $T = const$, то изменения K в случае наноразмерных образований будет определяться вкладом предпоследнего и последнего сомножителя уравнения (11).

При $e^{\Delta S^*/R} \approx e^{-\Delta H^*/R}$ величина константы скорости останется постоянной, а наноразмерный эффект отсутствует.

$$\text{Когда } e^{\Delta S^*/R} \gg e^{-\Delta H^*/R}, \quad (12)$$

наблюдается четкий эффект резкого возрастания величины K_c . При обращении неравенства картина будет обратной.

Если ΔS^* и ΔH^* по мере уменьшения r остаются практически постоянными, то K_c будет линейно изменяться с величиной трансмиссионного эффекта и температуры. При этом влияние температуры на величину K_c в области невысоких ее значений (0—100° С) сравнительно невелико и не является наноразмерным эффектом, хотя может быть и принято за него. Изменения χ , возможное в пределах четырех порядков (10⁻⁴—1), также не обусловлено наличием НРЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Гранты: №08-03-97516 а-р; № 08-08-12034.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутягин П. Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 12. С. 1031—1043.
2. Сергеев Г. Б. Нанохимия металлов // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 10. С. 915—931.
3. Бучаченко А. Л. Нанохимия — прямой путь к высоким технологиям нового века // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 5. С. 419—437.
4. Ралдугин В. И. Самоорганизация наночастиц на межфазной поверхности // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 2. С. 123—156.
5. Ремпель А. А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 474—500.
6. Головин Ю. Н. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикроразмерах, тонких приповерхностных слоях и пленках // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 12. С. 2113—2141.

7. *Сергеев Г. Б.* Нанохимия. М.: Университет, 2006. 336 с.

8. *Чайка М. Ю.* Автореферат диссертации кандидата химических наук. Воронеж, 2008. 24 с.

9. *Вигдорович В. И.* Электрохимия наноматериалов и технологии на их основе // Конденсированные среды и межфазные границы. 2008. Т. 10. № 2. С. 85—94.

10. *Вигдорович В. И.* Механизм растворения магнелиевых сплавов. Диссертация кандидата химических наук. Воронеж, 1965. 157 с.

11. *Маришаков И. К., Угай Я. А., Вигдорович В. И., Вавресюк И. В.* Фазовые превращения интерметаллических соединений под действием растворов электролитов // Электрохимия. 1966. Т. 2. № 2. С. 254—258.

12. *Хансен М.* Структуры бинарных сплавов. М.: -Л.: Научно-техн. издательство литература по черной и цветной металлургии. 1941. С. 839.

13. *Лидоренко Н. С., Чижик С. П., Гладких Н. П., Григорьева Л. К., Куклин Р. Н.* О роли размерных факторов в сдвиге химического равновесия. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 5. С. 1114—1116.

14. *Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е.* Природа наноразмерных эффектов наноматериалов. // Материалы IV Всерос. конф. «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах. Воронеж. 2008. Т. 1. С. 71—78.

Вигдорович В.И. — д.х.н., профессор кафедры «Химия» Тамбовского государственного университета, заслуженный деятель науки и техники РФ; e-mail: vist21@mail.ru

Цыганкова Л.Е. — д.х.н., профессор, заведующая кафедрой аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университет им. Г.Р. Державина; e-mail: vist21@mail.ru

Vigdorovich V.I. — doctor of chemical science, professor, professor of chair «Chemistry» of Tambov State Technical University; e-mail: vist21@mail.ru

Tsygankova L.T. — doctor of chemical science, professor, head of chair of Analytical and Inorganic Chemistry of Tambov G.R. Derzhavin State Technical University; e-mail: vist21@mail.ru

УДК 539.219.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ В МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА САМАРИЯ

© 2008 А. В. Голубков, В. А. Дидик, В. В. Каминский, М. В. Романова, Е. А. Скорятина,
В. П. Усачева, Б. Н. Шалаев, Н. В. Шаренкова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, ул. Политехническая 26, 194021 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию: 06.10.2008 г.

Аннотация. Методом радиоактивных изотопов исследованы процессы диффузии европия в поликристаллическом SmS с различной нестехиометрией по самарию. Изучена диффузия самария методом потери веса образцов при испарении избыточного SmS. Показано, что коэффициенты диффузии примесей уменьшаются по мере изменения концентрации самария от избытка к стехиометрии.

Ключевые слова: коэффициент диффузии, медленная и быстрая компоненты, радиоактивный метод, нестехиометрия, метод потери веса.

ВВЕДЕНИЕ

Тема данного исследования инициирована изучением термовольтаического эффекта в материалах на основе сульфида самария (SmS). Эффект заключается в том, что при нагревании этих материалов в условиях отсутствия внешних градиентов температуры возникает значительное по величине электрическое напряжение: 2,5 V в импульсе длительностью 1,3 с [1] и 0,6 V в непрерывном режиме [2]. Для возникновения данного эффекта необходимо наличие в образце градиента концентрации примесных ионов. Это могут быть избыточные по отношению к стехиометрии ионы самария или ионы других элементов, при этом электрическое напряжение возникает в направлении градиента концентрации примеси. Как показано в [3], величина напряжения прямо пропорциональна величинам градиента концентрации примеси и коэффициента диффузии электронов (SmS — полупроводник n — типа проводимости). Изучение диффузии примесей в материалах на основе SmS позволяет получить сведения о распределении примесей и о величине градиента их концентрации.

Исследования диффузии проводились, как в монокристаллическом SmS, так и в поликристаллических материалах на основе SmS с различным отклонением от стехиометрии с использованием радиоактивного изотопа Eu^{152} , а также методом потери веса образцов Sm_{1-x}S при испарении избыточного самария в вакууме. В проведенных ранее исследованиях диффузии примесей Eu^{152} и Ni^{63} в

SmS стехиометрического состава нами было показано, что коэффициенты диффузии примесей уменьшаются при увеличении размера областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения (ОКР) в образцах (рис. 1), [4] и [5], поэтому для

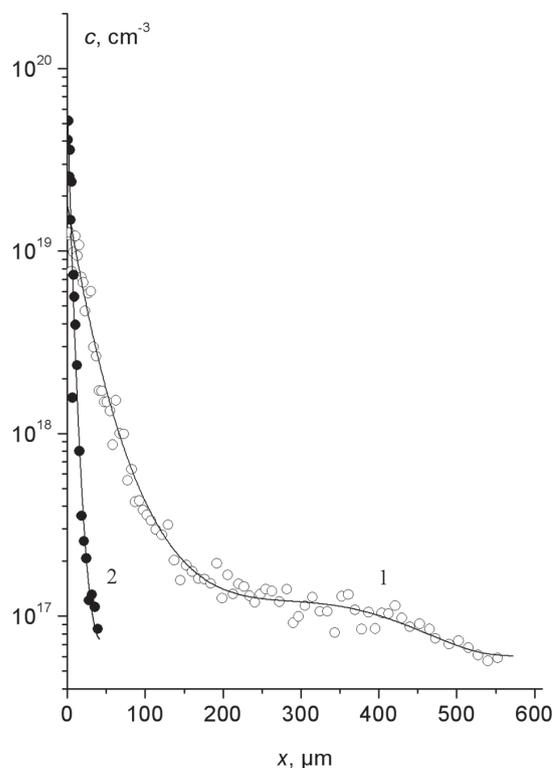


Рис. 1. Концентрационные профили распределения европия в SmS в зависимости от ОКР: ОКР: 1 — 650 Å, 2 — 1100 Å.

наших исследований мы подобрали образцы с близкими значениями ОКР, чтобы оценить воздействие нестехиометрии на диффузию примеси.

ИЗУЧЕНИЕ ДИФфуЗИИ ЕВРОПИЯ С ПОМОЩЬЮ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ

Поликристаллические образцы SmS были синтезированы из простых веществ (самария и серы), сбрикетированы, после чего подвергались гомогенизирующему отжигу при различных температурах в запаянных молибденовых тиглях. Радиоактивный изотоп Eu^{152} наносился на одну из поверхностей образца из спиртового раствора. Образец помещался в танталовый контейнер, не позволяющий SmS реагировать с кварцем. Диффузионный отжиг проводили в вакууме при температуре 950°C . После отжига образцы извлекались из ампул, подвергались радиографированию, позволяющему оценить равномерность распределения примеси по площади образца. Для определения концентрационного профиля использовался метод секционирования, состоящий в измерении гамма — активности снятых тонких слоев, последовательно удаляемых с образца. Радиоактивные измерения осуществлялись с помощью детектора БДЗА2-01 со сцинтилляционным кристаллом NaJ(Tl) в сочетании с комплектом электронно-измерительной аппаратуры.

В наших предыдущих исследованиях было показано, что диффузия примесей в поликристаллических образцах SmS происходит значительно быстрее и в больших концентрациях, чем в монокристаллических [4]. При этом, если в монокристаллических образцах концентрационные профили описывались зависимостью, соответствующей одному коэффициенту диффузии (D), то в поликристаллическом SmS профили описывались зависимостью, соответствующей двум компонентам диффузии, «быстрой» (D_6), и «медленной» (D_m). Медленная компонента соответствовала, на наш взгляд, преимущественной диффузии европия в объеме зерен поликристаллов, а быстрая компонента диффузии примеси по межзеренным границам и порам. Связь диффузии с размерами ОКР в поликристаллических образцах позволила нам предположить, что диффузия быстрой компоненты осуществляется по границам ОКР.

Концентрационные профили распределения европия получены после отжига поликристаллических образцов SmS с различной нестехиометрией по самарию (1.02, 1.008, 0.96), отжигавшихся

при одной и той же температуре и при одном и том же времени, 4 часа 40 мин. Было обнаружено, что профили европия во всех исследованных образцах описывались зависимостью, соответствующей двум компонентам диффузии D_6 и D_m (рис. 2). Показано, что при избытке самария, при приближении состава к стехиометрическому, D_6 европия уменьшается (см. табл.). Что касается образцов с недостатком самария, то мы обнаружили возрастание медленной компоненты диффузии D_m , отвечающей за диффузию в объеме зерен SmS. Скорее всего, недостаток самария приводит к возрастанию количества вакансий в подрешетке самария, что и приводит к возрастанию D_m .

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФфуЗИИ МЕТОДОМ ПОТЕРИ ВЕСА ОБРАЗЦОВ ПРИ ИСПАРИЕНИИ ИЗБЫТОЧНОГО САМАРИЯ

Метод определения коэффициентов диффузии на основе потери веса образца при его нагревании в вакууме описан в [6]. Образец нагревается в течение определенного времени (t) при определенной температуре (T). Поскольку самарий может испа-

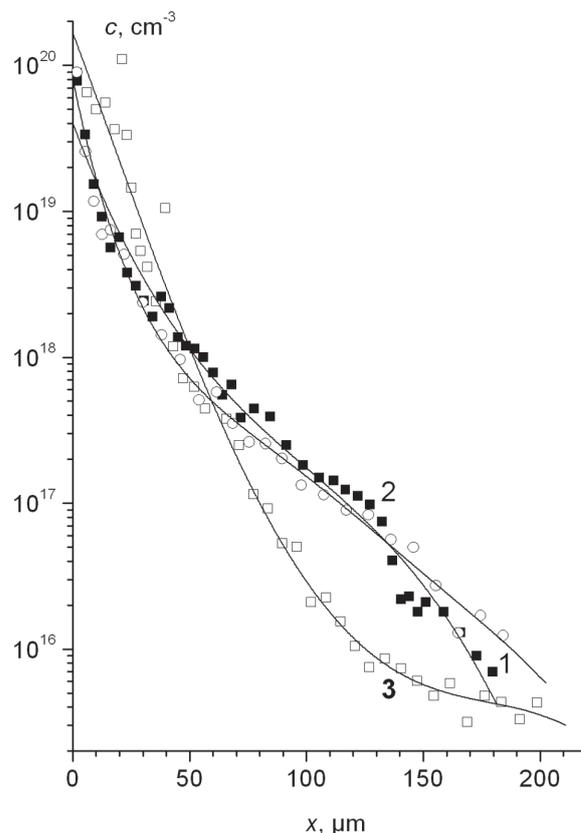


Рис. 2. Концентрационные профили распределения европия в SmS в зависимости от нестехиометрии по Sm: 1 — $\text{Sm}_{1.02}\text{S}$, 2 — $\text{Sm}_{1.008}\text{S}$, 3 — $\text{Sm}_{0.96}\text{S}$.

Таблица. Параметры процессов диффузии в исследованных материалах на основе SmS

Метод исследования	Материал	Диффузانت	ОКР, Å	Коэффициент диффузии, см ² /с	Температура диффузии, °С
Диффузия радиоактивных изотопов	SmS поликрист.	Eu	1100	$5.6 \cdot 10^{-12}$	950
			650	$D_m = 5.5 \cdot 10^{-10}$ $D_6 = 4.8 \cdot 10^{-8}$	
		Ni	2500 моно	$D = 1.8 \cdot 10^{-10}$	1050
			700	$D_m = 1.2 \cdot 10^{-10}$ $D_6 = 5.3 \cdot 10^{-9}$	
	Sm _{1.02} S поликрист.	Eu	1200	$D_m = 9.0 \cdot 10^{-11}$	950
				$D_6 = 1.5 \cdot 10^{-9}$	
				$D_m = 8.5 \cdot 10^{-11}$ $D_6 = 1.2 \cdot 10^{-9}$	
	Sm _{1.008} S поликрист.				
	Sm _{0.96} S поликрист.		1190	$D_m = 1.32 \cdot 10^{-10}$ $D_6 = 1.2 \cdot 10^{-9}$	
	Потеря веса при испарении избыточного Sm	Sm _{1.13} S поликрист.	Sm	1200	$1.15 \cdot 10^{-3}$
				$2.4 \cdot 10^{-2}$	1100
Sm _{1.04} S поликрист.		1200		0.018	1500
				0.192	1600
Электрические измерения	SmS моно	\bar{e}	2000÷2500	0.23 ÷ 0.65	20 ÷ 30
	SmS пленка	\bar{e}	200÷300	~ 0.01	

ряться только с поверхности, то для осуществления процесса необходим подвод атомов вещества из глубины образца, что и обеспечивает диффузия. Диффузия идет с гораздо меньшей скоростью по сравнению с испарением с поверхности, поэтому именно диффузия и определяет весь процесс. Связь количества испаряющегося вещества (q) с коэффициентом диффузии самария при температуре испарения, согласно [6] выражается формулой:

$$q = 2/\sqrt{\pi} (C_0 S \sqrt{Dt}), \quad (1)$$

где S — площадь, с которой происходит испарение, C_0 — количество избыточного самария, соответствующее величине x в исследуемом составе Sm_{1+x}S и рассчитываемое по формуле:

$$C_0 = (A_{Sm} \cdot x \cdot d) / (A_{Sm} \cdot x + A_{SmS}). \quad (2)$$

Здесь A_{Sm} атомный вес самария (150,35), A_{SmS} — молекулярный вес SmS (182,41), d — удельный вес материала состава Sm_{1+x}S.

Испарение материала проводилось в цилиндрической танталовой ячейке (рис. 3). Верхняя и нижняя крышки ячейки герметично закрывались. Диаметр отверстия, через которое происходило испарение самария, и соотношение других размеров ячейки были выбраны согласно рекомендациям [6].

Эксперименты проводились на образцах с избытком составов по самарию ($x = 0.13$ и 0.04) при различных температурах (см. табл.). В результате исследования были рассчитаны коэффициенты диффузии Sm в Sm_{1+x}S (см. табл.) и показано, что

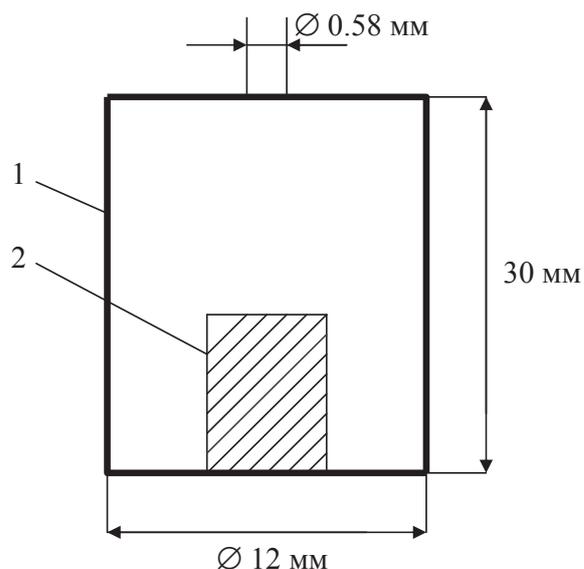


Рис. 3. Схема эксперимента по испарению самария из Sm_{1+x}S: 1 — танталовая ячейка, 2 — образец Sm_{1+x}S.

при приближении состава SmS от избытка самария к стехиометрии коэффициент диффузии самария уменьшается.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФфуЗИИ ЭЛЕКТРОНОВ В SmS

Для того чтобы вычислить напряжение, возникающее в результате термоэлектрического эффекта, необходимо знание коэффициента диффузии электронов. Коэффициент диффузии электронов в SmS вычислялся из данных электрических измерений, исходя из соотношения Эйнштейна:

$$\mu = eD/kT, \quad (3)$$

где μ — подвижность электронов в SmS, e — заряд электрона.

Электросопротивление ρ связано с подвижностью соотношением:

$$\rho = 1/ne\mu, \quad (4)$$

где n — концентрация электронов.

Исходя из (3) и (4), получаем:

$$D = kT/e^2n\rho. \quad (5)$$

Эта формула справедлива для SmS по причине того, что он является ярко выраженным полупроводником n -типа проводимости. Величина ρ измерялась четырехзондовым методом при постоянном электрическом поле. Значения n определялись из измерений эффекта Холла. Были проведены измерения на большом количестве монокристаллических и тонкопленочных образцов SmS при температуре 300 К. Полученные значения для монокристаллов находились в интервале $(0.02 \div 0.05)$ Ом·см, концентрации электронов проводимости составляли $(3.5 \div 0.5) \cdot 10^{19}$ см⁻³. Из этих величин был получен интервал возможных значений коэффициентов диффузии электронов для монокристаллов SmS: $(0.23 \div 0.65)$ см²/с. Для тонких полупроводниковых пленок SmS среднее значение ρ составило 0.02 Ом·см, величина концентрации электронов при этом измерялась неточно, ввиду малости э.д.с. Холла и может быть оценена, как 10^{21} см⁻³. Для тонких пленок SmS величина значений коэффициентов диффузии электронов составила ~ 0.01 см²/с. Для поликристаллических образцов SmS значения коэффициентов диффузии электронов представляют собой среднюю величину между коэффициентами диффузии электронов монокристалла и тонких пленок SmS.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 07-08-00289».

ВЫВОДЫ

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Диффузия европия в Sm_{1-x}S монотонно замедляется по мере приближения к стехиометрии и происходит с наименьшим коэффициентом диффузии в образцах стехиометрического состава.

2. Коэффициент диффузии примесей (европия, никеля) увеличивается в SmS по мере уменьшения ОКР. Это справедливо и для коэффициента диффузии электронов.

3. Диффузия европия в Sm_{1-x}S определяется главным образом недостатком самария и возрастанием вакансий в подрешетке самария, что приводит к существенному возрастанию медленной компоненты коэффициента диффузии европия в Sm_{1-x}S.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каминский В.В., Соловьев С.М. // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 3. С. 423—426.
2. Каминский В.В., Соловьев С.М., Голубков А.В. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 6. С. 29—34.
3. Каминский В.В., Голубков А.В., Васильев Л.Н. // ФТТ. 2002. Т. 44. В. 8. С. 1501—1505.
4. Голубков А.В., Дидик В.А., Каминский В.В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. № 1. С. 28—31.
5. Дидик В.А., Каминский В.В., Скорятина Е.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 13. С. 1—5.
6. Holtzberg F. and Frisch M.A. // Rev. Chim. Miner. 1973. V. 10. P. 355—362.

Дидик Владимир Александрович — научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН; e-mail: Didik@mail.ioffe.ru

Каминский Владимир Васильевич — ведущий научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН; e-mail: Vladimir.Kaminski@mail.ioffe.ru

Скорятина Елена Андреевна — старший научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН; e-mail: Skoryatina@mail.ioffe.ru

Усачева Валентина Петровна — старший научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН; e-mail: Val.Usacheva@mail.ioffe.ru

Шаренкова Наталья Викторовна — научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН; тел.: (812) 515-92-84, факс (812) 297-10-17

Голубков Александр Васильевич — старший научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН; тел.: (812) 515-92-84, факс (812) 297-10-17

Шалаев Борис Николаевич — научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН; e-mail: Shalaev@mail.ioffe.ru

Романова Маргарита Васильевна — научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН; тел.: (812) 515-92-84, факс (812) 297-10-17

Didik Vladimir A. — scientific researcher, Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences; e-mail: Vladimir.Kaminski@mail.ioffe.ru

Kaminskii Vladimir V. — leading researcher, Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences; e-mail: Vladimir.Kaminski@mail.ioffe.ru

Skoryatina Elena A. — senior researcher, Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences; e-mail: Skoryatina@mail.ioffe.ru

Usacheva Valentina P. — senior researcher, Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences; e-mail: Val.Usacheva@mail.ioffe.ru

Sharenkova Natalya V. — scientific researcher, Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences; tel.: (812) 515-92-84, fax (812) 297-10-17

Golubkov Aleksandr V. — senior researcher, Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences; tel.: (812) 515-92-84, fax (812) 297-10-17

Shalaev Boris N. — scientific researcher, Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences; e-mail: Shalaev@mail.ioffe.ru

Romanova Margarita V. — scientific researcher, Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences; tel.: (812) 515-92-84, fax (812) 297-10-17

ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВАХ

© 2008 Л. И. Ерохин

Тульский государственный университет, пр. Ленина 92, 300600 Тула, Россия

Поступила в редакцию: 06.10.2008 г.

Аннотация. В рамках модели регулярного раствора установлена связь между элементами матриц энергий смешения, химических потенциалов и коэффициентов активностей многокомпонентного сплава. Показано, что описание этих термодинамических характеристик в виде матриц является более информативным по сравнению с традиционным способом.

Ключевые слова: регулярный раствор, энергия смешения, химический потенциал, многокомпонентные сплавы, термодинамические характеристики

ВВЕДЕНИЕ

Полученные методом [1—2] концентрационные зависимости матриц парциальных термодинамических множителей g_{kl} позволяют, используя операцию интегрирования, определить химические потенциалы μ и другие термодинамические характеристики многокомпонентной системы. Однако, здесь мы приходим к несколько неожиданному результату — формально в итоге интегрирования по концентрациям получаем матрицы μ_{kl} и другие, которые соответствуют матрице парциальных параметров ближнего порядка α_{kl} , описывающей корреляцию в пространственном расположении атомов компонентов сплава. Схематично эту связь можно представить в виде

$$\alpha_{kl} \rightarrow g_{kl} \rightarrow \mu_{kl} \rightarrow \quad (1)$$

Отсюда следует важный вывод — при таком определении химических потенциалов компонентов μ_{kl} сохраняется детальность описания термодинамических свойств многокомпонентной системы, присущая матрицам α_{kl} (характеризует корреляционные эффекты) и g_{kl} (характеризует степень отклонения взаимодействия атомов компонентов исследуемого сплава от взаимодействия в идеальном растворе) [1]. Однако физический смысл элементов матриц остается пока неясным. Сравним выражение (1) с общепринятым способом определения g_{kl} дифференцированием опытных данных [3]:

$$G \rightarrow \mu_k \rightarrow g_{kl}, \quad (2)$$

где $\mu_{kl} = dG/dx_k$ и $g_{kl} = d^2G/dx_k dx_l$. В бинарных

сплавах в силу линейной зависимости между концентрациями компонентов существует только один независимый термодинамический множитель $g = g_{11} = g_{22}$ [1, 4]. А так как вплоть до последнего времени термодинамические множители определялись практически только для бинарных сплавов, то в этом случае расчётные схемы представленные в виде (1) и (2) оказывались эквивалентными.

В общем случае S -компонентного сплава расчет по схеме (1), например, химического потенциала, даёт матрицу:

$$\begin{array}{ccc|c} \mu_{11} & \mu_{12} & \mu_{1S} & \\ \mu_{21} & \mu_{22} & \mu_{2S} & \\ \mu_{S1} & \mu_{S2} & \mu_{SS} & \end{array}, \quad (3)$$

что совпадает с результатами, приведенными в работе [5—6], а по схеме (2):

$$\begin{array}{ccc|c} \mu_1 & ? & ? & \\ ? & \mu_2 & ? & \\ ? & ? & \mu_S & \end{array}. \quad (4)$$

Из сопоставления матриц (3) и (4) следует, что описание термодинамических свойств многокомпонентного сплава, полученное на основе сведений о пространственном расположении различных пар атомов, является более информативным по сравнению с традиционным термодинамическим описанием. Отсюда вытекает необходимость более глубокого рассмотрения проблемы описания термодинамических свойств в многокомпонентных системах [7—11].

ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Полученные в работах [7—11] результаты позволяют формально обобщить данные для термодинамических множителей на химические потенциалы компонентов, используя формулу [4]:

$$g_{kl} = \frac{x_k}{kT} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial x_l} \right)_{T,P}, \quad (5)$$

где g_{kl} — парциальный термодинамический множитель μ_k — химический потенциал k -го компонента, x_l — мольная концентрация. Из формулы (5) выражение для химического потенциала:

$$\mu_k = kT \int_1^{x_k} \frac{g_{kl}}{x_k} dx_l. \quad (6)$$

Однако, формулы (5) и (6) имеют некоторую странность. Рассмотрим простейший случай. Так, например, для идеального сплава недиагональные парциальные термодинамические множители $g_{kl} = 0$ (при $k \neq l$). Следовательно, значение $d\mu_k = 0$ при $dx_l = 0$ и $dx_k = 0$, что имеет простой физический смысл. Химический потенциал k -го компонента зависит только от концентрации k -го компонента, то есть формула (5) дает правильный результат. В тоже время, из формулы (6) следует, что при $g_{kl} = 0$, $dx_l \neq 0$ и $x_k \neq 0$ значение химического потенциала μ_k также должно быть равно нулю, что противоречит известному уравнению:

$$\mu_k = \mu_k^{(0)} + kT \ln(a_k), \quad (7)$$

которое с учётом выбора значения стандартного состояния (нормирующего слагаемого) $\mu_k^{(0)}$ многократно подтверждено экспериментально. В уравнении (7) a_k — активность k -го компонента в сплаве.

Это противоречие устраняется, если принять, как было показано выше, что детальное описание химических потенциалов компонентов в S -компонентной системе представлено в виде матрицы μ (3). Элементы μ_{kl} этой матрицы можно определить по формуле:

$$\mu_{kl} = kT \int_1^{x_k} \frac{g_{kl}}{x_k} dx_l \quad (8)$$

или каким-либо другим способом. Из сравнения формул (6) и (8) с матрицей (3) следует, что

$$\mu_{kk} = \mu_k. \quad (9)$$

Здесь μ_k — химический потенциал k -го компонента сплава в традиционном обозначении.

Выражение для химического потенциала идеального раствора (7) с учётом равенства (9) можно записать в виде:

$$\mu_{kl} = \mu_{kl}^{(0)} + kT \ln(x_k \gamma_{kl}), \quad (10)$$

где γ_{kl} — коэффициент термодинамической активности k -го компонента в сплаве. В работе [4] показано, что коэффициент γ_k в бинарном сплаве характеризует корреляцию в расположении атомов в кристаллической решётке и высказано предположение, что и в более сложных системах коэффициент γ по-прежнему характеризует наличие корреляции. Физический смысл этого коэффициента выясним, обобщая на многокомпонентный случай метод, изложенный в работе [4]. Проанализируем выражение для μ_k в виде:

$$\mu_k = \frac{\partial G}{\partial N_k}, \quad (11)$$

где N_k — число атомов сорта k в физически элементарном объеме. Анализ включает в себя рассмотренные выражения для свободной энергии и сравнение формул (10) и (11).

Выражение для энергии Гиббса имеет вид:

$$G = E - TS, \quad (12)$$

где E и S — энергия и энтропия системы, соответственно.

В модели парного взаимодействия атомов (пренебрегая колебательной энергией решётки и поверхностной энергией, так как число атомов $N \gg 1$) энергия E будет равна сумме потенциальных энергий парного взаимодействия между всеми атомами многокомпонентной системы:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \left(\sum_{k=1}^S P_{kk} W_{kk}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{\substack{k=1 \\ l \neq k}}^S \sum_{l=1}^S P_{kl} W_{kl}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right), \quad (13)$$

где S — число компонентов системы; $W(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ — потенциальная энергия взаимодействия атома сорта, k , расположенного в узле с радиусом-вектором \mathbf{r}_i , с атомом k находящимся в узле с радиусом-вектором \mathbf{r}_j ; аналогичный смысл имеют $W_{kl}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ и $W_{lk}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$; суммирование по i и j проводится по всем узлам кристаллической решётки. Так как $W(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ и $W(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i)$ представляют собой одно и то же парное взаимодействие, то для правильного учёта парных взаимодействий появляется множитель $1/2$. Аналогичный смысл имеют сомножители P_{kl} и P_{lk} . Очевидно, что $W_{kl}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = W_{lk}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ и $P_{kl} = P_{lk}$.

Используя приближение центрального взаимодействия $W(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = W(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ и учитывая взаимодействие только с атомами расположенными на

первой координационной сфере, будем иметь для энергии системы:

$$E = \frac{NZ}{2} \left(\sum_{k=1}^S P_{kk} W_{kk} + \sum_{\substack{k=1 \\ (l \neq k)}}^S \sum_{l=1}^S P_{kl} W_{kl} \right), \quad (14)$$

где N — число рассматриваемых частиц, Z — координационное число. Учитывая равенство [10]

$$W_{kl} = W_0, \quad (k = 1, \dots, S; l = 1, \dots, S),$$

где W_{kl} — потенциальная энергия парного взаимодействия атомов k и l в S — компонентной идеальной системе, для энергии Гиббса идеального раствора можно записать:

$$E_{ид} = \frac{NZW_0}{2}, \quad (15)$$

В общем случае неидеального раствора будем иметь:

$$W_{kk} = W_0 + \Delta W_{kk}, \quad (16)$$

$$W_{kl} = W_0 + \Delta W_{kl}.$$

Здесь

$$W_0 = \frac{1}{S} \sum_{k=1}^S W_{kk},$$

ΔW_{kk} и ΔW_{kl} характеризуют степень отклонения взаимодействия компонентов $k - k$ и $k - l$ от их взаимодействия в идеальной системе.

Вероятность того, что около атома k или l находится атом k будет равна

$$P_{kk} + \sum_{\substack{k=1 \\ (l \neq k)}}^S \sum_{l=1}^S P_{kl} = p_k \quad \text{и} \quad \sum_{k=1}^S P_k = 1 \quad (17)$$

Здесь P_k — вероятность того, что в рассматриваемом узле находится атом сорта k . Из формул (17) и [10]:

$$P_{kk} = x_k^2 + \Delta P_{kk}, \quad P_{kl} = x_k x_l + \Delta P_{kl}, \quad (18)$$

где ΔP_{kk} и ΔP_{kl} учитывают отклонения от идеальности, следует:

$$\sum_{k=1}^S x_k^2 + \sum_{\substack{k=1 \\ (l \neq k)}}^S \sum_{l=1}^S x_k x_l + \sum_{k=1}^S \Delta P_{kl} + \sum_{\substack{k=1 \\ (l \neq k)}}^S \sum_{l=1}^S \Delta P_{kl} = 1. \quad (19)$$

Подставляя выражения (16) и (18) в формулу (14), будем иметь:

$$E = \frac{NZ}{2} \sum_{k=1}^S (x_k^2 W_0 + x_k^2 \Delta W_{kk} + \Delta P_{kk} W_0 + \Delta P_{kk} W_{kk}) \frac{NZ}{2} \times \\ \times \sum_{\substack{k=1 \\ (l \neq k)}}^S \sum_{l=1}^S (x_k x_l W_0 + x_k x_l \Delta W_{kl} + \Delta P_{kl} W_0 + \Delta P_{kl} \Delta W_{kl}). \quad (20)$$

Рассмотрим регулярные твёрдые растворы, для которых $\Delta S = 0$. Поскольку отклонение от идеальности мало и в формуле (20) можно пренебречь слагаемыми квадратичными по отклонению рассматриваемых величин от идеальных, то можно записать:

$$E = \frac{NZ}{2} \sum_{k=1}^S (x_k^2 W_0 + x_k^2 \Delta W_{kk} + \Delta P_{kk} W_0) + \\ + \frac{NZ}{2} \sum_{\substack{k=1 \\ (l \neq k)}}^S \sum_{l=1}^S (x_k x_l W_0 + x_k x_l \Delta W_{kl} + \Delta P_{kl} W_0). \quad (21)$$

Учитывая равенство [11]

$$E_{kl}^{cm} = \Delta W_{kl},$$

выражение (21) примет вид:

$$E = \frac{NZ}{2} \sum_{k=1}^S (x_k^2 W_0 + x_k^2 \Delta E_{kk}^{cm} + \Delta P_{kk} W_0) + \\ + \frac{NZ}{2} \sum_{\substack{k=1 \\ (l \neq k)}}^S \sum_{l=1}^S (x_k x_l W_0 + x_k x_l E_{kl}^{cm} + \Delta P_{kl} W_0).$$

Принимая во внимание, что $x_k = N_k/N$ и группируем слагаемые:

$$E = \sum_{k=1}^S \left(\frac{ZN^2 W_0}{2N} + \frac{ZN^2 E_{kk}^{cm}}{2N} \right) + \\ + \sum_{\substack{k=1 \\ (l \neq k)}}^S \sum_{l=1}^S \left(\frac{ZN_k N_l W_0}{2N} + \frac{ZN_k N_l E_{kl}^{cm}}{2N} \right) + \\ + \frac{ZNW_0}{2} \left(\sum_{k=1}^S \Delta P_{kk} + \sum_{\substack{k=1 \\ (l \neq k)}}^S \sum_{l=1}^S \Delta P_{kl} \right).$$

Так как в силу равенства (19):

$$\frac{ZNW_0}{2} \left(\sum_{k=1}^S \Delta P_{kk} + \sum_{\substack{k=1 \\ (l \neq k)}}^S \sum_{l=1}^S \Delta P_{kl} \right) = 0,$$

то окончательно будем иметь:

$$E = \frac{ZW_0}{2N} \left(\sum_{k=1}^S N_k^2 + \sum_{\substack{k=1 \\ (l \neq k)}}^S \sum_{l=1}^S N_k N_l \right) + \\ + \frac{Z}{2N} \left(\sum_{k=1}^S N_k^2 E_{kk}^{cm} + \sum_{\substack{k=1 \\ (l \neq k)}}^S \sum_{l=1}^S N_k N_l E_{kl}^{cm} \right). \quad (22)$$

Представим энтропию в виде:

$$S^{u0} \approx k \left(N \ln N - \sum_{k=1}^S N_k \ln N_k \right).$$

Тогда выражение для свободной энергии в случае регулярных растворов примет вид:

$$G = \frac{ZW_0}{2N} \left(\sum_{k=1}^S N_k^2 + \sum_{\substack{k=1 \\ (l \neq k)}}^S \sum_{l=1}^S N_k N_l \right) + \frac{Z}{2N} \left(\sum_{k=1}^S N_k^2 E_{kk}^{cm} + \sum_{\substack{k=1 \\ (l \neq k)}}^S \sum_{l=1}^S N_k N_l E_{kl}^{cm} \right) - kT \left(N \ln N - \sum_{k=1}^S N_k \ln N_k \right) \quad (23)$$

Найдем значение μ_k по формуле $\mu_k = \partial G / \partial x_k$, учитывая, что $N = \sum_{k=1}^S N_k$ и принимая $N_1, \dots, N_k, \dots, N_S$ за независимые переменные:

$$\mu_k = \frac{\partial G}{\partial x_k} = \frac{ZW_0}{2N} \left(2N_k + 2 \sum_{l \neq k} N_l \right) + \frac{Z}{2N} \left(2N_k E_{kk}^{cm} + 2 \sum_{l \neq k} N_l E_{kl}^{cm} \right) + kT \ln(x_k)$$

Принимая во внимание, что $\sum_{l \neq k} x_l = 1 - x_k$, $ZW_0/N = 0$, $N_k/N = x_k$ и равенство (9) получим:

$$\mu_{kk} = Z \left(x_k E_{kk}^{cm} + \sum_{l \neq k} x_l E_{kl}^{cm} \right) + kT \ln(x_k).$$

Выражая E_{kk}^{cm} по формуле [11]:

$$E_{kk}^{cm} = - \frac{1}{(1-x_k)^2} \sum_{l \neq k} x_l^2 E_{kl}^{cm}.$$

можно записать:

$$\frac{\mu_{kk}}{kT} = \ln \left(x_k \exp \left[\frac{Z}{kT} \left(\sum_{l \neq k} x_l E_{kl}^{cm} - \frac{x_k}{(1-x_k)^2} \sum_{l \neq k} x_l^2 E_{kl}^{cm} \right) \right] \right). \quad (24)$$

Сравнивая с выражением (10), приходим к выводу, что для модели многокомпонентного регулярного раствора:

$$\gamma_{kk} = \exp \left[\frac{Z}{kT} \left(\sum_{l \neq k} x_l E_{kl}^{cm} - \frac{x_k}{(1-x_k)^2} \sum_{l \neq k} x_l^2 E_{kl}^{cm} \right) \right]. \quad (25)$$

Из полученной формулы следует, что коэффициент активности k -го компонента S -компонентного сплава γ_{kk} характеризует корреляцию в расположении атомов k -го компонента в кристаллической решётке, как результат взаимодействия с

остальными $S-1$ компонентами сплава, то есть ближний порядок. Очевидно, что в случае идеального сплава (когда корреляция отсутствует), все значения $E_{kl}^{cm} = 0$ и $\gamma_{kk} = 1$. Из формулы (25) получим выражение для γ_{kl} , которое характеризует влияние компонента 1 на коэффициент активности компонента k :

$$\gamma_{kl} = \exp \left[\frac{Zx_k x_l E_{kl}^{cm}}{2kT} \left(1 - \frac{x_l}{(1-x_k)^2} \right) \right]. \quad (26)$$

Следовательно, матрица коэффициентов активности неидеальной S -компонентной системы будет иметь вид:

$$\begin{matrix} \gamma_{11} & \gamma_{12} & \dots & \gamma_{1S} \\ \gamma_{21} & \gamma_{22} & \dots & \gamma_{2S} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \gamma_{S1} & \gamma_{S2} & \dots & \gamma_{SS} \end{matrix}. \quad (27)$$

Полагая, $x_k = 1 - x_l$ получим из уравнения (26) формулу:

$$\gamma_{kl} = \exp \left[- \frac{Zx_l^2 E_{kl}^{cm}}{kT} \right],$$

которая совпадает с выражением для бинарного сплава, полученным в работе [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из (25) и (26) следует, что если в многокомпонентном сплаве $E_{kl}^{cm} = 0$, то $\gamma_{kl} = 1$. Таким образом, в идеальной термодинамической системе коэффициенты активности образуют матрицу:

$$\gamma = \begin{matrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ 1 & 1 & \dots & 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & 1 & \dots & 1 \end{matrix}. \quad (28)$$

Очевидно, в принципе возможен случай, когда один или несколько компонентов многокомпонентной системы в некотором диапазоне концентраций будут иметь коэффициент активности $\gamma_{kl} = 1$. Тогда, эти компоненты можно рассматривать, как идеальную подсистему многокомпонентной термодинамической системы. Из формулы (25) следует также, что возможна и такая ситуация, когда совокупное влияние нескольких компонентов сплава на некоторый компонент А компенсирует друг друга, и термодинамические свойства компонента А в сплаве в некотором диапазоне концентраций оказываются близкими к идеальному сплаву, т.е. $\gamma_{kk} \approx 1$ при $\gamma_{kl} \neq 1$.

Если полученные выше результаты применить для твёрдых растворов, существенно отличающихся от модели регулярного раствора, то можно будет

оценить вклад ближнего упорядочения в термодинамические свойства таких растворов. Следовательно, можно будет проанализировать структуру избыточных термодинамических функций многокомпонентных сплавов. В зависимости от поставленной задачи, знание концентрационной зависимости отклонения исследуемого раствора от модели регулярного твёрдого раствора даёт возможность установить диапазон концентраций, для которых эта модель будет удовлетворительно описывать термодинамические свойства сплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ерохин Л.И., Мокров А.П., Гуров К.П. // Журнал физической химии. 1993. Т. 67. № 4. С. 652—657.
2. Ерохин Л.И., Мокров А.П., Гуров К.П. // Журнал физической химии. 1993. Т. 67. № 4. С. 658—660.
3. Физическая химия / Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1987. 879 с.
4. Боровский И.Б., Гуров К.П., Марчукова И.Д., Угасте Ю.Э. Процессы взаимной диффузии в сплавах / Под ред. К.П. Гурова. М.: Наука, 1973. 358 с.
5. Де Гроот С.Р., Мазур П. Неравновесная термодинамика / Под ред. Д.Н. Зубарева. М.: Мир, 1964. 456 с.

6. Свеллин Р.А. Термодинамика твердого состояния. М.: Металлургия, 1968. 313 с.

7. Ерохин Л.И., Гуров К.П. // Расплавы. 1993. № 4. С. 3—7.

8. Ерохин Л.И. // Известия Тульского государственного университета. Серия Физика. Тула. 1998. С. 130—133.

9. Erokhin L.I. // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 1999. Т. 21. № 2. Р. 113—116.

10. Ерохин Л.И. // Известия Тульского государственного университета. Серия Физика. Тула. 2003. С. 80—95.

11. Ерохин Л.И. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 4. С. 283—288.

Ерохин Леонид Иванович — доцент, к.ф.-м.н., Тульский государственный университет, Адрес организации: 300600, г.Тула, пр.Ленина, 92, кафедра «Физика»; тел.: 33-24-42, факс: 33-13-05; e-mail: erokhin@uic.tula.ru

Erokhin Leonid I. — candidate of physical and mathematical sciences, associate profeccor of chair of Physics of Tula State University; e-mail: erokhin@uic.tula.ru

ДИФФУЗИЯ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ СТАЛЬНУЮ МЕМБРАНУ ИЗ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $C_2H_4(OH)_2 - H_2O - HCl - C_5H_5N$ В УСЛОВИЯХ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

© 2008 И. В. Зарапина

Тамбовский государственный технический университет, ул. Мичуринская 112а, 392000 Тамбов, Россия

Поступила в редакцию: 02.11.08 г.

Аннотация: Изучена диффузия водорода через стальную мембрану (Ст3) из этиленгликолевых растворов HCl (0,01—0,99 моль/л), содержащих 0,1, 2, 10 и 50 мас. % воды в условиях внешней катодной поляризации в присутствии пиридина. Результаты интерпретированы с учетом степени заполнения поверхности двумя формами адсорбированного водорода: надповерхностной $H_{\text{адс}}^{\text{с}}$ и подповерхностной $H_{\text{адс}}^{\text{п}}$.

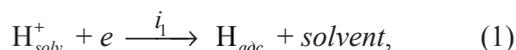
Ключевые слова: водород, сталь (Ст3), разряд, рекомбинация, диффузия, катодная поляризация, этиленгликоль, пиридин.

ВВЕДЕНИЕ

Поток диффузии водорода i_{H} в металл определяется комплексом факторов, среди которых существенное значение имеют массоперенос водорода через твердую фазу [1, 2] и скорость катодной реакции [3, 4]. При этом величина i_{H} является функцией степени заполнения поверхности $H_{\text{адс}} (\theta_{\text{H}})$, которая обусловлена плотностью катодного тока i_{K} восстановления доноров протонов и соотношением скоростей последовательных стадий посадки и удаления адсорбированных атомов водорода.

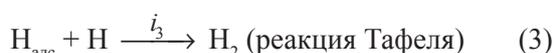
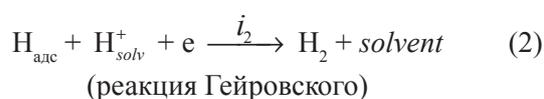
Процесс выделения водорода (РВВ) сводится к следующему [5—7]:

- первая стадия — разряд доноров протонов (реакция Фольмера):



где solvent характеризует молекулу растворителя. Её итогом является посадка ад-атомов водорода на поверхность металла, выступающего в роли твёрдого, либо жидкого электрода;

- вслед за реакцией (1) наблюдается удаления адсорбированного атомарного водорода. Для этого существует несколько маршрутов [4—6]. В том числе:



Будем считать, что $i_4 = i_{\text{H}}$, где i_{H} — скорость диффузии водорода в металл (наводороживание). Тогда возможны несколько вариантов.

1. Лимитирует стадия (1). Этот случай интерпретируется как замедленный разряд.

2. Если замедлены реакции (2) или (3), то случай (1), (2) характеризует механизм Фольмера — Гейровского, (1), (3) — Фольмера — Тафеля. При этом наводороживание металлической фазы практически отсутствует, а $H_{\text{адс}}$ полностью переходит в газовую фазу в виде H_2 . В обратном случае ($i_{\text{H}} \rightarrow i_{\text{K}}$) — весь водород стремится в твёрдую фазу. В последнем случае РВВ формально осуществляется по маршруту (1), (4), вклад же стадии (2) или (3) в сток $H_{\text{адс}}$ приближается к нулю. Обозначим $\rho = i_{\text{H}}/i_{\text{K}}$, где ρ представляет собой долю $H_{\text{адс}}$, удаляемого с поверхности за счет объемной твердофазной диффузии. Величина ρ может принимать значения:

1. $\rho = 0$ (наводороживание металлической фазы отсутствует).

2. $\rho = 1$ (исключено образование H_2 по стадиям (2) или (3)).

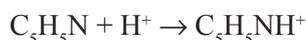
3. $0 < \rho < 1$ (промежуточный, наиболее часто реализуемый случай).

Однако при определенных условиях скорость i_3 может определяться и поверхностной диффузией $H_{\text{адс}}$, что наблюдалось, в частности, в работах

[8, 9]. Тогда величина i_{H} не является функцией коэффициента диффузии водорода через металл и кинетики посадки $\text{H}_{\text{алс}}$. Подобная картина характерна для диффузии водорода в условиях катодной поляризации [8] рабочей стороны стальной мембраны из этиленгликолевых растворов HCl с постоянной ионной силой, условно безводных (0,1 мас. % H_2O) и содержащих 5 мас. % воды. В условно безводных средах, не содержащих стимуляторов наводороживания [10, 11], характер связи скорости катодной реакции выделения водорода (i_{K}) и диффузии водорода (i_{H}) со сдвигом потенциала в катодную область E_{K} существенно различаются. Если величина i_{K} с изменением потенциала E_{K} систематически возрастает, либо достигает предельного значения и далее остается постоянной, то функция $i_{\text{H}} = f(E_{\text{K}})$ проходит через максимум. При введении 5 мас. % H_2O в $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ предельная величина i_{K} со сдвигом потенциала в катодную область до 0,3 В не достигается. На зависимости $i_{\text{H}} = f(E_{\text{K}})$ максимум исчезает, а восходящий участок кривых переходит в протяженное плато. Подобное отсутствие корреляции между функциями $i_{\text{K}} = f(E_{\text{K}})$ и $i_{\text{H}} = f(E_{\text{K}})$ противоречит литературным данным [3, 4]. Однако качественно подобные результаты наблюдаются и в присутствии соединений As (V) [12] и тиомочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ [13].

Также обнаружено [10, 12, 14], что в условиях катодной поляризации входной стороны мембраны с уменьшением C_{H^+} величина ρ систематически возрастает.

С целью выяснения насколько общий характер имеют наблюдаемые зависимости $i_{\text{K}} = f(E_{\text{K}})$, $i_{\text{H}} = f(E_{\text{K}})$ и $\rho = f(E_{\text{K}})$ в настоящей работе исследования проведены в этиленгликолевых растворах HCl в присутствии пиридина, который, согласно нашим данным, практически полностью протонируется по реакции



с образованием ионов пиридиния.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Рабочие растворы состава $x\text{M HCl} + (1-x)\text{M LiCl}$ получали насыщением смешанного растворителя сухим хлористым водородом с последующей оценкой C_{H^+} титрованием щелочью (индикатор — фенолфталеин) и введением заданного количества сухого хлористого лития (осушка при $100\text{—}105^\circ\text{C}$) до постоянства ионной силы, равной 1. Использован $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ квалификации «ч.д.а.», $C_{\text{H}_2\text{O}}$ до 0,1 (исходная концентрация, мас. %, хро-

матографическая оценка), 2, 10 и 50 мас. %. Вода — бидистиллят.

Кинетика разряда ионов H^+ изучена на железе армко в интервале C_{H^+} 0,01—0,99 моль/л. Поляризационные измерения проведены посредством потенциостата П5827М в двух экспериментальных сериях с использованием водного хлоридсеребряного (потенциал пересчитаны по н.в.ш.) и равновесного водородного (в том же фоновом растворе) электродов сравнения (водородная атмосфера, комнатная температура). Получены кинетические параметры РВВ при постоянных потенциале E и перенапряжении η (в отсутствие межфазного потенциала). Обратимость водородного электрода (свежеплатинированная платина) подтверждена выполнимостью уравнения Нернста. Устойчивость равновесия контролировали в течение всего эксперимента. Рабочий электрод, вставленный в оправку из эпоксидной смолы (отвердитель — полиэтиленполиамин), предварительно зачищали наждачной бумагой разных номеров, обезжиривали ацетоном и сушили. Измерения выполнялись в ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами. Вспомогательный электрод — гладкая платина.

Диффузию водорода через стальную (Ст3) вертикальную мембрану площадью $3,63\text{ см}^2$ и толщиной 300 мкм изучали по методике [14] в двухкамерной ячейке типа ячейки Деванатхана, выполненной из стекла «Пирекс». Для параллельной оценки влияния возможного стимулирования наводороживания на кинетику РВВ и поток диффузии через мембрану в фоновые растворы вводили $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ квалификации «х.ч.» в концентрации 1—10 мМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Кинетические параметры катодного восстановления ионов водорода в различной сольватной форме ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2\text{H}^+ \text{—} \text{H}_3\text{O}^+$) приведены в табл. 1.

Очевидно, что в условно безводных этиленгликолевых растворах реакция выделения водорода (РВВ) протекает в условиях замедленного разряда. При введении 2 мас. % H_2O в фоновых растворах (отсутствие $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) замедленной остается реакция разряда, но в присутствии пиридина природа лимитирующей стадии меняется (рекомбинация). При последующем пятикратном росте $C_{\text{воды}}$ в смешанном растворителе кинетические параметры соответствуют требованиям протекания РВВ с лимитирующей стадией рекомбинации, как в фоновых растворах, так и в присутствии ионов пиридиния

Таблица 1. Кинетические параметры РВВ на железе в растворах системы $C_2H_4(OH)_2 - H_2O - HCl - C_5H_5N$ с составом электролита $x M HCl + (1 - x) M LiCl$ в присутствии пиридина (водородная атмосфера, комнатная температура).

$C_{H_2O}^{всх}$ мас. %	$C_{\text{пиридина}}$ мМ	$-\frac{dE}{d \lg i_K}, В$	$\frac{dE}{d \lg C_{H^+}}, В$	$\left(\frac{d \lg i_K}{d \lg C_{H^+}}\right)_{E, C_i}$	$\frac{d\eta_H}{d \lg i_K}, В$	$-\frac{d\eta_H}{d \lg C_{H^+}}, В$	$\left(\frac{d \lg i_K}{d \lg C_{H^+}}\right)_{\eta, C_i}$
0,1	0	0,110	0,085	0,85	0,110	0,055	0,50
	1	0,110	0,095	0,90	0,110	0,060	0,60
	10	0,100	0,095	0,90	0,100	0,060	0,50
2	0	0,120	0,100	0,90	0,120	0,060	0,55
	1	0,090	0,035	0,40	0,090	0,025	0,30
	10	0,095	0,060	0,60	0,095	0,000	0,00
10	0	0,070	0,045	0,70	0,070	0,025	0,20
	1	0,065	0,040	0,60	0,065	0,000	0,00
	10	0,060	0,030	0,45	0,060	0,000	0,00
50	0	0,120	0,100	0,90	0,120	0,060	0,55
	1	0,110	0,095	0,90	0,110	0,060	0,60
	10	0,100	0,100	0,95	0,100	0,055	0,50

($C_5H_5NH^+$). При достижении 50 мас. % воды в смешанном растворителе вновь замедленной в РВВ становится стадия разряда, а введение C_5H_5N теперь не изменяет ее природы.

На зависимости, характеризующей скорость РВВ на входной стороне мембраны в условно безводных этиленгликолевых средах с 0,01 моль/л H^+_{solv} в присутствии 1мМ $C_5H_5NH^+$ (рис. 1а), можно выделить два участка (кривая 1) — АВ, на котором величина $d \lg i_K / dE_K = const$ и весьма существенна по абсолютному значению и ВС, представляющий область предельного катодного тока. На нем $d \lg i_K / dE_K$ равна нулю (рис. 1а, кривая 1). Зависимость i_H от E_K также характеризуется наличием

двух участков (рис. 1а, кривая 2) — DE, соответствующий интервалу АВ и EF → ВС. Восходящий участок функции $\rho = f(E_K)$ совпадает с АВ и DE (рис. 1а, кривая 3). Далее следует достаточно короткий, нисходящий участок. В интервале — 0,40 ≤ E_K ≤ — 0,48 В $\rho \neq f(E_K)$ Но эта область не совпадает с участками ВС и EF.

Увеличение концентрации ионов водорода до 0,99 М не меняет качественный характер зависимости i_K с ростом E_K (рис. 1б, кривая 1). Вид функции $i_H = f(E_K)$ в этом случае несколько отличается от предыдущего (рис. 1а, кривая 2). Теперь кривая 2 имеет плавно возрастающий ход, и выделить на ней какие-либо участки достаточно сложно. Вели-

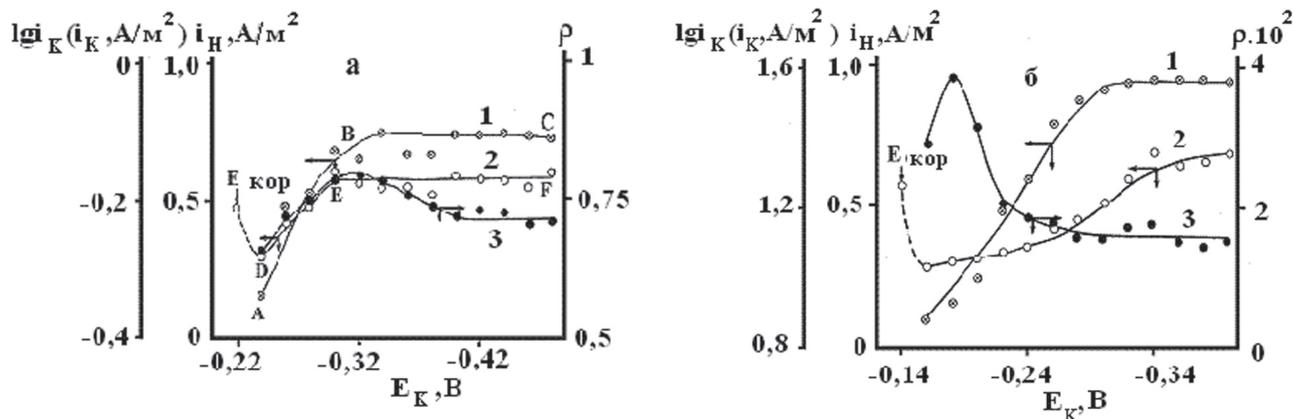


Рис. 1. Влияние катодной поляризации на скорость РВВ на входной стороне мембраны (1), поток диффузии через нее водорода (2) и величину ρ (3) в условно безводных этиленгликолевых растворах с составом электролита: а — 0,01 МНCl + 0,99 М LiCl; б — 0,99 М НCl + 0,01 М LiCl, содержащих 1 мМ C_5H_5N . Атмосфера — воздух, комнатная температура.

чина ρ (рис. 1б, кривая 3), проходя через максимум, плавно снижается и далее (с $E_K = -0,25$ В) остается неизменной.

Интересно было выяснить, влияет ли природа растворителя, а также кислотность раствора на зависимость величины ρ от катодного сдвига потенциала входной стороны мембраны. В условно безводных этиленгликолевых солянокислых средах с постоянной ионной силой, равной 1 и $C_{\text{воды, исх}} = 0,1$ мас. % величина ρ снижается с ростом катодной поляризации в широкой области потенциалов (рис. 1). Однако ход кривых в координатах ρ , E_K зависит от C_{H^+} . При наибольших C_{HCl} (рис. 2) ρ систематически уменьшается с ростом катодной поляризации. Переход к менее кислым средам приводит к появлению максимума (рис. 2, кривые 3 и 4), который становится более выраженным со снижением кислотности. Величина ρ возрастает с уменьшением C_{H^+} , приближаясь к 1 при C_{HCl} равной $5 \cdot 10^{-3}$ и 10^{-2} моль/л ($E_K = \text{const}$). На кривых при высоких катодных потенциалах появляются широкие области, в которых отсутствует или очень слаба зависимость ρ от E_K (рис. 2).

Ранее [9] подобный вид функции $\rho = f(E_K)$ наблюдался в хлоридных этиленгликолевых растворах, не содержащих C_5H_5N , или других стимуляторов наводороживания. При малой C_{H^+} функция в координатах ρ , E_K проходит через максимум. Также ρ имеет место тенденцию к возрастанию с падением кислотности. Таким образом, наличие стимуляторов наводороживания не является единственным фактором появления максимума в координатах ρ , E_K .

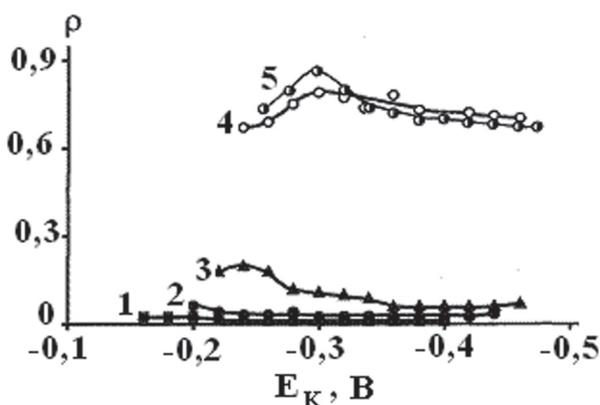


Рис. 2. Связь величины ρ с потенциалом входной стороны стальной (Ст3) мембраны в условиях ее катодной поляризации и концентрацией HCl в условно безводных этиленгликолевых растворах, содержащих 1 мМ C_5H_5N . C_{HCl} , моль/л: 1 — 0,99; 2 — 0,5; 3 — 0,10; 4 — 0,01; 5 — 0,005. Атмосфера — воздух, комнатная температура.

Зависимости $i_K = f(E_K)$, $i_H = f(E_K)$, $\rho = f(E_K)$ в этиленгликолевых растворах HCl, содержащих 2 мас. % H_2O (принципиально важно, что РВВ протекает с замедленной стадией рекомбинации), и в исследуемых условиях в интервале $C_{\text{H}^+} = 0,01—0,99$ моль/л имеют качественно тождественный вид (рис. 3). Это подтверждает тот факт, что природа адсорбирующихся частиц, вызывающих переход от замедленного разряда к замедленной рекомбинации, не определяет кинетики диффузии водорода через мембрану. Основную роль, по-видимому, играют другие факторы, определяющие скорость реакции рекомбинации, в том числе, и когда она является лимитирующей.

В присутствии 10 мас. % воды в 0,01 М растворе HCl, содержащем 1 мМ C_5H_5N , на кривой, характеризующей зависимость i_K от E_K , можно выделить три участка (рис. 4): АВ с небольшой величиной $d \lg i_K / dE_K$; ВС, где $d \lg i_K / dE_K = \text{const}$ и резко возрастает по абсолютному значению по сравнению с областями АВ; и CD. Таким образом, интервал АВ представляет область предельного катодного тока, где величина $d \lg i_K / dE_K$ равна нулю (рис. 4, кривая 1). На зависимости $i_H = f(E_K)$ по-прежнему явно выражены два участка (рис. 4, кривая 2). В области EF величина i_H систематически возрастает с увеличением катодной поляризации, а начиная с $-0,40$ В переходит в отрезок FI, где поток диффузии водорода остается практически неизменной.

Функция $\rho = f(E_K)$ проходит через максимум ($E_K = -0,34$), затем кривая 3 рис. 4 быстро снижается до $E_K = -0,40$ В и в области $-0,40 \leq E_K \leq -0,54$ В остается неизменной.

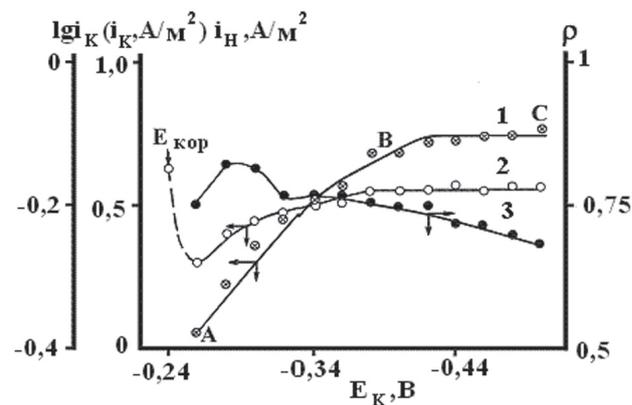


Рис. 3. Зависимость i_K (1), i_H (2) и ρ (3) от величины E_K при диффузии водорода через стальную мембрану из этиленгликолевых растворов ($C_{\text{воды, исх}} = 2$ мас. %) с составом электролита 0,01 М HCl + 0,99 М LiCl, содержащих 1 мМ C_5H_5N . Атмосфера — воздух, комнатная температура.

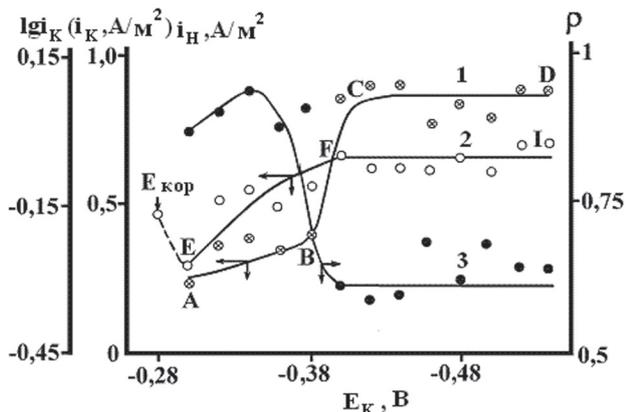


Рис. 4. Влияние катодной поляризации на скорость РВВ на входной стороне мембраны (1), поток диффузии водорода через нее (2) и величину ρ (3) из этиленгликолевых растворов с содержанием 10 мас. % H_2O в смешанном растворителе с составом электролита 0,01 М HCl + 0,99 М $LiCl$, содержащих 1 мМ C_5H_5N . Атмосфера — воздух, комнатная температура.

Увеличение C_{H_2O} в 5 раз, когда по-прежнему РВВ лимитирует замедленная рекомбинация, приводит к некоторым изменениям. В 0,01 М растворе HCl на зависимости $i_K = f(E_K)$ можно выделить следующие участки: АВ, на котором величина, $dlg i_K / dE_K = const$; ВС с $i_K \neq f(E_K)$; CD, где i_K быстро возрастает, достигая области предельного катодного тока DE (рис. 5а, кривая 1). Рост i_H с E_K , начиная с $E_K = -0,40$ В, переходит в плато с $i_H = const$ (рис. 5а, кривая 2). Связь ρ с E_K существенно усложняется. При общей тенденции снижения ρ с увеличением E_K на кривой 3 (рис. 5а) легко можно выделить четыре участка: нисходящий KL, LM — с $d\rho / dE_K$ близким к нулю, короткий MN и NR, вновь с $d\rho / dE_K$ равным нулю.

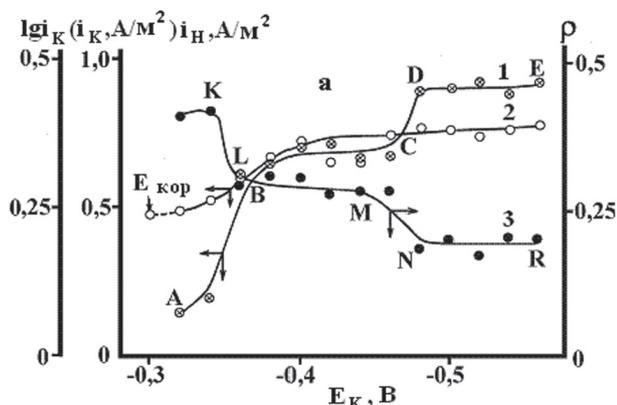


Рис. 5. Влияние катодной поляризации на скорость РВВ на входной стороне мембраны (1), поток диффузии водорода через нее (2) и величину ρ (3) из этиленгликолевых растворов с содержанием 50 мас. % H_2O (исходная концентрация) в смешанном растворителе системы $C_2H_4(OH)_2 - H_2O$ с составом электролита: а — 0,01 М HCl + 0,99 М $LiCl$; б — 0,99 М HCl + 0,01 М $LiCl$, содержащих 1 мМ C_5H_5N . Атмосфера — воздух, комнатная температура.

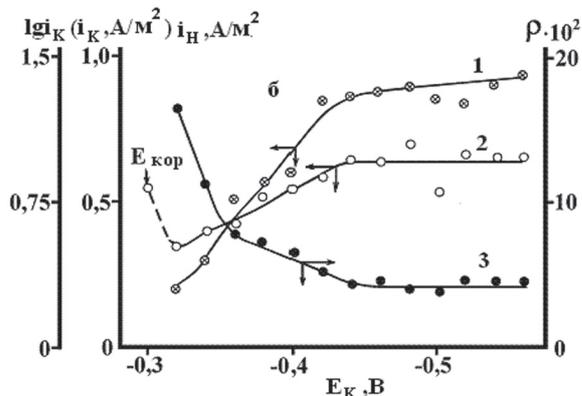
При возрастании C_{H^+} до 0,99 М величина i_K вначале экспоненциально растет, но, начиная с $E_K = -0,42$ В, становится постоянной (рис. 5б, кривая 1). Зависимость $i_H = f(E_K)$ также носит экспоненциальный характер, а затем переходит в область с $i_H = const$ (рис. 5б, кривая 1). Функция $\rho = f(E_K)$ имеет два участка: ниспадающий с $d\rho / dE_K < 0$ и второй, на котором $\rho \neq f(E_K)$ (рис. 5б, кривая 3). Абсолютная величина ρ в этой среде, примерно, в 2—5 раз меньше чем в 0,01 М растворах HCl . Таким образом, снижение ρ с ростом катодной поляризации и увеличение с уменьшением кислотности носит общий характер.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для интерпретации результатов, характеризующих зависимость i_H , i_K и ρ от E_K , отметим, что наличие предельного катодного тока (кривая 1, рис. 1, 3, 4, 5) может быть обусловлено следующим:

- замедленной доставкой H_{sol}^+ к поверхности электрода из объема раствора;
- замедленным массопереносом в процессе латеральной диффузии. Это особенно вероятно, учитывая, что, согласно литературным данным, коэффициент подобного двумерного процесса более, чем на порядок меньше его трехмерного аналога [15];
- появлением кинетических токов, обусловленных наличием лимитирующей предшествующей химической стадией.

При влиянии первого фактора должна наблюдаться зависимость i_K от гидродинамических условий в приэлектродном слое, которая, по экспериментальным данным, полученным в растворах без добавки, отсутствует. Для разряда H_{sol}^+ третий



фактор вообще не имеет места. При контроле процесса латеральной диффузией связь i_K с частотой вращения дискового электрода должна отсутствовать.

Несомненно, i_H зависит от степени заполнения поверхности стали (θ_H), вернее доли ее активных центров, занятых $H_{алс}$. Отметим, что наличие двух форм адсорбированного водорода — надповерхностного (raised) и подповерхностного (subsurface), обозначаемых соответственно через H^r и H^s , показано и в [16, 17]. Обе они: прочно связанная с металлом H^r и существенно менее прочно — H^s , находятся в равновесии:



Их двумерные концентрации — соответственно θ_H^r и θ_H^s .

Энергия $H_{адс}^r$ заметно ниже таковой основного состояния и характеризуется минимумом при равновесном расстоянии атома от поверхности металла порядка 0,1 нм (от внешней границы двойного электрического слоя). Природа связи формы $H_{адс}^r$ с металлом аналогична обычной ковалентной в теории МО. Следовательно, $H_{адс}^r$ располагается над атомом металла и совершает 3 типа колебаний относительно положения равновесия — одно нормально и два — тангенциально поверхности.

$H_{адс}^s$, по [16, 17], можно представить растворенным в металле. В равновесном состоянии такой атом находится в плоскости, параллельной ДЭС и расположенной на расстоянии порядка 0,05 нм внутри кристаллической решетки.

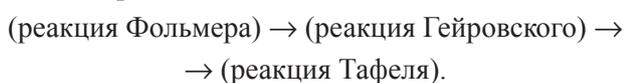
Суммарная степень заполнения поверхности водородом θ_H равна

$$\theta_H = \theta_H^r + \theta_H^s$$

и в пределе $\theta_H \rightarrow 2$ [16].

θ^r и θ^s связаны через отношение θ_H^r/θ_H^s в виде некоторой величины K_p , которая является функцией статистической суммы состояний компонентов системы [16] и может меняться в широких пределах. В [18] постулировано, что $H_{адс}^r$ ответственны за молизацию водорода (реакции (2) и (3)), $H_{адс}^s$ — за его твердофазную диффузию (реакция (4)). Целесообразность использования подобного подхода для интерпретации экспериментальных данных показана в [19, 20].

Величина θ_H , в свою очередь, определяется природой лимитирующей стадии РВВ, увеличиваясь в направлении:



С переходом H_2 по реакции Тафеля в газовую фазу сток $H_{алс}$ протекает параллельно по реакциям соответствующим уравнениям (4), (6) и (7):



Верхние индексы в (6) и (7) характеризуют соответственно атомы водорода (S), проникшие под первый подповерхностный слой металла и удаляющиеся в его объём (V) (твердофазная диффузия). По экспериментальным данным в присутствии 1 мМ C_3H_5N замедленной в этиленгликолевых средах с C_{H_2O} , равной 0,1 мас. %, является реакция разряда, что необходимо учитывать, в частности, при интерпретации максимума на зависимости $i_H = f(E_K)$ и $\rho = f(E_K)$.

Тогда при энергетически однородной поверхности на восходящем участке кривой 1 с повышением E_K возрастают θ_H и i_H . В области ВС (кривая 1) процесс лимитируется латеральной диффузией при $\theta_H < 1$ и $i_K = const$, то есть замедленной, видимо, становится реакция рекомбинации (4).

Уменьшение ρ с увеличением катодной поляризации, вероятно, связано со следующими факторами:

1. Рост ΔE_K повышает скорость РВВ во всем изученном интервале C_{H+} , независимо от того, является лимитирующим разряд или рекомбинация, в то время как кинетика реакций (6) и (7) непосредственно не зависит от E_K . В этом случае ρ должно снижаться с катодным сдвигом потенциала входной стороны мембраны, что и наблюдается экспериментально.

2. При адсорбции атомарного водорода на железе образуются диполи $H - Fe$, на водороде которых в силу большей электроотрицательности железа индуцируется отрицательный заряд, различный для $H_{алс}^r$ и $H_{алс}^s$. С ростом катодной поляризации становится более отрицательным заряд поверхности железа, что может обусловить снижение $\Delta H_{алс}$ атомов водорода. Если $\Delta H_{алс}$ атомов $H_{алс}^s$ больше, чем $H_{алс}^r$, ρ должно уменьшаться, при обратном соотношении изменения теплот адсорбции этих форм — расти со сдвигом E_K в катодную область. В первом случае оба указанных выше фактора (А и Б) снижают ρ , во втором — влияние E_K на скорость РВВ и $\Delta H_{алс}$ ($H_{алс}^i$) противоположно, и это при определенных условиях приводит к слабой зависимости ρ от E_K (рис. 2).

Для интерпретации характера связи ρ с C_{H+} учтем, что величины θ_H^r и θ_H^s существенно различно зависят от статистической суммы компонен-

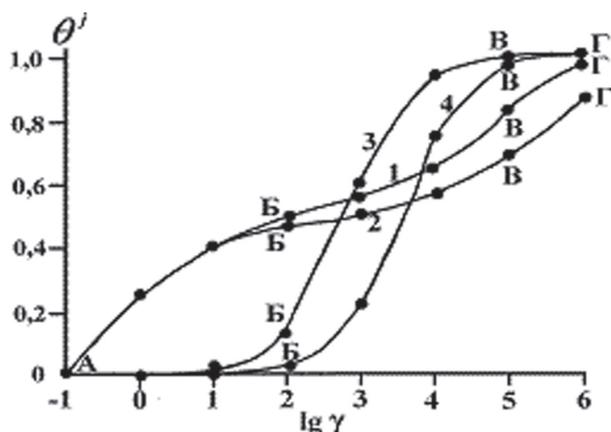


Рис. 6. Зависимость θ_{H}^r (1 и 2) и θ_{H}^s (3 и 4) от $\lg \gamma$. 1 и 3 — 50° С; 2 и 4 — 0° С.

тов системы. Характер такой связи θ_{H}^i с константой γ , введенной Д. Хориути и Т. Тоя, и, в свою очередь, являющейся функцией статистической суммы, может меняться в широком интервале (рис. 6).

Когда в соответствии со статистической суммой системы $\lg \gamma$ находится в интервале АВ (рис. 6), величина ρ мала, но должна иметь тенденцию к повышению с ростом $\lg \gamma$, так как, с одной стороны, $\theta_{\text{H}}^s \ll \theta_{\text{H}}^r$, но с другой, степень заполнения поверхности формой $\text{H}_{\text{алс}}^s$ растет быстрее, чем $\text{H}_{\text{алс}}^r$. Подобная картина, видимо, достаточно хорошо соответствует C_{H^+} в интервале 0,99—0,10 моль/л. С дальнейшим снижением кислотности среды на порядок $\lg \gamma$ достигает значений интервала БВ (рис. 6), и θ_{H}^s начинает возрастать гораздо быстрее, чем θ_{H}^r и даже превышает ее по абсолютной величине. В этом случае ρ быстро растет, что и имеет место экспериментально.

Конечно, подобный подход не объясняет всех особенностей зависимости ρ от C_{H^+} , при прочих постоянных условиях. В частности, исходя из принятых допущений, при величинах $\lg \gamma$ в интервале ВГ (рис. 6) ρ вновь должен снижаться, формально приближаясь к 0,5. Однако такая картина будет иметь место только в том случае, если i_k и i_{H} линейно зависят соответственно от θ_{H}^r и θ_{H}^s , и на них не оказывают существенного влияния многочисленные вторичные факторы. Кроме того, следует отметить, что при $\theta_{\text{H}}^r = 1$ и $\theta_{\text{H}}^s = 1$ абсолютные двумерные концентрации $\text{H}_{\text{алс}}^i$ могут существенно различаться в силу различной природы и плотности активных центров на поверхности и в подповерхностном слое.

Тем не менее, качественно экспериментально наблюдаемую картину такой подход позволяет удовлетворительно интерпретировать.

Выражаю искреннюю благодарность за обсуждение работы д.х.н., профессору Вигдоровичу В.И.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Гранты №08-03-97560 и №08-08-12034

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Devanathan M.A., Stahurski Z. // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 11. P. 619—625.
2. Boes N., Zuchner H. // J. Less — Common Metals. 1976. V. 49. P. 223—229.
3. Кудрявцев В.Н., Балакин Ю.П., Ваграмян Н.Т. // Защита металлов. 1965. Т. 1. С. 477—482.
4. Черненко В.Н., Якунина Т.Г. // Электрохимия. 1982. Т. 18. С. 904—908.
5. Фрумкин А.Н. Электродные процессы (избранные труды). М.: Наука, 1987. 336 с.
6. Фрумкин А.Н. Перенапряжение водорода. М.: Наука, 1988. 240 с.
7. Кузнецов В.В., Халдеев Г.В., Кичигин В.И. Наводороживание металлов в электролитах. М.: Машиностроение, 1993. 244 с.
8. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Дьячкова Т.П. // Химия и химическая технология. 2001. Т. 44. С. 80—84.
9. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Дьячкова Т.П. // Защита металлов. 2002. Т. 38. С. 514—519.
10. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Дьячкова Т.П. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 5. С. 514—520.
11. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Вигдорович М.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 6. № 4. С. 340—355.
12. Вигдорович В.И., Копылова Е.Ю. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 2. С. 180—184.
13. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Алехина О.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. Воронеж. 2005. № 4. Т. 5. С. 590—598.
14. Кардаш Н.В., Батраков В.В. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 4. С. 441—446.
15. Вигдорович М.В. // Журнал физической химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 946—950.
16. Хориути Д., Тоя Т. Поверхностные свойства твердых тел / Под ред. Грина М.М. М.: Мир, 1972. С. 11—103.
17. Тоя Т., Ито Т., Иши И. // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 5. С. 703—714.
18. Вигдорович В.И., Дьячкова Т.П., Пупкова О.Л. и др. // Электрохимия. 2001. Т. 37. №12. С. 1437—1445.
19. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Копылова Е.Ю. // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 2. С. 175—182.
20. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Алехина О.В. и др. // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 10. С. 1178—1184.

Зарапина Ирина Вячеславовна — кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры «Химия» Тамбовского государственного технического университета

Zarapina Irina V — candidate of chemical sciences, Principle lecturer of Chemistry in Tambov State Technical University; e-mail: irina-zarapina@mail.ru

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА СУБСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2008 Г. Г. Кочегаров

*Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
пр-т академика Коптюга 3, 630090 Новосибирск 90, Россия*

Поступила в редакцию: 06.10.2008 г.

Аннотация. Рассмотрено влияние адсорбционно-активной среды (вода, водные растворы поверхностно-активных веществ) на формирование субструктуры поверхностного слоя дисперсных частиц при диспергировании минеральных веществ. Показано, что изменение параметров субструктуры, вследствие деформации поверхности частиц при механическом воздействии, вызывает упрочнение их поверхностного слоя. Этим объяснен наблюдаемый эффект масштабного упрочнения частиц с возрастанием их степени дисперсности. Глубина упрочненного слоя частиц при разрушении в адсорбционно-активных средах меньше, чем в атмосфере воздуха. В этом проявляется эффект Ребиндера — понижение прочности твердых тел в адсорбционно-активных средах.

Ключевые слова: твердое тело, диспергирование, субструктура, поверхностно-активные вещества.

Структурные особенности поверхности дисперсных материалов определяют их физико-химические и механические свойства. Структуру поверхностных слоев дисперсных частиц можно регулировать, используя адсорбционно-активные среды (ААС). В работе проведено исследование влияния ААС на физико-механические свойства минералов при диспергировании. В качестве основного объекта исследования выбран кварц. Диспергирование проводили на воздухе, и в ААС, в качестве которых использованы дистиллированная вода и водные растворы поверхностно-активных веществ: цетилтриметиламмонийбромида (ЦТАБ) концентрации $0,34 \cdot 10^{-4}$ — $2,50 \cdot 10^{-4}$ моль/л, гексилсульфата натрия (ГСН) концентрации $1,23 \cdot 10^{-4}$ — $9,80 \cdot 10^{-4}$ моль/л и ОП-10 (полиэтиленовые эфиры моно- и диалкилфенолов) концентрации $1,25 \cdot 10^{-3}$ — $2,50 \cdot 10^{-3}$ масс. %.

Исследование изменения структуры и физико-механических свойств кварца при его диспергировании, а также влияние ААС на изучаемые параметры проводили методом гармонического анализа профиля рентгеновских дифракционных линий. Для определения величины микроискажений кристаллической решетки (ϵ) и параметров областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей — так называемой, тонкой кристаллической

структуры — регистрировали рефлексы двух порядков отражений: (101) и (202). Микроискажения и величину ОКР (D) определяли для кристаллографических направлений $\langle 101 \rangle$ и $\langle 202 \rangle$. Расчеты, связанные с нахождением коэффициентов Фурье, выполнены на электронно-вычислительной машине по программе, описанной в [1]. Более подробно методика рентгеновской съемки интерференционных линий образцов кварца и Фурье-анализа профиля рентгеновских дифракционных линий изложена в [2]. Параметры процесса диспергирования описаны в [3].

Результаты расчета параметров тонкой кристаллической структуры кварца, диспергированного в разных средах, представлены в таблице (концентрация поверхностно-активных веществ указана выше). Из всех значений параметров микроискажений и ОКР, полученных для трех концентраций каждого из использованных поверхностно-активных веществ, в таблице приведены их минимальные и максимальные величины. Из таблицы видно, что у кварца, диспергированного на воздухе, величина микроискажений больше, чем у кварца, диспергированного в ААС. Микроискажения кристаллической решетки, обусловленные смещением атомов в пределах локальных потенциальных минимумов, отвечающих равновесным положениям атомов, вызывают в ней внутренние напряжения.

Таблица 1. Параметры относительных микроискажений и ОКР кварца, диспергированного в разных средах

Среда	$\varepsilon \cdot 10^4$	D , нм
Воздух	14,0	30
Дистиллированная вода	3,2	63
Водные растворы ЦТАБ, ГСН, ОП-10	6,5—11,5	61—40

В результате релаксации напряжений в кристалле в нем развиваются необратимые структурные изменения, вызывающие дробление ОКР. Как видно из таблицы дробление ОКР тоже развивается более эффективно при диспергировании кварца на воздухе, чем в ААС. Увеличение числа элементов субструктуры и возрастание микроискажений кристаллической решетки диспергированного кварца вызывают разориентировку ОКР [4].

Таким образом, исследование параметров тонкой кристаллической структуры показывает, что при диспергировании кварца поверхностный слой частиц подвергается деструкции, причем при диспергировании на воздухе деструкции подвергается более глубокий поверхностный слой, чем при диспергировании в ААС. Это согласуется с данными автора [5], подробно изучавшего аморфизацию кварца при диспергировании методом дифференциального термического анализа. Необходимо отметить, что аморфизация твердых тел, и в частности кварца, вызвана необратимыми структурными изменениями (деструкцией) в решетке материала при механической обработке [6]. Согласно данным [5] толщина аморфизованного слоя (l) на частицах кварца, диспергированного в воде (количество воды 50 мас. % и более) остается постоянной ($l \approx 20 \text{ \AA}$) в значительном диапазоне дисперсности (до удельной поверхности $\approx 50 \text{ м}^2/\text{г}$) и лишь при дальнейшем увеличении удельной поверхности начинает медленно возрастать. При диспергировании же на воздухе степень аморфизации кварца возрастает уже с начала процесса диспергирования, а толщина аморфного слоя может достигать, в зависимости от времени диспергирования, нескольких сотен ангстремов. То есть при диспергировании на воздухе деструкции подвергается более глубокий (на порядок и более) поверхностный слой частиц, чем при диспергировании в ААС. Корреляция характера структурных изменений (деструкции) поверхностного слоя частиц при диспергировании, обнаруженного

нами рентгеновским методом, с данными о толщине аморфизованного слоя дисперсной фазы показывает, что в ААС необратимые деформации по берегам прорастающей трещины локализуются в более тонком поверхностном слое образующихся частиц, чем при диспергировании в атмосфере воздуха. При этом толщина аморфизованного слоя кварца, диспергированного на воздухе, может на порядок и более превосходить глубину аморфизации кварца, диспергированного в ААС.

Анализируя литературные данные о кинетике развития микроискажений и изменения величины ОКР при диспергировании в атмосфере воздуха и в воде апатита [1], касситерита [7], каолинита, лепидолита и хлорита [8], а также данные об изменении степени кристалличности апатита [9] и структуры слюды [10], можно сделать заключение, что диспергирование на воздухе этих минералов, как и в случае кварца, вызывает пластическое деформирование (аморфизацию) в более глубоком поверхностном слое твердой фазы, чем при диспергировании в воде (заметим, что возможность пластического деформирования кварца при диспергировании рассмотрена в [11]). Отмеченная закономерность уменьшения глубины пластически деформированного поверхностного слоя у разных минералов при диспергировании в ААС свидетельствует об определенной общности процесса разрушения минеральных веществ и влияния на него ААС, обусловленного адсорбционным взаимодействием твердого тела со средой.

Отклонение от совершенной упругости твердых тел, вследствие их неоднородной структуры, наблюдалось на стеклянных волокнах при их адсорбционном взаимодействии со средой. Это отклонение проявлялось в форме упругого последствия, которое развивается в твердом теле после начальной мгновенно-упругой деформации при длительном действии деформирующего усилия. У стеклянных волокон упругое последствие в ААС (имевшее наряду с обратимым и необратимый характер, переходящий в ползучесть) превышало упруго-мгновенную деформацию на величину 7—10% [12]. Необратимый характер упругого последствия также свидетельствует о протекавшей пластической деформации в материале.

При диспергировании твердых тел по мере уменьшения линейного размера L диспергируемых частиц удельные затраты энергии на их разрушение возрастает, что обычно связывают с масштабным упрочнением — возрастанием прочности частиц с

уменьшением размера, — а механизм масштабного упрочнения остается неясным [5].

Деформация поверхности частиц при диспергировании вызывает упрочнение их поверхностного слоя. Действительно, согласно зависимости скалывающего напряжения τ от линейного размера ОКР, полученной в [13]: $\tau = Ga/2D$ (здесь G — модуль сдвига, a — межатомное расстояние в направлении сдвига), скалывающее напряжение обратно пропорционально величине ОКР. При диспергировании твердых тел, когда $L \gg l$ (l — толщина упрочненного слоя вследствие его аморфизации), развитие трещины разрушения проходит в основном по неупрочненной области частицы (по ее внутреннему ядру) [14]. В дальнейшем, когда L становится соизмеримым с l , вклад упрочненного слоя в механические свойства частицы становится заметным. В предельном случае при $L \approx 2l$ прочность частицы возрастает до максимального значения. Этим можно объяснить природу масштабного упрочнения материала при диспергировании.

Результаты, полученные в работе, показывают, что максимальные линейные размеры упрочненных по всему объему частиц, полученных в процессе диспергирования в атмосфере воздуха L_θ , могут быть значительно больше, чем при диспергировании в ААС L_a , то есть, возможно соотношение $L_\theta \gg L_a$. Это одна из сторон механизма эффекта Ребиндера наряду с изменением электронной структуры химической связи, понижающим энергию ее разрыва, при адсорбционном взаимодействии твердого тела с ААС [15].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кривоуцкая Л.М.* Особенности кристаллической структуры апатитов различного генезиса. Дис. ... канд. геол.-мин. наук. Новосибирск: Ин-т геологии и геофизики СО АН СССР. 1977. 143 с.
2. *Кочегаров Г.Г.* Расчет характеристик тонкой кристаллической структуры диспергированного кварца методом гармонического анализа // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1978. Вып. 5. № 12. С. 65.
3. *Кочегаров Г.Г.* Некоторые вопросы оптимизации процесса диспергирования // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1977. Вып. 4. № 9. С. 23.
4. *Ходаков Г.С.* Тонкое измельчение строительных материалов. М.: Стройиздат, 1972. 240 с.
5. *Ходаков Г.С.* Физика измельчения. М.: Наука, 1972. 308 с.

6. *Кочегаров Г.Г.* Технологические аспекты механической активации твердых тел // Тез. Всес. совещания «Механохимия неорганических веществ». Новосибирск, 1982. С. 98.

7. *Кривоуцкая Л.М., Юсупов Т.С.* Определение размеров кристаллитов и микроискажений касситерита методом рентгеновского анализа // Физико-химические методы анализа минералов. Вып. 315. Новосибирск: Наука, 1977. С. 22.

8. *Лантева Е.С., Юсупов Т.С., Бергер А.С.* Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе механической активации. Новосибирск: Наука, 1981, 88 с.

9. *Колосов А.С., Чайкина М.В., Гордеева Г.И. и др.* Особенности механической активации апатита в воздушной и водной средах // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1981. Вып. 4. № 9. С. 38.

10. *Barta R., Bruthans Z.* Thermographic study of activation by vibration grinding // Silicaty. 1962. В. 6. Н. 1. S. 9.

11. *Кочегаров Г.Г.* Деструкция механически активированных твердых тел // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1986. Вып. 1. № 2. С. 65.

12. *Асланова М.С., Ребиндер П.А.* Адсорбционные эффекты упругого последствия и ползучести в стеклянных волокнах // Доклады АН СССР. 1954. Т. 96. № 2. С. 299.

13. *Богородский О.В., Уманский Я.С.* Изменение тонкой кристаллической структуры аустенитной марганцевой стали при пластической деформации // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1956. Т. 20. № 6. С. 614.

14. *Кочегаров Г.Г.* Природа масштабного упрочнения при диспергировании. Влияние среды // Доклады РАН. 2001. Т. 376. № 3. С. 324.

15. *Кочегаров Г.Г.* Молекулярное взаимодействие на поверхности раздела фаз при диспергировании кварца // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1985. Вып. 2. № 5. С. 39.

Кочегаров Герман Гаврилович — с.н.с., к.х.н., институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН, 630090, Новосибирск, 90, проспект академика Коптюга, 3; тел./факс: (383) 330-3188, 333-2301; e-mail: lab02@uiggm.nsc.ru, ggkoch@ngs.ru

Kochegarov Herman G. — candidate of chemical science, senior researcher, Institute of oil-and-gas geology and geophysics it A.A. Trofimuka of the Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Novosibirsk; e-mail: lab02@uiggm.nsc.ru

ЛОКАЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ И ПИТТИНГООБРАЗОВАНИЕ НА СЕРЕБРЕ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

© 2008 Н. Н. Лесных, Н. М. Тутукина, И. К. Маршаков

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

Поступила в редакцию: 21.11.2008 г.

Аннотация. Анодное поведение серебра в щелочных растворах, содержащих анионы-активаторы Cl^- , SO_4^{2-} или NO_3^- , интерпретировано на основе представлений конкурентной адсорбции ионов гидроксида и активатора. Полученные данные подтверждают, что пассивное состояние возникает за счет усиленного взаимодействия при определенных потенциалах металла и кислорода гидроксида, находящихся в координационной сфере адсорбционных комплексов. При замещении этих гидроксидов на ионы активаторов пассивное состояние нарушается. Локальный характер депассивации электрода обусловлен наличием на его поверхности слоя оксида Ag_2O , в порах которого и происходит активация анодного процесса за счет анионов-активаторов. Облегчение этого процесса дополнительно связано с подкислением раствора в порах за счет окисления серебра с образованием оксидов серебра. На уменьшение значений pH приэлектродного слоя раствора указывает одновременное сосуществование в осадке на электроде Ag_2O и Ag_2SO_4 или AgNO_3 . Ионы хлора из-за их сильной адсорбционной способности, видимо, полностью вытесняют гидроксид-ионы из $\text{AgOH}_{\text{алс}}$, поэтому гидроксидная пассивность не наступает, а локальная активация попросту не может быть и питтингообразование отсутствует. Проанализированы возможности питтингового разрушения серебра при свободной коррозии.

Ключевые слова: серебро, питтинг, локальная активация, анионы-активаторы.

ВВЕДЕНИЕ

Питтингообразование на меди при анодной поляризации в щелочных растворах, содержащих анионы-активаторы Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- и др. изучено достаточно подробно [1, 2]. Хотя анодное поведение серебра подобно поведению меди, но в литературе упоминаний о питтингах на серебре не обнаружено, поэтому представляло интерес изучить анодное окисление серебра в активном и пассивном состояниях и особенно условия локальной депассивации и последующего питтингообразования в щелочном растворе в присутствии анионов-активаторов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электроды были изготовлены из электролитического серебра, содержащего примесей менее 0,01 ат.%. Обработка поверхности электрода состояла в зачистке на наждачной бумаге различной зернистости (10^{-3} мм, $2 \cdot 10^{-3}$ мм), промывке дистиллированной водой, обезжиривании этиловым спиртом, снова промывке дистиллированной водой и сушке

фильтровальной бумагой. При изучении анодных характеристик электрод предварительно катодно поляризовали в течение двух минут при потенциале $-0,38$ В, чтобы восстановить оксиды на поверхности электрода. Растворы готовили из реактивов марки «х.ч.», и деаэрировали аргоном до предельного тока по кислороду на платиновом электроде менее $1-2$ мкА/см².

Значения электродных потенциалов даны относительно стандартного водородного электрода. Статичный электрод был армирован в отвержденную эпоксидную смолу и располагался вертикально. Вращающийся электрод представлял собой армированный диск, обращенный рабочей поверхностью вниз. В случае вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК) диск был из серебра, а кольцо из графита. Коэффициент улавливания N рассчитывался по [3] и определялся экспериментально в растворе $0,1\text{M KNO}_3 + 0,01\text{M HNO}_3$ при анодной поляризации диска и потенциостатическом поддержании катодного потенциала ($0,30$ В) на кольце, при котором восстановление серебра

происходит в предельных условиях. Для размеров диска 0,305, кольца 0,45 и прокладки 0,02 мм расчетное значение N равно 0,56, а экспериментальное значение $-0,53$. Потенциал восстановления продуктов окисления серебра в предельных условиях на графитовом кольце в щелочном растворе равен 0,15 В. Потенциал диска поддерживался потенциостатом П-5827, а на кольце — посредством специального электронного устройства. Катодный ток, измеряемый на кольце, рассчитывали за вычетом фонового тока и с учетом коэффициентов улавливания N .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодная пассивация меди и серебра в щелочных растворах некоторыми авторами связывается с экранированием поверхности электрода оксидом [4, 5]. Однако в [6, 7] высказано предположение, что образующиеся при адсорбции OH -ионов гидроксидные комплексы типа $\text{MeOH}_{\text{адс}}$ при определенных потенциалах изменяют свою электронную структуру и приобретают возможность блокировать активные участки анодного растворения металла, что и обуславливает наступление анодной пассивности. С этих позиций в настоящей статье дается интерпретация полученных экспериментальных данных.

На циклической вольтамперограмме статичного серебряного электрода в 0,1М NaOH наблюдаются два анодных пика A_1 и A_2 , соответствующих формированию малорастворимых оксидов Ag_2O и AgO , а также два катодных пика K_2 и K_1 , отвечающие восстановлению AgO до Ag_2O и Ag_2O до металлического Ag [8].

Однако невозможно с полной уверенностью утверждать, что слой оксида способен полностью изолировать поверхность электрода от дальнейшего растворения в ходе анодной поляризации, поскольку его структура не является совершенной. Даже если предположить, что пассивность электрода обуславливается изоляцией его поверхности, оксидами, то это состояние должно было бы сохраняться в течение всего времени, пока существует этот слой оксида. Но, это не так. Потенциалы Ag -электрода, выдержанного предварительно в течение 2 минут при потенциалах активного (рис. 1, кривая 1) и пассивного 0,7 В (рис. 1, кривая 2) состояний, после прекращения анодной поляризации практически мгновенно смещаются до потенциала равновесного электрода $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O} + \text{OH}^-$. На основании чего можно говорить, что в электрохи-

мическом отношении оба электрода после прекращения анодной поляризации не отличаются друг от друга, независимо от того, покрыта часть поверхности электрода оксидной пленкой или эта пленка практически полностью закрывает электрод. При выдержке при потенциалах второго пика A_2 (рис. 1, кривая 3) электродный потенциал серебра вначале принимает значение, которое определяется функционированием электрода $\text{AgO}/\text{Ag}_2\text{O} + \text{OH}^-$ и только после растворения AgO он становится равным потенциалу $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O} + \text{OH}^-$. При этом следует заметить, что слой оксида на электроде после прекращения анодной поляризации химически не мог столь быстро раствориться [9], поэтому стремительное уменьшение электродного потенциала можно объяснить только изменением электронной структуры частиц, вызывающих пассивность.

Представления об адсорбции гидроксид-ионов на серебре и образовании поверхностных комплексов в настоящей работе использованы не только для объяснения анодной пассивности, но и локальной активации в присутствии некоторых анионов неорганических кислот. Исследование анодного поведения серебра в щелочном растворе, содержащем такие активаторы как хлорид-, сульфат- и нитрат-ионы, ускоряют анодный процесс уже при потенциалах активного окисления серебра (рис. 2). Аналогичное влияние анионов наблюдается и на меди [2], хотя ранее считалось, что эти анионы активируют анодный процесс при потенциалах пассивного состояния [10—12]. Следует отметить, что при активном окислении серебра образуются

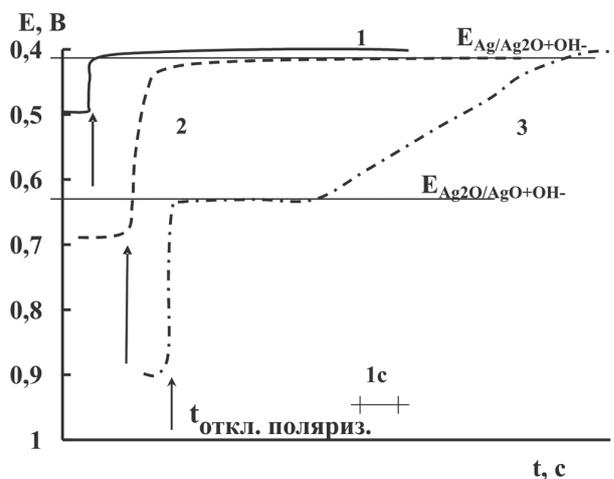


Рис. 1. Хронопотенциограммы Ag -электрода в 0,1 М NaOH после 2 минут выдержки электрода при потенциалах $E = 0,5$ (1); 0,7 (2); 0,9 В (3), где \uparrow — момент отключения поляризации.

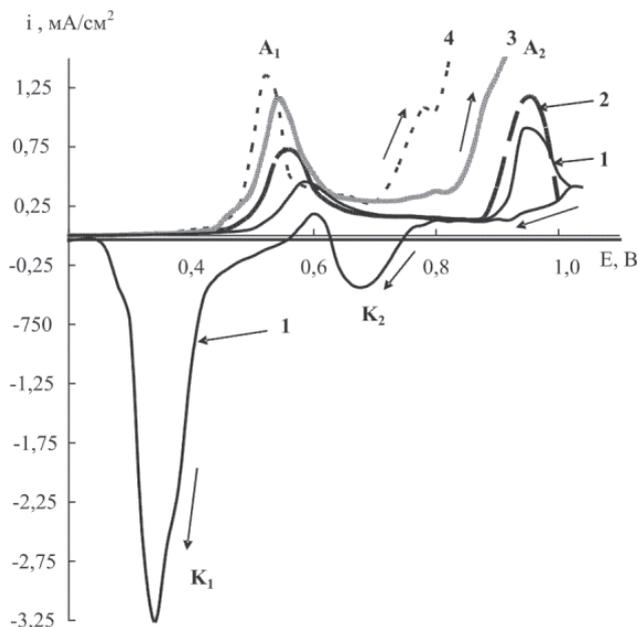


Рис. 2. Анодные потенциодинамические кривые (0,1 В/мин) Ag-электрода в 0,05 М NaOH + x М Na₂SO₄, где x = 0 (1); 0,1 (2); 0,4 (3); 0,5 М (4).

оксид Ag₂O и растворимые комплексы серебра, причем количество последних возрастает в присутствии активаторов. Самое важное заключается в том, что характер растворения электрода при потенциалах восходящей ветви A₁ несмотря на образование оксидов, остается равномерным. Облегчение же анодного окисления в присутствии активаторов объясняется образованием поверхностных смешанных комплексов, которые легче

гидратируются и растворяются, чем чисто гидроксидные [12].

Локальная активация серебра, приводящая к питтингообразованию, возникает только в том случае, если электрод предварительно перешел в пассивное состояние (рис. 3). При этих потенциалах адсорбционные комплексы имеют иную электронную структуру, чем адсорбционные комплексы, образованные при активном растворении. Внедрение анионов-активаторов в координационную сферу комплексов, возникающих при потенциалах восходящей ветви пика A₁, приводит к образованию хорошо растворимых смешанных адсорбционных комплексов, что и увеличивает анодное окисление серебра в этой области потенциалов. Депассивация электрода происходит, когда внедрение анионов-активаторов происходит в координационную сферу уже иных комплексов, у которых произошло изменение электронной структуры за счет более сильного взаимодействия кислорода гидроксида с металлом. Такой механизм пассивации и активации происходит как на серебре, так и на меди [12] в присутствии сульфат- и нитрат-ионов, который для серебра схематично можно представить следующим образом. При активном окислении адсорбция гидроксид-ионов, согласно исследованиям [7] сопровождается потерей части или целого электрона и образованием комплекса AgOH_{алс}:



Затем AgOH_{алс} частично растворяется или гидратируется в фазовый Ag₂O [13].

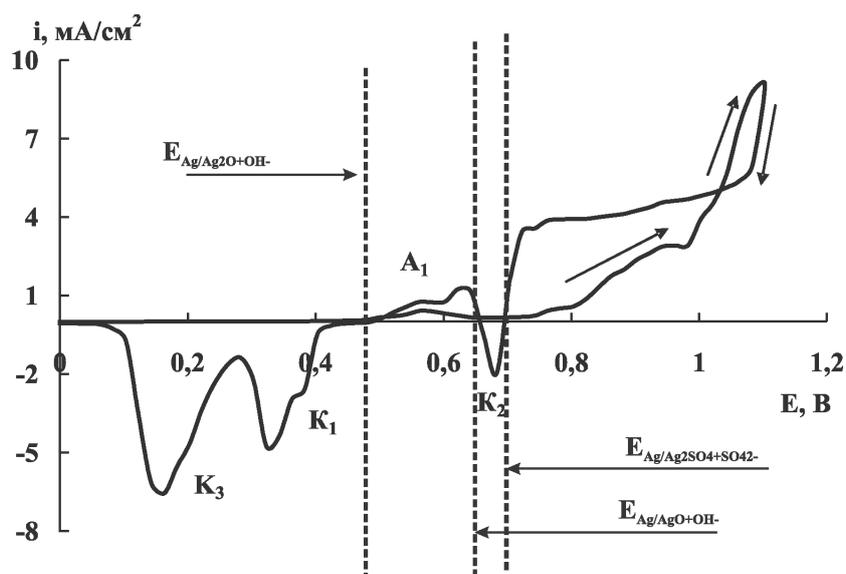


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма (0,1 В/мин) Ag-электрод в 0,05 М NaOH + 0,5 М Na₂SO₄.

При потенциале пассивации из-за увеличения взаимодействия кислорода гидроксида и серебра возникает комплекс, который согласно [5] можно представить формулой $Ag(O-H)_{адс}$. Этот комплекс блокирует активные участки электрода и обуславливает пассивность:



При наличии в рабочем растворе аниона-активатора (например, SO_4^{2-}) происходит внедрение его в координационную сферу комплекса $AgOH_{адс}$, а при потенциалах пассивного состояния в сферу комплекса $Ag(O-H)_{адс}$. Смешанные комплексы, образование которых условно представим уравнениями:



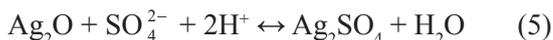
и соответственно



Они хорошо растворимы и обуславливают облегчение анодного окисления серебра, как в активном состоянии, так и при анодной пассивности. При определенном потенциале, значение которого зависит от pH и концентрации анионов-активаторов, происходит, видимо, полное удаление гидроксидных ионов из координационной сферы адсорбционных комплексов, и вследствие этого нарушается пассивное состояние. Иначе говоря, происходит активация электрода.

При невысокой концентрации SO_4^{2-} (не более 0,1 М) малорастворимыми продуктами окисления серебра, как в щелочном, так и сульфатно-щелочных растворах (pH 10÷13) являются оксиды Ag_2O или AgO . Об этом свидетельствуют два пика K_2 и K_1 катодного полупериода циклограммы (рис. 2). Когда наблюдается депассивация, появляется катодный пик K_3 . Наличие этого пика говорит о том, что на поверхности электрода в присутствии SO_4^{2-} появляется новый продукт анодного окисления серебра, причем его достаточно много, так как электрический заряд катодного тока при потенциалах этого пика весьма большой. Можно предположить, что этот продукт представляет собой малорастворимую соль Ag_2SO_4 ($IP_{Ag_2SO_4} = 7,7 \cdot 10^{-5}$). Потенциал Ag-электрода в насыщенном растворе этой соли равен 0,68 В, то есть пик K_3 находится при более отрицательных потенциалах, чем потенциал такого электрода. Следовательно, появление Ag_2SO_4 продукта окисления на серебре не противоречит термодинамике.

Константа равновесной реакции с участием оксида и сульфата серебра:



согласно расчетам равна $1,0 \cdot 10^{18}$. При концентрации сульфат-ионов 0,1 М совместное сосуществование Ag_2O и Ag_2SO_4 возможно только при pH 8,5. Следовательно, при наличии в щелочном растворе сульфат-ионов в порах пленки или под пленкой раствор за счет окисления серебра до Ag_2O (или $AgOH$) должен иметь меньшее значение pH, чем в объеме раствора. Снижение pH раствора способствует депассивации в тех местах, где поры слоя Ag_2O выходят на поверхность электрода. По этой причине активация электрода в этом случае носит локальный характер. Эта же причина способствует длительной и эффективной работе коррозионного элемента “металл в питтинге — металл вне питтинга” [14]. Следовательно, окисление серебра до оксида или гидроксида, а также образование слоя малорастворимых продуктов является дополнительным условием к определенным значениям pH, потенциала и концентрации активатора для появления локальной депассивации и последующего развития питтингового поражения электрода.

В щелочно-нитратных растворах также наблюдается локальная депассивация серебра с тем отличием, что активация электрода происходит лишь при потенциалах, положительнее анодного пика окисления A_2 (рис. 4), в то время, как в

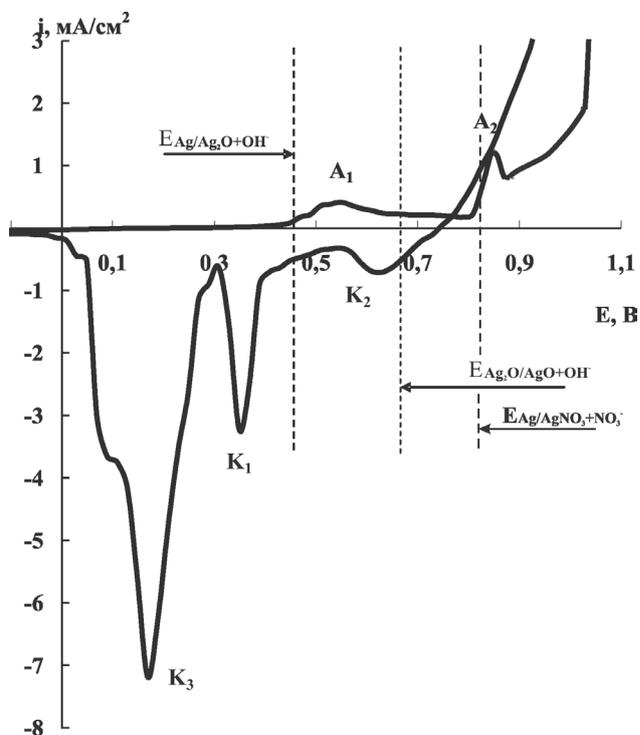


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма (0,1 В/мин) Ag-электрода в 0,1 М NaOH + 0,075 М KNO₃.

щелочно-сульфатных средах она наблюдалась при потенциалах между первым и вторым анодными пиками. При этом при катодной развертке потенциала так же появляются три катодных пика, один из которых, а именно, пик K_3 , возможно, соответствует восстановлению твердой соли $AgNO_3$. Если же пересыщение раствора в порах осадка не достигается, то этот пик K_3 соответствует восстановлению ионов Ag^+ при повышенной концентрации. Термодинамический расчет показывает, что совместное сосуществование Ag_2O и $AgNO_3$ при используемой концентрации NO_3^- , равной 0,1 М, возможно только при pH 5,4. Однако такое подкисление раствора в порах осадка Ag_2O или у поверхности электрода мало вероятно.

Иная картина наблюдается при анодном окислении серебра в хлоридно-щелочных растворах, причем она отличается не только от сульфатно- и нитратно-щелочных растворов, но и от анодного поведения меди в тех же хлоридно-щелочных растворах. В начале анодной поляризации даже незначительное количество хлорид-ионов резко увеличивает анодные токи, а потенциалы пассивации уменьшаются, и токи пассивации увеличиваются (рис. 5). Особенностью является то, что здесь в отличие от меди на анодной ветви появляется новый пик A' , который увеличивается с повышением концентрации хлорид-ионов. Потенциал пика

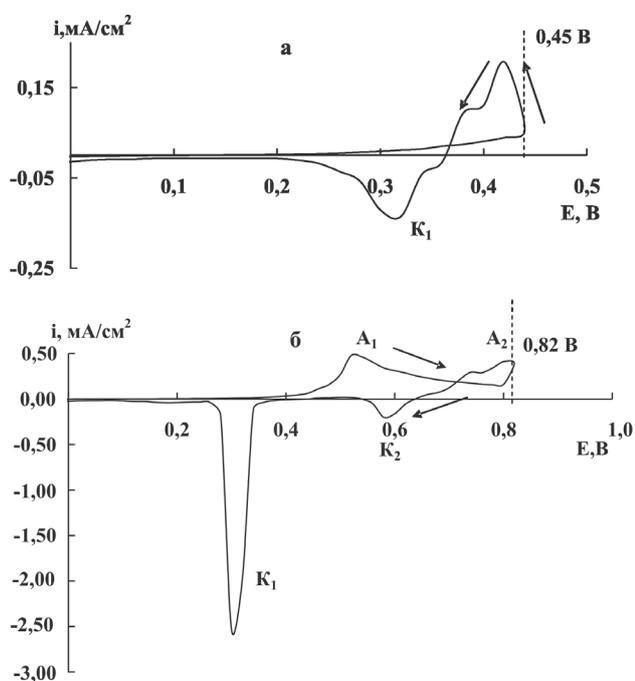


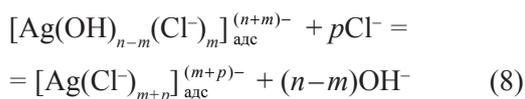
Рис. 5. Анодные потенциодинамические кривые (0,12 В/мин) Ag -электрода в 0,01М $NaOH$ + x М $NaCl$, при $x = 0$ (1); $5 \cdot 10^{-3}$ (2); $5 \cdot 10^{-2}$ (3); $5 \cdot 10^{-1}$ М (4).

имеет более положительное значение, чем равновесный электродный $Ag/AgCl + Cl^-$, но он отрицательнее потенциала, соответствующего формированию Ag_2O , поэтому можно полагать, что он отвечает образованию $AgCl$. Травление электрода при этом равномерное. При дальнейшей анодной поляризации в области потенциалов восходящей ветви пика A_1 в присутствии хлор-ионов так же, как и в щелочно-сульфатных средах, наблюдается ускорение анодного окисления серебра с образованием на поверхности слоя, состоящего из оксида Ag_2O и соли $AgCl$. В дальнейшем влияние небольших концентраций хлор-иона не отличается от влияния сульфат- и нитрат-ионов.

С увеличением концентрации хлор-ионов резко облегчается анодное окисление серебра при потенциалах восходящей ветви пика A' и поверхность электрода покрывается толстым слоем соли $AgCl$. Анодный пик A_1 , связанный с образованием Ag_2O при этом не наблюдается. Резкого спада анодного тока с увеличением электродного потенциала также не фиксируется, а происходит постепенное уменьшение анодного тока, обусловленного, видимо, экранированием поверхности электрода слоем осадка, состоящего в основном из соли $AgCl$. При этих концентрациях хлор-ионов локальных поражений не наблюдается.

Приведенные результаты показывают, что хлорид-ионы, как наиболее сильные активаторы анодного процесса, уже при достаточно отрицательных потенциалах, адсорбируясь на поверхности электрода, образуют соединения, содержащие большое количество хлор-ионов в координационной сфере. Вследствие этого эти комплексы наиболее легко гидратируются и переходят в раствор, чем сульфат- и нитрат-гидроксидные комплексы. При более положительных потенциалах, при которых наблюдается пассивация электрода в чисто-, сульфатно- или нитратно-щелочных растворах, видимо, большинство гидроксидных ионов вытесняется из координационной сферы ионами хлора и образуются хорошо растворимые комплексы. Процесс смещения электронов от кислорода гидроксида к металлу, который приводит к образованию блокирующих комплексов, в этом случае отсутствует, и пассивация серебра не наступает. Следовательно, растворение серебра в этом случае идет в активном состоянии по стадиям, которые схематично в общем виде можно представить следующим образом:





С увеличением электродного потенциала значения n уменьшаются, а m и p — возрастают. В конце концов, практически все ионы гидроксида вытесняются из координационной сферы, и в результате из хлоридного адсорбционного комплекса на электроде образуется осадок соли AgCl . Пассивное состояние, связанное с превращением $\text{OH}_{\text{адс}}^-$ в $(\text{O}-\text{H})_{\text{адс}}^-$ в этом случае не возникает. Поверхность электрода при этом в основном покрыта рыхлым слоем соли AgCl , через который раствор из объема легко проникает к поверхности электрода. При окислении серебра в этом случае также образуется незначительное количество Ag_2O , но подкисление, которое сопровождает этот процесс, неспособно заметно уменьшить рН раствора в порах осадка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность экспериментальных данных говорит о том, что резкий спад анодного тока при увеличении потенциала серебра в щелочном растворе в районе пика A_1 обусловлен образованием адсорбционных гидроксидных комплексов серебра, у которых при потенциалах пассивации, видимо, наблюдается усиление взаимодействия между кислородом гидроксида и металлом. Эти адсорбционные соединения условно обозначены формулой $\text{Ag}(\text{O}-\text{H})_{\text{адс}}$ в случае чисто-щелочных растворов и $[\text{Ag}(\text{O}-\text{H})(\text{SO}_4)]_{\text{адс}}^{2-}$ в сульфатно-щелочных. Эти соединения блокируют активные участки электрода и вызывают анодную пассивацию, которую следовало бы назвать гидроксидной. Таков механизм пассивации и меди в щелочных растворах.

В области активного растворения серебра (до потенциалов пассивации) в поверхностных комплексах взаимодействие между кислородом гидроксида и серебра менее сильное. Эти соединения обозначены формулами $\text{AgOH}_{\text{адс}}$ и $[\text{AgOH}(\text{SO}_4)]_{\text{адс}}^{2-}$. Они достаточно хорошо растворимы и особенно, когда часть гидроксид-ионов замещается на активирующие ионы. Это и облегчает анодное окисление серебра. Особенно сильное адсорбционное взаимодействие хлор-ионов с серебром приводит к значительному увеличению их поверхностной концентрации и вытеснению ионов гидроксида из координационной сферы серебра. Полное вытеснение гидроксид-ионов из адсорбционного комплекса серебра исключает появление гидроксидной

пассивности. Правда, образующаяся при этом на поверхности серебра соль AgCl , экранирует часть поверхности электрода и снижает анодный ток, но характер спада тока в этом случае совсем иной, чем при гидроксидной пассивности. Этот спад тока можно назвать «солевой пассивностью».

Сульфат- и нитрат-ионы, как обладающие меньшими адсорбционными способностями, чем хлор-ионы, вытесняют гидроксид-ионы из координационной сферы серебра труднее и когда достигается потенциал пассивации, то их остается в достаточном количестве, чтобы после их электронной перестройки вызвать анодную пассивность. Тем не менее, при увеличении потенциала продолжается вытеснение гидроксид-ионов из комплексов серебра. Когда же они полностью вытесняются или их остается менее какого-то критического предела, они растворяются, и возникает анодно-анионная активация электрода. Разрушение гидроксид-анионных комплексов серебра при этих потенциалах происходит с образованием сульфатных или нитратных солей и оксида серебра Ag_2O . Окисление металла до оксидов или гидроксидов вызывает подкисление раствора в порах осадка, а это способствует еще большей активации анодного процесса. В виду того, что эти процессы происходят в порах осадка, то активация металла локализована площадью поры, то есть анодно-анионная активация носит локальный характер и вызывает питтинговое разрушение.

Таким образом, присутствие в щелочных растворах хлор-ионов при концентрациях выше 0,05 М препятствует наступлению гидроксидной пассивности серебра и поэтому локальная активация серебра и питтингообразование в этих растворах отсутствуют. В то же время наличие в щелочных растворах сульфат- и нитрат-ионов при определенных концентрациях приводит к локальной депассивации, и возникновение питтинговых разрушений серебра имеет место. Потенциалы депассивации серебра в этих растворах весьма положительны (0,68—0,84 В). Такие потенциалы при свободной коррозии серебра в аэрированных и даже в насыщенных кислородом растворах не достигаются. Только в присутствии достаточно сильных деполяризаторов (например, перекись водорода) эти потенциалы могут быть достигнуты и даже превзойдены, и тогда появляются питтинговые поражения. Они также могут быть при контактной коррозии, когда серебро испытывает существенную анодную поляризацию, или при наличии блуждающих токов.

Работа поддержана грантом РФФИ № проекта 08-03-00194а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lucey V.F. // Br. Corros. J. 1972. № 1. P. 36—40.
2. Рылкина М.В., Андреева Н.П., Кузнецов Ю.И. // Защита металлов. 1993. Т. 29. № 2. С. 207—214.
3. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. М.: Наука, 1987. 248 с.
4. Jovic B.M., Jovic V.D., Stafford G.R. // Electrochemical Communication, 1999. V.1. № 6. P. 247—251.
5. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов, Л: Химия, 1973. С. 263.
6. Кабанов Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция. М.: Наука, 1966. 222 с.
7. Лазоренко-Маневич Р.М., Подобаев А.Н. // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 5. С. 491—498.
8. Кузнецова Т.А., Флегель Е.В., Введенский А.В. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 4. С. 379—386.
9. Введенский А.В., Грушевская С.Н., Кудряшов Д.А. // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 8. С. 1010—1018.
10. Калужина С.А., Малыгин В.В., Рыжкова И.Е., Неупокоева Е.И. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2002. Т. 4. № 3. С. 247—254.
11. Ушакова Е.Ю., Тутукина Н.М., Маршаков И.К. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 6. С. 934—939.
12. Лесных Н.Н., Тутукина Н.М., Котенева Т.С., Маршаков И.К. // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2008. № 1. С. 20—25.

13. Маршаков И.К., Лесных Н.Н., Тутукина Н.М. // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 4. С. 1—6.

14. Кузнецов Ю.И. // Защита металлов. 1987. № 5. С. 739—747.

Маршаков Игорь Кириллович — доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 715206, 208538

Лесных Наталья Николаевна — аспирант кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208538, e-mail: NNLesnykh@mail.ru

Тутукина Нина Михайловна — кандидат химических наук, ассистент кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 531846, 208538

Marshakov I. — doctor of chemistry sciences, professor on the chain of physical chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 715206, 208538

Lesnykh N. — post graduated student, chemical faculty, the chain of physical chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 208538, e-mail: NNLesnykh@mail.ru

Tutukina N. — assistant, chemical faculty, the chain of physical chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 715206, 208538

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ НА ФОТОПАМЯТЬ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА КАДМИЯ

© 2008 Т. Л. Майорова, В. Г. Ключев, М. Фам Тхи Хаи

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

Поступила в редакцию: 24.11.2008 г.

Аннотация. В данной работе представлены результаты исследования фотоэлектрических свойств пиролитических пленок CdS, легированных Cs ($c_{Cs}=10^{-5}\div 10^{-3}$ ат. %). Исследуемые структуры обладают длительной релаксацией фотопроводимости при комнатной температуре ($t \sim 10^3\text{—}10^4$ с). В работе установлено влияние концентрации примеси на релаксацию фототока пленок CdS. Такой эффект возможно связан с изменением потенциальных барьеров, обусловленных структурными дефектами, при изменении концентрации примеси. Результаты исследования позволяют оптимизировать технологию получения пиролитических пленок CdS с контролируемыми свойствами, в частности, для применения таких структур в качестве элементов фотопамяти.

Ключевые слова: сульфид кадмия, пиролитические пленки, запасенная проводимость, фотопроводимость.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широко исследуются свойства пленок сульфида кадмия, полученных методом пиролиза. Данный метод позволяет получать пленки сульфидов металлов смешанного состава при сравнительно низких температурах, вводить активные примеси в пленки непосредственно в процессе получения, а также создавать сложные гетероструктуры, что позволяет расширить диапазон применения полезных свойств данных полупроводниковых материалов.

В ранее проведенных исследованиях [1—4] установлено:

- 1) пиролитические пленки сульфида кадмия характеризуются достаточно высоким для пленочных структур квантовым выходом фотолюминесценции $\sim 1\%$ при комнатной температуре;
- 2) легирование пиролитических пленок сульфида кадмия щелочными металлами приводит к увеличению интенсивности люминесценции в несколько раз по сравнению с чистыми образцами;
- 3) люминесцентные свойства таких пленок устойчивы к воздействию ультрафиолетового излучения в течение длительного времени;
- 4) исследуемые структуры обладают длительной релаксацией фотопроводимости (эффект фотопамяти) ($t \sim 10^3\text{—}10^4$ с) при комнатной температуре.

Таким образом, пиролитические пленки сульфида кадмия представляют интерес как с точки зрения прикладного применения их, например, в качестве оптоэлектронных элементов и датчиков УФ излучения, так и в плане фундаментальных исследований рекомбинационных процессов, происходящих в таких структурах.

В данной работе представлены результаты исследования фотоэлектрических свойств пиролитических пленок сульфида кадмия, легированных Cs, концентрация которого менялась от 10^{-5} до 10^{-3} ат. %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы были получены методом пиролиза — распылением растворов тиомочевинных координационных соединений на нагретую подложку ($t_{\text{нап}} = 500^\circ\text{C}$). Данный метод описан в работе [1]. В качестве легирующей добавки использовался хлорид цезия, при этом концентрацию соли меняли в диапазоне $10^{-5}\text{—}10^{-3}$ мол. %. Методом пламенной фотометрии показано, что вводимая в раствор доля щелочного металла сохраняется в пленке и соответствует $10^{-5}\text{—}10^{-3}$ ат. %.

Исследование кинетики релаксации фототока проводилось на установке, позволяющей регистрировать токи в диапазоне от 10^{-9} до 10^{-12} А в широком интервале температур 77—323 К. Образцы воз-

буждались светодиодом ($\lambda = 465$ нм, $I = 8$ кд) в течение 1 минуты при комнатной температуре. Предварительно на пленки термическим испарением в вакууме наносились пленочные серебряные контакты. Ширина щели между контактами составляла 2 мм.

Спектры фотолюминесценции измерялись при комнатной температуре на установке, которая позволяет регистрировать спектры люминесценции в диапазоне 400—850 нм. Образцы возбуждали стандартным осветителем ОИ-18 с ртутной лампой ДРК-120 ($\lambda = 365$ нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам рентгеноструктурного анализа установлено, что пленки кристаллизуются в термически более устойчивую структуру вюрцита и имеют выраженную поликристаллическую структуру. На электронном микроскопе получены снимки поверхности исследуемых образцов. Размер зерна составляет 100—500 нм. Пленки CdS независимо от условий синтеза кристаллизуются в слой толщиной 1—3 мкм.

Полученные пленки обладают проводимостью n -типа, что обусловлено недостатком серы по отношению к стехиометрическому составу. Доминирующими электроактивными дефектами в сульфиде кадмия являются внедренные в междоузлия атомы кадмия, обеспечивающие n -тип проводимости [5].

Экспериментально наблюдалось, что темновой ток исследуемых пленок резко уменьшается по мере увеличения концентрации примеси (рис. 1). При этом все образцы обладают высокой фоточувствительностью. Такой эффект (уменьшение темнового тока) связан с увеличением числа электронов, локализованных на донорных уровнях, количество которых увеличивается с увеличением концентрации примеси. В данных образцах центрами локализации электронов являются такие дефекты как $Cl^+_{S^2-}$, $V^+_{S^2-}$, Cs^+_i [4].

Возбуждение образцов светодиодом приводит к увеличению фототока по сравнению с темновым значением более чем на порядок. Исследование кинетики релаксации фототока показало, что время релаксации при комнатной температуре составляет 10^3 — 10^4 с.

Это явление обусловлено образующейся в процессе синтеза неоднородной структурой образцов, в результате чего появляются внутренние потенциальные барьеры, разделяющие области разной проводимости и препятствующие рекомбинации неравновесных носителей заряда (рис. 2).

Рекомбинационный барьер создается неосновными носителями, которые перешли из низкоомной области в высокоомную, локализуясь там на глубоких незаполненных локальных уровнях. Наличие барьера, разделяющего рекомбинирующие носители, затрудняет рекомбинацию, сильно увеличивая ее время. При освещении электроны на-

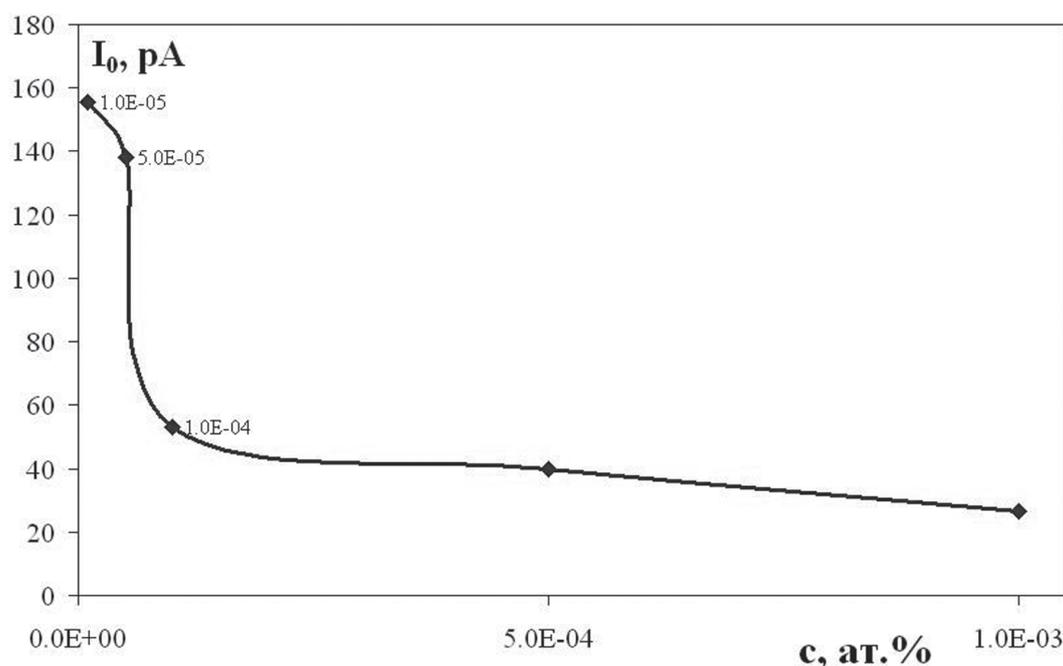


Рис. 1. Зависимость темнового тока пленок CdS от концентрации примеси Cs.

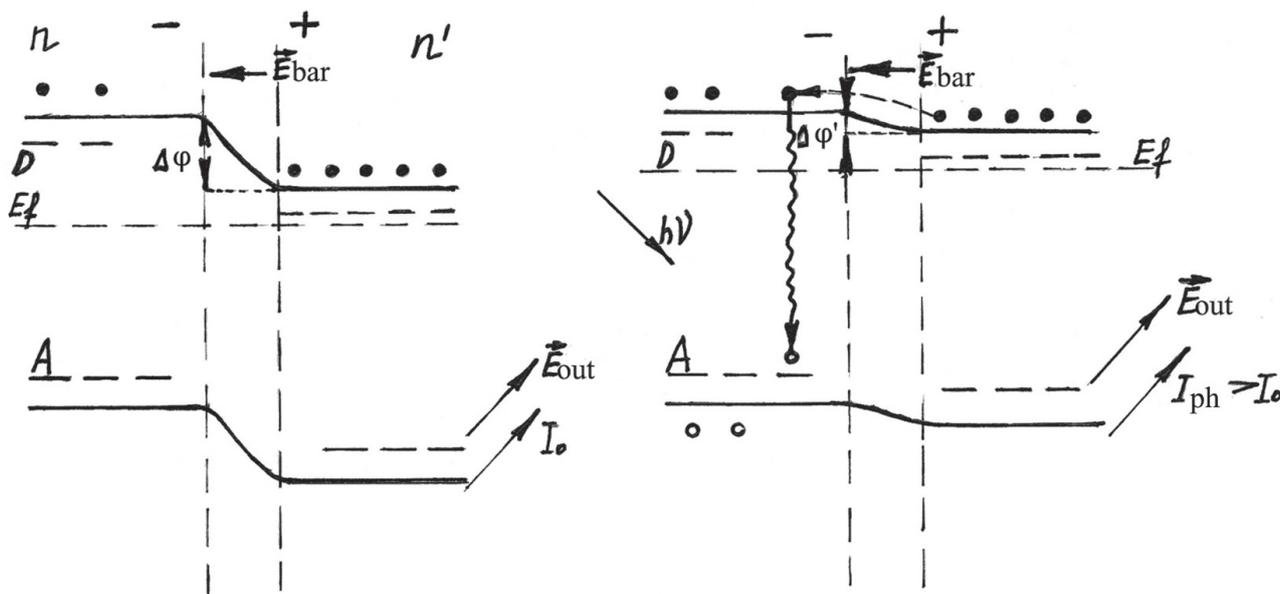


Рис. 2. Модель рекомбинационного барьера между низкоомной (n') и высокоомной (n) областями в объеме полупроводника до возбуждения и после возбуждения образца. A — акцепторные уровни, D — донорные уровни, $\Delta\varphi$ — рекомбинационный барьер, $\Delta\varphi'$ — рекомбинационный барьер, уменьшенный в результате возбуждения.

капливаются в низкоомной области и создают добавочную проводимость (фотопроводимость). Рекомбинировать с дырками в высокоомной области эти электроны могут, преодолев барьер, уменьшенный по сравнению с его темновым значением за счет созданного освещением заряда электронов и дырок.

По мере рекомбинации через барьер электроны из низкоомной области уходят в высокоомную область, восстанавливая высоту барьера. При этом в начальный момент после выключения возбуждения уменьшение проводимости будет происходить с той же скоростью, что и в однородном полупроводнике за счет рекомбинации электронов и дырок, не разделенных полем барьера. По мере восстановления высоты рекомбинационного барьера темп рекомбинации будет замедляться с течением времени. При этом кривая релаксации фототока не будет экспоненциальной, поскольку в данном случае происходит плавное изменение высоты одного рекомбинационного барьера во времени. Что и наблюдается на эксперименте.

На кривых релаксации фототока пленок CdS, легированных Cs, можно условно выделить два плавно переходящих друг в друга участка (рис. 3). На начальном участке кривых фототок релаксирует примерно с той же скоростью, что и в однородном полупроводнике. Это участок — быстрой релаксации. Последний участок соответствует мед-

ленной рекомбинации. Энергия активации для исследуемых пиролитических пленок CdS экспериментально определена в работе [4] и составляет $E = 0,68 \pm 0,04$ эВ.

Между этими участками можно выделить переходный этап, когда только начинает сказываться эффект, ответственный за запасенную проводимость, и рекомбинация замедляется по сравнению с начальным этапом.

Наклон этих участков на графике с логарифмической шкалой для фототока соответствует эффективному времени жизни носителей заряда τ_i . Таким образом, спад фототока происходит по закону:

$$\Delta\sigma = A_1 \exp \frac{-t}{\tau_1} + A_2 \exp \frac{-t}{\tau_2} + A_3 \exp \frac{-t}{\tau_3},$$

причем $\tau_1, \tau_2 \ll \tau_3$.

При этом наблюдается, что по мере увеличения концентрации примеси τ_1 — эффективное время жизни на первом участке релаксации фототока увеличивается, а τ_3 — уменьшается практически в 2 раза (для $c_{Cs} = 1 \cdot 10^{-5}$ ат.% $\tau_3 = 5.5 \cdot 10^3$ с, для $c_{Cs} = 1 \cdot 10^{-3}$ ат.% $\tau_3 = 3.2 \cdot 10^3$ с). То есть, при малых концентрациях примеси четко можно выделить этапы медленной и быстрой рекомбинации, в случае, когда концентрация примеси составляет $1 \cdot 10^{-3}$ ат.% этап быстрой рекомбинации отсутствует. Возможно, это связано с изменением потенциальных барьеров, обусловленных структурными дефектами, при изменении концентрации примеси.

Введение примеси, в данном случае Cs, обуславливает наличие дефектов типа Cs_i^+ и увеличение числа дефектов V_S^+ , Cl_S^+ . За счет этого при большой концентрации примеси различие между низкоомной и высокоомной областями сглаживается; потенциальный барьер, ответственный за запасенную фотопроводимость, будет меньше, а рекомбинация, в общем, происходит быстрее, чем для пленок с малой концентрацией примеси, сохраняя характер запасенной фотопроводимости.

Для участка, соответствующего запасенной фотопроводимости, реализуется случай так называемой квадратичной рекомбинации. В этом случае релаксация фототока определяется значительно более медленной не экспоненциальной зависимостью. При этом релаксационный процесс характеризуется набором значений эффективного времени жизни.

На рис. 4 представлены спектры фотолюминесценции исследуемых пленок. Природа центров,

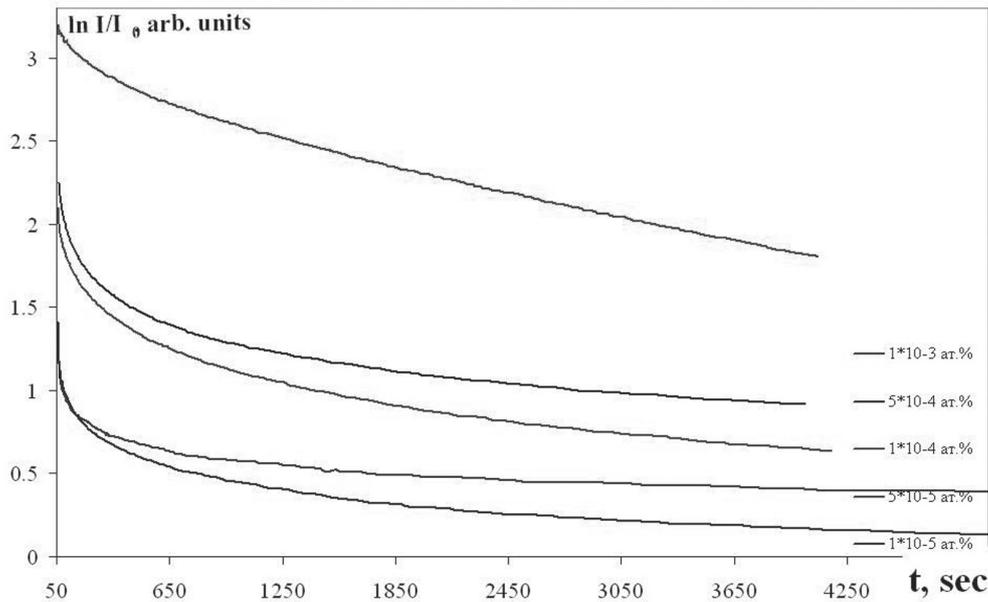


Рис. 3. Кинетика релаксации фототока пленок CdS, легированных Cs разной концентрации.

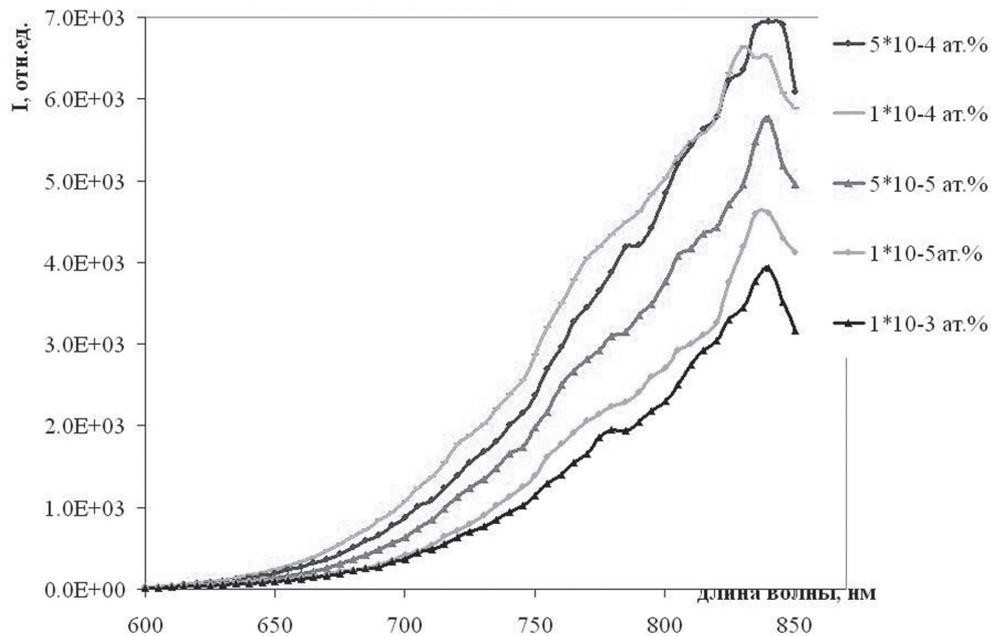


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции пленок CdS, легированных Cs разной концентрации.

обуславливающих данную полосу, описана в работе [2]. Как показывает эксперимент при уменьшении концентрации примеси, в данном случае Cs, интенсивность фотолюминесценции уменьшается (исключение пленки CdS(Cs) $c_{Cs} = 1 \cdot 10^{-3}$ ат.%), аналогично при уменьшении концентрации примеси, значение фототока в стационарном состоянии уменьшается.

Таким образом, результаты исследования позволяют оптимизировать технологию получения пиролитических пленок сульфида кадмия с контролируемыми свойствами, в частности, для применения таких новых структур в качестве элементов фотопамяти.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Майорова Т.Л., Клюев В.Г., Наумов А.В., Семенов В.Н. // Журнал прикладной спектроскопии. 2005. Т. 72. № 4. С. 509—513.
2. Майорова Т.Л., Клюев В.Г., Болгова Т.Г., Наумов А.В., Семенов В.Н. // Вестник ВГУ. Серия: Физика, Математика. 2005. № 2. С. 37—43.
3. Майорова Т.Л., Клюев В.Г. // Журнал прикладной спектроскопии. 2007. Т. 74. № 3. С. 362—366.
4. Майорова Т.Л., Клюев В.Г. // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 3. С. 1—2.
5. Угай Я.А., Яценко О.Б., Семенов В.Н., Авербах Е.М.. В кн.: Электроника Воронеж, ВПИ, 1972. С. 247.

Майорова Татьяна Львовна — Воронежская государственная лесотехническая академия, ассистент, 394613, Воронеж, ул. Тимирязева, 8, кафедра общей и прикладной физики; тел. (4732) 537712, e-mail: mtl084@yandex.ru

Клюев Виктор Григорьевич — профессор, физический факультет, Воронежский госуниверситет; тел.: (4732) 208394, e-mail: vgklyuev@rambler.ru

Фам Тхи Хаи Мьен — аспирант, физический факультет, Воронежский госуниверситет; тел.: (4732) 208780, e-mail: phamhaimien@yahoo.com

Maiorova T. L. — assistant, Chair of the general and applied physics, Voronezh State Forestry Engineering Academy; tel.: (4732) 537712, e-mail: mtl084@yandex.ru

Klyuev V. G. — professor, Physical department, Voronezh State University, , tel.: (4732) 208394, e-mail: vgklyuev@rambler.ru

Pham Thi Hai Mien — post-graduate student, Physical department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208780, e-mail: phamhaimien@yahoo.com.

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФЛОКУЛИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ СОПОЛИМЕРА N,N-ДИМЕТИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА С МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА ИЗ ЛАТЕКСА

© 2008 Т. Н. Пояркова¹, С. С. Никулин², Ю. С. Бологова¹, В. М. Мисин³

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

² Воронежская государственная лесотехническая академия, ул. Тимирязева 8, 394613 Воронеж, Россия

³ Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина 4, 119334 Москва, Россия

Поступила в редакцию: 05.12.08 г.

Аннотация. Изучена эффективность флокулирующего действия катионного полиэлектролита на основе сополимера N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с малеиновой кислотой в процессах выделения каучука из бутадиен-стирольного латекса СКС-30 АРК при разных температурах, концентрациях дисперсной фазы и H₂SO₄. Было показано наличие нескольких максимумов на кривых зависимости минутной мутности (τ_c) от Сдоб сополимера.

Ключевые слова: катионный полиэлектролит, сополимер, малеиновая кислота, эффективность флокуляции, выделение каучука, бутадиен-стирольный латекс, максимум, N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорид

Выделение каучуков из латексов является одной из сложнейших технологических операций и требует больших материальных и энергетических затрат. Цехами выделения каучуков из латексов сбрасываются десятки тысяч тонн минеральных солей и других соединений, которые не удаляются на очистных сооружениях и, попадая в природные водоемы, загрязняют их. Следовательно, поиск новых коагулирующих агентов, способных снизить их расход, водопотребление и водосброс цехами играет важную роль при получении каучука [1—2]. В последние годы отмечается значительный интерес к возможности использования полимерных флокулянтов для выделения каучуков из синтетических латексов, как на основе продуктов естественного происхождения, так и синтетических. Применение подобных соединений позволяет резко снизить расход коагулянтов, улучшить некоторые свойства каучука, утилизировать отходы отдельных производств, улучшить экологические показатели производства эмульсионных каучуков.

В предлагаемой работе рассмотрена возможность применения для выделения каучуков из латексов сополимера N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида с малеиновой кислотой. Интерес к

использованию данного сополимера базируется на том, что введение дополнительного сомономера (малеиновой кислоты) может привести к уменьшению стоимости коагулянта и сделать его более конкурентоспособным, так как малеиновая кислота является побочным продуктом при производстве фталевого и малеинового ангидридов [3]. Это открывает возможности в использовании отходов химической промышленности, что способствует снижению загрязнения окружающей среды. Кроме того, введение в состав полимерной цепи звеньев, содержащих различные функциональные группы, позволяет варьировать их химический состав, пространственную структуру, заряд и, следовательно, их флокулирующую способность.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

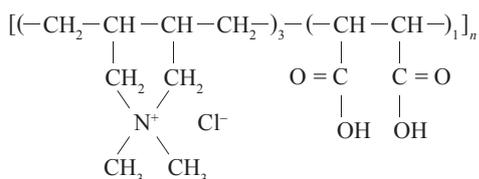
В работе использовался бутадиен-стирольный латекс СКС-30 АРК (ОАО «Воронежсинтезкаучук»), синтезированный низкотемпературной сополимеризацией бутадиена со стиролом, где в качестве эмульгаторов использовались мыла на основе диспропорционированной канифоли и смоляных кислот таллового масла. Степень адсорбционной насыщенности бутадиен-стирольных латексов составляла около 80 %. Средневязкостная мо-

Таблица 1. Коллоидно-химические характеристики исходного латекса СКС-30 АРК

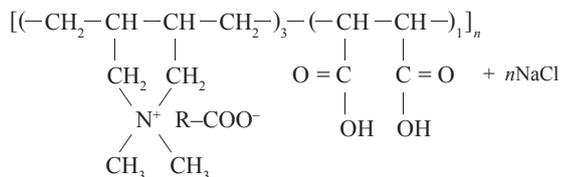
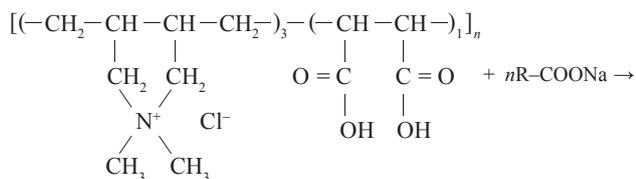
с.о., г·л ⁻¹	pH	σ, мН/м	r, нм
190.5	9.01	63.7	33.05

лекулярная масса товарных каучуков находится в пределах от $1.5 \cdot 10^5$ до $4.0 \cdot 10^5$. Они относятся к аморфным полимерам, не способным к кристаллизации.

Сополимер N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида с малеиновой кислотой (ДМДААХМК) хорошо растворим в воде, и смешивается с ней во всех отношениях. Концентрация исходного водного раствора ~ 51 мас. %; pH ~ 2; средняя молекулярная масса $5-8 \cdot 10^3$. Структура и состав используемого сополимера имеет следующий вид:



В процессе коагуляции латекса СКС-30 АРК, согласно литературным данным [4], происходит нейтрализация заряда частиц в результате химического взаимодействия катиона коагулянта с анионами поверхностно активных веществ, находящихся на поверхности латексных глобул и входящих в состав адсорбционного слоя. При этом образуется нерастворимый и недиссоциирующий комплекс:



К положительным особенностям данного коагулянта относится также и то, что получающийся в результате данной обменной реакции хлорид натрия, может принимать участие в процессе коагуляции в качестве солевого коагулирующего агента.

Для количественной оценки эффективности коагулирующего действия полиэлектролита ДМДААХМК использовали начальную скорость коагуляции, оцениваемую величиной «минутной» мутности (τ_1). В разбавленный в 10000 раз латекс вводили возрастающие добавки коагулянта при pH = 3 и 7. Изменение pH регулировали добавлением водного раствора серной кислоты, а измерения мутности проводили на нефелометре НФМ через 1 минуту после введения коагулянта в латекс СКС-30 АРК.

Возрастание минутной мутности (рис. 1) происходит за счет связывания анионов эмульгатора в нерастворимый и практически недиссоциирующий комплекс. В точке оптимума должна происходить полная нейтрализация поверхностного электрического заряда частиц. Дальнейшее снижение минутной мутности характеризует повышение устойчивости коагулируемой системы, которое может являться результатом перезарядки латексных глобул. Обращает на себя внимание факт, что подкисление системы до pH = 3 приводит к значительному увеличению флокулирующего действия катионного полиэлектролита. Оптимум флокуляции при pH=3 наблюдается при концентрации катионного полиэлектролита в ~2 раза меньшей, чем при pH=7. Причиной подобного явления может служить ярко выраженное коагулирующее действие добавляемой серной кислоты, являющейся эффективным электролитом-коагулянтом, вызывающим сжатие

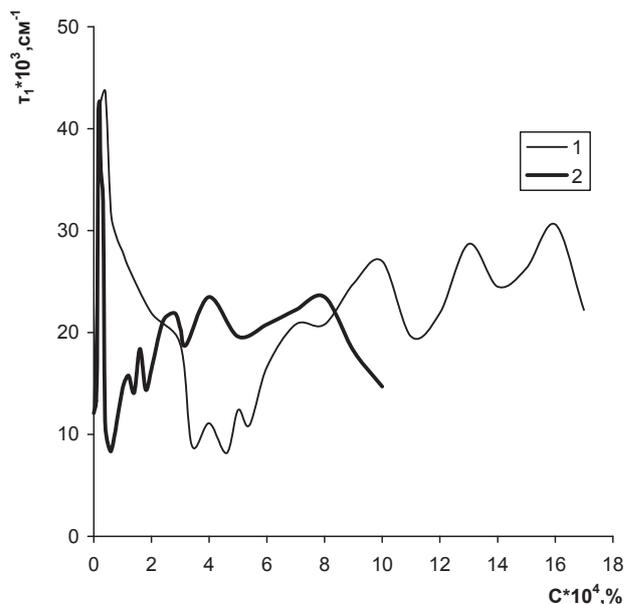


Рис. 1. Влияние концентрации ДМДААХМК С (1, 2) на минутную мутность τ_1 латекса СКС-30 АРК при pH = 7 (1) и pH = 3 (2).

двойного электрического слоя на поверхности латексных глобул [5].

Характерной отличительной особенностью кривых зависимости τ_1 от $C_{\text{доб}}$ является наличие 4-х — 5-ти максимумов. Это, впервые обнаруженное для полимерных коагулянтов явление, может иметь два объяснения.

Во-первых, состав эмульгаторов латекса СКС-30 АРК сложен, он включает в себя парафинаты, дрезинаты, лейканол. Кроме того, эти эмульгаторы не индивидуальны (например, лейканол состоит из 9 фракций, отличающихся молекулярной массой [6]), поэтому может происходить поочередное оттитровывание анионных ПАВ при введении катионных флокулянтов.

Во-вторых, появление нескольких пиков можно связать с наличием в сополимере макромолекул с разным количеством катионных групп.

Другой количественной характеристикой коагулирующего действия ДМДААХМК является значение длительности первой стадии коагуляции разбавленного латекса — (t_1). Это время, за которое кривая зависимости $\tau = f(t)$ выходит на «плато», и численная величина которой ответственна за устойчивость латекса к действию коагулянта. Кроме того, из кинетических данных может быть найдена величина максимальной мутности (τ_∞), характеризующая размер образовавшихся агрегатов, не распадающихся при хранении. Влияние добавок ДМДААХМК на t_1 , τ_1 и τ_∞ представлено на рис. 2. Анализ кривых показывает, что при малых добавках катионного полиэлектролита наблюдается возрастание τ_∞ , т.е. увеличение среднего размера флоккул. Дальнейшее увеличение добавки, во-первых, приводит к снижению τ_∞ , что является подтверждением обнаруженного ранее увеличения устойчивости системы при передозировке флокулянта, во-вторых, к увеличению скорости коагуляции (снижение t_1), что также характеризует повышение устойчивости системы [7].

Влияние температуры, кислотности среды и концентрации дисперсной фазы на эффективность флокулирующего действия сополимера ДМДААХМК в процессе коагуляции латекса количественно оценивали гравиметрическим способом, по относительному количеству образующегося коагулюма, а также визуально — по прозрачности серума.

Из рис. 3 видно, что оптимальной температурой (при прочих равных условиях) является 40—60° С, количество коагулянта при этом составляет 1,0 кг · т⁻¹ каучука. Это можно объяснить тем, что, во-первых, при этих температурах не так

велика растворимость и вымываемость из крошки каучука коагулирующего агента, а также продуктов его взаимодействия с ПАВ. Во-вторых, при повышении температуры выше 60° С в серуме накапливается некоторое количество мелкодисперсной крошки каучука. С одной стороны наличие рыхлого коагулюма и мелкодисперсной крошки каучука способствует более качественной его отмывке от примесей, но с другой — увели-

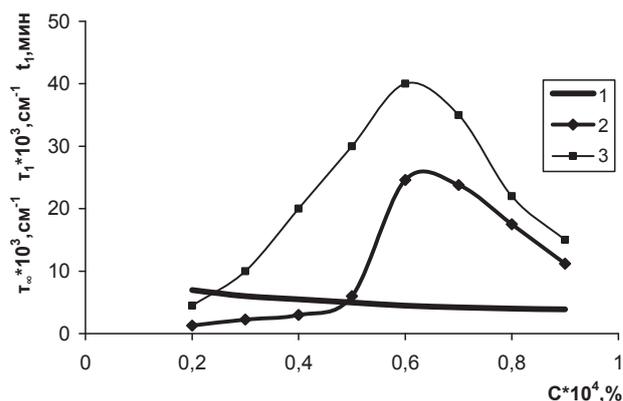


Рис. 2. Влияние добавок ДМДААХМК С на длительность первой стадии коагуляции (1) t_1 (мин), минутную мутность τ_1 (2) и максимальную мутности (3) τ_∞ латекса СКС-30АРК.

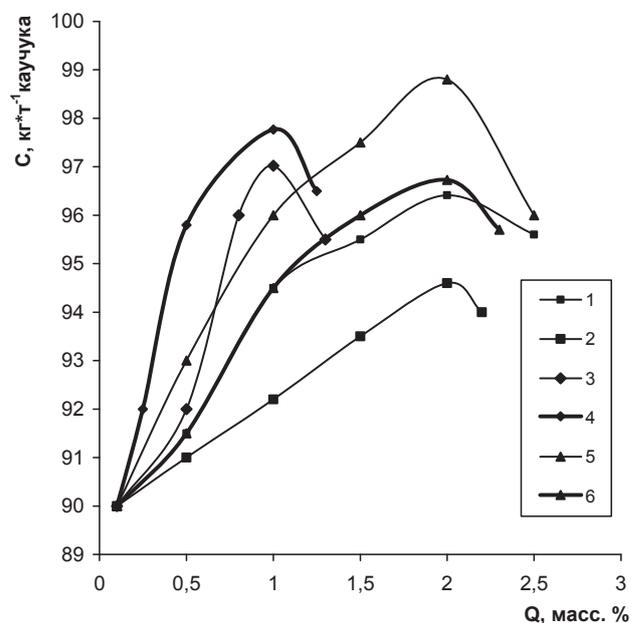


Рис. 3. Зависимость доли выделенного полимера Q (масс.%) из латекса СКС-30 АРК от концентрации ДМДААХМК С (кг · т⁻¹ каучука) при различных температурах. Концентрация дисперсной фазы $c_{\text{л.ф.}} = 115 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, расход H_2SO_4 15 кг · т⁻¹ каучука. T (°С): 1 — 5, 2 — 20, 3 — 40, 4 — 60, 5 — 80, 6 — 95; то же для рис. 4.

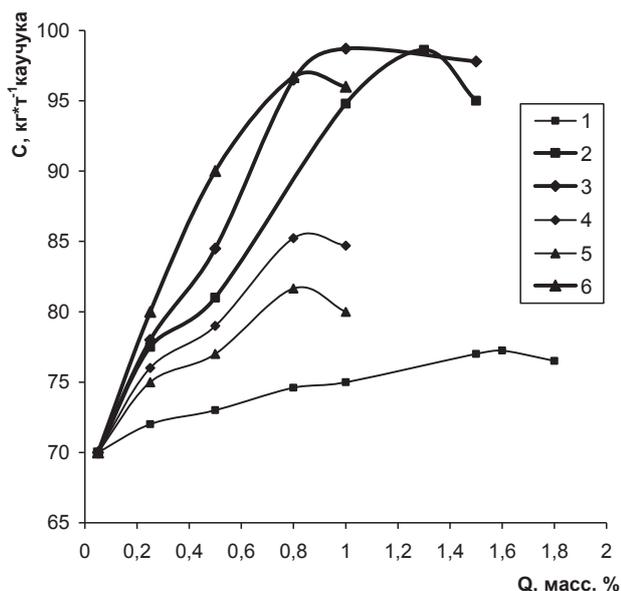


Рис. 4. Зависимость полноты коагуляции Q (масс.%) из латекса СКС-30 АРК от концентрации ДМДААХМ C ($\text{кг} \times \text{т}^{-1}$ каучука). Концентрация дисперсной фазы $c_{\text{д.ф.}} = 50 \text{ г} \times \text{л}^{-1}$, расход H_2SO_4 $15 \text{ кг} \times \text{т}^{-1}$ каучука. T ($^\circ\text{C}$): 1 — 2, 2 — 20, 3 — 40, 4 — 60, 5 — 80, 6 — 95.

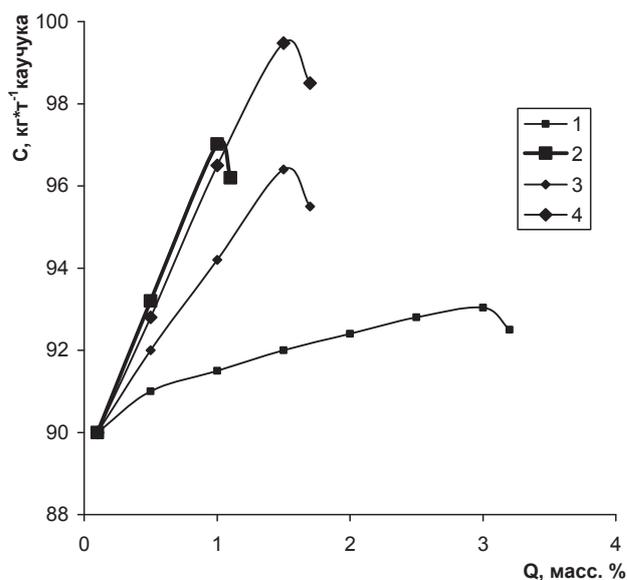


Рис. 5. Зависимость выхода коагулюма Q (масс.%) латекса СКС-30 АРК от концентрации ДМДААХМ C ($\text{кг} \times \text{т}^{-1}$ каучука) при 40°C . Концентрация дисперсной фазы $c_{\text{д.ф.}} = 115 \text{ г} \times \text{л}^{-1}$, расход H_2SO_4 : 1 — 10, 2 — 15, 3 — 20, 4 — 30 $\text{кг} \times \text{т}^{-1}$ каучука.

чивает потери каучука с промывными водами, что отрицательно сказывается на производительности процесса и приводит к загрязнению окружающей среды.

Разбавление системы при низких температурах не приводило к снижению количества добавки ПЭ (рис. 4), и лишь с ростом температуры это снижение становилось заметным, одновременно с этим снижался процент выхода каучука.

Увеличение кислотности в основном (рис. 5) приводит к повышению относительного количества образующегося коагулюма. Это можно объяснить тем, что, серная кислота, являясь эффективным коагулянтом, вызывает сжатие двойного электрического слоя на поверхности латексных глобул, что приводит к значительной потере агрегативной устойчивости латекса.

ВЫВОДЫ

1. Кривые зависимости минутной и максимальной мутности в разбавленном латексе в зависимости от добавки СДМДААХМК проходят через максимум, что свидетельствует о росте эффективности флокулирующего действия ПЭ при малых его добавках и увеличении устойчивости латекса при его передозировке.

2. Снижение концентрации дисперсной фазы с 115 до $50 \text{ г} \times \text{л}^{-1}$ приводит к снижению расхода коа-

гулирующего агента до $0,8 \text{ кг/т}$ каучука.

3. Повышение расхода подкисляющего агента с 10 до 30 кг/т каучука позволяет достичь полного выделения полимера при $1,5 \text{ кг/т}$ каучука ДМДААХМК, поэтому сополимер на основе N,N -диметил- N,N -диаллиламмонийхлорида с малеиновой кислотой может быть использован в технологии выделения каучуков из латексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О. Химия и технология синтетического каучука. Л.: Химия, 1987. 424 с.
2. Моисеев В. В., Попова О. К., Косовцев В. В., Евдокимова О. В. Применение белков при получении эластомеров. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1985. 53 с.
3. Молдавский Б. Л., Кернос Ю. Д. Малеиновый ангидрид и малеиновая кислота Л.: Химия, 1976. 189 с.
4. Гаршин А. П., Никулин С. С., Рьльков А. А. и др. // Производство и использование эластомеров. 1996. № 5. С. 8—10.
5. Никулин С. С., Пояркова Т. Н., Мисин В. М. // ЖПХ. 2004. Т. 77. № 6. С. 996—1000.
6. Вережников В. Н., Вострикова Г. Ю., Пояркова Т. Н. // Вестн.ВГУ. Воронеж. Сер. Химия, биология. 2001. Т. 2. № 1. С. 24—28.
7. Вережников В. Н., Никулин С. С., Крутиков М. Ю., Пояркова Т. Н. // Коллоидный журнал. 1999. Т61. № 1. С. 37—40.

Пояркова Татьяна Николаевна — кандидат химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидов Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208956; e-mail: tpoyar@yandex.ru

Никулин Сергей Саввович — доктор технических наук, профессор кафедры химии Воронежской государственной лесотехнической академии; тел.: (4732) 537659; e-mail: chem@vglta.vrn.ru

Бологова Юлия Сергеевна — студентка 6 курса вечернего отделения химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208956; e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Мисин Вячеслав Михайлович — доктор химических наук, зав. лабораторией Института биохимической физики РАН; тел.: (495) 939-7418; e-mail: misin@sky.chph.ras.ru

Poyarkova Tatiana N. — candidate of chemical sciences, associate professor of chair of High molecule compound, Voronesh State University; e-mail: tpoyar@yandex.ru

Nikulin Sergei S. — doctor of technical science, professor of chair of Chemistry of Voronesh State Wood-Technical Academy; e-mail: chem@vglta.vrn.ru

Bologova Uliy S. — student of Voronesh State University; e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Misin Viacheslav M. — doctor of chemical science, professor of Moscow Biochemistry Physicist Institute; e-mail: misin@sky.chph.ras.ru

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНОГО МАТЕРИАЛА



© 2008 Н. И. Репников, С. А. Гриднев, А. В. Бирюков, Ю. П. Лебедев

ООО «Фотон», Воронеж

Поступила в редакцию: 21.11.2008 г.

Аннотация. Изучена кристаллизация аморфного материала $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$ при различных температурах изотермического отжига в окрестности температуры кристаллизации $T_{\text{cr}}=723$ К. Обнаружено, что переход материала к кристаллическому состоянию сопровождается ростом его электропроводности на протяжении всех этапов изотермического отжига. Установлено, что кинетика изотермической кристаллизации может быть описана в рамках термодинамического формализма Колмогорова — Джонсона — Мэла — Авраами. Доказано, что кристаллизованный $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$ из аморфного состояния не обладает свойством высокотемпературной сверхпроводимости.

Ключевые слова: изотермическая кристаллизация, аморфные материалы, изотермический отжиг, аморфное состояние, рентгеновская дифракция, внутреннее трение.

ВВЕДЕНИЕ

Аморфное состояние по своей природе является неравновесным, причем степень метастабильности структуры зависит от условий получения материала и последующей термообработки. Переохлажденная фаза может сохранять свое состояние чрезвычайно долго, т.к. при низких температурах кристаллизация не происходит. При температурах выше температуры стеклования в аморфных материалах начинают протекать процессы перехода в кристаллическое состояние. В процессе кристаллизации происходит изменение практически всех физических свойств аморфного материала. Изменение физических свойств является основным индикатором процесса кристаллизации, так как структурные методы исследования весьма ограничены и мало доступны.

Настоящая работа посвящена изучению процесса кристаллизации в аморфном материале $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$. Интерес к изучению процесса кристаллизации обусловлен следующими причинами: во-первых, в аморфном состоянии этот материал проявляет релаксационные свойства, связанные с термоактивированным движением кислородных вакансий [1], во-вторых, кристаллический аналог, изученного материала, не содержащий в своей структуре ионы калия относится к классу высокотемпературных сверхпроводников.

Учитывая вышеперечисленные факты, возникает ряд вопросов:

- возможна ли кристаллизация аморфного $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$ в кристаллическое состояние, обладающее сверхпроводящими свойствами;
 - какой закономерности подчиняется процесс кристаллизации аморфного материала $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$;
 - проявляет ли кристаллический аналог аморфного $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$ релаксационные свойства, связанные с термоактивированным движением кислородных вакансий подобно аморфному диэлектрическому материалу $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$.
- поэтому целью настоящей работы является изучение процесса кристаллизации аморфного диэлектрического материала $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для выяснения кинетики кристаллизации аморфных образцов $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$ были проведены измерения временных зависимостей электропроводности σ при различных температурах изотермического отжига в окрестности температуры кристаллизации T_{cr} . Для этого использова-

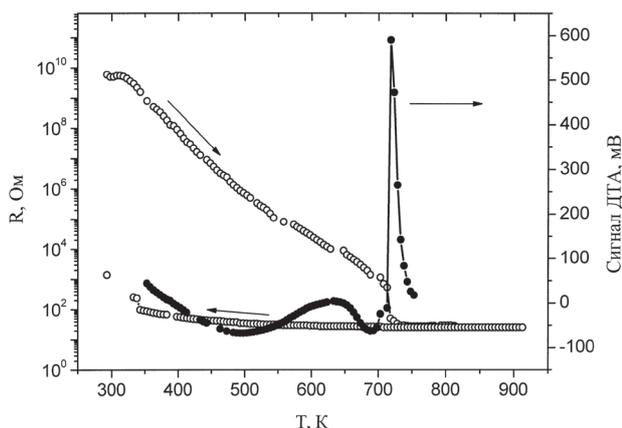


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления R и сигнала ДТ аморфного диэлектрического материала $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$.

ли образцы аморфного диэлектрического материала $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$, полученные методом «молта и наковальни» со средним размером $5 \times 5 \times 0,5 \text{ мм}^3$ [2].

По положению экзотермического пика ДТА и скачку на температурной зависимости электрического сопротивления определена температура кристаллизации аморфного диэлектрического $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$, которая равна 723 К (рис. 1). Обнаружено, что процесс перехода материала от аморфного к кристаллическому состоянию сопровождается ростом его электрической проводимости на протяжении всего времени изо-

термического отжига (рис. 2), причем, как видно из этого рисунка, существуют участки быстрого и медленного роста $\sigma(t)$. Скорее всего, процесс кристаллизации проходит в две стадии. Первая стадия характеризуется сильным изменением электропроводности за короткий промежуток времени отжига и является термоактивированной, вторая стадия кристаллизации характеризуется медленным и длительным изменением электропроводности во времени.

При исследовании кинетики кристаллизации по измерению электропроводности относительный объём кристаллической фазы для любого момента времени определяли из следующего соотношения:

$$V_{кр} = \frac{\sigma_k \cdot [\sigma(t) - \sigma_n]}{\sigma(t) \cdot [\sigma_k - \sigma_n]}, \quad (1)$$

где σ_n и σ_k — начальная и конечная электрическая проводимость для аморфного и кристаллизованного образца соответственно, $\sigma(t)$ — проводимость в момент времени t .

Как видно из выражения (1), относительный объём кристаллической фазы $V_{кр}$ изменяется от 0 при $\sigma(t) = \sigma_n$ до 1 в случае $\sigma(t) = \sigma_k$. Графический вид зависимости $V_{кр}(t)$ для изучаемых объектов представлен на рис. 3.

Таким образом, возникает возможность, используя результаты измерений, проанализировать кинетику изотермического перехода материалов от аморфного к кристаллическому состоянию.

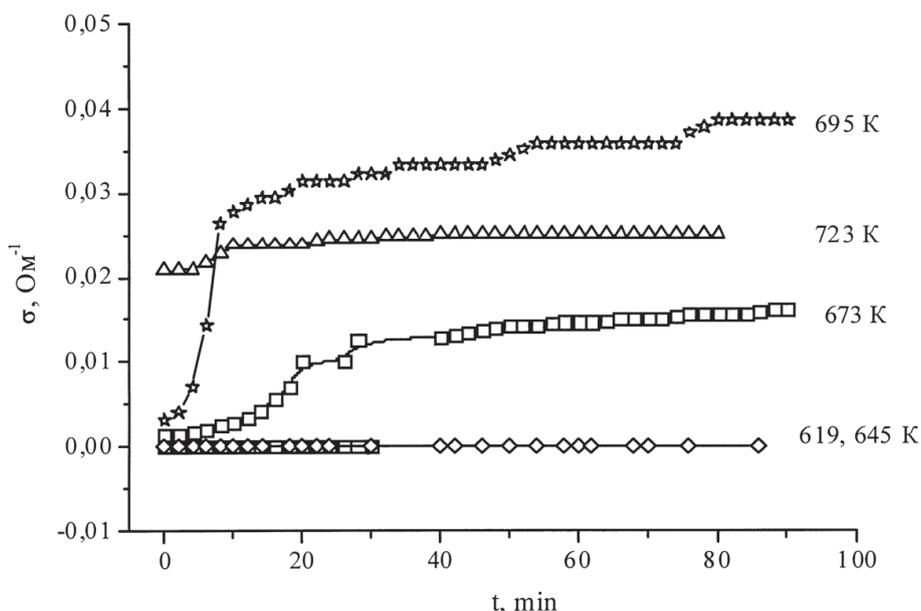


Рис. 2. Временные зависимости электропроводности аморфного материала $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$, измеренные на постоянном токе при температурах 619, 645, 673, 695 и 723 К.

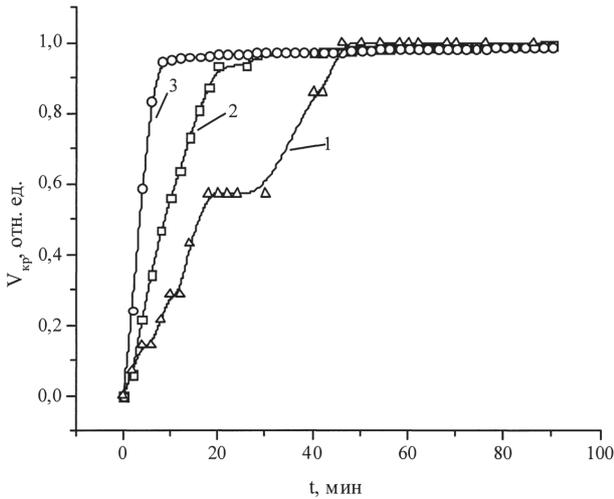


Рис. 3. Зависимости объема кристаллической фазы от времени изотермической выдержки, измеренные при 673 (1), 695 (2) и 723 (3) К.

Полученные в эксперименте временные зависимости зарождения и роста кристаллической фазы аппроксимировали уравнением Колмогорова — Джонсона — Мэла — Аврами [3]:

$$1 - V_{кр} = \exp(-Kt^n), \quad (2)$$

где $V_{кр}$ — доля закристаллизовавшегося материала за время t , n — показатель степени Аврами, характеризующий природу зарождения и роста кристалла, K — кинетический коэффициент, зависящий от температуры согласно уравнению Аррениуса.

Уравнение (2) было выведено для условия, что зародыши новой фазы случайным образом распределены в объеме и что скорость роста зависит от температуры.

Для удобства пользования уравнение (2) можно представить в виде:

$$V_{кр} = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^n\right], \quad (3)$$

в котором время релаксации τ определяется по формуле:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_k}{kT}\right), \quad (4)$$

где E_k — энергия активации процесса кристаллизации, k — постоянная Больцмана.

Чтобы найти из эксперимента показатель степени Аврами, прологарифмируем уравнение (3). В результате получаем:

$$\ln[-\ln(1 - V_{кр})] = n \ln t - n \ln \tau. \quad (5)$$

Нетрудно убедиться, что в координатах $\ln[-\ln(1 - V_{кр})]$ от $\ln(t)$ формула (5) представляет собой

уравнение прямой, позволяющее находить n и τ при разных температурах изотермического отжига и затем E_k из формулы (4).

На рис. 4 представлена зависимость $\ln[-\ln(1 - V)]$ от $\ln t$, из которой был определен показатель степени Аврами n . Для аморфного материала $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ показатель n оказался равным 1,08, 1,5 и 1,7 для линейных участков, которые можно выделить на зависимостях, показанных на рис. 4 (кривые 1—3, соответственно). Дробная величина показателя n , по-видимому, говорит о фрактальной природе зародышей.

Отметим, что нецелочисленные значения показателя, характеризующего рост новой фазы, были обнаружены в KNO_3 [4] $n = 1.6$ и в ЦТС-19 [5, 6] $n = 2.5$. Поскольку теория Аврами применима ко многим реальным превращениям (кристаллизация, переключение сегнетоэлектрика и др.), то честно на основании величины n делаются выводы о механизме превращения.

В условиях нашего эксперимента полученные значения $n = 1.08—1.7$, согласно [7], свидетельствуют о том, что при выбранных температурах изотермической кристаллизации происходит в основном не возникновение новых мест зарождения, а рост частиц заметного начального объема в виде игл и пластинок конечной длины при убывающей скорости зарождения в результате уменьшения количества заранее существующих (скрытых) зародышей. При этом увеличение n с ростом температуры отжига происходит из-за того, что при низких температурах происходит рост зародышей малых размеров, а при более высоких температурах основной вклад в процесс кристаллизации дает

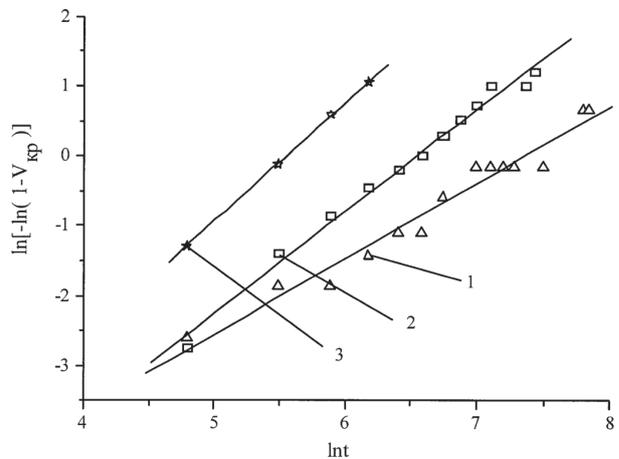
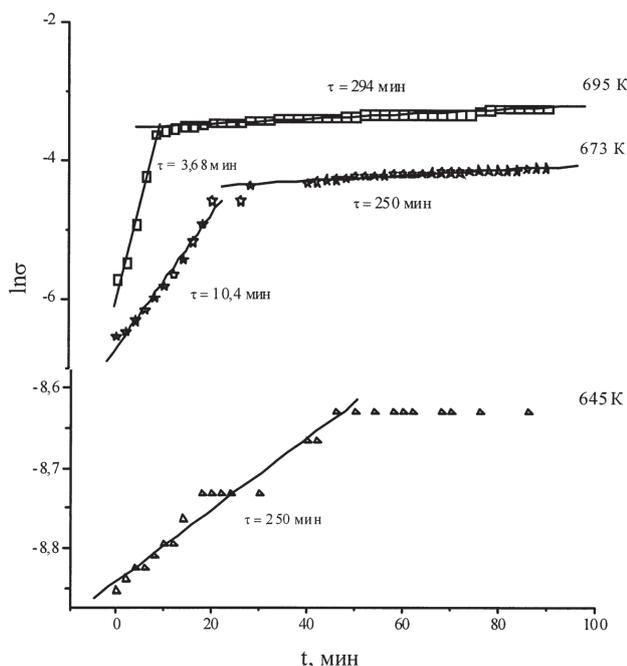


Рис. 4. Зависимости $\ln[-\ln(1 - V_{кр})]$ от $\ln t$, построенные для аморфного $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$, при 673 (1), 695 (2) и 723 (3) К.

Рис. 5. Зависимости $\ln\sigma(t)$.

разрастание существенно больших по размеру частиц.

Колмогоров предложил рассматривать две категории кристаллов. К первой категории относятся кристаллы, в которых нет заранее существующих (скрытых) зародышей, и скорость зародышеобразования остается постоянной, в то время как в кристаллах второй категории с самого начала имеются скрытые зародыши, и новые зародыши не возникают. Очевидно, в реальных материалах реализуются случаи, промежуточные между категориями I и II. В этом случае — возможна нецелочисленная размерность роста новой фазы n в уравнении (2) из-за смешивания обеих категорий.

В качестве возможной рассматривается следующая причина нецелочисленности n . Если в процессе кристаллизации имеет место непрерывное зародышеобразование, то эффективная размерность $n = D$, где D — геометрическая размерность системы ($D = 1$ для пластинчатых зародышей, $D = 2$ для цилиндрических зародышей и $D = 3$ для сферических зародышей). Если же доминирует случай со скрытыми зародышами, то $n = D + 1$ [8]. Другой вероятной причиной нецелочисленных значений n считается зависимость скорости движения межфазной стенки при росте зародыша от ее кривизны (изгибов на ней).

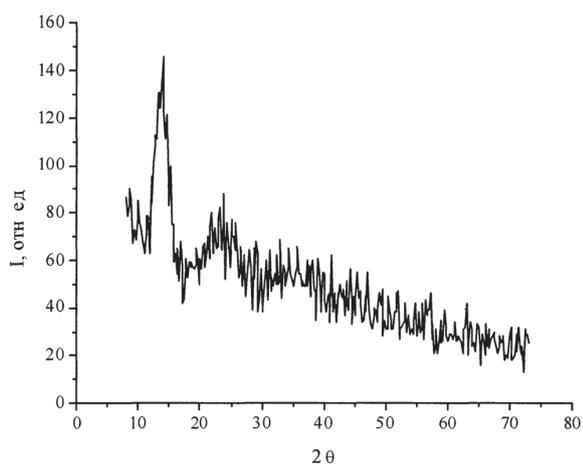
Предполагая, что временная зависимость электропроводности в процессе кристаллизации

подчиняется экспоненциальному закону типа $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(t/\tau)$, из эксперимента можно найти время релаксации τ , построив зависимость $\ln\sigma$ от t (рис. 5). Видно, что τ уменьшается с ростом температуры изотермического отжига, свидетельствуя о том, что процесс кристаллизации является термически активированным.

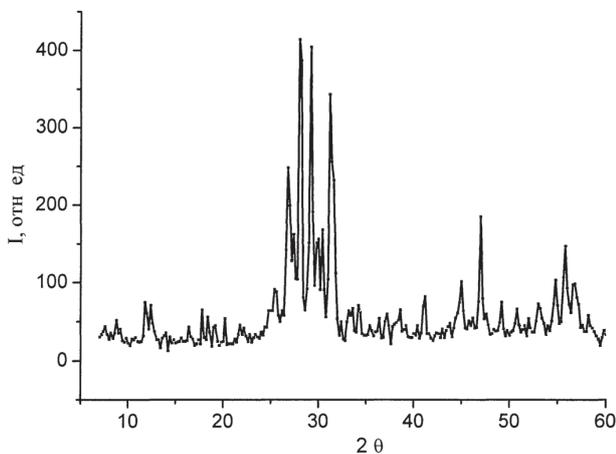
Используя формулу (4) и значения времён релаксации τ при разных температурах, была определена энергия активации процесса кристаллизации E_K , которая оказалась равной 3,2 эВ. Полученные значения энергий активаций хорошо согласуются с величинами E_K в работах [7, 9—12], поэтому можно с полной уверенностью сказать, что процесс кристаллизации в изотермических условиях достаточно хорошо может быть описан в рамках термодинамического формализма Колмогорова — Джонсона — Мэла — Аврамы в предположении о росте зародышей фрактальной (дробной) размерности на начальной стадии процесса.

Изучение процесса кристаллизации аморфного $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$ не является полным без структурных исследований и исследований каких-либо физических свойств в сравнении с кристаллическим аналогом. Поэтому были проведены исследования внутреннего трения и структурных свойств образца $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$, кристаллизованного из аморфного состояния в сравнении с поликристаллическим образцом $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$, спеченным по керамической технологии [13].

Сравнение рентгеновских дифрактограмм аморфного образца $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$ (рис. 6 а) и кристаллизованного из аморфного состояния $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$ при 873 К в течение 4 часов (рис. 6, б) говорит о том, кристаллическая фаза материала $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$ преобладает над аморфной. Если кривая для аморфного образца имеет вид гало без каких-либо рефлексов, характеризующих кристаллические включения в структуре материала, то дифрактограмма кристаллизованного $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$ содержит ярко выраженные рефлексы в диапазоне углов 2θ от 25 до 35°. Чтобы сравнить кристаллизованный объект исследования с его поликристаллическим аналогом, был спечен образец $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,7}\text{K}_{0,3}\text{O}_z$ с последующим рентгеновским исследованием (рис. 7). Из этого рисунка видно, что на зависимости $I(2\theta)$ существует набор рефлексов в том же диапазоне углов, что и в кристаллизованном из аморфного состояния образце. Поэтому можно сделать вывод, что 4 часов отжига при 873 К аморфного материала со-



а)



б)

Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$: а — аморфного, б — кристаллизованного из аморфного состояния в течение 4 часов при 873 К.

става $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ хватает для его полной кристаллизации.

Измерение температурной зависимости внутреннего трения на кристаллизованных образцах $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ в температурном интервале от комнатной до 95 К показало единственный пик при 225 К (рис. 8). Уменьшение модуля упругости в виде «ступеньки» вблизи температуры пика внутреннего трения говорит в пользу релаксационной природы пика Q^{-1} . Отсутствие пика на зависимости $Q^{-1}(T)$ при температуре сверхпроводящего перехода $T_c = 107$ К связано с наличием в структуре исследуемого материала ионов калия, которые согласно работе [14], разрушают сверхпроводящие свойства системы Bi-Sr-Ca-Cu-O.

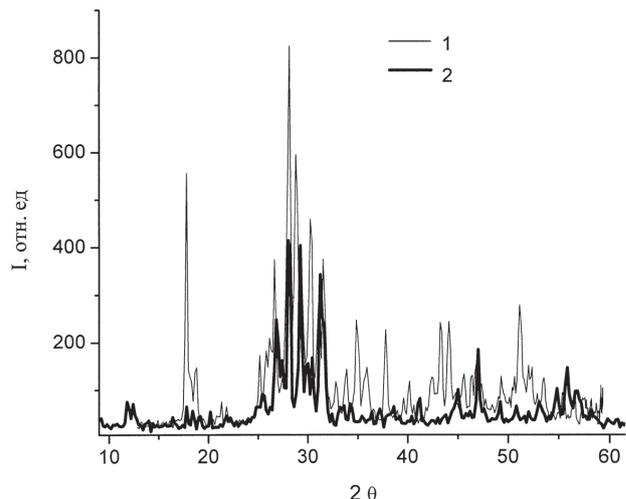
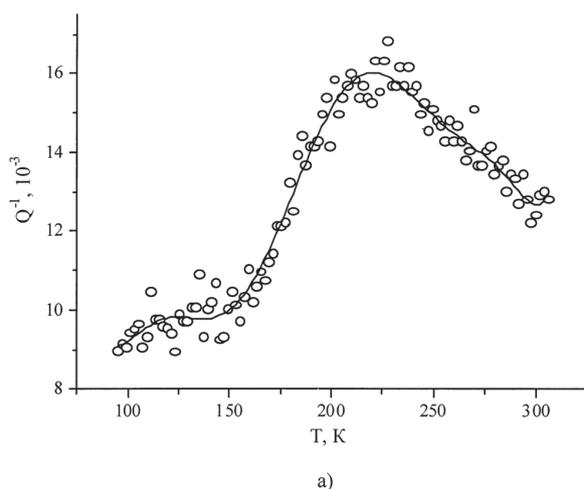
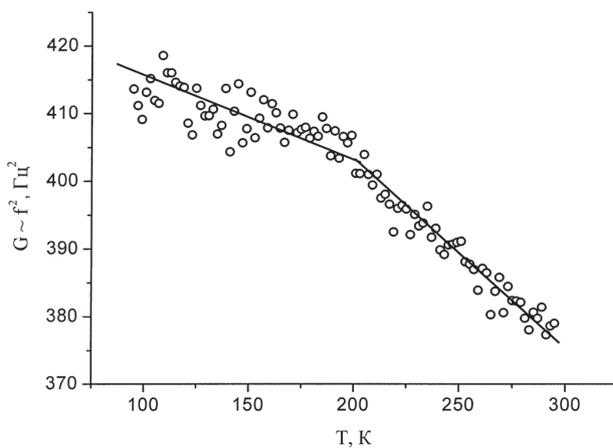


Рис. 7. Рентгеновская дифрактограмма керамического (1) и кристаллизованного из аморфного состояния в течение 4 часов при 873 К (2) образца $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$.



а)



б)

Рис. 8. Температурная зависимость внутреннего трения (а) и модуля упругости (б) образца $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$, кристаллизованного из аморфного состояния при 873 К в течение 4 часов.

В работе [15] приведено исследование температурной зависимости внутреннего трения $Q^{-1}(T)$ кристаллической системы Bi-Sr-Ca-Cu-O, где были обнаружены пики, соответствующие температурам сверхпроводящего перехода равные 84 К и 107 К, и пик в температурном интервале 210—250 К, который имеет спорную природу. В одних работах его природу связывают с дебаевским релаксационным механизмом, а в других — с фазово-подобным переходом [ссылки в 15].

Таким образом, кристаллизация аморфного $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ приводит к образованию кристаллической структуры слоистого типа, схожей со структурой системы Bi-Sr-Ca-Cu-O, а измерения внутреннего трения подтвердили результаты работы [14] о снятии сверхпроводящих свойств при добавлении в состав системы Bi-Sr-Ca-Cu-O ионов калия.

Согласно результатам, изложенным в работе [1], в аморфном диэлектрическом материале $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ при температуре ~ 550 К существует пик на зависимости $\varepsilon(T)$, причиной чему является наличие в структуре материала кислородных вакансий. Причем, пик $\varepsilon(T)$ имеет релаксационную природу, а, следовательно, зависит от частоты. Естественно возникает вопрос о существовании аномалий подобного рода в поликристаллическом диэлектрическом материале $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$. Однако, характерной особенностью кристаллического многокомпонентного аморфного диэлектрического материала $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ является то, что его сопротивление имеет значения при комнатной температуре 300—500 Ом в отличие от его аморфного состояния, в котором сопротивление $R \sim 10^9$ Ом. Поэтому проведение низкочастотных диэлектрических измерений в высокотемпературной области невозможно осуществить на керамическом образце.

В связи с этим было проведено измерение температурной зависимости низкочастотного внутреннего трения в керамическом образце $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ (рис. 9). Также как и в кристаллизованном $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$, в керамическом аналоге при температуре 220 К существует пик на зависимости $Q^{-1}(T)$, что подтверждает идентичность образцов (рис. 9а). С другой стороны, в температурном интервале от 300 до 550 К на зависимости $Q^{-1}(T)$ существует размытый пик, при этом происходит смягчение модуля упругости (рис. 9б). Для выяснения природы этого пика была рассчитана энергия активации по его полуширине, используя формулу [16]:

$$E = \frac{2.63 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}, \quad (6)$$

где T_1 и T_2 — температуры, соответствующие половине высоты пика. В результате такого расчета $E = 0,32$ эВ, что является близким по порядку величины значением к энергии активации кислородных вакансий в аморфном диэлектрическом материале $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ [1].

Учитывая то, что измерения внутреннего трения проводились на частоте $f = 20$ Гц, и, полагая, что пики на зависимостях $\varepsilon(T)$ и $Q^{-1}(T)$ имеют одинаковую природу, из условия $\omega\tau = 1$ и $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$ было рассчитано температурное положение пика ε при частоте измерительного поля 20 Гц. В результате получено, что пик должен сместиться к температуре $T = 385$ К, которая близка к температуре пика на зависимости $Q^{-1}(T)$.

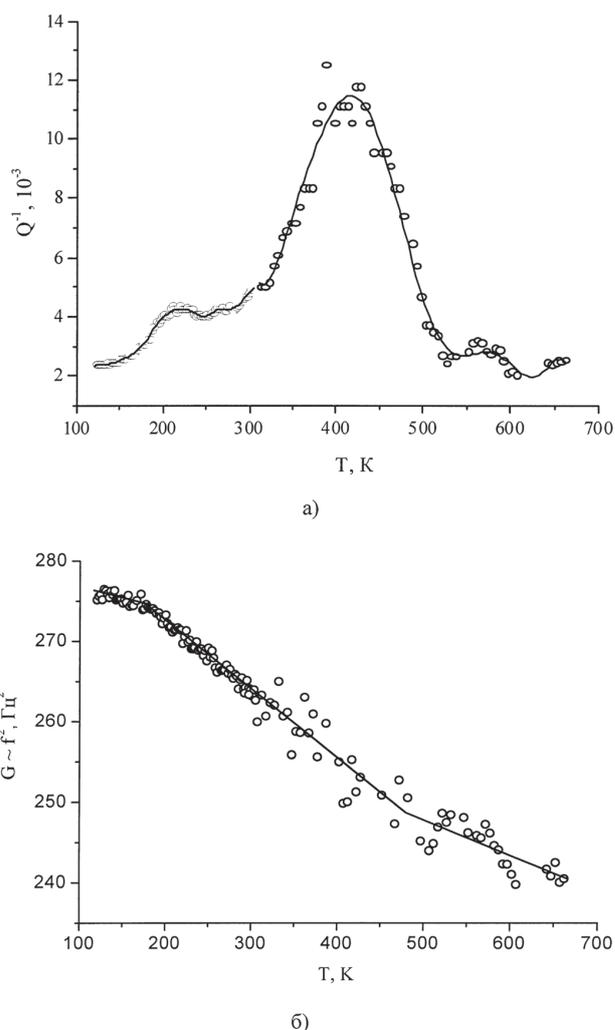


Рис. 9. Температурная зависимость внутреннего трения (а) и модуля упругости (б) керамического образца $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$.

Таким образом, по совокупности экспериментальных фактов можно заключить, что пик на зависимости $Q^{-1}(T)$ при температуре 400 К в керамическом материале $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ имеет ту же природу, что и пик на зависимости $\varepsilon(T)$ в аморфном материале аналогичного состава, т.е. обусловлен кинетикой кислородных вакансий.

Причем, в отличие от кристаллической системы Bi-Sr-Ca-Cu-O , в которой отсутствуют ионы калия, кристаллический $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ не обладает свойством высокотемпературной сверхпроводимости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Таким образом, из результатов выполненной работы можно сделать следующие выводы:

- процесс изотермической кристаллизации в аморфном $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ может быть достаточно хорошо описан в рамках термодинамического формализма Колмогорова — Джонсона — Мэла — Аврами в предположении о росте зародышей фрактальной (дробной) размерности на начальной стадии процесса;

- энергия активации процесса кристаллизации аморфного диэлектрического материала $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ в изотермических условиях составляет величину 3,2 эВ;

- процесс кристаллизации в изотермических условиях аморфного материала $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ проходит в две стадии. Первая стадия характеризуется сильным изменением электропроводности за короткий промежуток времени отжига и является термоактивированной, вторая стадия кристаллизации характеризуется медленным и длительным изменением электропроводности во времени;

- кристаллизация аморфного $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ происходит в основном в результате роста заранее существующих (скрытых) зародышей;

- на основе изучения температурных зависимостей низкочастотного внутреннего трения Q^{-1} и модуля сдвига G для образцов $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ после кристаллизации из аморфного состояния и образцов, полученных по керамической технологии, установлено, что релаксационный пик на зависимости $Q^{-1}(T)$ вблизи 400 К в кристаллическом $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ и релаксационный пик ε вблизи 500 К в аморфном $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ имеют одинаковую природу, связанную с кинетикой кислородных вакансий;

- кристаллический $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ не обладает свойством высокотемпературной сверхпроводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-08-99071-р-офи) и РФФИ (грант № 06-02-96310).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Репников Н.И. Релаксационные процессы и кристаллизация аморфных диэлектриков на основе $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2.7}\text{K}_{0.3}\text{O}_z$ и PbTiO_3 // Дисс. к.ф.-м.н. Воронеж. 2001. 172 с.

2. Сверхбыстрая закалка жидких сплавов/ Сб. науч. трудов под ред. Германа Г. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1986. 375 с.

3. Кристиан Дж. У. Фазовые превращения / В книге: Физическое металловедение. Вып. 2. М.: Мир, 1968. С. 227.

4. Dimmler K., Parris M., Butler D. [et all]. Switching kinetics in KNO_3 ferroelectric thin-film memories // J. Appl. Phys. 1995. V. 61. № 12. P. 5467—5470.

5. Scott J.F., Kammerdiner L., Parris M. [et all]. Switching kinetics of lead zirconate titanate submicron thin-film memories // J. Appl. Phys. 1998. V. 64. № 2. P. 787—792.

6. Шур В.Я. и др. Эволюция фрактальной поверхности аморфных пленок ЦТС при кристаллизации // ФТТ. 1999. Т. 41. № 2. С. 306.

7. Судзуки К. Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987. 328 с.

8. Isibashi Y., Takagi Y. Note on ferroelectric domain switching // J. Phys. Soc. Jap. 1971. V. 31. № 2. P. 506—510.

9. Коротков Л.Н., Гриднев С.А., Ходоров А.А. и др. Диэлектрический отклик в титанате свинца в процессе перехода от аморфного состояния к кристаллическому // Изв. РАН. Сер. физ. 2002. Т. 66. №. 6. С. 834—838.

10. Бетехтин В.И., Кадошцев А.Г., Толочко О.В. Врожденная субмикроростность и кристаллизация аморфных сплавов // ФТТ. 2001. Т. 43. № 10. С. 1815—1820.

11. Abd-Eltrahman M. I., Abu-Sehly A.A., Afify N. and Shuriet G. Crystallization kinetics of $\text{Ge}_{17.5}\text{Te}_{82.5}$ chalcogenide glass // Phys. Stat. Sol. (a). 2003. V. 198. № 1. P. 49—55.

12. Константинов С. А. Диэлектрические и электрические свойства аморфного материала на основе PbTiO_3 // Дисс. к.ф.-м.н. Воронеж. 2001. 118 с.

13. Глозман И.А. Пьезокерамика. М.: Энергия, 1972. 288 с.

14. Mukherjee S., Sakata H., Chaudhuri B.K. [et all]. Transport and dielectric properties of K doped glassy for high T_c superconductor showing ferroelectric behavior due to embedded nanocrystalline ferroelectric phase // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. P. 1211—1217.

15. Wang Y., Shen H., Zhu M. and Wu J. Elasticity study on lattice instability in Bi-Sr-Ca-Cu-O // Solid State Commun. 1990. V. 76. № 11. P. 1273—1275.

16. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1974. 352 с.

Репников Николай Иванович — кандидат физико-математических наук, начальник участка, ООО «Фотон»; e-mail: repnikov@inbox.ru

Гриднев Станислав Александрович — доктор физико-математических наук, профессор Воронежский государственный технический университет

Бирюков Александр Викторович — кандидат физико-математических наук, начальник технологического бюро, ООО «Фотон»

Лебедев Юрий Павлович — кандидат технических наук, начальник отдела, ООО «Фотон»

Repnikov Nikolay I. — candidate of physical and mathematical sciences, engineer, ООО «Foton»; e-mail: repnikov@inbox.ru

Gridnev Stanislav A. — doctor of physical and mathematical sciences, professor of Voronezh State Technical University

Biryukov Alexander V. — candidate of physical and mathematical sciences, engineer, ООО «Foton»

Lebedev Yury P. — candidate of physical and mathematical sciences, engineer, ООО «Foton»

ИСПАРЕНИЕ И СОЗРЕВАНИЕ ПРЕЦИПИТАТОВ В МАССИВАХ 2D ОСТРОВКОВ

© 2008 Л. Н. Сафронов

Институт физики полупроводников СО РАН им. А. В. Ржанова, пр. Лаврентьева, 13, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию: 06.10.2008 г.

Аннотация. Исходя из известного соотношения Гиббса — Томсона и баланса числа атомов на 2D островке описана кинетика потери примеси одиночным островком с преципитатом внутри на большую поверхность с насыщенным раствором. Показано, что в массиве соприкасающихся между собой островков, содержащих пересыщенный раствор примесей или дефектов, происходит процесс аналогичный Оствальдовскому созреванию, при котором рост преципитатов в одних островках происходит за счет растворения преципитатов в соседних. В больших массивах одинаковых островков процесс созревания, начавшись на одном из островков, распространяется с постоянной скоростью, зависящей от степени начального пересыщения на всю систему. В образовавшейся системе чередующихся островков с преципитатами (или наноточками) возникают новые фронты созревания, которые также с постоянной скоростью распространяются на весь массив, образуя сложные чередующиеся структуры.

Ключевые слова: массивы ячеек, пересыщенные растворы, Оствальдовское созревание.

ВВЕДЕНИЕ

Существует множество объектов, представляющих собой замкнутые 2D и 3D структуры, заполненные различными твердыми или жидкими растворами. Примерами таких 2D объектов могут служить легированные или дефектные островковые пленки. Примеров 3D объектов значительно больше — это поликристаллы и гранулированные смеси, искусственно структурированные области твердых растворов, а также массивы живых (и не живых) клеток. При описании таких структур основное внимание уделяется влиянию внешней границы или оболочки таких объектов на их свойства (см. например [1]). Однако, как показано в работах [2—5], ограниченность объема таких объектов приводит к существенному изменению условий фазового равновесия внутри изолированного объекта. В данной работе изучена кинетика распада пересыщенных твердых растворов в структурированных 2D и 3D системах (таких, где области твердых растворов оказываются в изолированных объемах).

В зависимости от состояния поверхности 2D или 3D кристаллита преципитация может происходить либо на внешней поверхности, либо путем образования и разрастания зародыша внутри объема. Здесь мы будем подразумевать, что распад

пересыщенных твердых растворов идет через образование зародыша, который затем разрастается.

В бесконечной системе равновесие преципитата с пересыщенным раствором или газом является нестабильным [6], а в замкнутых 3D и 2D системах, конечным равновесным состоянием пересыщенного раствора является сосуществование одиночного преципитата в равновесии с идеальным раствором [2—5]. В больших объемах с множеством преципитатов идет разрастание преципитатов больших размеров за счет растворения малых — Оствальдовское созревание. Движущей силой созревания является стремление системы к уменьшению поверхности раздела между неподвижной фазой преципитатов и раствором, свойства которого близки к свойствам идеального раствора [7—10]. По-видимому, в массивах (2D) островков находящихся во взаимном контакте или в гранулированных смесях и клеточных структурах (3D) созревание должно происходить путем роста преципитатов в одних квазиизолированных областях за счет растворения преципитатов в соседних.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим массив 2D островков (кристаллитов) содержащих фазу идеального раствора и преципитат. Если эти области соприкасаются друг с

другом, то возникает диффузионный обмен атомами растворенного вещества. Будем считать при этом, что в каждом островке или кристаллите раствор и неподвижная фаза (преципитат) все время близки к равновесию. Не рассматривается ситуация, когда атомы пересыщенного раствора высаживаются при распаде на границе островка. В этом случае островки соприкасаются друг с другом областями неподвижной фазы, поэтому обмен веществом между ними затруднен. То есть предполагается наличие островков твердого раствора круглой формы с зародышами в центре, на которых может возникать преципитат.

Для того чтобы рассчитать потоки раствора из островка (и наоборот внутрь островка), необходимо найти зависимость концентрации раствора на островке от полной концентрации на островке с преципитатом. В предположении, что диффузия через границу идет достаточно медленно, можно воспользоваться соотношением Гиббса-Томсона и учесть баланс числа атомов в растворе и в преципитате.

Соотношение Гиббса-Томсона связывает равновесную концентрацию C_{eq} в растворе с преципитатом радиуса r с растворимостью C_{∞} . Для 2D случая (см. например [6]):

$$C_{eq} = C_{\infty} \exp\left(\frac{\sigma \Omega}{r k_B T}\right),$$

Здесь: C_{eq} — давление пара или концентрация подвижной фазы находящейся в равновесии с преципитатом радиуса r ; C_{∞} — равновесная концентрация над плоской границей; σ — энергия границы на единицу длины; Ω — площадь, занимаемая атомом; T — температура; k_B — постоянная Больцмана.

Запишем условия баланса числа атомов на островке радиуса R :

$$\text{Число мест на островке} — N_{site} = \frac{\pi R^2}{\Omega};$$

$$\text{Число атомов в преципитате} — N_{pr} = \frac{\pi r^2}{\Omega};$$

Число атомов раствора (подвижная фаза) находящихся в равновесии с преципитатом — $N_{sol} = C_{eq}(N_{site} - N_{pr})$;

Полное число атомов на островке — $N_{tot} = N_{pr} + N_{sol}$;

Обозначая $r = mR$ и $\beta = \frac{\sigma \Omega}{R k_B T}$ и переходя к относительным концентрациям, получим выражение для концентрации атомов раствора —

$C_{eq} = C_{\infty} \exp\left(\frac{\beta}{m}\right)$ и уравнение, связывающее полную концентрацию на островке и концентрацию атомов подвижной фазы — $C_{tot} = C_{\infty} e^{\frac{\beta}{m}} (1 - m^2) + m^2$.

Удобно перейти к относительным пересыщениям — $\delta C_{sol} = \frac{C_{eq} - C_{\infty}}{C_{\infty}}$, и $\delta C_{tot} = \frac{C_{tot} - C_{\infty}}{C_{\infty}}$.

В терминах пересыщений получается система уравнений:

$$\delta C_{sol} = e^{\frac{\beta}{m}} - 1 \quad (1)$$

$$\delta C_{tot} = \frac{C_{\infty} e^{\frac{\beta}{m}} - C_{\infty} e^{\frac{\beta}{m}} m^2 + m^2 - C_{\infty}}{C_{\infty}} \quad (2)$$

Высокая температура или большой радиус островка или малое поверхностное натяжение позволяют разложить выражения (1, 2) в ряд по степеням β и пренебречь членами выше второго порядка.

$$\delta C_{sol} = \beta / m \quad (3)$$

$$\delta C_{tot} = \frac{m^3 C_{\infty} - m^3 - C_{\infty} \beta + C_{\infty} \beta m^2}{C_{\infty} m} \quad (4)$$

Исключая величину m получим выражение, явно связывающее пересыщение в подвижной фазе с величиной полного пересыщения на островке, характеризуемом параметром β^1 .

$$\delta C_{tot} = \delta C_{sol} - \frac{\beta^2}{\delta C_{sol}} \left(1 - \frac{\delta C_{tot}^{\max}}{\delta C_{sol}}\right), \quad (5)$$

где $\delta C_{tot}^{\max} = 1 / C_{\infty} - 1$.

Системы (1, 2 и 3, 4) параметрически, а выражение (5) явно описывают соотношение между величинами δC_{tot} и δC_{sol} , при которых преципитат радиуса m находится в равновесии с раствором (рис. 1). На верхней ветви кривой равновесие неустойчиво (соответствует максимуму свободной энергии), а нижняя ветвь описывает стабильное равновесие преципитата с окружающим раствором (минимум энергии).

Оценим значение величины β для более или менее типичных значений. Так при $T = 1000$ К,

¹ Из выражения (3) виден физический смысл параметра β . А именно, при полном разрастании преципитата на весь островок $m \rightarrow 1$, соответственно $\delta C_{sol} \rightarrow \beta$. То есть, β — это относительное пересыщение в подвижной фазе на островке практически полностью занятом разросшимся кластером. Отметим, что при разрастании преципитата на весь островок $C_{tot} \rightarrow 1$, и соответственно полное максимально достижимое пересыщение будет стремиться к величине $\delta C_{tot}^{\max} = 1 / C_{\infty} - 1$.

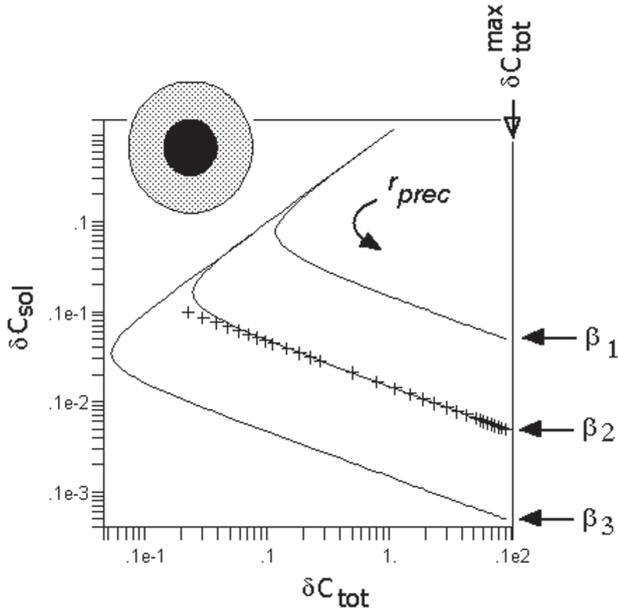


Рис. 1. Кривые сосуществования преципитата на островках с параметрами $\beta_1 = 5 \times 10^{-3}$, $\beta_2 = 5 \times 10^{-4}$, $\beta_3 = 5 \times 10^{-5}$, $C_\infty = 0.1$. Стрелкой показано направление, в котором радиус преципитата увеличивается.

$R = 1.0 \times 10^{-4}$ см, $\sigma = 0.1$ (eV/A°), $\Omega = 4.0 \times 10^{-16}$ см² получим значение $\beta = 4.64 \times 10^{-4}$.

МИНИМАЛЬНЫЙ РАЗМЕР СТАБИЛЬНОГО ПРЕЦИПИТАТА НА ОСТРОВКЕ

Пока полное пересыщение на островке не достигнет некоторой критической величины, преципитат на островке не образуется. Для нахождения координат этой критической точки приравняем нулю производную $\frac{\partial(\delta C_{tot})}{\partial(\delta C_{sol})}$ по кривой сосуществования фаз (5) и получим уравнение:

$$1 + \left(\frac{\beta}{\delta C_{sol}}\right)^2 \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot \delta C_{tot}^{max}}{\delta C_{sol}}\right) = 0 \quad (6)$$

Решение уравнения (6) дает положение критической точки на оси ординат δC_{sol}^{crit} . Для малой величины β выражение для δC_{sol}^{crit} можно разложить в ряд и, ограничиваясь членами второго порядка, получить приближенное значение:

$$\delta C_{sol}^{crit} \approx \beta^{\frac{2}{3}} \cdot \left(2 \cdot \delta C_{tot}^{max}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (7)$$

Подставляя значение δC_{sol}^{crit} в выражение (5), получим, что:

$$\delta C_{tot}^{crit} \approx \frac{3}{2} \cdot \delta C_{sol}^{crit} \quad (8)$$

Поскольку радиус преципитата, находящегося в равновесии с раствором, и концентрация атомов в растворе связаны соотношением (3), то можно определить радиус преципитата в критической точке кривой сосуществования, подставив в (3) значение концентрации (7). Такая подстановка позволяет оценить минимальный размер стабильного преципитата на островке с параметром β при растворимости вещества преципитата C_∞ .

$$m_{crit} = r_{crit} / R = \beta / \delta C_{sol}^{crit} = \left(\frac{\beta}{2 \cdot \delta C_{tot}^{max}}\right)^{\frac{1}{3}}$$

Или, иными словами, при достижении величины критического полного пересыщения (8), на островке возникнет **стабильный** преципитат (наноточка) минимального радиуса r_{crit} . Чем меньше радиус островка (и, соответственно чем больше β), тем больше m_{crit} (на бесконечном островке стабильная ветвь исчезает). С другой стороны, чем больше радиус островка, тем при меньшем пересыщении с большой вероятностью возникает преципитат малого размера, поэтому достаточно небольшого пересыщения, чтобы большая замкнутая система оказалась в метастабильной области.

ЗАВИСИМОСТЬ ВЕЛИЧИНЫ ПЕРЕСЫЩЕНИЯ В ФАЗЕ РАСТВОРА ОТ ПОЛНОГО ПЕРЕСЫЩЕНИЯ НА ОСТРОВКЕ

В докритической области пересыщений преципитат отсутствует и $\delta C_{sol} = \delta C_{tot}$. Решая уравнение (5) относительно δC_{sol} , получим, что в области существования островка с равновесным преципитатом ($\delta C_{tot}^{crit} < \delta C_{tot} < \delta C_{tot}^{max}$) нижнюю (стабильную) ветвь при $\beta \ll 1$ можно аппроксимировать выражением (точки на рис. 1):

$$\delta C_{sol} = \beta \cdot \sqrt{\frac{\delta C_{tot}^{max}}{\delta C_{tot}}} \quad (9)$$

Фазовые переходы в реальных системах всегда имеют конечную ширину, поэтому для удобства численных расчетов аппроксимируем полную зависимость $\delta C_{sol}(\delta C_{tot})$ с использованием гладкой ступенчатой функции, устраняющей разрыв в точке δC_{tot}^{crit} :

$$\delta C_{sol}(\delta C_{tot}) = \frac{\delta C_{tot}}{1 + \left(\frac{\delta C_{tot}}{\delta C_{tot}^{crit}}\right)^{20}} + \beta \cdot \sqrt{\frac{\delta C_{tot}^{max}}{\delta C_{tot}}} \cdot \left[1 - \left(\frac{\delta C_{tot}}{\delta C_{tot}^{crit}}\right)^{-20}\right] \quad (10)$$

Пример этой зависимости для конкретных параметров островка и величины растворимости примеси приведен на рис. 2.

ОСТРОВОК С ПРЕЦИПИТАТОМ ОКРУЖЕННЫЙ НАСЫЩЕННЫМ РАСТВОРОМ

Рассмотрим островок со стабильным преципитатом, который находится в контакте с бесконечной площадью, насыщенной примесью или дефектами до уровня равновесной растворимости (то есть пересыщение на площади отсутствует). Предположим, что потеря примеси лимитируется не диффузией, а скоростью проникновения атомов через границу островка с коэффициентом k . Предполагается, что величина k достаточно мала, так чтобы между преципитатом и атомами раствора успевало устанавливаться равновесие. Тогда потеря примеси, обусловленная уходом атомов из раствора, описывается уравнением:

$$\frac{dC_{tot}}{dt} = -k(C_{sol} - C_{\infty})$$

Выражая концентрации через пересыщения и учитывая зависимость пересыщения в растворе от величины полного пересыщения (9), получим:

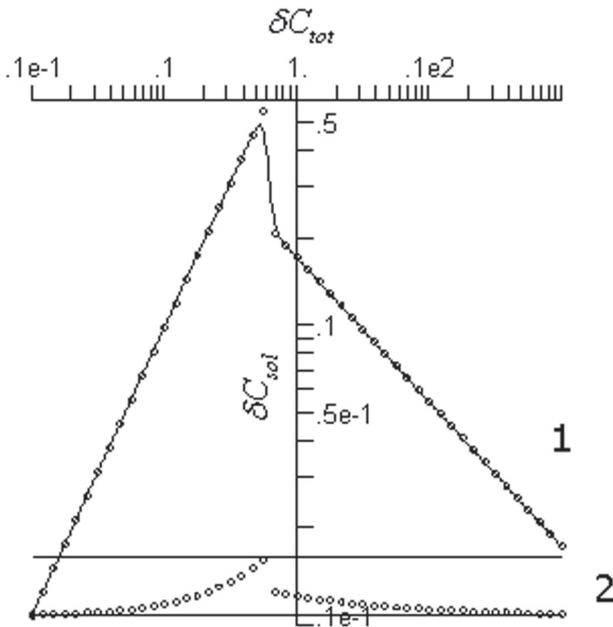


Рис. 2. Зависимость относительного пересыщения раствора (1) и концентрации подвижной фазы (2) от величины полного относительного пересыщения на островке. Точки — расчет по формуле (9), сплошная линия — аппроксимирующая функция (10). Параметры островка: $\beta = 0.0176$, $C_{\infty} = 0.01$.

$$\frac{d(\delta C_{tot})}{dt} = -k\beta \sqrt{\frac{\delta C_{tot}^{max}}{\delta C_{tot}}} \quad (11)$$

Если положить, что начальное пересыщение на островке в n раз превышает критическое ($\delta C(0) = n \cdot \delta C_{tot}^{crit}$), то интегрируя уравнение (11) получим закон изменения полного пересыщения на островке со временем:

$$\delta C_{tot}(t) = \left(\frac{1}{4} n \cdot \delta C_{tot}^{crit} \right)^{1/3} \times \left(2n \delta C_{tot}^{crit} - 3tk\beta \cdot \sqrt{\frac{\delta C_{tot}^{max}}{n\delta C_{tot}^{crit}}} \right)^{2/3} \quad (12)$$

Выражение (12) справедливо до точки, где $\delta C_{tot} = \delta C_{tot}^{crit}$. Далее идёт обычный экспоненциальный спад

$$\delta C_{tot}(t) = \frac{3}{2} e^{-tk} \left(2\beta^2 \delta C_{tot}^{max} \right)^{1/3},$$

поскольку на островке остается только идеальный раствор. Кинетика испарения примеси из островка ($\delta C_{tot}(t)$) и соответствующее изменение пересыщения в растворе ($\delta C_{sol}(t)$) приведены на рис. 3. Отметим, что пока на островке существует пре-

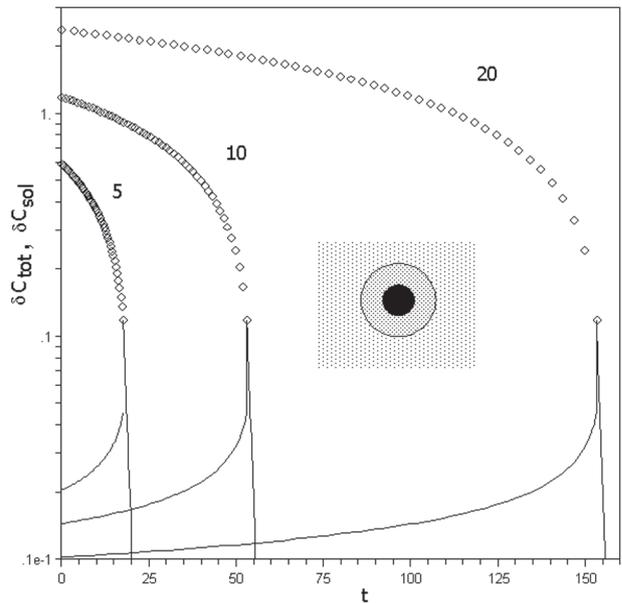


Рис. 3. Кинетика потери примеси островком с преципитатом. Точки — полное пересыщение, сплошные линии — рост пересыщения в растворе в процессе потери примеси островком и обычный экспоненциальный спад на островке без преципитата. Расчет сделан для $n = 5, 10, 20$; $C_{\infty} = 10^{-3}$; $\beta = 5 \times 10^{-4}$; $k = 1$.

ципитат, потеря примеси островком сопровождается **ростом** величины пересыщения на нем.

Время жизни преципитата на островке (τ_0), теряющем атомы раствора, можно определить из выражения (12) как время, необходимое для полного растворения преципитата (т. е. время достижения критической величины пересыщения $\delta C_{tot} = \delta C_{tot}^{crit}$). Оказывается, что это время зависит только от того, во сколько раз начальная концентрация превышала критическую ($\delta C_{tot}(0) = n \cdot \delta C_{tot}^{crit}$). А именно:

$$\tau_0 = \frac{\sqrt{3}}{k} \left(n^{3/2} - 1 \right). \quad (13)$$

ДВА СОПРИКАСАЮЩИХСЯ ОСТРОВКА

Далее будем считать, что диффузионный обмен между двумя островками, находящимися в контакте друг с другом происходит достаточно медленно, так что внутри каждого островка преципитат и подвижная фаза остаются в равновесии. При контакте островков с одинаковым пересыщением выше критического, но отличающихся значениями β (например, вследствие их разных размеров) примесь будет перетекать из малого островка в большой. С другой стороны, возможны ситуации, когда концентрация раствора на островке без преципитата и на островке с преципитатом одинаковы. Такие островки находятся в равновесии друг с другом.

Если два одинаковых островка с разными величинами пересыщения, но обе выше критического привести в контакт друг с другом, то между ними возникнет диффузионный обмен атомами. При этом диффузионный поток будет направлен от островка с малым полным пересыщением к островку с большим пересыщением:

$$\begin{cases} \frac{dC_{tot}^{(1)}}{dt} = -k \cdot (C_{sol}^{(1)} - C_{sol}^{(2)}) \\ \frac{dC_{tot}^{(2)}}{dt} = -k \cdot (C_{sol}^{(2)} - C_{sol}^{(1)}) \end{cases}$$

Выражая концентрации через пересыщения, и учитывая зависимость пересыщения в подвижной фазе от полного пересыщения (9), получим систему, описывающую кинетику изотермической перегонки примеси в области концентраций, где сохраняются преципитаты на обоих островках:

$$\begin{cases} \frac{d\delta C_{tot}^{(1)}}{dt} = -k \cdot \beta \cdot \left[\delta C_{sol}(\delta C_{tot}^{(1)}) - \delta C_{sol}(\delta C_{tot}^{(2)}) \right] \\ \frac{d\delta C_{tot}^{(2)}}{dt} = -k \cdot \beta \cdot \left[\delta C_{sol}(\delta C_{tot}^{(2)}) - \delta C_{sol}(\delta C_{tot}^{(1)}) \right] \end{cases}$$

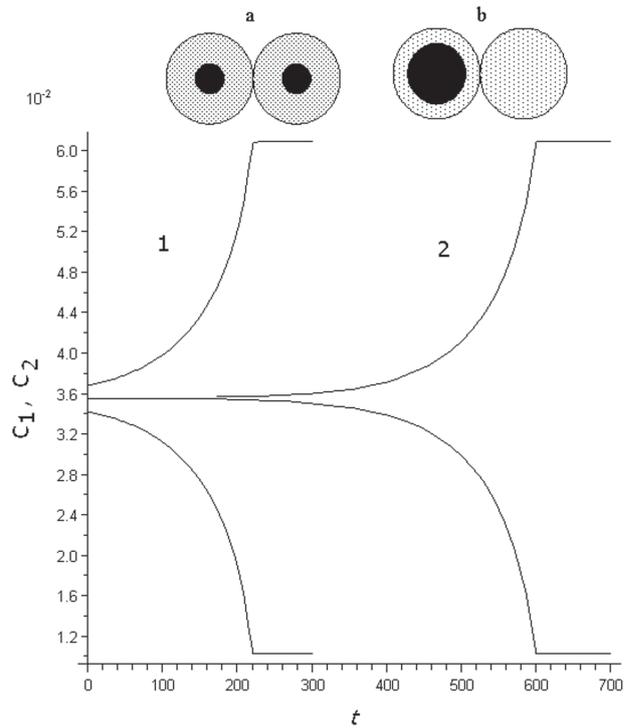


Рис. 4. Изотермическая перегонка примеси (созревание) в системе из двух контактирующих островков. $k = 1$, $C_{\infty} = 10^{-3}$, $\beta = 5 \times 10^{-4}$. Пересыщения в начальный момент составляют 1 — $(10 \pm 0.5) \times \delta C_{tot}^{crit}$ и 2 — $(10 \pm 0.005) \times \delta C_{tot}^{crit}$ соответственно. На врезке показано начальное (a) и конечное (b) состояние системы.

Для численного расчета кинетики во всем диапазоне изменения концентрации на островках зависимость $\delta C_{sol}(\delta C_{tot})$ аппроксимируем выражением (10). Результаты численного расчета модельной системы из двух контактирующих друг с другом островков приведены на рис. 4. Для первой пары островков исходные пересыщения в островках отличались заметно ($(10 \pm 0.5) \times \delta C_{tot}^{crit}$), а для второй были близки друг к другу ($(10 \pm 0.005) \times \delta C_{tot}^{crit}$). Видно, что на конечном этапе кинетика изотермической перегонки примеси из одного островка в другой в обоих парах одинакова, однако для пары с близкими исходными пересыщениями видна длительная начальная задержка.

ЗАМКНУТАЯ ЦЕПЬ КОНТАЧАЩИХ ОСТРОВКОВ

Рассмотрим цепочку одинаковых островков (с одинаковым значением β), которые вначале содержат в себе преципитат (т. е. пересыщение на них превышает критическую величину в n раз). Если, как и в предыдущих случаях, k — коэффициент связи между островками, то можно записать систе-

му уравнений, описывающих обмен атомами подвижной фазы. Для каждого островка (i) уравнение выглядит так:

$$\frac{dC_{tot}^i}{dt} = k \cdot (C_{sol}^{i-1} - 2 \cdot C_{sol}^i + C_{sol}^{i+1})$$

Выражая значения концентраций через переыщения и используя зависимость δC_{sol} (δC_{tot}) (10), получим систему дифференциальных уравнений первого порядка с числом уравнений, равным числу островков. Численные расчеты были проведены на массиве из 201 островка, которые пронумерованы от -100 до $+100$. Для простоты граничных условий считалось, что цепочка замкнута, т. е. первый островок контактирует с последним.

Если на нулевом островке изменить полную концентрацию примеси, то возникнет поток атомов с островков с малой полной концентрацией на островки с большой концентрацией. При этом возникают структуры с чередованием островков,

имеющих преципитат, и островков с идеальным раствором. На рис. 5 видно, что этот процесс, инициированный отличающимся от остальных нулевым островком, с постоянной скоростью ($i/Time$) распространяется на всю систему.

В образовавшейся системе чередующихся островков с преципитатами и без них возникает новый фронт созревания, который также с постоянной скоростью распространяется на весь массив. По-видимому, этот процесс будет продолжаться до возникновения в массиве островков, полностью занятых разросшимся преципитатом. При прохождении каждого фронта количество островков, содержащих преципитат, уменьшается вдвое, а на островках с оставшимися преципитатами приблизительно вдвое возрастает величина полного переыщения.

Сопоставляя $a)$, $b)$ и $c)$ на рис. 5 можно увидеть, что скорость распространения фронтов зависит только от степени начального переыщения (n).

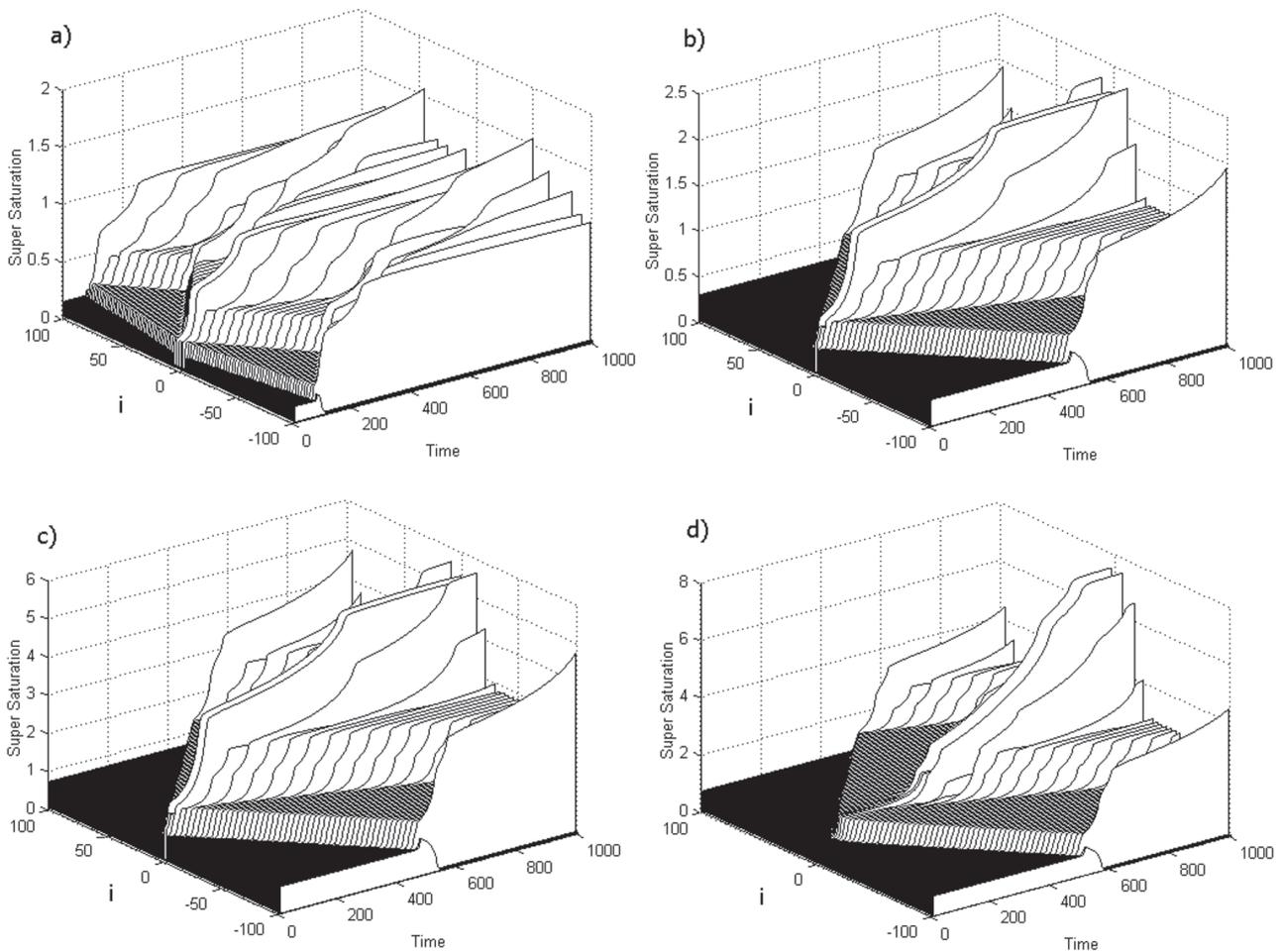


Рис. 5. Кинетика изотермической перегонки (созревания) в одномерном массиве из 201 островка. Параметры, использованные для расчета кинетики, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры, определяющие кинетику изотермической перегонки на рис. 5

Рисунок	Параметр островка β	Растворимость C_∞	Начальная степень пересыщения на островках, n	Начальная степень пересыщения на нулевом островке, n_0
a)	5×10^{-4}	1×10^{-3}	1.25	0.9
b)	5×10^{-4}	1×10^{-3}	2.5	0.9
c)	0.02	0.1	2.5	0.9
d)	0.02	0.1	2.5	$2.5 - 2.5 \times 10^{-6}$

Причем, чем ближе величина n к единице, тем больше скорость распространения фронтов².

На рис. 5(d) показана кинетика созревания в случае, когда концентрация на инициирующем островке мало отличается от концентрации на остальных островках массива. По сравнению с рис. 5(c), на массиве 5(d) видна начальная задержка процесса во времени. Однако возникшие с задержкой фронты распространяются с той же скоростью как на массивах без задержки.

На рис. 6 представлена зависимость характерных времен распространения фронтов $\tau = (i/\text{Time})$ в зависимости от рассчитанного в соответствии с (13) времени испарения преципитата из одиночного островка. Из этого же рисунка видно, что скорость распространения каждого последующего фронта в массиве островков меньше предыдущего. В частности скорость распространения первого фронта созревания составляет приблизительно $1/(2\tau_0)$ во всем диапазоне изменения параметра n , а второго меняется от $\sim 1/(30\tau_0)$, когда концентрация на островках слегка превышает критическую ($n \sim 1$), до $\sim 1/(4\tau_0)$, когда преципитаты занимают значительную часть поверхности островков.

ВЫВОДЫ

Показано, что для островков, содержащих достаточно большие равновесные преципитаты, состояние пересыщенного твердого раствора в замкнутой системе полностью определяется величиной пересыщения твердого раствора в предельном случае (размер преципитата близок к размеру островка $\beta = \delta C_{sol}^{max} = \frac{\sigma \Omega}{R k_B T}$) и величиной максимального полного пересыщения на островке ($\delta C_{tot}^{max} = \frac{1 - C_\infty}{C_\infty}$).

² Не будем забывать, что сама величина критического пересыщения зависит как от параметра системы β , так и от величины равновесной растворимости C_∞ .

Стабильный преципитат на изолированном островке существует, только если полное пересыщение превышает критическую величину. Величина этого пересыщения δC_{tot}^{crit} определяется выражениями (7, 8). Выражения (7, 8) показывают, что на островках малых размеров (большие значения величины β) могут быть достигнуты значительные пересыщения особенно в случае малой растворимости (при $C_\infty \rightarrow 0$). Кроме того, пересыщение в подвижной компоненте скачком уменьшается в полтора раза при превышении критической величины за счет образования стабильного преципитата. Верно и обратное, при испарении примеси с островка при достижении критического пересыщения преципитат исчезнет и при этом должно наблюдаться скачкообразное увеличение пересыщения в подвижной фазе. Интересно, что на стабильной ветви при закритических пересыщениях размер преципитата всегда конечен, а при докритических его нет. То есть, в рассматриваемой области радиус преципитата никогда не равен нулю, что оправдывает возможность разложения по малой величине β выражений (1 и 2).

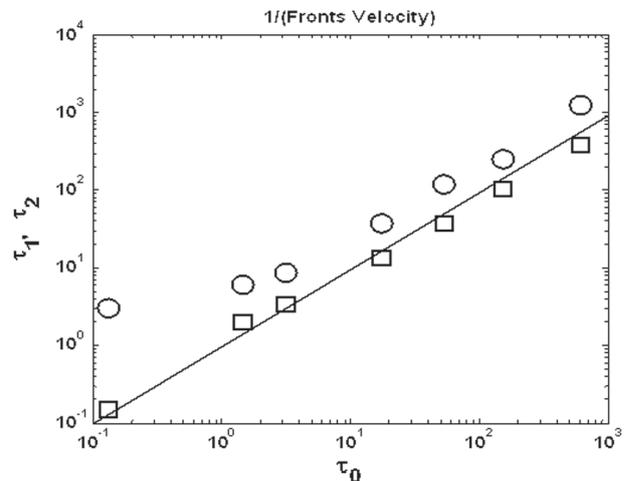


Рис. 6. Зависимость времени распространения первого (τ_1 -□) и второго (τ_2 -○) фронтов созревания в зависимости от рассчитанного по (13) времени (τ_0)

Величина критического пересыщения на малых островках больше, и можно создавать островки с высоким уровнем легирования, значительно превышающем растворимость примеси на неограниченной поверхности. Кроме того, поскольку положение критической точки на кривой сосуществования зависит (при прочих равных условиях) от размера островка, то размер стабильного преципитата (r/R) можно изменять, задавая размер островка (R) (например, с помощью литографии).

Показано, что время испарения преципитата на одиночном островке (τ_0) (13), находящемся в диффузионном контакте с насыщенным твердым раствором большой площади зависит только от отношения величины пересыщения на островке к величине критического пересыщения ($n = \delta C_{tot} / \delta C_{tot}^{crit}$).

В массивах соприкасающихся одинаковых островков при диффузионном обмене возникают структуры с чередованием островков, имеющих преципитат и островков с идеальным раствором внутри. В больших массивах, фронты образования таких структур движутся с постоянной скоростью, распространяясь на весь массив, причем скорость движения фронтов обратно пропорциональна времени испарения преципитата на изолированном островке. По-видимому, в реальных массивах островки и концентрация раствора на них будут слегка отличаться, и это приведет к возникновению нескольких центров инициирующих распространение фронтов изотермической перегонки.

В заключение отмечу, что поведение пересыщенных растворов в 3D объемах аналогично тому, что рассмотрено в данной работе. Естественно, что получаются несколько отличающиеся зависимости. В частности, величина пересыщения в подвижной фазе для 3D объектов оказывается обратно пропорциональна кубическому корню из полного пересыщения, а не квадратному, как в данной работе. Статья по кинетике созревания в массивах 3D объектов находится в стадии подготовки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1982. 399 с.
2. Binder K. Theory of the evaporation/condensation transition of equilibrium droplets in finite volumes // *Physica A*. 2003. V. 319. P. 99—114.
3. McGaughey A.J.H. and Ward C. A. Droplet stability in a finite system: Consideration of the solid-vapor interface // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. № 6. P. 3619—3626
4. Shimin Zhang. The stability of vapor condensation equilibrium // *Surface Review and Letters*. 2005. V. 12. № 3. P. 359—368.
5. Shimin Zhang. The stability of solute crystallization equilibrium // *Surface Review and Letters*. 2005. V. 12. № 4. P. 623—630.
6. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография (в четырех томах). Том 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980 г., 408 с.
7. Danan Fan, Chen S.P., Long-Qing Chen, Voorhees P.W. Phase-field simulation of 2-D Ostwald ripening in the high volume fraction regime // *Acta Materialia*. 2002. V. 50. P. 1895—1907.
8. Schwind M. and Gren J. A. // A random walk approach to Ostwald ripening // *Acta mater.* 2001. V. 49. P. 3821—3828.
9. Giridhar Madras and Benjamin J. McCoy. Ostwald ripening in two dimensions: Time dependence of size distributions for thin-film islands // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. V. 5. P. 5459—5466.
10. Ying Liu, Kendra Kathan, Walid Saad, and Robert K. Prud'homme. Ostwald Ripening of β -Carotene Nanoparticles // *PRL* 98. 2007. 036102.

Сафронов Л. Н. — Институт Физики Полупроводников СО РАН им. А. В. Ржанова, 630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 13; e-mail safronov@isp.nsc.ru

Safronov L. N. — Institute of Semiconductor Physics SB RAN, 630090, Novosibirsk, Lavrentieva, 13; e-mail safronov@isp.nsc.ru

ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЛАМЕЛЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ В РАСПЛАВАХ СИММЕТРИЧНЫХ ДИБЛОКСОПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2008 О. Е. Сидоренко, А. С. Шестаков

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

Поступила в редакцию: 06.10.2008 г.

Аннотация. Методом самосогласованного поля, в рамках решеточной модели Флори — Хаггинса, с помощью решеточной модели Флори — Хаггинса, с помощью модуля SUSHI пакета ОСТА изучается формирование ламеллярной структуры в расплавах диблоксополимеров линейного строения ($A_m B_n$). Показано, что результаты, полученные с помощью компьютерного моделирования лучше согласуются с экспериментом чем аналитические расчеты.

Ключевые слова: микрофазовое разделение, диблоксополимеры, компьютерное моделирование

ВВЕДЕНИЕ

Для достаточно сложных макроскопических систем в условиях далеких равновесия возможны процессы самоорганизации (образование диссипативных структур), которые могут быть достаточно разнообразными (колебательные реакции, концентрационные волны, неравновесные фазовые переходы и др.) [1]. Контролируемое использование процессов самоорганизации в материаловедении открывает достаточно интересные перспективы, и такая возможность привлекает внимание исследователей. Так, в [2] изучается образование диссипативных структур в твердых телах под действием жесткого ионизирующего излучения. Достаточно давно известны явления немонотонной сорбции в сшитых полиэлектролитах [3]. Оказалось, что процесс немонотонной сорбции описывается системой уравнений типа «Брюсселятор». Хотя это явление в последнее время интенсивно исследуется [4], до контролируемого использования процессов самоорганизации в сильнонеравновесных условиях еще далеко.

С другой стороны, в расплавах и концентрированных растворах блок-сополимеров возможно образование упорядоченных суперструктур (суперрешеток) с упорядоченными областями от нано- до микро- размера которые возникают в результате равновесной самоорганизации [5, 6]. Это явление принято называть микрофазным разделением. «Управлять» микрофазовым разделением блок-сополимеров, по-видимому, проще, чем образова-

нием диссипативных структур в сильнонеравновесных условиях.

Принимая во внимание возможность синтеза разнообразных структур блок-сополимеров практически любой сложности (линейные, гребнеобразные, звездчатые блок-сополимеры, полимерные щетки и др.) и возможность контроля характера взаимодействия между сегментами цепей, формы равновесной самоорганизации для блок-сополимеров должны быть весьма разнообразными.

Интерес к самоорганизующимся полимерам определяется их способностью образовывать устойчивые и упорядоченные наноструктуры и легко менять формы самоорганизации при небольших изменениях внешних параметров [6, 7].

Наиболее подробно исследованными в настоящее время являются процессы микрофазового разделения в расплавах диблоксополимеров линейного строения $A_m B_n$. Для такого типа блок-сополимеров существует два важных параметра. Параметр f , представляющий собой отношение числа мономерных звеньев к общему числу мономерных звеньев в молекуле полимера, и произведение параметра Флори-Хаггинса на степень полимеризации χN . Эти параметры определяют тип суперструктуры. Для диблоксополимеров линейного строения $A_m B_n$ известна теоретически рассчитанная [8] (рис. 1) и экспериментально полученная (рис. 2) [9] фазовые диаграммы.

Как видно из рисунков 1 и 2, при микрофазовом разделении симметричному диблоксополимеру (f

= 0.5) соответствует образование ламеллярной фазы. На теоретической диаграмме положение точки фазового перехода из неупорядоченной фазы в ламеллярную занижено ($\chi \cdot N \approx 10$) по сравнению с экспериментом ($\chi \cdot N \approx 20$).

В пакете ОСТА [10], предназначенном для мультимасштабного моделирования (multi-scale simulation) полимерных систем, реализован метод самосогласованного поля в рамках решеточной

модели Флори для растворов и полимер — полимерных смесей. Это дает возможность проводить компьютерное моделирование процессов микрофазового разделения блок-сополимеров. В связи с этим возникает вопрос, где же место для результатов компьютерного моделирования в «вилке» между аналитической теорией и экспериментом?

Целью данной работы является проведение компьютерного моделирования формирования ламеллярной структуры в расплавах диблоксополимеров для того, чтобы определить насколько согласуются результаты компьютерного моделирования с теоретическими расчетами [8] и экспериментальными данными [9].

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Полимерные системы, как правило, характеризуются несколькими пространственно-временными масштабами описания, отличающимися между собой на порядки величин. Из-за этого для каждого характерного пространственно-временного масштаба используется своя группа методов моделирования.

С 1998 года группой специалистов по физике полимеров из университета Нагоя (Япония) разрабатывается пакет для компьютерного моделирования полимеров — ОСТА (Open Computational Tool for Advanced Material Technology), который включает в себя группы методов, позволяющие проводить моделирование полимерных объектов на всех характерных для них пространственно-временных масштабах [10].

ОСТА составляет четыре машины моделирования (simulation engines) — COGNAC, PASTA, SUSHI, MUFFIN и объединяющую эти машины программную платформу для проведения моделирования GOURMET, которые позволяют проводить мультимасштабное моделирование сложных полимерных систем различной структуры.

Для решения поставленной задачи в соответствии с характерным пространственно-временным масштабом для микрофазового разделения диблоксополимеров использовался модуль SUSHI (Simulation Utilities for Soft and Hard Interfaces) так как теоретические методы, на которых базируется SUSHI, охватывают пространственные масштабы в интервале от 10 до 100 нм, которым соответствуют характерные времена 10^{-8} —1 с.

Типичные структуры, которые укладываются в определенные выше пространственно — времен-

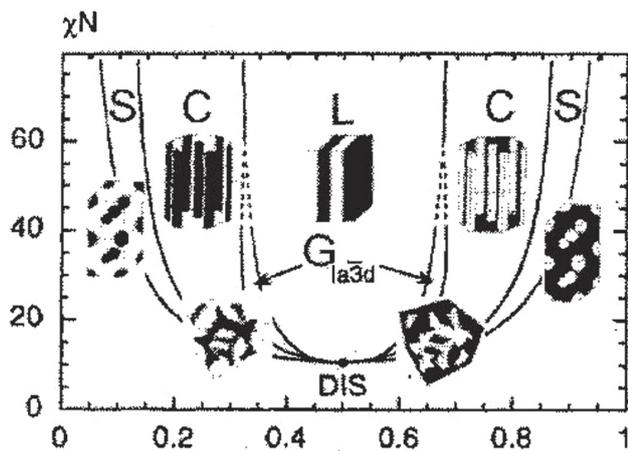


Рис. 1. Фазовая диаграмма для суперструктур в расплавах диблоксополимеров (теория, Matsen) [8]. Здесь $f = N_A / N$, N — общая степень полимеризации, N_A — доля блоков типа А, χ — параметр Флори Хаггинса; S — области соответствующие сферическим структурам; C — области соответствующие цилиндрическим структурам; L — область соответствующая цилиндрическим структурам; G — области соответствующие гироидным структурам; DIS — область соответствующая неупорядоченной фазе.

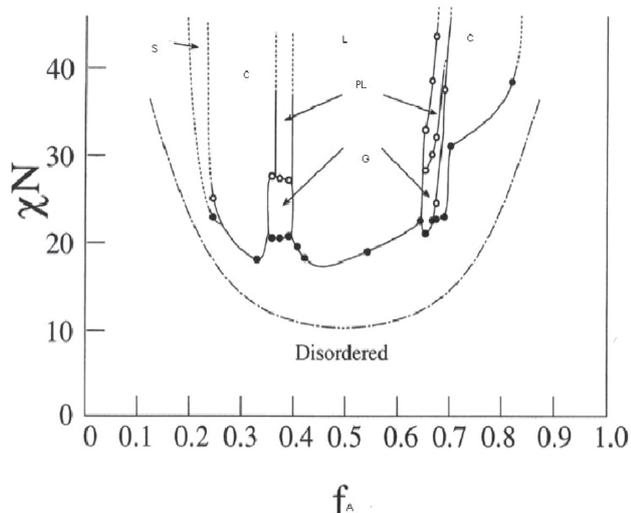


Рис. 2. Экспериментальная фазовая диаграмма для диблоксополимера полиизопрен — полистирол [9].

ные масштабы, — межфазные границы в полимерных растворах и расплавах.

В основе метода самосогласованно поля (реализованного в модуле SUSHI) лежит решеточная теория Флори, в рамках которой численно решаются самосогласованные уравнения Эдвардса [10].

Для того чтобы пояснить метод, используемый для проведения расчетов, рассмотрим одну цепь из множества цепей в системе, взаимодействующих между собой, и будем рассматривать выделенную макромолекулу как идеальную полимерную цепь в среднем поле $V_K(\vec{r})$, которое определяется концентрацией сегментов цепей и внешними полями. Метод интегралов по траекториям при известном среднем поле $V_K(\vec{r})$ позволяет рассчитать концентрации сегментов каждого типа $\phi_K(\vec{r})$, используя которые, в свою очередь, можно рассчитать новое среднее поле $V_K(\vec{r})'$. Итеративные вычисления прекращаются в том случае, если величина $|V_K(\vec{r}) - V_K(\vec{r})'|$ оказывается меньше некоторого заданного критерия.

Известно, что блок-сополимеры — полимеры, в макромолекулах которых сравнительно длинные последовательности звеньев одного мономера (блоки) чередуются с блоками другого мономера. При этом число мономерных звеньев в блоке должно быть достаточным для проявления в нем всей совокупности свойств данного полимера [11]. Поэтому в рассматриваемой решеточной модели единица длины (постоянная решетки) определяется величиной сегмента Куна полимера, а взаимодействие между полимерами определяется величиной параметра Флори — Хаггинса. Таким образом, в проводимых вычислениях «конкретная индивидуальность» полимерной системы определяется именно этими двумя параметрами. Поэтому, с одной стороны, чтобы привязать результаты вычислений к конкретной полимерной системе следует задать значения длин сегментов Куна и величину параметра Флори — Хаггинса для полимерной системы, которая является предметом исследования. А с другой — в поставленной задаче нет необходимости привязываться к конкретному диблоксополимеру, а можно оперировать только величинами N, χ, l_{eff} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Если представить ячейку моделирования при изучении образования ламеллярной фазы из неупорядоченной так, как показано на рис. 3, то ясно, что равновесная концентрация сегментов меняется

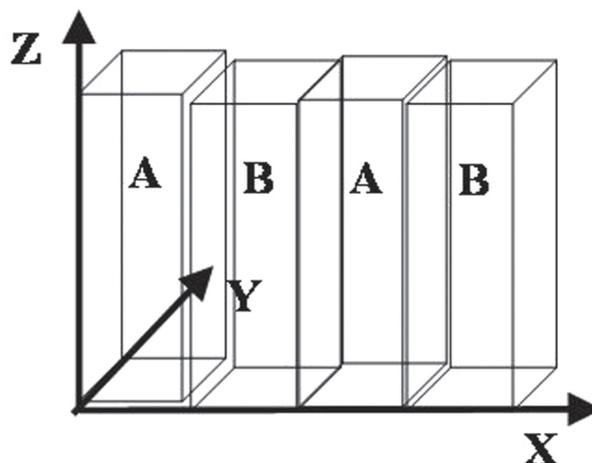


Рис. 3. Ячейка моделирования расплава блок-сополимера $A_m B_n$: микрогетерогенная система. Символами А и В помечены области расположения сегментов соответствующих типов. Равновесная концентрация сегментов зависит только от координаты x .

только в направлении оси x . Поэтому можно ограничиться рассмотрением только одномерного случая, рассчитывая зависимость равновесных концентраций сегментов только для одной координаты.

Для проверки положения нижней точки диаграммы на рис. 1, которая соответствует началу микрофазового разделения для блок-сополимеров симметричного строения, были проведены расчеты полей концентраций сегментов для блок-сополимеров линейного строения, цепи которых содержали по 20 сегментов каждого типа. Условно макромолекулу блоксополимера можно представить как $A_{20}B_{20}$. Расчеты проводились с помощью модуля SUSHI пакета ОСТА.

При расчете профиля концентраций для параметра Флори Хаггинса $\chi=0.3$, что соответствует $\chi N=0.3 \cdot 40=12$, микрофазового разделения не происходит. Хотя при таких условиях, в соответствии с теоретической диаграммой (рис. 1, [8]), должно произойти микрофазовое разделение.

При проведении серии расчетов оказалось, что в рамках выбранного метода моделирования микрофазовое разделение происходит, начиная с значения параметра Флори-Хаггинса $\chi=0.4$ и выше. Таким образом, это соответствует пороговому значению $\chi N=0.4 \cdot 40=16$.

По экспериментальным данным [9] микрофазовое разделение должно произойти при более высоких значениях параметра. Это неплохо согласуется с результатами расчетов, представленными на рис. 4.

Таким образом, можно сделать вывод, что результаты расчетов по методу самосогласованного поля, реализованного в пакете ОСТА [10], значительно лучше согласуются с результатами эксперимента, чем теоретические результаты Matsen[8] даже при тех же допущениях. Можно предположить, что такое различие определяется тем, что реализованный в SUSHI метод самосогласованного поля позволяет точнее вычислять энтропию полимерных цепей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1989. 512 с.
2. Хмелевская В.С. Процессы самоорганизации в твердом теле // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6. № 6. С. 85—91.
3. Бартнев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Ленинград: Химия, 1990. 465 с.
4. Yashin V., Balazs A. Modeling polymer gels exhibiting self-oscillating due to Belousov-Zhabotinsky reactions // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 2024—2026.

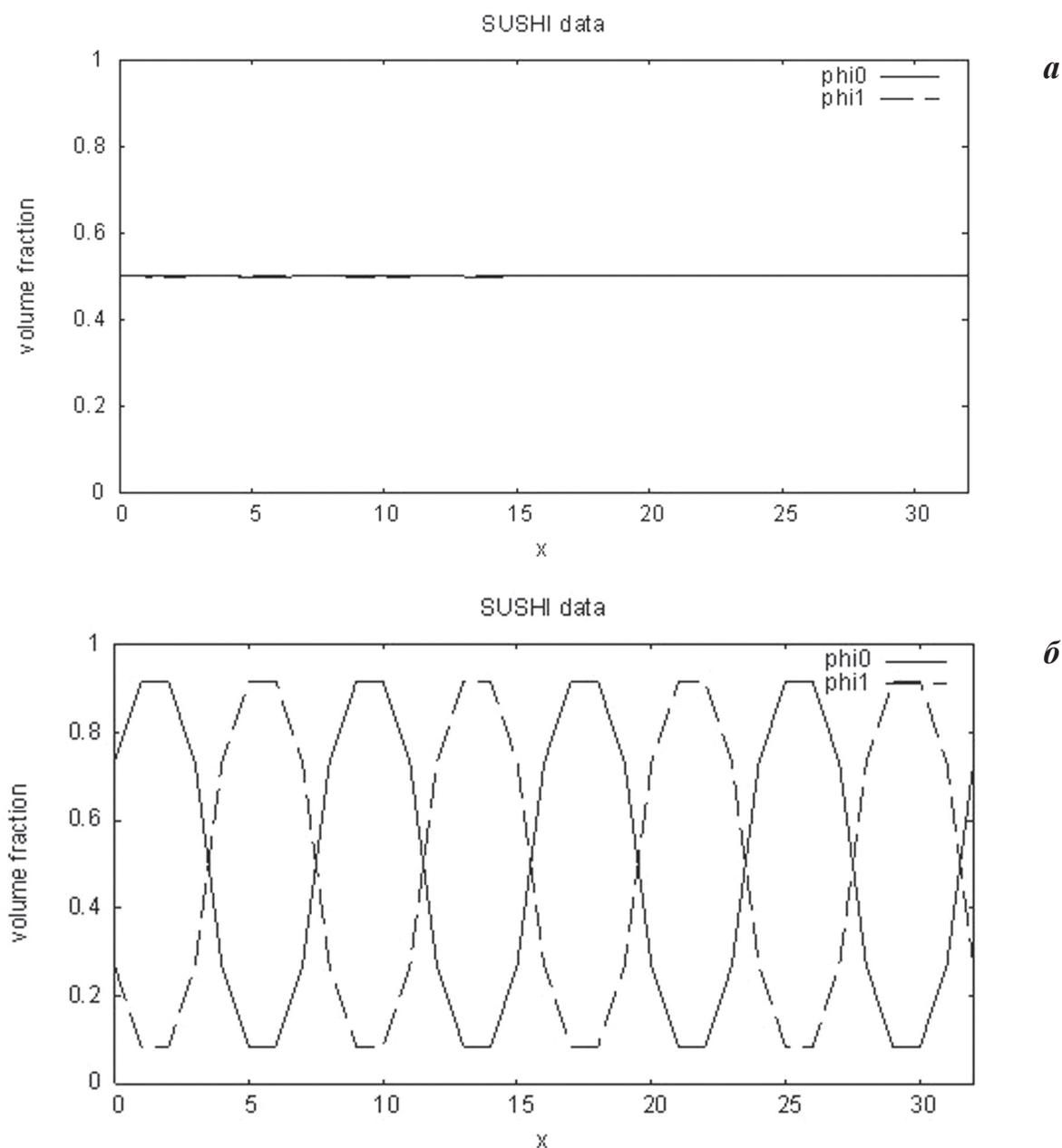


Рис. 4. Зависимость равновесной концентрации сегментов блок-сополимера типа А (Phi0) и типа В (Phi1) от координаты X ячейки моделирования (рис. 3) для расплава блок-сополимера (A20B20): а — $\chi = 0.3, \chi N = 0.3 \cdot 40 = 12$. и б — $\chi = 0.4, \chi N = 0.4 \cdot 40 = 16$.

5. *Бириштейн Т.М.* Конформации макромолекул. // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 11. С. 26—29.

6. *Бириштейн Т.М.* Полимерные щетки. // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 5. С. 42—47.

7. *Bates F., Frederickson G.* Block-copolymers — designer soft materials // *Physics today*. 1999. V. 52. № 2. P. 32—38.

8. *Matsen M., Shick M.* Stable and unstable phases of a diblock copolymer // *Melt. Phys. Rev. Lett.* 1994. V. 72. P. 2660—2663.

9. *Khandpur A., Foster S., Bates F. [at all].* Polyisoprene — polystyrene diblock copolymer phase diagram near order — disorder transition // *Macromolecules*. 1995. V. 28. P. 8796—8806.

10. www.octa.jp.

11. Энциклопедия полимеров. М.: Наука, 1976. Т. 1. 1226 с.

Сидоренко Олег Евгеньевич — Старший преподаватель, к.ф.-м.н., Воронежский государственный университет ; e-mail: oleg1962@yandex.ru

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

Sidorenko Oleg E. — Ph.D in Polymer Physics, Faculty Member of Voronezh State University; e-mail: oleg1962@yandex.ru

Shestakov Alexander S. — Ph.D in Chemistry, Faculty Member of Voronezh State University; e-mail: shas@vmail.ru

ЗАЩИТА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ РЯДОМ ИНГИБИТОРОВ В ИМИТАТЕ ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ, НАСЫЩЕННОЙ H_2S И CO_2

© 2008 Л. Е. Цыганкова, О. А. Фоменков, О. В. Комарова

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, ул. Интернациональная 33, 392622 Тамбов, Россия

Поступила в редакцию: 01.10.08 г.

Аннотация. Исследована защитная эффективность ряда ингибиторов по отношению к углеродистой стали в имитате пластовой воды, насыщенной сероводородом и углекислым газом. Исследуемые ингибиторы, помимо торможения общей коррозии, вызывают снижение диффузии водорода в сталь и способствуют сохранению ею пластических свойств.

Ключевые слова: ингибитор, коррозия, защита, пластические свойства, диффузия, сероводород, углекислый газ, пластовая вода.

ВВЕДЕНИЕ

В современных условиях в связи с определенным истощением традиционных и давно эксплуатируемых нефтегазовых провинций возникает необходимость включать в разработку новые нефтяные месторождения, зачастую с осложненными условиями их освоения.

Коррозионная активность нефтепромысловых сред часто характеризуется высокой обводненностью добываемой продукции и высокой минерализованностью пластовых и закачиваемых вод. Наибольшая или наименьшая коррозионная активность определяется физико-химическими свойствами отделяемой от нефти водной фазы (рН, температура, солевой состав и т. д.) и присутствием в ней таких наиболее агрессивных компонентов, как сероводород, углекислый газ и кислород [1—2]. Высокая агрессивность эксплуатационных сред является одной из основных причин отказов оборудования скважин, его преждевременного выхода из строя [3—4]. Для его защиты в подобных условиях применяют обычно N-содержащие органические основания (амины, амиды и т.д.) и их соли [5].

Негативное коррозионное воздействие не ограничивается только повреждением металлических конструкций. Осыпавшиеся продукты коррозии (сульфиды и оксиды железа), попадая на насосное оборудование, вызывают его засорение и заклинивание, что приводит к снижению продуктивности нефтеносных пластов. Кроме того, выносимые вместе с продукцией скважин сульфиды и оксиды

железа служат стабилизаторами нефтяных эмульсий, что увеличивает затраты на деэмульсацию и подготовку нефти к дальнейшей переработке на установках [6].

Целью данной работы было исследование ингибирующего действия ряда составов по отношению к общей коррозии стали Ст3 и ее наводороживанию в средах, имитирующих пластовые воды нефтяных месторождений, в присутствии CO_2 и H_2S совместно и раздельно. Использовались ингибиторы: кастазол (азотсульфоокислота), телаз (борсодержащий ароматический амин), а также составы, разработанные в ЗАО «АМДОР», г. Санкт-Петербург: ИНКОР-ГАЗ-01 ОН (амид на основе оксиэтилированного диамина и жирной кислоты) и ИНКОР-ГАЗ-11 ОН (диамид на основе оксиэтилированного диамина и жирной кислоты), активная форма (30%) которых растворена в смешанном органическом растворителе, содержащем добавки ПАВ. Концентрация присадок составляла 200 мг/л.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились на стали Ст3 в имитате пластовой воды М1 состава, г/л: $NaCl$ — 17, $NaHCO_3$ — 0,8, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ — 0,2, $CaCl_2$ — 0,2. Среды насыщались сероводородом и углекислым газом раздельно и совместно. Давление CO_2 составляло 1 изб. атм. (манометрический контроль).

Сероводород (50—1000 мг/л) получали непосредственно в рабочем растворе (в среду вводились соответствующие количества Na_2S и HCl), концен-

трация которого контролировалась йодометрическим титрованием [7].

Гравиметрические коррозионные испытания проведены в герметичных сосудах, емкостью 1 л на образцах стали размером 30×15×3 мм продолжительностью 24, 240 и 720 часов. Перед испытаниями образцы зачищались и обезжиривались ацетоном.

Защитная эффективность ингибитора рассчитывалась по формуле:

$$Z = \frac{K_0 - K}{K_0} \times 100\%,$$

где K_0 и K — соответственно скорости коррозии в неингибированных и ингибированных растворах.

Скорость массопереноса водорода через сталь была оценена по методике [8] с использованием двухкамерной ячейки Деванатхана (пирекс), разделенной вертикальной стальной мембраной толщиной 300 мкм [9], в той же среде. Продолжительность эксперимента 2 часа. Растворы для этих исследований насыщали CO_2 из аппарата Киппа. Концентрация углекислого газа (1,7 г/л) контролировалась по привесу и соответствовала $P_{\text{CO}_2} = 1$ атм. Влияние исследуемых ингибиторов на поток диффузии водорода через стальную мембрану оценивалось по величине коэффициента γ_n :

$$\gamma_n = i_{0,n} / i_n,$$

где $i_{0,n}$ и i_n — токи твердофазной диффузии водорода в отсутствие и присутствии ингибитора в растворе. Торможению проникновения водорода в сталь соответствует $\gamma_n > 1$.

Дополнительно к оценке влияния ингибиторов на наводороживание по величине γ_n изучена их способность сохранять пластичность стали после экспозиции в ингибированных растворах. Последняя, оценивалась по числу перегибов до разрушения ленточных образцов пружинной стали 65 Г после их выдержки в исследуемом растворе без и с добавкой ингибитора в течение 24 часов. Сталь 65 Г, кроме железа, содержит примеси, масс. %: С — 0,65, S — 0,23, Mn — 1,05, Cr — 0.2. Используются образцы размером 110 × 8 × 0,5 мм, отожженные при 850° С с последующей закалкой в масле (200° С) и отпуском с остывающей печью.

Поляризационные измерения, позволяющие установить механизм действия ингибиторов, проводились на неподвижном электроде, армированном в эпоксидную смолу, отвержденную полиэтиленполиамином, с рабочей площадью 0,36 см² в потенциостатическом режиме (потенциостат

П-5827м) в трехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. Электрод сравнения — насыщенный хлорсеребряный, вспомогательный — платиновый. Потенциалы приведены по НВШ. В опытах с избыточным давлением CO_2 использовалась герметичная пластиковая ячейка [10]. Поляризацию проводили из катодной в анодную область с выдержкой 30 с. при каждом значении потенциала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что с ростом концентрации сероводорода рН раствора уменьшается в согласии с [11], а с введением ингибиторов, наоборот, повышается (табл. 1).

Поверхность образцов, оцененная визуально, в неингибированных растворах после 24 часов испытаний покрывается темным налетом, который тем прочнее связан с поверхностью, чем больше концентрация сероводорода, но при продолжительности эксперимента 240 и 720 часов помимо этого развивается подповерхностная коррозия, характер которой также зависит от $C_{\text{H}_2\text{S}}$: с ростом концентрации последнего доля данного типа разрушения увеличивается. Введение ингибиторов предотвращает развитие этих видов коррозии.

Скорость коррозии увеличивается с ростом концентрации сероводорода от 50 до 600 мг/л, однако в присутствии 1000 мг/л наблюдается ее снижение. При одновременном присутствии CO_2 и H_2S рост концентрации последнего сопровождается систематическим увеличением коррозионных потерь, которые, однако, ниже, чем в отсутствие CO_2 (табл. 2).

По данным суточных испытаний, защитный эффект кастазола не превышает 67% и проходит через минимум с ростом $C_{\text{H}_2\text{S}}$. При одновременном присутствии H_2S и CO_2 он находится в пределах

Таблица 1. Зависимость водородного показателя среды (рН) от концентрации сероводорода.

$C_{\text{H}_2\text{S}}$, мг/л ингибитор	50	100	400	600	1000
отсутствует	5,0	4,7	4,0	3,8	3,6
кастазол	6,8	6,6	6,3	6,2	6,0
телаз	6,9	6,7	6,4	6,4	6,3
ИНКОРГАЗ-01 ОН	7,0	6,8	6,6	6,6	6,6
ИНКОРГАЗ-11 ОН	7,0	6,9	6,7	6,6	6,6

Таблица 2. Скорость коррозии (K , г/м²×ч), защитная эффективность (Z , %) ингибиторов (200 мг/л) в М1 с добавками H₂S (числитель), H₂S и CO₂ (знаменатель) и балл коррозионной стойкости (БКС) стали Ст 3 в ингибированных растворах (τ = 24 часа).

ингибитор C_{H_2S} , мг/л	-	кастазол	телаз	ИНКОРГАЗ-01 ОН	ИНКОРГАЗ-11 ОН	
50	K	0,499/0,385	0,16/0,18	0,125/0,185	0,095/0,092	0,095/0,081
	Z	-	67/54	75/52	81/76	81/84
	БКС	7/6	6/6	6/6	6/6	6/5
100	K	0,50/0,413	0,189/0,195	0,149/0,174	0,107/0,087	0,092/0,042
	Z	-	64/53	71/58	79/79	82/90
	БКС	7/6	6/6	6/6	6/5	6/4
400	K	0,519/0,447	0,213/0,27	0,181/0,164	0,115/0,0959	0,0996/0,038
	Z	-	59/54	65/63	78/79	82/91
	БКС	7/6	6/6	6/6	6/6	6/4
600	K	0,623/0,489	0,25/0,284	0,182/0,166	0,137/0,108	0,106/0,049
	Z	-	60/53	71/66	78/78	83/90
	БКС	7/7	6/6	6/6	6/6	6/4
1000	K	0,6/0,503	0,206/0,293	0,151/0,165	0,144/0,11	0,107/0,041
	Z	-	65/52	75/67	77/78	82/92
	БКС	7/7	6/6	6/6	6/6	6/4

52—54 %, практически не меняясь с ростом концентрации сероводорода. Телаз характеризуется несколько более высокой величиной Z , которая систематически возрастает с ростом C_{H_2S} в сероводородной-углекислотных средах, достигая 67%. При отсутствии CO₂ зависимость $Z = f(C_{H_2S})$, как и для кастазола, проходит через минимум. ИНКОРГАЗ-01 ОН и ИНКОРГАЗ-11 ОН характеризуются более высоким защитным эффектом в обоих случаях, не зависящим от C_{H_2S} и примерно одинаковым для первого ингибитора в обеих средах, для второго — эффективность выше в среде, содержащей одновременно H₂S и CO₂ (Z достигает 90—92 %).

Увеличение продолжительности испытаний до 240 (табл. 3) и особенно до 720 часов (табл. 4) сопровождается ростом защитного эффекта всех ингибиторов, для ИНКОРГАЗ-01 ОН и ИНКОРГАЗ-11 ОН это особенно характерно в средах с $C_{H_2S} \geq 100$ мг/л. Z этих ингибиторов достигает 95—97%, что соответствует 2 баллу по десятибалльной шкале коррозионной стойкости [13], т.е. скорость коррозии не превышает 0,003 мм/год.

Рост эффективности ингибиторов во времени определяется более высоким снижением скорости

коррозии стали в ингибированных средах по сравнению с неингибированными, что, очевидно, обусловлено постепенным усилением защитных свойств поверхностных пленок в присутствии ингибиторов. Более высокий защитный эффект ИНКОРГАЗ-01 ОН и ИНКОРГАЗ-11 ОН, очевидно, обусловлен наличием в составе их молекул амидных групп.

Ток диффузии водорода через стальную мембрану в исследуемых средах заметно снижается при введении ингибиторов, по данным двухчасовых экспериментов (табл. 5). Наиболее высокое значение коэффициента торможения диффузии γ_H характерно для ИНКОРГАЗ-01 ОН и ИНКОРГАЗ-11 ОН в присутствии одновременно H₂S и CO₂.

Для количественной характеристики влияния ингибиторов на сохранение пластических свойств стали использовался коэффициент $\beta = n_{инг}/n_0$, где $n_{инг}$ и n_0 — числа перегибов образцов до разрушения в ингибированном и фоновом растворах соответственно (табл. 6).

Величина коэффициента β свидетельствует о том, что в присутствии ингибиторов пластические свойства стали выше по сравнению с неингибированными растворами. Таким образом, можно гово-

ЗАЩИТА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ РЯДОМ ИНГИБИТОРОВ В ИМИТАТЕ ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ...

Таблица 3. Скорость коррозии (K , г/м²×ч), защитная эффективность (Z , %) ингибиторов (200 мг/л) в М1 с добавками H₂S (числитель), H₂S и CO₂ (знаменатель) и балл коррозионной стойкости (БКС) стали Ст 3 в ингибированных растворах (τ = 240 часов).

ингибитор C _{H₂S} , мг/л	-	кастазол	телаз	ИНКОРГАЗ-01 ОН	ИНКОРГАЗ-11 ОН	
50	K	0,119/0,11	0,036/0,047	0,027/0,035	0,011/0,018	0,03/0,0156
	Z	-	70/58	82/68	90/84	75/86
	БКС	6/6	4/5	4/4	4/4	4/4
100	K	0,127/0,121	0,041/0,051	0,028/0,033	0,010/0,01	0,024/0,013
	Z	-	68/58	78/73	92/92	81/89
	БКС	6/6	4/5	4/4	4/4	4/4
400	K	0,136/0,13	0,05/0,54	0,038/0,033	0,008/0,0065	0,02/0,027
	Z	-	65/58	72/75	94/95	85/94
	БКС	6/6	5/5	4/4	3/3	4/4
600	K	0,213/0,134	0,073/0,59	0,064/0,03	0,013/0,0068	0,037/0,0067
	Z	-	66/56	70/77	94/95	83/95
	БКС	6/6	5/5	5/4	4/3	4/3
1000	K	0,244/0,135	0,065/0,062	0,059/0,03	0,017/0,0081	0,034/0,0068
	Z	-	73/54	76/78	93/94	86/95
	БКС	6/6	5/5	5/4	4/3	4/3

Таблица 4. Скорость коррозии (K , г/м²×ч), защитная эффективность (Z , %) ингибиторов (200 мг/л) в М1 с добавками H₂S (числитель), H₂S и CO₂ (знаменатель) и балл коррозионной стойкости (БКС) стали Ст 3 в ингибированных растворах (τ = 720 часов).

ингибитор C _{H₂S} , мг/л	-	кастазол	телаз	ИНКОРГАЗ-01 ОН	ИНКОРГАЗ-11 ОН	
50	K	0,051/0,043	0,014/0,017	0,0072/0,014	0,006/0,005	0,012/0,004
	Z	-	73/61	86/67	89/88	77/90
	БКС	5/4	4/4	3/4	3/3	4/3
100	K	0,058/0,051	0,018/0,017	0,011/0,012	0,003/0,0031	0,0081/0,036
	Z	-	70/68	82/78	95/94	86/93
	БКС	5/5	4/4	4/4	2/2	3/2
400	K	0,062/0,057	0,023/0,016	0,013/0,011	0,0019/0,0028	0,0075/0,0043
	Z	-	63/71	80/81	97/97	88/96
	БКС	5/5	4/4	4/4	2/2	3/2
600	K	0,102/0,087	0,035/0,017	0,018/0,014	0,0022/0,0028	0,0112/0,0028
	Z	-	66/80	82/87	98/95	89/95
	БКС	6/5	4/4	4/4	2/2	4/2
1000	K	0,13/0,108	0,039/0,02	0,023/0,0189	0,0028/0,0014	0,0133/0,0019
	Z	-	70/82	82/82	98/97	90/97
	БКС	6/6	4/4	4/4	2/2	4/2

Таблица 5. Ток твердофазной диффузии водорода (i_H) (числитель) и коэффициент диффузии (γ_H) (знаменатель) ингибиторов (200 мг/л) в М1 с добавкой H_2S (400 мг/л) ($\tau = 2$ часа).

ингибитор добавка	Отсутствует	кастазол	телаз	ИНКОРГАЗ-01 ОН	ИНКОРГАЗ-11 ОН
H_2S (400 мг/л)	2,61/-	0,90/2,90	0,63/4,14	0,63/4,14	0,54/4,83
H_2S (400 мг/л) + CO_2 (1,7 г/л)	1,52/-	0,96/2,60	0,58/4,3	0,41/6,11	0,48/5,22

Таблица 6. Влияние ингибиторов на коэффициент повышения пластичности стали 65Г (β) по сравнению с неингибированными растворами, по данным 24-часовых испытаний в исследуемых средах.

ингибитор	β в растворах М1, содержащих	
	H_2S (400 мг/л)	H_2S (400 мг/л) + CO_2 (1 атм.)
телаз	1,4	1,3
ИНКОРГАЗ-11 ОН	1,2	1,6

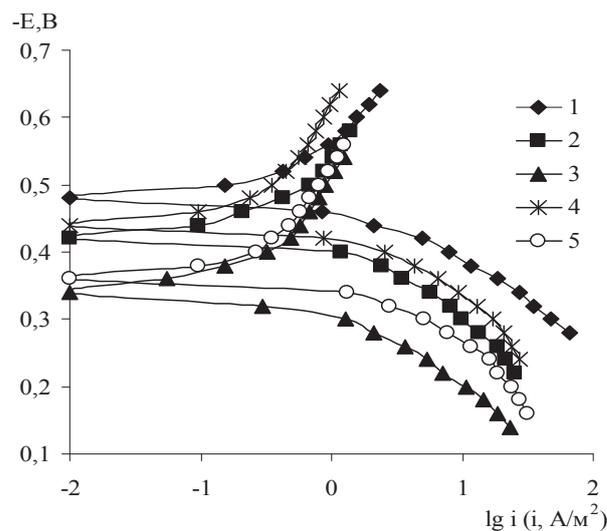
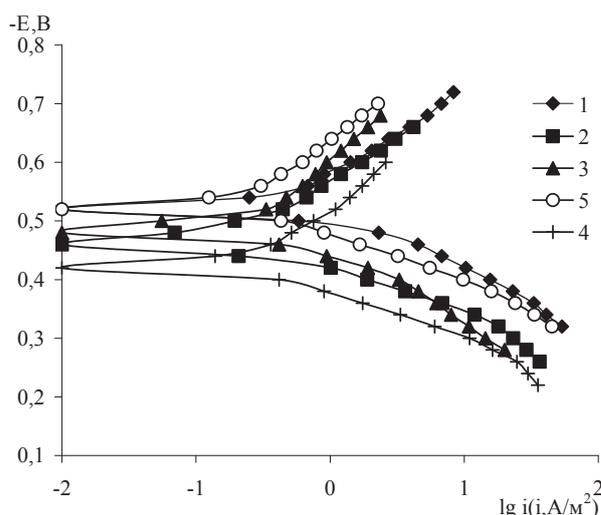
речь о наличии корреляции между торможением диффузии водорода ингибиторами и сохранением в их присутствии пластичных свойств стали.

Анализ потенциостатических кривых показал, что в присутствии малых концентраций сероводорода (50 и 100 мг/л) ингибиторы замедляют преимущественно анодный процесс (рис. 1). Рост концентрации H_2S до 400 мг/л приводит к тому, что телаз, и ИНКОРГАЗ-11 ОН затормаживают обе электродные реакции, кастазол — лишь анодную при отсутствии влияния на катодную, а ИНКОРГАЗ-01 ОН — анодную при некотором облегчении катодной (рис. 2). Введение углекислого газа одновременно с H_2S (рис. 3) существенно не меняет картины, и характер зависимости остается прежним.

Таким образом, из испытуемых ингибиторов наиболее эффективными являются составы, разработанные в ЗАО «АМДОР», которые при концентрации товарной формы 200 мг/л соответствуют 60 мг/л активного начала.

ВЫВОДЫ

1. В сероводородсодержащих средах наибольшую эффективность проявляют ингибиторы ИНКОРГАЗ-01 ОН и ИНКОРГАЗ-11 ОН, которая растет с увеличением концентрации сероводорода и времени экспозиции.

**Рис. 1.** Потенциостатические поляризационные кривые на стали Ст3 в имитате пластовых вод М1, с добавкой H_2S (50 мг/л), без (1) и в присутствии 200 мг/л кастазола (2), телазы (3), ИНКОРГАЗа-01 ОН (4), ИНКОРГАЗа-11 ОН (5).**Рис. 2.** Потенциостатические поляризационные кривые на стали Ст3 в имитате пластовых вод М1, с добавкой H_2S (400 мг/л), без (1) и в присутствии 200 мг/л кастазола (2), телазы (3), ИНКОРГАЗа-01 ОН (4), ИНКОРГАЗа-11 ОН (5).

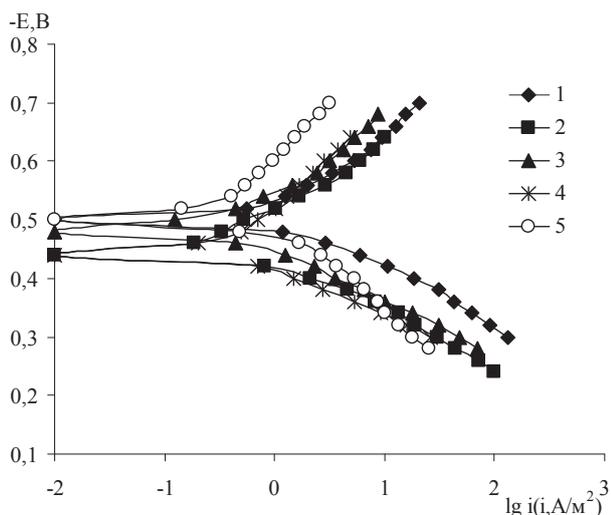


Рис. 3. Потенциостатические поляризационные кривые на стали Ст3 в имитате пластовых вод М1, с добавкой H_2S (400 мг/л) и CO_2 (1 атм.), без (1) и в присутствии 200 мг/л кастазола (2), телазы (3), ИНКОРГАЗа-01 ОН (4), ИНКОРГАЗа-11 ОН (5).

2. Ток диффузии водорода через стальную мембрану в исследуемых средах заметно снижается в присутствии испытуемых ингибиторов, по данным двухчасовых экспериментов. Наиболее эффективны ингибиторы телаз, ИНКОРГАЗ-01 ОН и ИНКОРГАЗ-11 ОН, в присутствии которых коэффициент торможения γ_H достигает 4—6.

3. В присутствии ингибиторов пластичные свойства стали повышаются по сравнению с неингибированными растворами.

4. Анализ потенциостатических кривых показал, что исследуемые ингибиторы замедляют преимущественно анодный процесс.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 08-03-97516-а-р и № 08-08-12034 офу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мустафин Ф. М., Быков Л. И., Гумеров А. Г. и др. Защита трубопроводов от коррозии. СПб.: Недра, 2007. Т. 2. 70С с.
2. Сорокин Г. М., Ефремов А. П., Саакян Л. С. Коррозионно-механическое изнашивание сталей и сплавов. М.: Изд-во Нефть и газ РГУ нефти и газа, 2002. 424 с.
3. Басарыгин Ю. М., Будников В. Ф., Булатов А. И. Теория и практика предупреждения осложнений и ремонта скважин при их строительстве и эксплуатации: М: Недра-Бизнесцентр, 2004. Справ, пособие. В 6 т. Т. 6. 447 с.

4. Гафаров Н. А., Гончаров А. А., Кушнарченко В. М. Коррозия и защита оборудования сероводородсодержащих нефтегазовых месторождений. М.: Изд-во Недра, 1998. 437 с.

5. Розенфельд И. Л. «Ингибиторы коррозии металлов». М.: Химия, 1977. 350 с.

6. Гутман Э. М., Гетманский М. Д., Кларчук О. В., Кригмая Л. Е. Защита газопроводов нефтяных промыслов от сероводородной коррозии. М.: Недра, 1988. 200 с.

7. Алексеев В.Н. «Количественный анализ». М.: Химия, 1972. С. 401.

8. Кардаш Н.В., Батраков В.В.//Защита металлов. 1995. Т. 31. С. 441—444.

9. Devanathan M.A., Stachurski L.//Proc. Roy. Soc. 1962. V. 90. P. A270.

10. Кузнецов Ю.И., Андреев Н.Н., Ибатуллин К.А. // Защита металлов. 1999. Т. 4. № 2. С. 143—144.

11. Можаров А.В. Дисс. канд. наук. Тамбов. 2003.

12. Улиг В.В., Ревя Г.У. Коррозия и борьба с ней: Введение в коррозионную науку и технику. Л.: Химия, 1989. 456 с.

13. Романов В.В. Методы исследования коррозии металлов. М.: Металлургия, 1965. 280 с.

Цыганкова Людмила Евгеньевна — д.х.н., профессор, заведующая кафедрой аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина; тел.: (4752) 723655, e-mail: vits21@mail.ru

Фоменков Олег Анатольевич — аспирант кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина; тел.: (4752) 723655, e-mail: vits21@mail.ru

Комарова О.В. — студентка химического отделения института естествознания Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина; тел.: (4752) 723655, e-mail: vits21@mail.ru

Tsygankova Ludmila E. — doctor of chemical sciences, professor of chemistry, head of Analytical and Inorganic Chemistry Department in Tambov State University named after G.R. Derzhavin; e-mail: vits21@mail.ru

Fomenkov Oleg A. — post graduate student of Analytical and Inorganic Chemistry Department in Tambov State University named after G.R. Derzhavin; e-mail: vits21@mail.ru

Komarova Olga V. — student of Chemical Department in Tambov State University named after G.R. Derzhavin; e-mail: vits21@mail.ru

Академик

**Валентин Михайлович
ИЕВЛЕВ**

к 70-летию со дня рождения



Валентин Михайлович ИЕВЛЕВ — крупный учёный в области материаловедения и технологии наноматериалов, автор 480 научных публикаций, в том числе 5 монографий. Им выполнены фундаментальные исследования закономерностей и механизмов ориентированной кристаллизации пленок широкого спектра материалов и формирования дислокационной субструктуры межфазных границ.

Учёным разработаны теоретические представления о релаксированной атомной структуре границ любых типов и ориентаций в металлических гетеросистемах, экспериментально обнаружены новые проявления размерного эффекта, на основе которых предложены подходы к созданию компактных ориентированных пленочных наноструктур, монокристаллических конденсатов тугоплавких металлов для электронной техники, композиционных покрытий с высокой открытой нанопористостью, покрытий гидроксипатита для биоимплантатов, высоконадёжных систем многослойной металлизации для ряда серий интегральных схем; получены монокристаллические плёнки с низкой плотностью дефектов.

Работы в области фотонной активации твёрдофазных процессов легли в основу новой технологии формирования высококачественных омических контактов, диодов Шоттки, нанокристаллизации аморфных материалов и легирования полупроводников, синтеза плёнок ряда силицидов

металлов, карбидов металлов и кремния, оксидов и полупроводниковых соединений.

В. М. Иевлев — основатель и научный руководитель Региональной научно-исследовательской лаборатории электронной микроскопии и электронографии, заведующий кафедрой материаловедения и индустрии наносистем, научный руководитель технопарка Воронежского госуниверситета, член Научного совета Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов», председатель и член ряда диссертационных советов, председатель регионального экспертного совета РФФИ, член Общественной палаты Воронежской области. Среди его учеников 4 доктора и 30 кандидатов наук.

В. М. Иевлев — заслуженный деятель науки РФ, лауреат форума «Золотой фонд Воронежской области» в номинации «Наука», награждён медалью ордена «За заслуги перед Отечеством» II степени.

Коллектив Воронежского государственного университета и редакция журнала «Конденсированные среды и межфазные границы» поздравляют Иевлева Валентина Михайловича с Днем Рождения!

*Ректорат Воронежского
государственного университета*