

ISSN 0044-1856

Том 60, Номер 1

Январь – Февраль 2024



ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ

ФПЗМ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 60, номер 1, 2024

Физико-химические процессы на межфазных границах

Внутренние давления адсорбата в мезопорах разной геометрии
и вопросы анализа механизмов его течения

Е. С. Зайцева, Ю. К. Товбин

3

Сорбция ионов никеля на гидроксиде железа(III), свежесажленном
из раствора сульфата железа(II). Часть 1. Механизм и эффективность сорбционного процесса

О. Д. Линников, И. В. Родина

14

Сорбция ионов никеля на гидроксиде железа(III), свежесажленном
из раствора сульфата железа(II). Часть 2. Структура и состав осадков гидроксида железа(III)

*О. Д. Линников, И. В. Родина, Г. С. Захарова, И. В. Бакланова, Ю. В. Кузнецова,
А. П. Тютюнник, З. А. Фаттахова, Л. Ю. Булдакова*

25

Перестроение термодинамической границы раздела фаз
при реализации высокоэнергетических химических, электрохимических реакций
и влияние перестроения на характеристики покрытий

А. И. Мамаев, В. А. Мамаева, Ю. Н. Беспалова

34

Наноразмерные и наноструктурированные материалы и покрытия

Формирование покрытий $\text{SiO}_2\text{@NPs}$ ($\text{NPs} = \text{Ag}, \text{Au}, \text{CdS}$) из декановых органогелей
на предметных стеклах в присутствии АОТ

Т. Ю. Подлипская, Н. О. Шапаренко, А. И. Булавченко

47

Новые вещества, материалы и покрытия

ВЧИ—плазменная модификация поверхностных слоев стали 12Х18Н10Т

С. С. Виноградова, М. Ф. Шаехов, А. Е. Денисов

57

Комбинированный метод модификации поверхности нержавеющей сталей

С. С. Виноградова, М. Ф. Шаехов, А. Е. Денисов

67

Влияние параметров плазменно-электролитического оксидирования на состав, структуру и свойства поверхности легированного редкоземельными элементами сплава магния WE43

А. В. Поспелов, А. А. Касач, Д. С. Харитонов, А. Р. Цыганов, И. И. Курило

75

Исследование каталитических свойств и коррозионной стойкости никелевой пены на медной подложке в процессе низкотемпературного окисления этанола в сильнощелочной среде

К. Р. Таранцева, К. В. Таранцев, Е. А. Полянскова

91

Исследование физико-химических свойств порошка на основе сплава Al–2.3%V как сырья для 3D-печати

В. Г. Шевченко, Д. А. Еселевич, Н. А. Попов, М. Н. Бакланов

105

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.12+536.77

ВНУТРЕННИЕ ДАВЛЕНИЯ АДсорБАТА В МЕЗОПОРАХ РАЗНОЙ ГЕОМЕТРИИ И ВОПРОСЫ АНАЛИЗА МЕХАНИЗМОВ ЕГО ТЕЧЕНИЯ

©2024 г. Е. С. Зайцева¹, Ю. К. Товбин^{1,*}

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

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 07.02.2023 г.

После доработки 03.09.2023 г.

Принята к публикации 22.04.2024 г.

Проведен анализ молекулярных однофазных распределений внутри щелевидной и цилиндрических пор с однородными стенками в широком диапазоне давлений и температур, когда в них находятся жидкость или пар. Стенки пор считаются недеформируемыми, они формируют внешнее поле для флюида. Состояние фаз “жидкость в поре” и “пар в поре” удовлетворяет равенству химического потенциала с химпотенциалом объемной фазы. Расчет распределений молекул проведен в рамках модели решеточного газа (МРГ) с простейшим парным потенциалом взаимодействия ближайших соседей. Распределение плотности молекул в неоднородном поле стенок пор связано с локальными распределениями двух видов давлений: изотермического, связанного с химпотенциалом системы, и внутреннего механического давления (или давление расширения в терминах МРГ). Разность каждого из двух видов давлений с соответствующим давлением в объемной фазе определяет расклинивающее давление, которое активно используется при термодинамической интерпретации характеристик тонких прослоек в зависимости от их ширины. Получено, что оба вида расклинивающих давлений в щелевидных и цилиндрических порах пропорциональны друг другу. Коэффициент пропорциональности зависит от параметра потенциала взаимодействия адсорбент – адсорбат и его протяженности, геометрии поры, температуры, а также зависит от ширины цилиндрических пор, но не зависит от ширины щелевидных пор. Размерные производные двух видов расклинивающего давления от ширины поры, через которые выражаются потоки адсорбата, также связаны между собой теми же коэффициентами пропорциональности.

Ключевые слова: молекулярно-статистическая теория, малые системы, поры, размерный фактор, расклинивающее давление

DOI: 10.31857/S0044185624010017, **EDN:** OPLOVG

Взаимосвязи между равновесными и динамическими характеристиками адсорбции привлекают постоянный интерес в силу сложности их изучения и важности для практических приложений. Хорошо известное явление адсорбционного – десорбционного гистерезиса хорошо иллюстрируют как эти сложные взаимосвязи [1–12], так и общие представления о механизмах формирования потоков веществ в сложных пористых системах. Стартовыми положениями при изучении этих взаимосвязей являются равновесные распределения молекул в порах. Эти представления однозначно связаны с характерным размером пор [3, 7, 12–14], которые определяют специфику молекулярных распределений при

разных температурах. Характер распределения адсорбированного вещества в пористых материалах играет важную роль в процессах переноса веществ и в установлении в них равновесного состояния.

Пористые системы часто характеризуются широким распределением пор по размерам. Традиционно они делятся микро-, мезо- и макропоры [13], которые имеют разную функциональную природу. Если в микропорах центральную роль играют прямые межмолекулярные взаимодействия между атомами твердого тела (адсорбента, катализатора, мембраны) и адсорбируемым веществом, а в макропорах поведение флюида определяется свойствами

межмолекулярных взаимодействий и ролью потенциала стенок практически можно пренебречь, то в мезопорах реализуется промежуточный случай, когда важны оба фактора: потенциал стенок и межмолекулярные взаимодействия адсорбата. С характерными размерами пор связаны разные способы описания распределения адсорбата: в микропорах нельзя говорить о формировании границ раздела фаз, которые обычно понимаются в макроскопическом смысле из-за естественной неоднородности поверхностей и сильной флуктуации плотности адсорбата. Но по мере увеличения характерного размера поры распределения адсорбата приобретают свойства малых фаз, которые характеризуются поверхностным натяжением (ПН). Как показано в [12], при фазовом анализе состояний адсорбата область характерных размеров мезопор, в которых реализуется понятие ПН, относится к диапазону от 12–15 нм до 100 нм. Нижняя граница размера относится к так называемой области “узких” пор. В ней реализуются не прямые взаимодействия между стенками за счет кооперативного поведения адсорбата в плотной фазе, что приводит к зависимости критической температуры расслаивания $T_c(H/D)$ от размера поры H/D (H – ширина щелевидной поры, D – диаметр цилиндрической поры), подтвержденной всеми теоретическими методами и существующими адсорбционными измерениями. Для верхней границы кооперативное поведение адсорбата в плотной фазе оказывает влияние на величину критической температуры расслаивания около одного процента (величина $T_c(H/D)$, стремясь к своему объемному значению $T_c(bulk)$).

Данный диапазон размеров пор играет важную роль в процессах транспорта адсорбата [1–12]. Помимо традиционных вопросов в технологических химических процессах адсорбции, катализа и мембранных процессов, данная область размеров играет определяющую роль в процессах смачивания естественных и синтезированных дисперсных фаз типа тканей и порошков [15–17]. Во всех перечисленных системах основным теоретическим подходом являются термодинамические модели с использованием представлений о поверхностном натяжении и о капиллярных явлениях, связанных с формированием парожидкостных менисков при $T < T_c(H/D)$. Такие мениски возникают как при равновесном распределении адсорбата, так и в случае так называемых капиллярных механизмов течений флюида [3, 12]. Они во многом

определяют общее сопротивление прохождению вещества через пористые материалы [7–11].

Основным понятием потоков являются характеристики, порождаемые градиентом давления. Строгий микроскопический подход [12] к процессам транспорта в порах требует разработки специальных программ, поэтому до настоящего времени большинство вопросов о взаимосвязи равновесных и кинетических представлений обсуждается в терминах термодинамических подходов типа капиллярного течения [1–3], “расклинивающего давления” [17] и других. Понятие расклинивающего давления Π активно используется при анализе гистерезиса процессов адсорбции и десорбции, а также гистерезиса краевых углов на открытых поверхностях в задачах смачивания поверхностей, и многих других вопросах [8, 17]. Данное понятие было введено для макроскопических систем, которые являются аналогами щелевидных пор. Оно было введено двумя способами [17], которые не являются идентичными. Первый способ определяет $\Pi = P_1 - P_0$ как разность между давлениями в прослойке на поверхности стенки P_1 (в ограниченной по высоте щели) и в объемной фазе P_0 , чтобы обеспечить механическое равновесие прослойки (стр. 31–32 [17]), и через разность давлений на прослойку в жидкой и парообразной (в газовом пузырьке) фазах (стр. 32–33 [17]), здесь разность $P_1 - P_0$ заменяется уравнением Лапласа – Юнга и считается выполненным условие химического равновесия $\Pi = K\sigma = -RT \ln(P/P_s)/v$, где P_s – давление насыщенного пара, v – объем ячейки.

В данной работе ставится задача провести анализ величин Π с микроскопической точки зрения. Микроскопическая теория адсорбции [12] в последнее время получила развитие за счет появления методик расчетов трех видов поверхностного натяжения, существующих в порах при капиллярной конденсации: пар – жидкость, твердое – пар и твердое – жидкость. Методики расчетов описаны в работах [18–20], поэтому здесь они не дублируются. Это позволяет провести анализ разных приложений концепции расклинивающего давления и аналогичных термодинамических подходов к механизмам течений адсорбата в порах. К ним относятся схема повышенной скорости течения жидкого адсорбата вдоль поверхности по сравнению с течением в объемной фазе [21] и схема капиллярного течения, которая объясняется различием в кривизне менисков при капиллярной конденсации флюида [1–3].

В схемах с потоком вещества за счет приложенной разности механического давления $G = K\Delta P$, где ΔP — разность давлений в соседних сечениях вдоль оси течения, K — коэффициент пропорциональности, зависящий от механизма процесса [21]. Если обсуждать применение понятия расклинивающего давления в задачах транспорта, то $\Delta P = \Pi$. Такая трактовка дана в работах [8, 17] при рассмотрении течения полислойной адсорбционной пленки шириной/высотой h . Здесь считают, что движущей силой потока является отклонение уровня пленки от ее горизонтального уровня. В стационарном режиме течения средняя линейная скорость потока, согласно законам гидродинамики [22–24], запишется как $\bar{v} = K \frac{d\Pi(h)}{dz}$ (уравнение типа Пуазейля) [8], где $K = h^2 / 3\eta$, η — сдвиговая вязкость. Производная вдоль оси движения потока зависит от степени отклонения уровня пленки от горизонтального $d\Pi(h) / dz = (d\Pi / dh) / [dh / dz]$.

В схеме капиллярного течения за счет различия в кривизне менисков при капиллярной конденсации $\Delta P = \Delta\mu = K \ln(P_1 / P_2)$, где $K = \rho RT / M$, ρ и M — плотность и молекулярная масса вещества. Данная связь, если соотнести P_2 давлению объемной фазы P_0 , формально соответствует разности химических потенциалов молекул внутри поры и объемной фазы $\Delta\mu$. С другой стороны, хорошо известно, что разность химических потенциалов отвечает диффузионному типу потоков при любых механизмах смещения [12, 24–27]. В то же время с точностью до знака данная величина использована (см. в [15] Дополнение) как мера расклинивающего давления [17], т.е. $\Delta P = \Delta\mu = \Pi(\mu)$.

Таким образом, разные типы механизмов потоков можно свести к двум типам выражений для ΔP , которые соответствуют разности локальных гидростатических давлений, отвечающих за механическое равновесие, и разности химических потенциалов, связанных с изотермическим давлением вне поры.

Следует отметить, что эти две ситуации возникли из-за использования в термодинамических подходах представления о квазистатическом процессе, который является основным процессом в равновесной термодинамике, и он не различает времена релаксации процессов переноса импульса (уравнения гидродинамики) и массы

(уравнения диффузии) [28]. В такой ситуации условия механического равновесия считаются эквивалентными условию химического равновесия, хотя времена релаксации давления и химпотенциала в парожидкостных системах отличаются от трех-четырех порядков и более [28, 29].

В данной работе сопоставлены обе размерные зависимости от ширины щели H , введенные для механического (внутреннего) и изотермического (внешнего) давлений.

Основы микроскопической модели многократно публиковались, поэтому ниже дано краткое их напоминание. Расчет распределений молекул проведен в рамках модели решеточного газа (МРГ) с простейшим парным потенциалом взаимодействия ближайших соседей. Далее рассмотрены слоевые концентрационные распределения флюида в порах, через которые идет расчет двух давлений. В расчетах варьируются характеристики потенциала адсорбат — адсорбент, а также геометрия пор и температура. В адсорбционных системах стенки пор считают инертными, что относится к сильно неравновесным состояниям, т.к. между компонентами твердого тела и адсорбатом нет обмена частиц, а состояние адсорбента слабо меняется под влиянием адсорбата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модель решеточного газа

В МРГ объем поры разбивается на отдельные элементарные ячейки со стороной, равной диаметру молекулы λ . Ячейкам присваивается порядковый номер f монослоя, отсчитываемого от стенки поры, $1 \leq f \leq H$. В однофазной системе все узлы одного монослоя имеют одинаковую плотность. Внутри слоя с номером монослоя f поры ячейка характеризуется числом связей z_{fg} с соседними ячейками g из ближайшего окружения f , $g \in G(f)$ [14, 17]. В настоящей работе использовалась примитивная кубическая решетка с координационным числом $z = 6$.

Расчет изотермы адсорбции и локальных заполнений узлов (числовые плотности θ_f частиц A в узлах типа f) разных групп, учитывающих энергетическую неоднородность узлов решетки в порах и взаимодействия в квазихимическом приближении (КХП) между ближайшими соседними молекулами, проводится на основе решения системы уравнений [12, 18–20]:

$$\begin{aligned}\theta(P) &= \sum_f F_f \theta_f(P), \quad a_f P = \frac{\theta_f}{1 - \theta_f} \Lambda_f, \quad \Lambda_f = \prod_{g \in G(f)} (1 + x t_{fg})^{z_{fg}}, \\ x &= \exp(-\beta \epsilon_{AA}) - 1, \quad t_{fg} = 2\theta_f / [\delta_{fg} + b_{fg}], \\ \delta_{fg} &= 1 + x(1 - \theta_f - \theta_g), \quad b_{fg} = [\delta_{fg}^2 + 4x\theta_f\theta_g]^{1/2},\end{aligned}\tag{1}$$

где θ — степень заполнения объема пор при давлении P ; F_f — доля узлов f , $\sum_f F_f = 1$; θ_f — мольная доля молекул в узлах f ; $a_f = a_f^0 \exp(\beta Q_f)$ — константа Генри молекул в узлах f , a_f^0 — предэкспоненциальный фактор, $Q_f = Q_f \epsilon^{AA}$, Q_f — потенциал поля стенки в узле f , нормированный на ϵ_{AA} (в настоящей работе задавался потенциал в пристеночном монослое поры $Q_{h=1}$, а в следующих монослоях потенциал рассчитывался как $Q_{2 \leq h \leq h^*} = Q_{h=1}/h^3$, где h^* — монослой поры, до которого действует потенциал стенки поры включительно, $Q_{h>h^*} = 0$), ϵ_{AA} — параметр латерального взаимодействия ближайших соседей, $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B — постоянная Больцмана, T — температура. Дополнительно учитываются следующие нормировочные соотношения для парных вероятностей θ_{fg}^{ij} нахождения частиц i и j на соседних узлах в слоях f и g : $\theta_{fg}^{AA} + \theta_{fg}^{AV} = \theta_f \equiv \theta_f^A$ и $\theta_{fg}^{VA} + \theta_{fg}^{VV} = \theta_f^V = 1 - \theta_f$ (индекс V означает вакансию — свободный узел), а также $\theta_f^A + \theta_f^V = 1$. Данная система решается по отношению к величинам плотности и химпотенциала, заданного в объемной фазе при фиксированной температуре. Это позволяет рассчитать локальные слоевые плотности внутри пор, формирующих однофазную систему адсорбата.

Система имеет общую структуру для щелевидных и цилиндрических пор, отличающихся значениями чисел z_{fg} ($g \neq f$) и долями узлов разного типа F_f (подробнее см. [12, 28]). Выполняется баланс $F_f z_{fg} = F_g z_{gf}$. Также в цилиндрических порах выполняются следующие зависимости от радиуса кривизны цилиндрического монослоя R_f для чисел пар внутри одного монослоя f , z_{ff} и между соседними монослоями $f \pm 1$, $z_{f \pm 1}$ (по аналогии с [28]):

$$z_{f \pm 1}(R) = z_{ff \pm 1}^* (1 - \alpha / R_f), \tag{2a}$$

$$z_{ff+1}(R) = z_{ff \pm 1}^* [1 + (1 - \alpha) / R_f],$$

$$z_{ff}(R) = z_{ff}^* - z_{ff \pm 1}^* (1 - 2\alpha) / R_f, \tag{2б}$$

где $z_{ff \pm 1}^*$ и z_{ff}^* — числа пар на плоской решетке, т.е. при $R_f \rightarrow \infty$; параметр α является структурным па-

раметром, $0 \leq \alpha \leq 1$, в работе принимается $\alpha = 1$, который соответствует термодинамическим построениям.

Равновесное распределение частиц по всему множеству узлов $\{\theta_f\}$ и давление P находили итерационным методом Ньютона из системы уравнений (1), задавая равенство химпотенциалов $\ln(a_f P)$ в объеме и во всех узлах поры. Точность решения этой системы не менее чем 0.1%. Плотности сосуществующих газовой и жидкой фаз в объеме определялись с помощью построения Максвелла [12].

Знание концентрационного профиля $\{\theta_f\}$ между противоположными стенками поры позволяет ввести две величины расклинивающего давления в виде

$$\begin{aligned}\Pi(\mu | H) &= \frac{1}{v_0} \sum_{f=1}^{H/2} F_f (\mu_f - \mu_0), \\ \mu_f &= -\frac{1}{\beta} \ln(a_f P(H))\end{aligned}\tag{3}$$

$$\begin{aligned}\Pi(\pi | H) &= \sum_{f=1}^{H/2} F_f (\pi_f - \pi_0), \\ v_0 \pi_f &= -\beta^{-1} \ln \theta_f^V - \frac{1}{2} \beta^{-1} \sum_{g \in G(f)} \ln \left(\frac{\theta_{fg}^{VV}}{\theta_f^V \theta_g^V} \right),\end{aligned}\tag{4}$$

где μ_0 и π_0 — химпотенциал и давление молекул в объемной фазе, имеющие в данной модели следующие выражения через плотность объемной фазы θ_0 : $\beta \mu_0 = \ln \theta_0 - \ln(1 - \theta_0) + z \ln(1 + x t^{AA})$ и

$$v_0 \pi_0 = -\beta^{-1} \ln \theta^V - \frac{z \beta^{-1}}{2} \ln \frac{\theta^{VV}}{(\theta^V)^2}, \quad \theta^V = 1 - \theta_0.$$

В случае внутреннего давления одной из фаз в выражениях (3) и (4) индекс f относится к порядковому номеру типа узлов соответствующей фазы, иначе это порядковый номер типа узлов, располагающихся в одной из переходных областей между фазами. Индекс g относится к порядковому номеру типов узлов из ближайшего окружения $G(f)$ узла типа f .

Таблица 1. Параметры рассматриваемых систем

№ кривых на рис. 2 и 3	№ полей на рис. 4 и 5	T	Q	h
1	а	0.85	5.0	9
2	б	0.85	9.2	9
3	в	0.85	1.5	9
4	г	0.85	0.5	9
5	д	0.85	5.0	2
6	е	0.61	5.0	9

Условия расчета

Рассматривается аргон в жидком или парообразном состояниях, которые при заданной приведенной температуре τ , $\tau = T/T_{\text{кр}}$, $T_{\text{кр}}$ – критическая температура расслаивания аргона в объеме, отвечают в объеме плотностям и химпотенциалу для двухфазного равновесия. При том же химпотенциале рассматривается жидкое или парообразное состояние аргона в щелевидной поре шириной H или цилиндрической поре диаметром H .

Потенциал поля стенки составляет в первом монослое $f = 1$, примыкающем к стенке, величину Q в единицах энергии взаимодействия ϵ^{AA} и убывает как $Q_f = Q/f^3$ вплоть до монослоя h , так что при $f > h$ прямое взаимодействие молекул аргона со стенкой отсутствует. Параметр h отражает протяженность действия потенциала адсорбент – адсорбат. (Для потенциал стенки $Q = 5$ с $h = 9$: потенциал убывает как $5 : 0.63 : 0.19 : 0.078 : 0.04 : 0.023 : 0.015 : 0.0098 : 0.0069$. Такие малые значения потенциала гарантируют полноту учета влияния потенциала при анализе фазовых состояний адсорбата в порах разной геометрии и гистерезисных явлений по сравнению с общепринятыми оценками $h = 5$ [12].)

В табл.1 указаны соответствующие параметры систем, рассматриваемых на рисунках ниже.

Приведенные значения величины Q отражают диапазон энергий взаимодействия адсорбент – адсорбат, встречающийся в адсорбции [12]: 9.2 отвечает энергии взаимодействия аргон – углерод, 5.0 – аргон – силикагель, 1.5 – полимерным матрицам со слабым притяжением с атомами аргона и 0.5 – плохо смачиваемым полимерным матрицам, содержащим фтор.

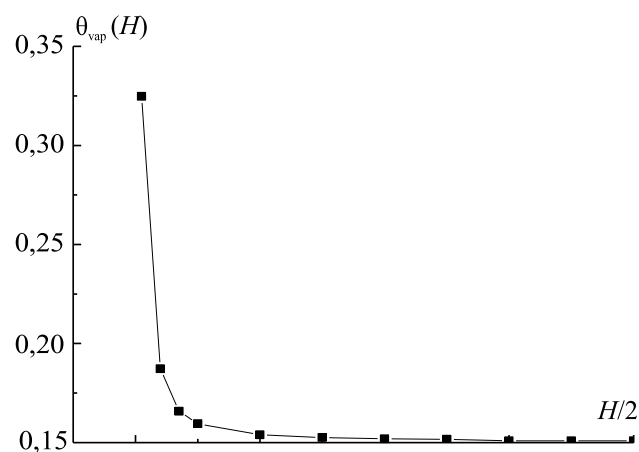
Величины расклинивающего давления приводятся в виде $P\nu_0$ в единицах кал/моль, где ν_0 –

объем ячейки, P – фиксированная величина в жесткой МРГ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При уменьшении размера поры плотность адсорбата в его центральной части повышается за счет увеличения непрямого влияния взаимодействия стенок [12]. По мере приближения стенок между ними возможно увеличение прямого взаимного влияния на плотность адсорбата. На рис. 1 показан типовой случай того, как изменяется с размером поры H плотность аргона в ее центре на примере пара в цилиндрической поре с потенциалом $Q = 5$ и $h = 2$ при температуре $\tau = 0.85$.

Согласно рис. 1 с уменьшением размера поры H увеличивается плотность парообразного аргона в ее центре. Аналогичные результаты были получены и для жидкого аргона, однако диапазон изменения плотности жидкого аргона на один-два порядка ниже.

Рис. 1. Зависимость плотности аргона в центре поры от ее размера H .

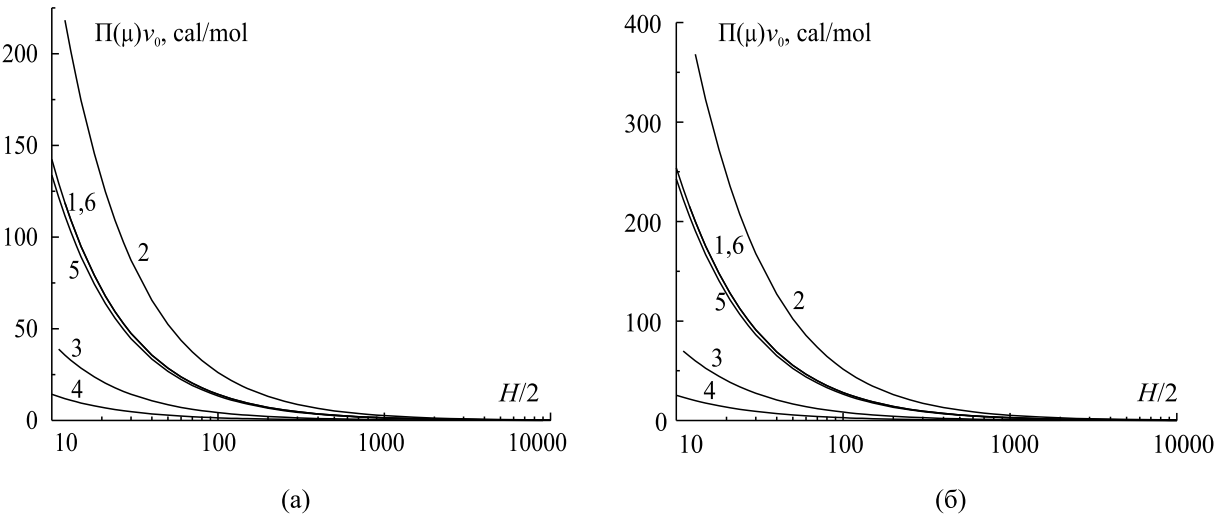


Рис. 2. Зависимость расклинивающего давления от ширины поры.

Таблица 2. Слойные вклады в расклинивающее давление

f	$\Pi_f(\mu)v_0$	$\Pi_f(\pi)v_0$
>12	0	0
12	0	0
11	0	0.07
10	0	0.23
9	1.63	1.35
8	2.32	2.09
7	3.47	3.22
6	5.51	5.22
5	9.52	9.14
4	18.59	17.92
3	44.07	41.94
2	148.75	137.23
1	1190	1041.09

На рис. 2 показана зависимость расклинивающего давления, по определению (2), в щелевидной (рис. 2а) и цилиндрической (рис. 2б) порах при параметрах, перечисленных в табл. 1 (номера кривых определены в табл. 1), от ширины поры H .

Кривые на рис. 2 являются общими для жидкости и пара, т.к. расклинивающее давление, по определению (3), состоит из вкладов исключительно области прямого действия поля стенки, а именно из вкладов коэффициентов a_f , не зависящих от состояния флюида в поре (см. табл. 2).

В табл. 2 показаны локальные вклады от монослоев в щелевидной поре на примере параметров № 1 из табл. 1: $\Pi_f(\mu) = (\mu_f - \mu_0) / v_0$ и $\Pi_f(\pi) = \pi_f - \pi_0$.

В табл. 2 ненулевые значения $\Pi_f(\mu)$, по определению (3), существуют только до монослоя $f = h$ включительно, и данные значения зависят исключительно от свойств стенок, а не от состояния флюида в поре. А значения $\Pi_f(\pi)$ по определению (4) зависят также и от состояния флюида в поре, поэтому наблюдаются ненулевые значения $\Pi_f(\pi)$ за пределами действия по-

тенциала поля стенки $f > h$. Причем локальные вклады в расклинивающее давление $\Pi_f(\mu)$ и $\Pi_f(\pi)$ от первого монослоя $f = 1$ существенно больше вкладов от следующих монослоев $f > 1$, из чего следует, что определяющий вклад в расклинивающее давление дает пристеночная область поры. Как видно из табл. 2, именно этот факт определяет во всех ситуациях, что среднее значение $\Pi(\mu) > \Pi(\pi)$. Дополнительные значения $\Pi_f(\pi)$ в переходных монослоях после монослоя h до монослоев, в которых также $\Pi_f(\pi) = 0$, не компенсируют преобладание величин $\Pi_f(\mu)$ над $\Pi_f(\pi)$ для $f \leq h$.

Согласно рис. 2 при макроскопических размерах поры расклинивающее давление отсутствует, и оно начинает расти с уменьшением ширины поры H . Расклинивающее давление также растет с увеличением Q и с увеличением h . С изменением температуры расклинивающее давление не меняется: кривые 1 и 6 совпадают на рис. 2 ввиду того, как было уже сказано выше, что расклинивающее давление, по определению (3), состоит из вкладов преимущественно от области прямого действия поля стенки и определяется силой взаимодействия с ней.

Сравнение рис. 2а и рис. 2б показывает, что в цилиндрических порах расклинивающее давление больше, чем в щелевидной, что объясняется ограничением объема цилиндрической поры вдоль двух осей по сравнению с одной осью в щелевидной поре. Это приводит к тому, что доли узлов послойного заполнения в при-

стеночной области значительно выше, чем в центральных областях, и это увеличивает их вклад в величину Π .

На рис. 3 показана зависимость производной расклинивающего давления, по определению (3), в щелевидной (рис. 3а) и цилиндрической (рис. 3б) порах при параметрах, перечисленных в табл. 1 (номера кривых расшифрованы в табл. 1), от ширины поры H .

Аналогично с поведением самой величины расклинивающего давления его производная равна нулю при макроскопических размерах поры и растет по модулю с уменьшением ее ширины H . Производная по модулю растет при тех же условиях, при которых растет расклинивающее давление.

Значение расклинивающего давления, по определению (4), соотносится с рассмотренным определением (3) через коэффициент, который в щелевидной поре представляет собой константу, т.е. не зависит от ее ширины H . В цилиндрической поре данный коэффициент изменяется с варьированием ее диаметра H . Это связано с перераспределением весов для отдельных монослоев в случае цилиндрических пор, тогда как в щелевидных порах все веса монослоев одинаковые. При макроскопических размерах цилиндрической поры при одинаковых параметрах этот коэффициент равен коэффициенту в щелевидной поре.

На рис. 4 и 5 даны зависимости коэффициентов от диаметра цилиндрической поры H для

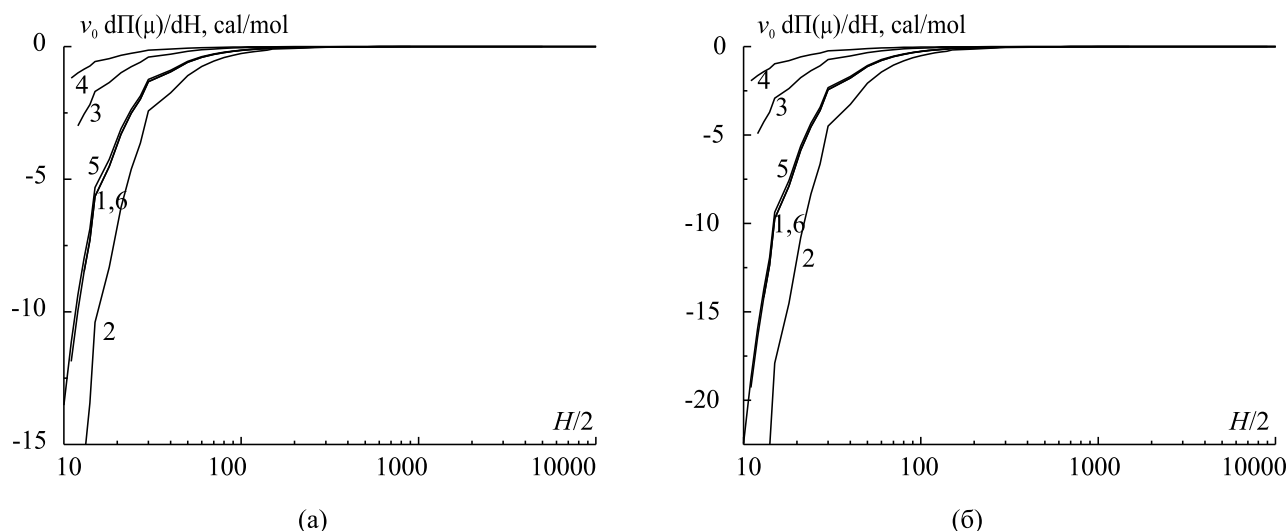


Рис. 3. Зависимость производной расклинивающего давления от ширины поры.

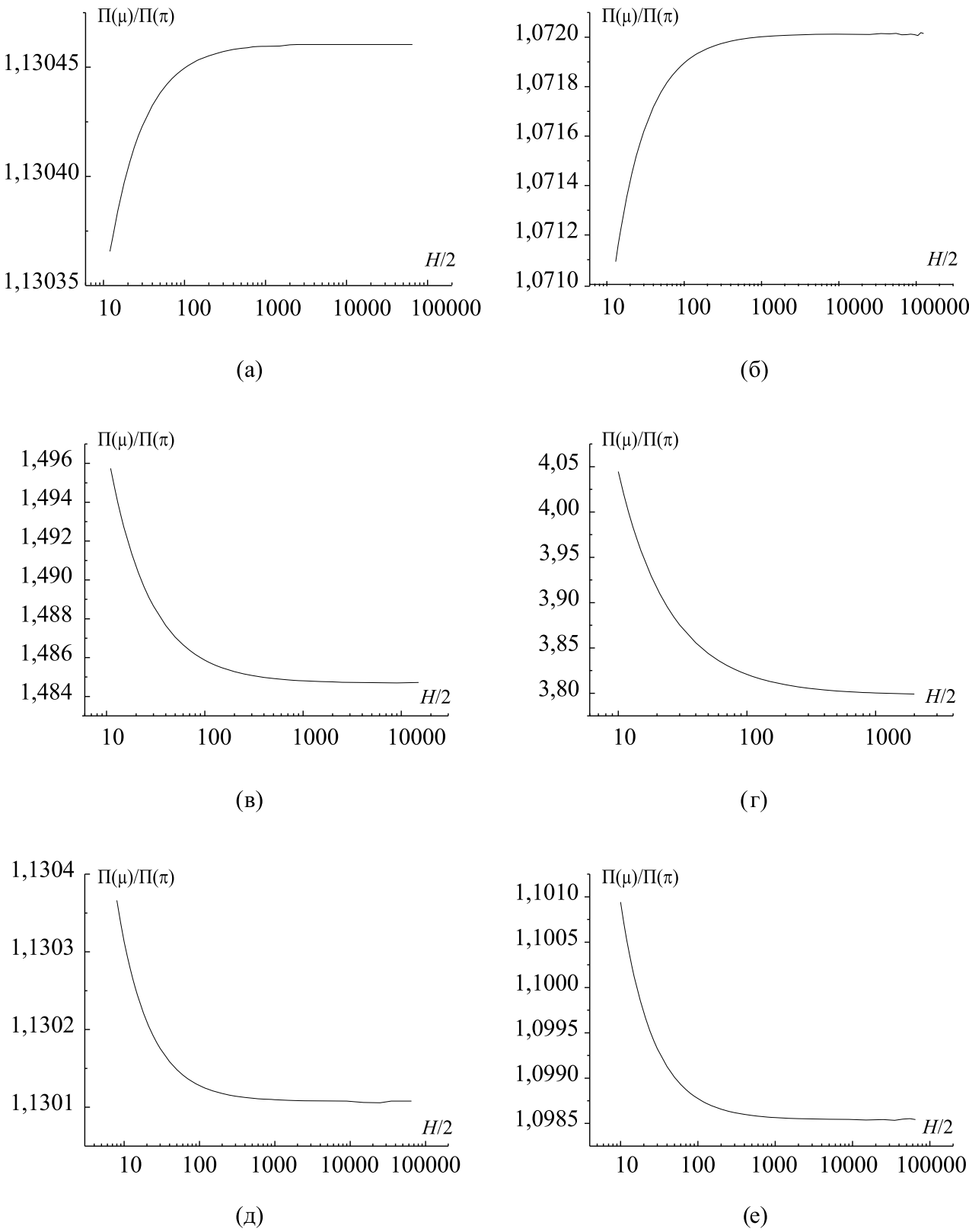


Рис. 4. Зависимости отношения расклинивающего давления по разным определениям для жидкости в цилиндрической поре.

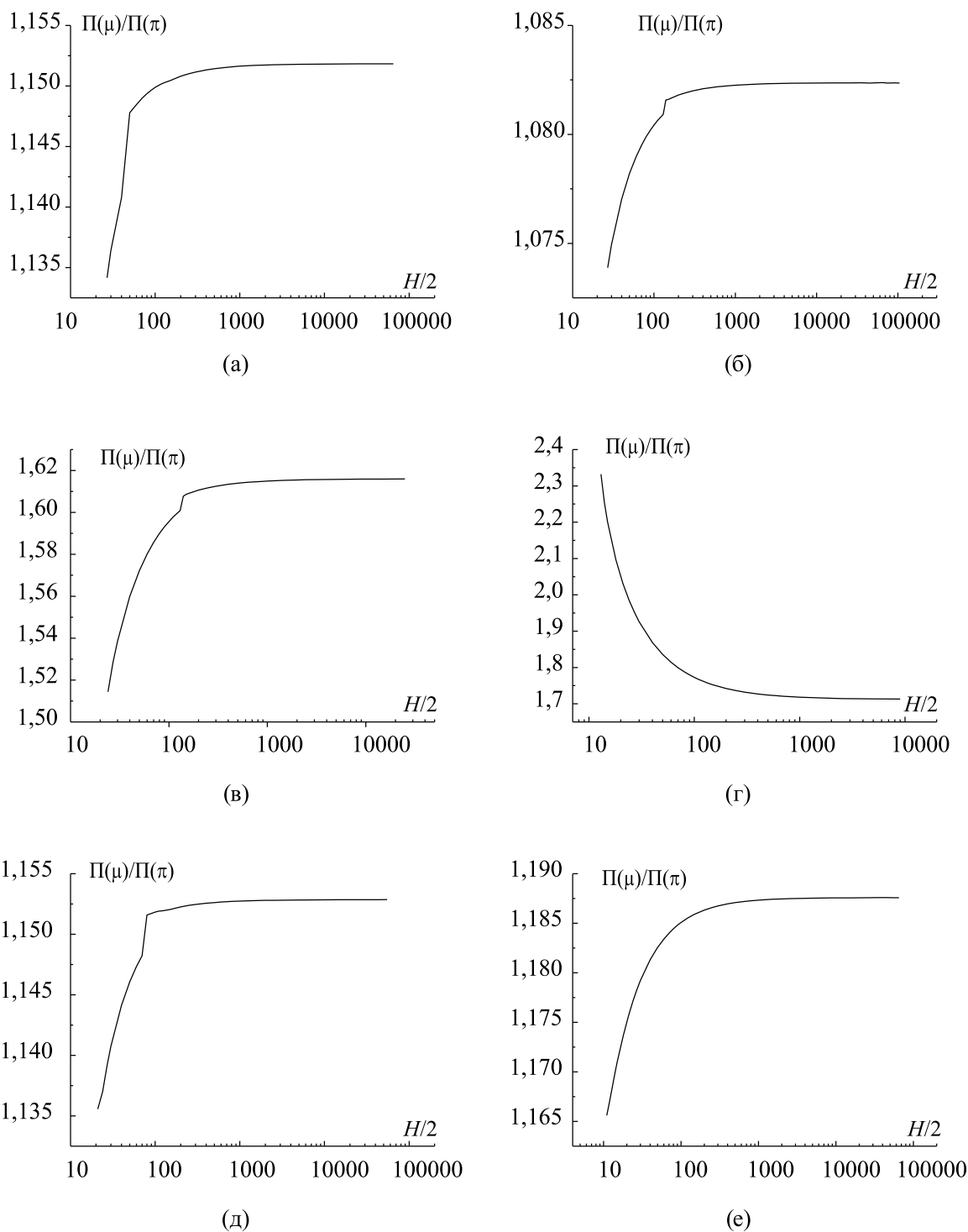


Рис. 5. Зависимости отношения расклинивающего давления по разным определениям для пара в цилиндрической поре.

жидкого (рис. 4) и парообразного (рис. 5) состояния аргона. Поля (а)–(е) на рис. 4 и 5 отвечают параметрам согласно табл. 1.

Согласно рис. 4 и 5, рассматриваемый коэффициент в отношении расклинивающего давле-

ния по разным определениям в цилиндрической поре, убывает с уменьшением ее диаметра H в случае больших потенциалов поля стенки, например с $Q = 5$ (см. рис. 4а для жидкости и 5а для пара) и 9.2 (см. рис. 4б для жидкости и 5б для пара).

Малые значения Q дают, наоборот, увеличение коэффициента с уменьшением H , например с $Q = 0.5$ (см. рис. 4г для жидкости и 5г для пара). Промежуточное значение $Q = 1.5$ дало для жидкости первый тип зависимости (см. рис. 4в), а для пара — второй (см. рис. 5в).

Также для жидкости меняется ход зависимости коэффициента от диаметра H на обратную, т.е. коэффициент растет с уменьшением H , уменьшение h до 2 (см. рис. 4д) и уменьшение температуры T до $0.61T_{cr}$ (см. рис. 4е). В случае пара при тех же параметрах (см. рис. 5д и е) зависимость коэффициента от диаметра H остается прямой, т.е. коэффициент убывает с уменьшением H .

Учитывая, что для расклинивающего давления, по определению (3), было получено постоянство его значения при варьировании температуры T , можно сказать, что сравнение значений коэффициентов на рис. 4а и 5а, при $\tau = 0.85$, и на рис. 4е и 5е, при $\tau = 0.61$, показывает уменьшение расклинивающего давления, по определению (4), в жидкости и его увеличение в паре с уменьшением температуры T . Это справедливо как для цилиндрической поры, так и для щелевидной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные расчеты показывают, что существование двух видов давлений — изотермического и механического — дает возможность ввести два вида расклинивающего давления, отражающего влияние стенок поры на внутренние состояния флюида. Традиционно такие представления используются для термодинамической интерпретации характеристик тонких прослоек в зависимости от их ширины [15, 17]. Полученные идентичные результаты для щелевидных и цилиндрических пор показывают, что понятие расклинивающего давления как разности между изотермическим или механическим давлениями внутри пор и в объемной фазе могут быть введены для пор любой геометрии при их достаточной ширине. Учитывая результаты микроскопической теории [12], такие поры могут быть близкими по форме к сферическим и содержать разного рода сочленения в сложных пористых системах. Первоначальная ориентация понятия “расклинивающее давление” на щелевидные поры существенно расширяется на любые дисперсные системы.

Оба вида “расклинивающего давления” одинаково применимы для паровых и жидких флюидов внутри пор. Уменьшение характерного размера поры увеличивает величину расклинивающего давления. Чем больше потенциал взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом, тем выше величина расклинивающего давления. Уменьшение протяженности потенциала адсорбент — адсорбат уменьшает величину расклинивающего давления из-за разного характера его убывания от стенки вглубь поры. С уменьшением температуры расклинивающее давление, полученное через химпотенциал, не меняется, а расклинивающее давление, полученное через внутренние давления, уменьшается в жидкости и увеличивается в паре.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лыков А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах. М.: ГИТТЛ, 1954.
2. Carman P.C. Flow of gases through porous media. London: Butterworths, 1956.
3. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 252 с.
4. Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики адсорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. 134 с.
5. Чизмаджев Ю.А. и др. Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука, 1971. 364 с.
6. Саттерфильд Ч.Н. Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976. 240 с.
7. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
8. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых телах. М.: Химия, 1982. 320 с.
9. Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. N.Y.: J. Willey & Sons, 1984.
10. Мэйсон Э., Малинаускас А. Перенос в пористых средах: модель запыленного газа. М.: Мир, 1986. 200 с.
11. Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И. Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 376 с.
12. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с.
13. Дубинин М.М. // ЖФХ. 1965. Т. 39. С. 1305.

14. *Плаченов Т.Г., Колосенцев С.Д.* Порометрия. Л.: Химия, 1988. 176 с.
15. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
16. *Джейкок М., Парфит Дж.* Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 270 с.
17. *Дерягин В.Б., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 400 с.
18. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 9. С. 1317.
19. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С.* // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 12. С. 1889.
20. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 2. С. 144.
21. *Food E.A.* // The structure and properties of porous materials. London. 1958. P. 151.
22. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 733 с.
23. *Слезкин Н.А.* Динамика вязкой несжимаемой жидкости. М.: Гостехиздат, 1955. 520 с.
24. *Берд Р., Стюарт В., Лайтфут Е.* Явления переноса. М.: Химия, 1974. 687 с.
25. *Николаев Н.И.* Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. 232 с.
26. *де Гроот С., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.
27. *Маннинг Дж.* Кинетика диффузии атомов в кристаллах. М.: Мир, 1971. 278 с.
28. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с.
29. *Квасников И.А.* Термодинамика и статистическая физика. Т. 1: Теория равновесных систем: Термодинамика. М.: Едиториал УРСС, 2002. 238 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 628.1

СОРБЦИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ НА ГИДРОКСИДЕ ЖЕЛЕЗА(III), СВЕЖЕОСАЖДЕННОМ ИЗ РАСТВОРА СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА(II). ЧАСТЬ 1. МЕХАНИЗМ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОРБЦИОННОГО ПРОЦЕССА

©2024 г. О. Д. Линников^{1,*}, И. В. Родина¹

¹ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН (ИХТТ УрО РАН),
ул. Первомайская, 91, г. Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: linnikov@mail.ru

Поступила в редакцию 27.06.2023 г.

После доработки 03.09.2023 г.

Принята к публикации 22.04.2024 г.

В работе изучены сорбционные свойства гидроксида железа(III), полученного осаждением из раствора сульфата железа(II), в отношении ионов никеля. Исследование выполнено при комнатной температуре на модельном растворе сульфата натрия (400 мг/л), который имитировал загрязненные природные и сточные воды. Показано, что удаление ионов никеля из модельного раствора осадком свежесозданного гидроксида железа(III) при pH 7 и 8 с удовлетворительной точностью описывается классическими изотермами адсорбции Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина – Радускевича. Рассчитанные по последнему уравнению значения свободной энергии адсорбции не превышают 8 кДж/моль, что свидетельствует о физической природе адсорбции и исключает ионообменное взаимодействие ионов никеля с гидроксидом железа(III). Наиболее полно удаление ионов никеля из раствора происходит при сорбции гидроксидом железа(III) при pH 8. Сорбционная емкость гидроксида железа(III) по ионам никеля как при pH 7, так и при pH 8 почти на порядок превосходит аналогичную величину для многих минеральных, углеродных и угольных сорбентов. Сопоставление эффективности сорбционной очистки модельного раствора с помощью осадков гидроксида железа(III), полученных осаждением из растворов сульфата железа(II) и хлорида железа(III), показало, что наиболее глубокое удаление ионов никеля достигается при использовании осадков гидроксида железа(III), полученных из раствора FeCl_3 .

Ключевые слова: гидроксид железа(III), сульфат железа(II), никель, адсорбция, уравнение Ленгмюра

DOI: 10.31857/S0044185624010022, **EDN:** OPJMOO

ВВЕДЕНИЕ

Очистка природных и сточных вод от ионов никеля имеет большое значение для окружающей среды и здоровья человека ввиду их высокой токсичности. Так, ионы никеля способны вызывать онкологические заболевания, приводить к специфическим нарушениям в легких, отдышке. Кроме того, они могут накапливаться в организме человека [1, 2]. В связи с этим российскими нормативами для ионов двухвалентного никеля установлены очень низкие ПДК в питьевой воде (0.1 мг/л), а также водах, сбрасываемых в водоемы рыбохозяйственного значения (0.01 мг/л). Между тем, достижение таких низких остаточных концентраций ионов никеля в растворе при очистке загрязненных вод представляет собой

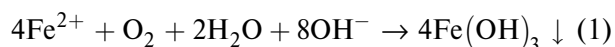
непростую задачу. Так, на большинстве российских предприятий очистку сточных вод от ионов тяжелых металлов производят путем их обработки известковым молоком, в результате которой pH раствора повышается до значений 8–10 и многие ионы тяжелых металлов выпадают в осадок в виде гидроксидов. Однако, как показывает практика, этот метод не всегда позволяет понизить остаточную концентрацию тяжелых металлов, и, в частности, ионов никеля, в очищаемом растворе до нормативных значений [3]. Аналогичная ситуация складывается и при очистке загрязненных природных вод. Одним из способов решения этой задачи является дополнительная очистка таких вод сорбционным методом.

В настоящее время опубликованы данные о возможности сорбции ионов никеля различными

ми углеродными, угольными и минеральными сорбентами [4–10]. Однако их промышленное применение часто сопровождается трудностями, связанными с утилизацией сорбентов после использования. Как известно, сорбционная емкость сорбентов, несмотря на их регенерацию, со временем постепенно снижается. И в какой-то момент приходится их менять. При этом возникает вопрос о безопасном захоронении или утилизации таких отработанных сорбентов, что не всегда может быть легко сделано. В связи с этим продолжается поиск новых эффективных сорбентов, которые можно было бы без затруднений утилизировать после применения. В этом плане представляется перспективным использование в качестве сорбентов оксидов и гидроксидов некоторых тяжелых металлов, в частности железа. Достоинством этих материалов является их компактность при малом размере частиц и, соответственно, высокой удельной поверхности, а также возможность утилизации после применения в металлургическом производстве. Кроме того, оксиды и гидроксиды железа могут быть получены при переработке отработанных сернокислых и серноокислых травильных растворов (ОТР), которые в больших количествах образуются на метизных и металлургических предприятиях. Это, с одной стороны, снизит стоимость сорбентов, а с другой — позволит переработать какую-то часть ОТР.

Отметим, что ранее нами были исследованы сорбционные свойства осадка гидроксида железа(III), полученного осаждением из раствора хлорида железа(III), в отношении ионов никеля при pH 7 и 8 [11, 12]. Установлено, что образующийся осадок имеет брутто-формулу $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ и обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам никеля. Сорбция ионов никеля этим осадком обусловлена протеканием простой физической адсорбции и не сопровождается хемосорбцией или легированием осадка ионами никеля [11, 12].

Аналогичный осадок гидроксида железа(III) может быть также получен из раствора сульфата железа(II). Как известно, осаждение гидроксида железа(III) из растворов солей двухвалентного железа происходит за счет окисления последнего кислородом воздуха, присутствующим в растворенном виде в водных растворах, и при небольших концентрациях ионов железа(II) может быть описано обобщающим уравнением реакции:



По литературным данным, образующийся при этом осадок не всегда имеет брутто-формулу $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ [13–17]. И, по-видимому, его сорбционные свойства по отношению к ионам никеля будут отличаться от свойств ранее исследованного осадка гидроксида железа(III) с брутто-формулой $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$, который осаждается из раствора хлорида железа(III) при pH 7 и 8 [11, 12]. В связи с этим целью данной работы является изучение возможности сорбции ионов никеля свежесоздаваемым осадком гидроксида железа(III), полученным из раствора сульфата железа(II). Представляет интерес также вопрос о составе и структуре осадка гидроксида железа(III), осаждающегося из раствора сульфата железа(II) в условиях наших экспериментов, а также сопоставление сорбционных свойств по отношению к ионам никеля осадков гидроксида железа(III), полученных осаждением из растворов сульфата железа(II) и хлорида железа(III).

Ввиду большого объема полученных экспериментальных данных, работа разбита на две части. В первой части приведены результаты исследований сорбции ионов никеля гидроксидом железа(III), осажденным из раствора сульфата железа(II) при pH 7 и 8, а во второй — данные по структуре, составу и физико-химическим свойствам образовавшегося осадка гидроксида железа(III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили в лабораторных условиях при комнатной температуре ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) на модельном растворе, имитирующем природные сульфатные шахтные воды, а также некоторые типы промышленных промывных сточных вод травления. Модельный раствор готовили путем добавления в дистиллированную воду концентрированного раствора сульфата натрия (10 г/л) до его концентрации 400 мг/л. Осадок гидроксида железа(III) получали осаждением при pH 7 или 8 прямо в модельном растворе.

Эксперимент проводили следующим образом. В заданный объем модельного раствора при непрерывном его перемешивании магнитной мешалкой добавляли расчетное количество концентрированного раствора FeSO_4 (13.57 г/л). Затем для осаждения гидроксида железа(III) его подщелачивали раствором NaOH (5 г/л) до pH 7

или 8. После введения щелочи модельный раствор продолжали перемешивать еще в течение 60 мин для завершения осаждения в нем осадка гидроксида железа(III). При этом pH раствора поддерживали на постоянном значении (7 или 8) раствором гидроксида натрия. Затем в модельный раствор с образовавшимся в нем осадком гидроксида железа(III) вводили заданный объем раствора сульфата никеля, снова корректировали его pH до требуемого значения (7 или 8) и продолжали перемешивать еще в течение 60 мин. Предварительные опыты показали, что указанных промежутков времени (60 мин) было достаточно для осаждения и формирования в модельном растворе осадка гидроксида железа(III) и последующего достижения сорбционного равновесия между ним и ионами никеля. Затем с помощью бумажного фильтра отделяли раствор от осадка гидроксида железа(III). В фильтрате определяли остаточное содержание ионов никеля. Было проведено несколько серий таких экспериментов с начальной концентрацией ионов железа(II) в модельном растворе 12,5, 25, 50 и 100 мг/л и концентрацией ионов никеля в нем 3,13, 6,25 и 10 мг/л. Такой выбор диапазона концентраций ионов никеля был обусловлен необходимостью полного исключения возможности выпадения их в осадок в виде гидроксида при повышении pH модельного раствора до значений 7 и 8 [4, 18].

Величину pH во всех опытах контролировали с помощью pH-метра “АНИОН 4100”. При этом

электроды pH-метра были постоянно погружены в модельный раствор в течение всего эксперимента.

Перемешивание растворов в ходе экспериментов осуществлялось с помощью мешалки MR Hei-Tec (Heidolph Instruments GmbH & Co. KG). Скорость перемешивания составляла 650 об/мин, что позволяло поддерживать во взвешенном состоянии образующийся в растворе осадок гидроксида железа(III).

Фильтрацию растворов производили через бумажный фильтр “синяя лента”. Длительность фильтрации составляла около 15 мин.

При определении концентрации ионов никеля в растворе, чтобы исключить возможное искажение результатов анализа при фильтрации из-за сорбции части ионов никеля на бумажном фильтре, первые порции отфильтрованных растворов объемом около 50 мл отбрасывали и для анализа брали оставшиеся объемы фильтратов. Определение концентрации ионов никеля производили колориметрическим методом с диметилглиоксимом [19] на фотоколориметре КФК-2. Всего делали по три параллельных определения концентрации ионов никеля в растворе. Полученные результаты усредняли.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбция при pH 7

На рис. 1а показано изменение остаточной концентрации ионов никеля в модельном рас-

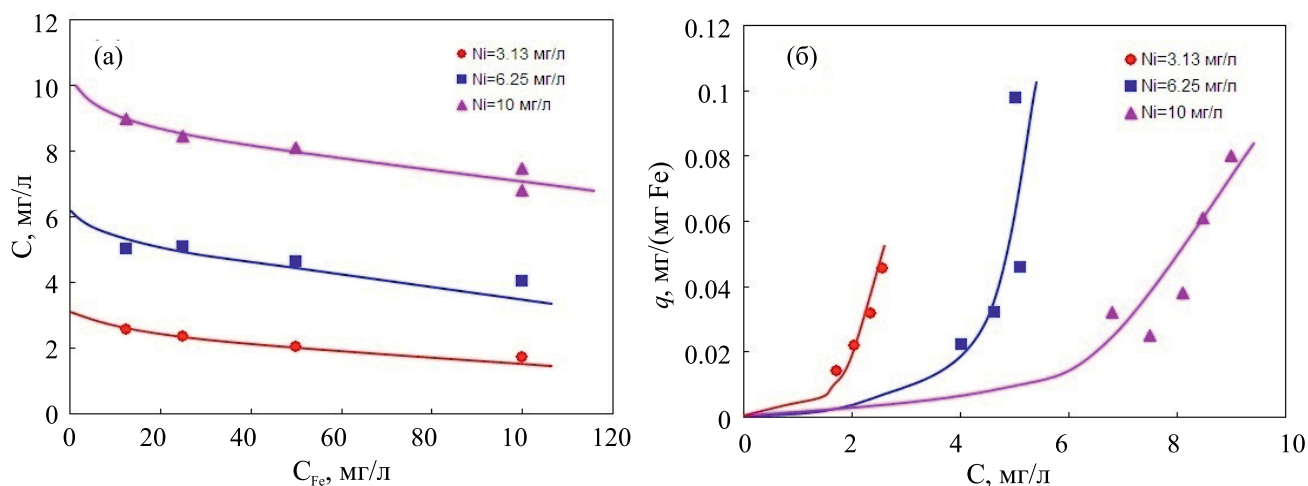


Рис. 1. (а) — изменение концентрации ионов никеля в модельном растворе при его сорбции при pH 7 на образовавшемся в растворе при pH 7 осадке гидроксида железа(III); (б) — изотермы сорбции ионов никеля на осадке гидроксида железа(III) при pH 7. C — концентрация ионов никеля в растворе; C_{Fe} — начальная концентрация ионов железа(II) в модельном растворе при осаждении гидроксида железа(III); q — величина сорбции ионов никеля на осадке гидроксида железа(III).

творе при pH 7 при увеличении в нем начальной концентрации ионов железа(II), предварительно введенных в раствор для осаждения гидроксида железа(III). Как видно, остаточная концентрация ионов никеля в модельном растворе последовательно уменьшается с увеличением в нем концентрации осадка гидроксида железа(III). Так, при сорбции ионов никеля на осадке гидроксида железа(III), образовавшемся при начальной концентрации ионов железа(II) в растворе 100 мг/л, концентрация ионов никеля снижается с 10 мг/л до 6.8–7.5 мг/л, с 6.25 мг/л до 4.02 мг/л и с 3.13 мг/л до 1.72 мг/л (рис. 1а).

Изотермы сорбции ионов никеля при pH 7 на образовавшемся при pH 7 осадке гидроксида железа(III), рассчитанные по данным, представленным на рис. 1а, показаны на рис. 1б. Отметим, что величина сорбции q на рис. 1б, как и ранее [11], имеет размерность мг/(мг Fe). Это означает, что расчет сделан на начальную концентрацию ионов железа(II) в растворе, а не на концентрацию образовавшегося в нем осадка гидроксида железа(III), который в данном случае является сорбентом:

$$q = \frac{C_{in} - C}{C_{Fe}}, \quad (1)$$

где C_{in} — начальная концентрация ионов никеля в растворе, мг/л.

Такой расчет величины q обусловлен удобством последующего возможного использования полученных результатов на практике в технологических расчетах.

Из рис. 1б видно, что вместо одной ожидаемой обобщающей кривой имеют место три отдельные изотермы сорбции. Необычный вид зависимостей на рис. 1б, как и ранее в [11], можно объяснить, если предположить, что осадки гидроксида железа(III), осажденные при разных начальных концентрациях ионов железа(II) в модельном растворе, имеют различную удельную поверхность. Другими словами, отсутствует прямая пропорциональность между начальной концентрацией ионов железа(II) в растворе и общей площадью поверхности образующихся при этом осадков гидроксида железа(III). Это предположение подтверждает рис. 2. На нем приведены изотермы сорбции, рассчитанные по данным рис. 1а для одинаковых начальных концентраций ионов железа(II), введенных в мо-

дельный раствор в начале опыта при получении в нем осадка гидроксида железа(III).

Из рис. 2 видно, что при таком расчете изотерм сорбции для каждой начальной концентрации ионов железа(II) в растворе наблюдается сорбционная зависимость, которую можно отнести к типичным изотермам L-типа [20]. Такой тип изотерм сорбции обычно хорошо описывается классическим уравнением Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции

$$q = q_{\infty} \frac{K_L \times C}{1 + K_L \times C}, \quad (2)$$

а также эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$q = K_F C^{\frac{1}{n}}, \quad (3)$$

где q_{∞} — емкость адсорбционного моно слоя сорбента, мг/(мг Fe); K_L — константа адсорбционного равновесия, л/мг; K_F — коэффициент пропорциональности; n — показатель степени ($n > 1$).

В линейной форме уравнения (2) и (3) имеют, соответственно, следующий вид:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\infty}} + \frac{1}{q_{\infty} K_L} \times \frac{1}{C}, \quad (4)$$

$$\lg q = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C. \quad (5)$$

Представляет интерес также оценка энергии взаимодействия адсорбированного вещества с сорбентом. Для этого часто используется уравнение Дубинина — Радускевича [5, 10]:

$$q = q_{\infty} \exp(-k\varepsilon^2), \quad (6)$$

или (после логарифмирования) в линейной форме:

$$\ln q = \ln q_{\infty} - k\varepsilon^2, \quad (7)$$

где k — константа, относящаяся к средней энергии адсорбции; ε — потенциал Поляни, рассчитываемый по формуле:

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C). \quad (8)$$

Свободная энергия адсорбции (E) находится по уравнению:

$$E = 1 / \sqrt{2k}. \quad (9)$$

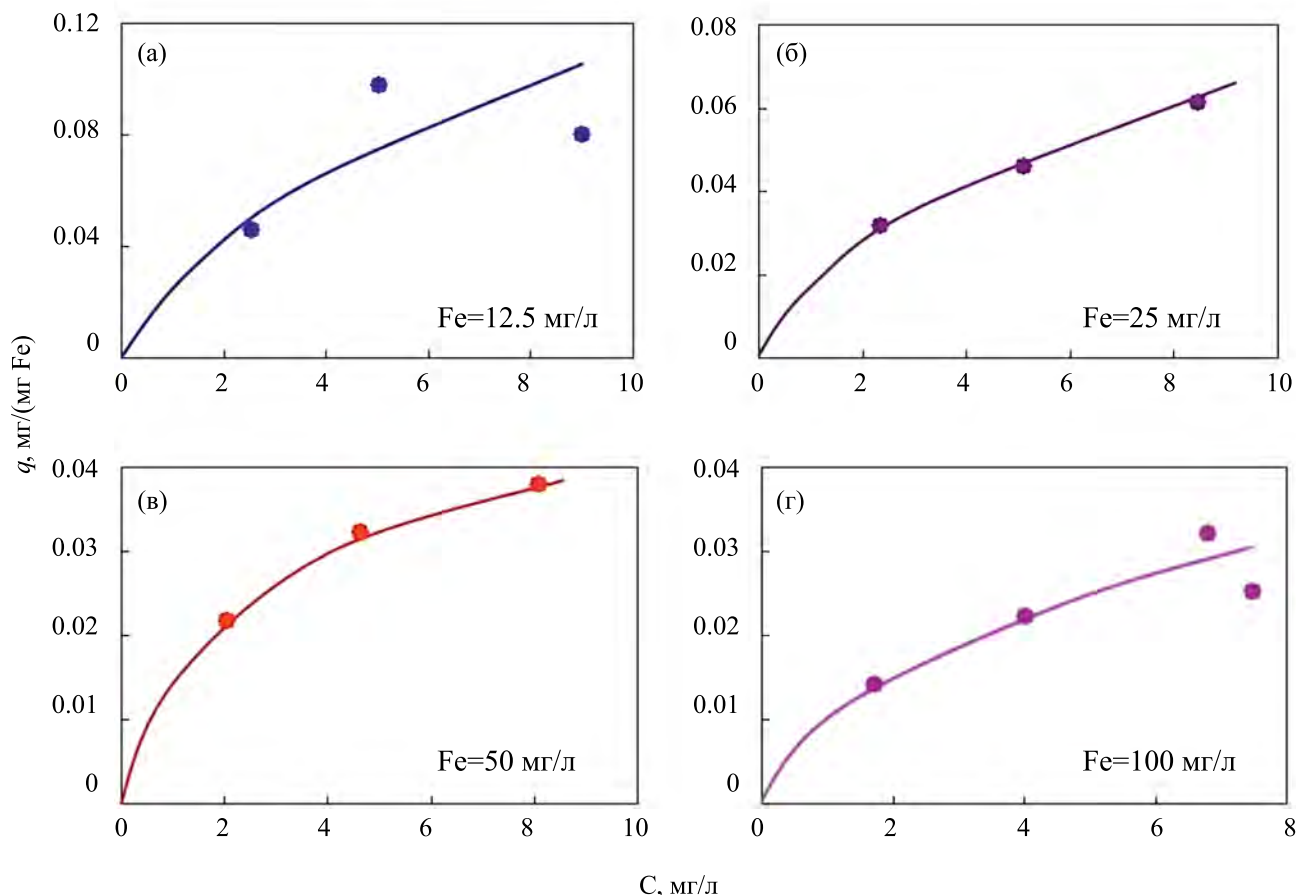


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов никеля при pH 7 осадками гидроксида железа(III), полученными осаждением в модельном растворе при pH 7 при разных начальных концентрациях ионов железа(II): (а) $C_{Fe} = 12.5$ мг/л, (б) $C_{Fe} = 25$ мг/л, (в) $C_{Fe} = 50$ мг/л, (г) $C_{Fe} = 100$ мг/л.

Известно, что если E лежит в диапазоне 8–16 кДж/моль, то процесс адсорбции протекает путем ионного обмена. При $E < 8$ кДж/моль имеет место физическая адсорбция [5, 10].

Типичные результаты обработки экспериментальных данных в координатах уравнений (4), (5) и (7) показаны на рис. 3, из которого видно, что все полученные экспериментальные точки могут быть аппроксимированы прямыми. Это свидетельствует о том, что сорбция ионов никеля, образовавшихся в модельном растворе осадком гидроксида железа(III), может быть с удовлетворительной точностью описана классическими изотермами Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина – Радужкевича. Рассчитанные по экспериментальным данным параметры уравнений (2), (3) и (6) приведены в табл. 1.

Сравнение коэффициентов корреляции уравнений (2), (3) и (6) (см. табл. 1) показыва-

ет, что они очень близки между собой и имеют достаточно высокие значения. В целом все три классические изотермы с удовлетворительной точностью описывают сорбцию ионов никеля осадком гидроксида железа(III), осажденным из раствора $FeSO_4$. Сопоставление сорбционных емкостей осадков гидроксида железа(III) по отношению к ионам никеля, рассчитанных по уравнениям Ленгмюра и Дубинина – Радужкевича, показывает, что вычисление по изотерме Дубинина – Радужкевича дает более низкие значения этой величины. С ростом начальной концентрации ионов железа(II) в растворе сорбционная емкость осадков в обоих случаях снижается. Это косвенным образом подтверждает ранее сделанный вывод о зависимости удельной поверхности образующихся осадков от начальной концентрации ионов железа(II) в растворе. В данном случае наблюдается снижение удельной поверхности образующихся осадков за счет,

Таблица 1. Параметры уравнений Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина – Радушкевича при сорбции ионов никеля при pH 7 осадком гидроксида железа(III), осажденным в модельном растворе при pH 7, и разных начальных концентрациях ионов железа(II) в нем. R – коэффициент корреляции

Начальная концентрация ионов железа(II) в модельном растворе, мг/л	12.5	25	50	100
Параметры уравнения Фрейндлиха				
K_F	0.0339	0.0203	0.0166	0.0111
n	2.15	1.95	2.45	2.09
R	0.740	0.999	0.993	0.937
Параметры уравнения Ленгмюра				
q_∞ , мг/(мг Fe)	0.1672	0.0878	0.0509	0.0406
K_L , л/мг	0.0124	0.2374	0.3673	0.3094
R	0.88	0.994	0.999	0.973
Параметры уравнения Дубинина – Радушкевича				
q_∞ , мг/(мг Fe)	0.1006	0.0601	0.0385	0.029
E , кДж/моль	0.668	0.767	0.920	0.938
R	0.892	0.960	0.991	0.937

по-видимому, агрегации (коагуляции) их частиц. Ясно, что при этом происходит внутреннее перекрывание поверхностей первичных частиц в агрегатах, т.е. часть их поверхности внутри агрегатов становится недоступной для раствора, что и приводит к снижению удельной поверхности такого агрегированного осадка.

Кроме снижения q_∞ с ростом C_{Fe} наблюдается также изменение величины константы адсорбционного равновесия K_L , а именно ее рост. Это, возможно, связано с изменением состояния поверхности осадка гидроксида железа(III) при коагуляции (агрегации) его частиц.

Рассчитанные по уравнению Дубинина – Радушкевича значения свободной энергии адсорбции (E) не превышают 8 кДж/моль (см. табл. 1), что указывает на физическую природу адсорбции и исключает ионообменное взаимодействие ионов никеля с гидроксидом железа(III).

Интересно сравнить полученные результаты с данными работы [11], где также при pH 7 изучалась сорбция ионов никеля на осадке гидроксида железа(III), но осажденном из раствора $FeCl_3$. Так, показатель степени уравнения Фрейндлиха

по данным [11] имеет на порядок более высокие значения, чем найденные в данной работе. Кроме того, в [11] наблюдается его довольно резкое снижение с ростом начальной концентрации ионов железа(III) в растворе. При этом значения сорбционной емкости образовавшихся осадков в [11], рассчитанные по уравнениям Ленгмюра и Дубинина – Радушкевича, очень близки к найденным в данной работе (табл. 1). Однако если в [11] имеет место последовательное снижение константы адсорбционного равновесия в уравнении Ленгмюра (K_L) с ростом начальной концентрации ионов железа(III) в растворе, то в данной работе, наоборот, наблюдается ее рост с возможным выходом на плато. Вдобавок значения K_L , найденные в [11], почти на два порядка превышают аналогичные величины, полученные в данной работе (см. табл. 1). Все это может свидетельствовать о различиях в структуре образовавшихся осадков гидроксида железа(III), об их разных брутто-формулах.

Сорбция при pH 8

Изменение остаточной концентрации ионов никеля в модельном растворе при pH 8 при увеличении в нем начальной концентрации ионов

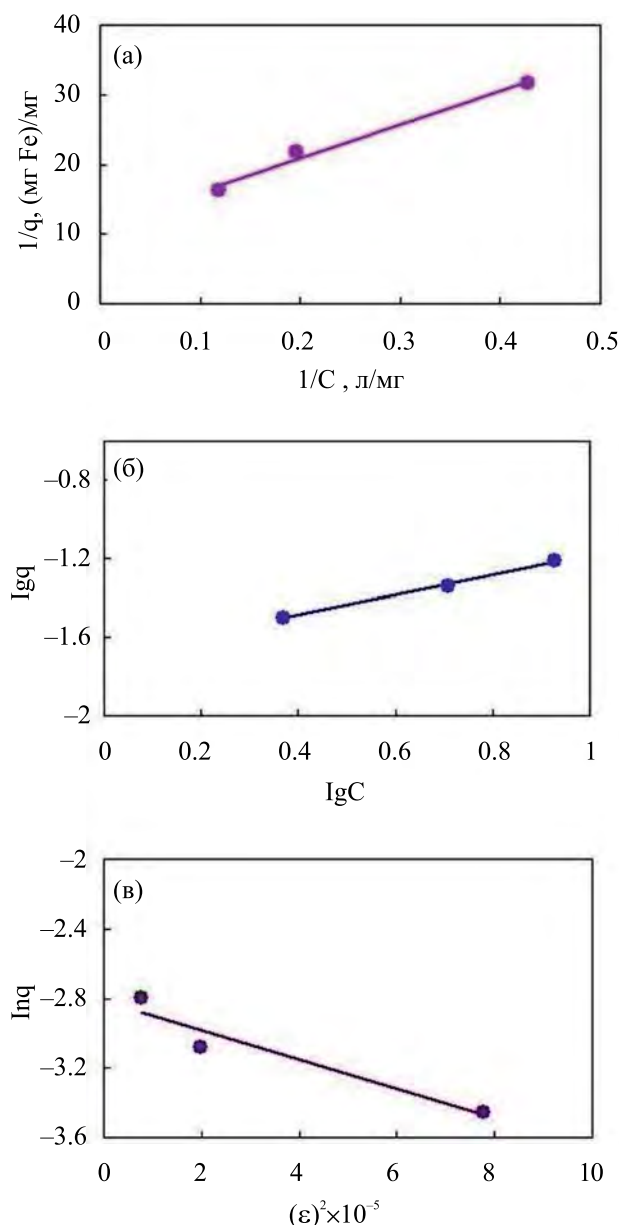


Рис. 3. Экспериментальные данные по сорбции ионов никеля при pH 7 осадком гидроксида железа(III), осажденном в модельном растворе при pH 7 и $C_{\text{Fe}} = 25$ мг/л, в координатах уравнений: (а) – (4), (б) – (5), (в) – (7).

железа(II), предварительно введенных в раствор для осаждения гидроксида железа(III), показано на рис. 4а.

Как видно, в данном случае, так же как и при pH 7, наблюдается последовательное снижение остаточной концентрации ионов никеля в растворе при увеличении в нем концентрации осадка гидроксида железа(III). При этом имеет место более глубокая очистка раствора от ионов никеля. Например, если при pH 7 и начальной

концентрации ионов никеля в растворе 10 мг/л остаточная концентрация его ионов в растворе при $C_{\text{Fe}} = 100$ мг/л составляла 6.8–7.5 мг/л (рис. 1а), то при pH 8 в тех же экспериментальных условиях получаем $C = 3.4$ –3.6 мг/л (рис. 4а). Аналогично, если при pH 7, $C_{\text{Fe}} = 100$ мг/л и начальной концентрации ионов никеля в растворе 6.25 мг/л остаточная концентрация его ионов в растворе была равна 4 мг/л (рис. 1а), то при pH 8 в тех же экспериментальных условиях мы имеем $C = 2.4$ мг/л (рис. 4а).

Изотермы сорбции ионов никеля при pH 8 на образовавшемся при pH 8 осадке гидроксида железа(III), рассчитанные по данным, представленным на рис. 4а, показаны на рис. 4б. Видно, что их вид близок к аналогичным зависимостям, полученным при pH 7 (рис. 1б). Это свидетельствует о том, что в данном случае, как и при pH 7, осадки гидроксида железа(III), осажденные при разных начальных концентрациях ионов железа(II) в модельном растворе, имеют различную удельную поверхность. Заметим, что в работе [11] при pH 8 этого не наблюдалось и там все экспериментальные точки хорошо легли на одну кривую.

Примеры изотерм сорбции, рассчитанных по данным рис. 4а для одинаковых начальных концентраций ионов железа(II), введенных в модельный раствор в начале опыта при получении в нем осадка гидроксида железа(III), приведены на рис. 5.

Из рис. 5 видно, что, как и следовало ожидать, расчет изотерм сорбции для одинаковых начальных концентраций ионов железа(II), введенных в модельный раствор в начале опыта для получения в нем осадка гидроксида железа(III), приводит к типичным изотермам L-типа [20]. Это подтверждает, что, как и при pH 7, необычный вид кривых на рис. 5б обусловлен изменением удельной поверхности осадка гидроксида железа(III) при его осаждении из растворов с разной начальной концентрацией ионов железа(II).

Для определения механизма и параметров сорбционного процесса полученные экспериментальные данные были обработаны по уравнениям Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина – Радужкевича. Полученные зависимости были подобны представленным на рис. 3, и, чтобы не загромождать статью, мы их здесь не приводим. Рассчитанные по экспериментальным данным

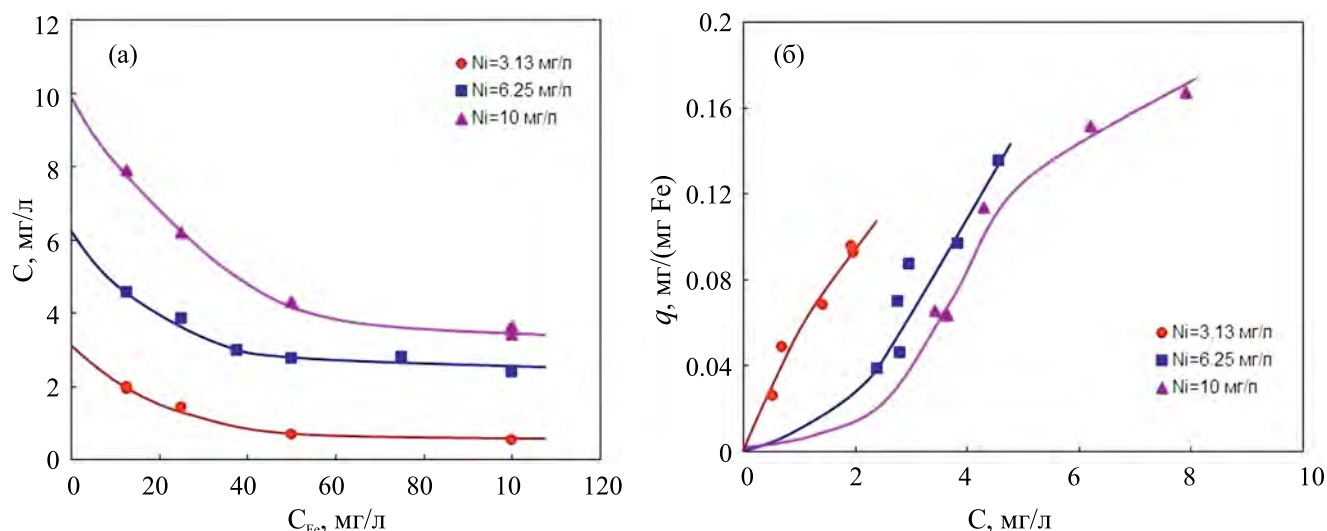


Рис. 4. (а) – изменение концентрации ионов никеля в модельном растворе при его сорбции при pH 8 на образовавшемся в растворе при pH 8 осадке гидроксида железа(III); (б) – изотермы сорбции ионов никеля на осадке гидроксида железа(III) при pH 8.

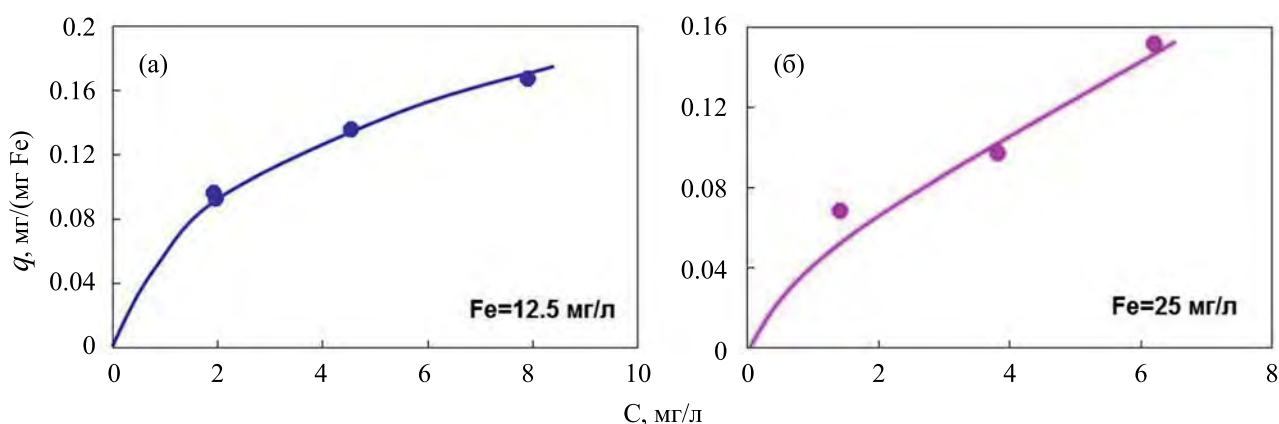


Рис. 5. Изотермы сорбции ионов никеля при pH 8 осадками гидроксида железа(III), полученными осаждением в модельном растворе при pH 8 при разных начальных концентрациях ионов железа(II): (а) $C_{Fe}=12.5$ мг/л, (б) $C_{Fe}=25$ мг/л.

параметры уравнений (2), (3) и (6) представлены в табл. 2.

Анализ результатов, представленных в табл. 2, показывает, что тут наблюдаются те же закономерности, что и при сорбции при pH 7 (см. табл. 1). При этом уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра примерно с одинаковой точностью описывают сорбционный процесс, а изотерма Дубинина – Радушкевича – несколько хуже. На это указывают соответствующие коэффициенты корреляции (табл. 2). Так же, как и при pH 7, с увеличением начальной концентрации ионов

железа(II) в модельном растворе сорбционная емкость образующегося осадка гидроксида железа(III) по ионам никеля падает, а константа адсорбционного равновесия K_L в уравнении Ленгмюра, наоборот, растет. Расчет величины сорбционной емкости по изотерме Дубинина – Радушкевича дает более низкие значения по сравнению с аналогичными вычислениями по уравнению Ленгмюра. При этом полученные значения как сорбционной емкости, так и константы адсорбционного равновесия превышают аналогичные величины для pH 7. Значения сво-

Таблица 2. Параметры уравнений Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина – Радушкевича при сорбции ионов никеля при pH 8 осадком гидроксида железа(III), осажденном в модельном растворе при pH 8 и разных начальных концентрациях ионов железа(II) в нем

Начальная концентрация ионов железа(II) в модельном растворе, мг/л	12.5	25	50	100
Параметры уравнения Фрейндлиха				
K_F	0.0719	0.0543	0.0546	0.0333
n	2.44	1.93	2.42	2.24
R	0.998	0.966	0.930	0.925
Параметры уравнения Ленгмюра				
q_∞ , мг/(мг Fe)	0.215	0.182	0.111	0.068
K_L , л/мг	0.402	0.405	1.117	1.175
R	0.995	0.955	0.923	0.923
Параметры уравнения Дубинина – Радушкевича				
q_∞ , мг/(мг Fe)	0.165	0.135	0.095	0.058
E , кДж/моль	1.000	1.118	2.236	2.236
R	0.979	0.887	0.852	0.860

бодной энергии адсорбции (E), рассчитанные по уравнению Дубинина – Радушкевича, так же как и при pH 7, не превышают 8 кДж/моль (табл. 2). Это указывает на физическую природу адсорбции и исключает ионообменное взаимодействие ионов никеля с гидроксидом железа(III). При сравнении с работой [11] видно, что найденные там при pH 8 значения параметров уравнения Ленгмюра $q_\infty = 0.242$ мг/(мг Fe) и $K_L = 0.565$ л/мг очень близки к аналогичным данным в табл. 2 для $C_{Fe} = 12.5$ мг/л. Последнее свидетельствует о том, что при $C_{Fe} = 12.5$ мг/л в растворе образуется наименее агрегированный осадок гидроксида железа(III).

Ранее в [11] уже отмечалось, что адсорбционная емкость свежесосажденного осадка гидроксида железа(III) по ионам никеля примерно на порядок выше аналогичной величины для многих минеральных, углеродных и угольных сорбентов [4–10]. Однако неясно, какую из исследованных солей железа ($FeSO_4$ или $FeCl_3$) предпочтительней использовать для получения свежесосажденного осадка гидроксида железа(III). Простое сравнение адсорбционных емкостей не позволяет сделать такой выбор, т.к. необходимо еще учитывать значения констант адсорбционного равновесия. Для такой сравнительной оценки может быть полезно уравнение Ленгмюра, которое после преобразований принимает вид [11]:

$$C = \frac{1}{2K_L} \left(-b + \sqrt{b^2 + 4K_L C_{in}} \right), \quad (10)$$

где $b = 1 - K_L \times C_{in} + q_\infty \times K_L \times C_{Fe}$.

Формула (10) позволяет рассчитать остаточную концентрацию адсорбируемого вещества (в данном случае – ионов никеля) в растворе в зависимости от начальной концентрации ионов железа в нем и параметров уравнения Ленгмюра. Результаты сравнительных расчетов по этому уравнению для pH 7 и 8 и начальной концентрации ионов никеля в растворе 10 мг/л, данным табл. 1 и 2, а также работы [11] графически представлены на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что как при pH 7, так и при pH 8 использование в качестве сорбента осадка гидроксида железа(III), свежесосажденного из раствора хлорида железа(III), приводит к более глубокому удалению из модельного раствора ионов никеля по сравнению с аналогичным осадком (сорбентом), полученным из раствора сульфата железа(II). Особенно это заметно при проведении процесса адсорбции при pH 8. Так, при pH 8 и $C_{Fe} = 100$ мг/л расчетная остаточная концентрация ионов никеля в растворе при использовании в качестве сорбента осадка гидроксида железа(III), осажденного из раствора $FeCl_3$, составляет 1 мг/л, в то время как при получении такого же осадка из раствора $FeSO_4$ – 4.3 мг/л.

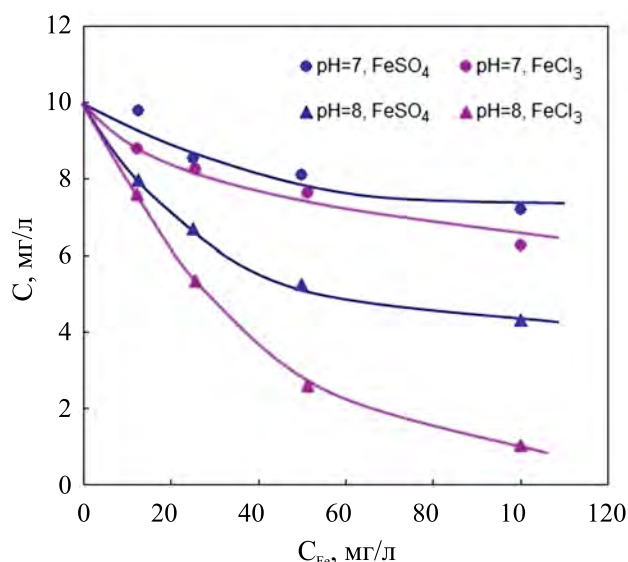


Рис. 6. Расчетное изменение концентрации ионов никеля в модельном растворе при его адсорбции при pH 7 и 8 на образовавшихся при pH 7 и 8 осадках гидроксида железа(III), осажденных из растворов сульфата железа(II) и хлорида железа(II) (расчет по уравнению (10) и данным работы [11], а также табл. 1 и 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполненные исследования показали, что гидроксид железа(III), полученный осаждением из раствора сульфата железа(II) при pH 7 и 8, способен адсорбировать на своей поверхности ионы токсичного двухвалентного никеля. Наиболее полно их удаление из очищаемого раствора происходит при проведении процесса сорбции при pH 8.

Адсорбция ионов никеля из раствора осадком гидроксида железа(III) при pH 7 и 8 с удовлетворительной точностью описывается классическими изотермами адсорбции Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина – Радускевича.

Свободные энергии адсорбции, рассчитанные по уравнению Дубинина – Радускевича, как для pH 7, так и для pH 8, не превышают 8 кДж/моль, что указывает на физическую природу адсорбции и исключает ионообменное взаимодействие ионов никеля с осадком гидроксида железа(III).

Сорбционная емкость гидроксида железа(III), осажденного из раствора сульфата железа(II), по ионам никеля при pH 7 и 8 почти на порядок превосходит аналогичную величину для многих минеральных, углеродных и угольных сорбентов.

С увеличением начальной концентрации ионов железа(II) в растворе адсорбционная емкость осаждаемых осадков гидроксида железа(III) падает, что обусловлено агрегацией их частиц, приводящей к снижению удельной поверхности осадков.

Сопоставление эффективности сорбционной очистки модельного раствора с помощью осадков гидроксида железа(III), полученных осаждением из растворов хлорида железа(III) и сульфата железа(II), показало, что наиболее полное удаление ионов никеля достигается при использовании осадков гидроксида железа(III), полученных из раствора $FeCl_3$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН, а также при финансовой поддержке Правительства Свердловской области и Российского фонда фундаментальных исследований, проект №20-48-660038.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Salnikow K., Zhitkovich A.* // Chem. Res. Toxicol. 2008. V. 21. P. 28–44.
<http://doi.org/10.1021/tx700198a>
2. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks to Humans: Chromium, Nickel and Welding. V. 49, IARC, Lyon, France, 1990.
3. *Виноградов С.С., Кудрявцев В.Н.* // Водоснабжение и канализация. 2010. № 5–6. С. 113–118.
4. *Линников О.Д., Родина И.В., Бакланова И.В., Сунцов А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов 2021. Т. 57. № 3. С. 255–261.
<https://doi.org/10.31857/S0044185621030165>
5. *Donat R., Akdogan A., Erdem E., Cetisli H.* // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 286. P. 43–52.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.045>
6. *Линников О.Д., Родина И.В.* // Химическая технология. 2020. Т. 21. № 5. С. 199–204.
<https://doi.org/10.31044/1684-5811-2020-21-5-199-204>
7. *Sivrikaya S., Albayrak S., Imamoglu M., Gundogdu A. et al.* // Desalination and water treatment. 2021. V. 50. № 1–3. P. 2–13.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2012.708234>
8. *Krasil'nikov V.N., Linnikov O.D., Gyrdasova O.I., Rodina I.V., Tyutyunnik A.P., Baklanova I.V., Polyakov E.V., Khlebnikov N.A., Tarakina N.V.* // Solid state Sciences. 2020. V. 108. P. 106429.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106429>

9. *Amin Islam Md., Rabiul Awual Md., Angove M.J.* // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2019. V. 7. P. 103305.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103305>
10. *Yang S., Li J., Shao D., Hu J., Wang X.* // J. Hazard. Mater. 2009. V. 166. P. 109–116.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.003>
11. *Линников О.Д., Родина И.В.* // Физикохим. поверхн. и защита матер. 2022. Т. 58. № 6. С. 574–582.
<https://doi.org/10.31857/S0044185622060109>
12. *Линников О.Д., Родина И.В., Захарова Г.С. и др.* // Физикохим. поверхн. и защита матер. 2023. Т. 59. № 1. С. 28–35.
<https://doi.org/10.31857/S0044185622060110>
13. *Kiyama M. and Takada T.* // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1972. V. 45. P. 1923–1924.
14. *Misawa T., Yashimoto K. and Shimodaira S.* // Corrosion Science. 1974. V. 14. P. 131–149.
15. *Deng Y.* // Wat. Res. 1997. V. 31. № 6. P. 1347–1354.
16. *Клещёва Р.Р., Жеребцов Д.А., Мирасов В.Ш., Клещёв Д.Г.* // Вестник ЮУрГУ. 2012. № 1. С. 17–22.
17. *Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Цыганова М.А. и др.* // Вестник Казанского технологического университета. 2009. № 2. С. 24–32.
18. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
19. *Новиков Ю.В., Ласточкин К.О., Болдина З.Н.* Методы исследования качества воды водоемов. Изд. 2-е, доп. и перераб. М.: Медицина, 1990. 400 с.
20. *Limousin G., Gauder J.-P., Charlet L. et al.* // Applied Geochemistry. 2007. V. 22. P. 249–275.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 628.1: 546.723

СОРБЦИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ НА ГИДРОКСИДЕ ЖЕЛЕЗА(III), СВЕЖЕОСАЖДЕННОМ ИЗ РАСТВОРА СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА(II). ЧАСТЬ 2. СТРУКТУРА И СОСТАВ ОСАДКОВ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА(III)

©2024 г. О. Д. Линников^{1,*}, И. В. Родина¹, Г. С. Захарова¹, И. В. Бакланова¹,
Ю. В. Кузнецова¹, А. П. Тютюнник¹, З. А. Фаттахова¹, Л. Ю. Будлакова¹

¹ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН (ИХТТ УрО РАН),
ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: linnikov@mail.ru

Поступила в редакцию 27.06.2023 г.

После доработки 03.09.2023 г.

Принята к публикации 22.04.2024 г.

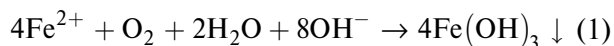
Проведен сравнительный анализ состава и структуры свежесаживаемых осадков гидроксида железа(III), полученных из раствора сульфата железа(II) в присутствии сульфата натрия (400 мг/л) при pH 7 и 8 до и после сорбции на них ионов никеля. Методами ИК- и КР-спектроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического анализов показано, что осадки имеют брутто-формулу $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ и содержат небольшое количество гетита ($\alpha\text{-FeOOH}$) и лепидокрокита ($\gamma\text{-FeOOH}$). Установлено, что сорбция ионов никеля на этих осадках не сопровождается хемосорбцией, т.е. образованием смешанных соединений между железом и никелем. Дзета-потенциал частиц осадков при $\text{pH} < 6$ имеет положительное значение, а при $\text{pH} > 6$ становится отрицательным. Точка нулевого заряда частиц осадков соответствует $\text{pH} = 6$.

Ключевые слова: гидроксид железа(III), сульфат железа(II), никель, ИК-, КР- спектроскопия, рентгенофазовый и термогравиметрический методы анализа, дзета-потенциал

DOI: 10.31857/S0044185624010031, EDN: OPFBUG

ВВЕДЕНИЕ

В первой части данной работы было показано, что гидроксид железа(III), осаживаемый из раствора сульфата железа(II) в присутствии сульфата натрия (400 мг/л) при pH 7 и 8, обладает высокой сорбционной емкостью в отношении ионов двухвалентного никеля [1]. Однако структура и состав образовавшегося осадка не были детально изучены. Поэтому осталось неясным, какое соединение железа(III) являлось в данном случае сорбентом, т.к. осаждение гидроксида железа(III) из растворов солей двухвалентного железа протекает за счет окисления последнего кислородом воздуха, присутствующим в растворенном виде в растворе, и при небольших концентрациях ионов железа(II) может быть описано обобщающим уравнением реакции:



Однако, по имеющимся данным, образующийся при этом осадок гидроксида железа(III)

не всегда соответствует брутто-формуле $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [2–6]. Например, ранее проведенные исследования свежесаживаемых осадков гидроксида железа(III), полученных при осаждении из раствора хлорида железа(III) в присутствии сульфата натрия (400 мг/л) при pH 7 и 8, показали, что они представляют собой двухлинейчатый ферригидрит и имеют брутто-формулу $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ [7]. При этом эти осадки тоже имеют высокую сорбционную емкость по отношению к ионам никеля [8].

Сравнение сорбционных свойств свежесаживаемых осадков гидроксида железа(III), полученных из растворов хлорида железа(III) и сульфата железа(II), свидетельствует о том, что наиболее глубокое удаление ионов никеля достигается при использовании осадков гидроксида железа(III), осаживаемых из раствора FeCl_3 [1]. Цель работы – прояснить, чем обусловлены эти различия: разной удельной поверхностью осадков или отличиями в их структуре и составе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как и ранее [1], исследования проводили в лабораторных условиях при температуре $25 \pm 2^\circ\text{C}$ на модельном растворе, содержащем 400 мг/л сульфата натрия. Осадки гидроксида железа(III) для изучения их физико-химических свойств осаждали из модельного раствора гидроксидом натрия (10 г/л) при pH 7 или 8 при начальной концентрации ионов железа(II) в растворе 100 мг/л. Для этого в заданный объем модельного раствора при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой (650 об/мин), добавляли расчетное количество концентрированного раствора FeSO_4 (13.57 г/л). После ввода щелочи раствор с образующимся в нем осадком гидроксида железа(III) перемешивали при pH 7 или 8 в течение 60 мин. Затем полученную суспензию фильтровали под вакуумом через стеклянный фильтр марки ПОР 4 (Россия), промывали на фильтре дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре.

Осадки гидроксида железа(III) после сорбции ионов никеля были получены в сорбционных экспериментах, методика которых была описана ранее [1]. В этих опытах в модельном растворе вначале осаждали гидроксид железа(III), а затем в образовавшуюся суспензию вводили ионы никеля (10 мг/л) в виде раствора сульфата никеля.

Величину pH во всех опытах контролировали с помощью pH-метра “АНИОН 4100”. При этом электроды pH-метра были постоянно погружены в модельный раствор в течение всего эксперимента.

Определение общего содержания углерода в осадках гидроксида железа(III) проводили на экспресс-анализаторе “Метавак-CS-30”. Для этого навеску анализируемого вещества массой 0.02–0.03 г вносили в предварительно прокаленную фарфоровую лодочку. Лодочку помещали в трубчатую печь, где производили сжигание образца в токе кислорода при температуре 1150–1200°C. Количество образовавшегося диоксида углерода определяли путем измерения поглощенного им инфракрасного излучения.

Морфологию частиц осадков гидроксида железа(III) изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM 6309 LA фирмы JEOL (Japan) со встроенным энергодисперсионным рентгеновским анализатором EX-23010BU.

Дзета-потенциал частиц осадка гидроксида железа(III) определяли методом электро-

форетического рассеяния света на приборе ZetasizerNano ZS (Malvern Panalytical Ltd.). Для этого в заданный объем модельного раствора при непрерывном его перемешивании на магнитной мешалке вводили требуемое количество раствора FeSO_4 (13.57 г/л). После этого раствор начинали медленно подщелачивать раствором NaOH (10 г/л). После каждого подщелачивания и установления равновесия в растворе из него отбирали пробы, в которых измеряли дзета-потенциал частиц образовавшегося осадка гидроксида железа(III). Начальная концентрация ионов железа(II) в растворе составляла 12.5 мг/л.

ИК-спектр поглощения осадков гидроксида железа(III) в диапазоне волновых чисел 4000–400 cm^{-1} регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Vertex 80 (Брукер) с помощью приставки НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) MVP-Pro (Harrick) (материал призмы – алмаз). КР-спектры снимали в диапазоне волновых чисел 4000–50 cm^{-1} при комнатной температуре на рамановском дисперсионном спектрометре InVia Reflex RENISHAW (длина волны $\lambda = 532$ нм, мощность лазера $P = 1\text{--}5$ мВт).

Термогравиметрический анализ осадков гидроксида железа(III) был выполнен на термоанализаторе STA 449 F₃ Jupiter (Netzsch), совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10°/мин (ТГ-ДСК-МС).

Рентгенофазовый анализ осадков производили на рентгеновском дифрактометре STADI-P (STOE, Germany).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

СЭМ-изображение одного из полученных осадков гидроксида железа(III) представлено на рис. 1. Видно, что осадок состоит из очень маленьких агрегированных частиц. Внешне он практически неотличим от аналогичного осадка, полученного осаждением при pH 7 из раствора хлорида железа(III) [7]. Все остальные осадки гидроксида железа(III), осажденные из раствора сульфата железа(II), имели аналогичный вид. Это были рыхлые гидратированные образования темно-коричневого цвета. После сушки на воздухе при комнатной температуре происходило уплотнение осадков, они в несколько раз уменьшались в объеме и становились достаточно твердыми. Для их измельчения необходимо было приложить значительные усилия.

Типичные дифрактограммы осадков гидроксида железа(III) приведены на рис. 2, из которо-

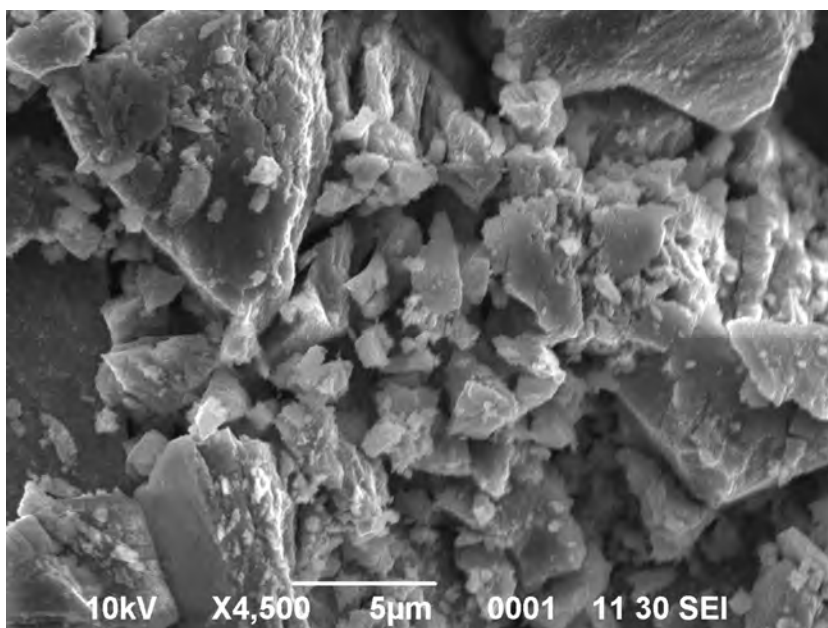


Рис. 1. Микрофотография осадка гидроксида железа(III), осажденного из модельного раствора при pH 7.

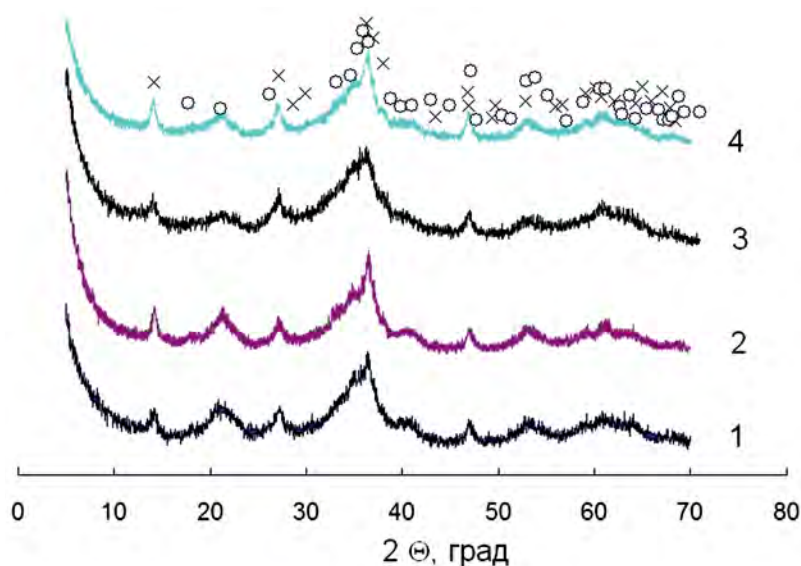


Рис. 2. Дифрактограммы осадков гидроксида железа(III) после сушки на воздухе при комнатной температуре ($25 \pm 2^\circ\text{C}$): 1 и 2 – осаждение при pH 7 и 8 соответственно; 3 и 4 – осаждение при pH 7 и 8 с последующей сорбцией ионов никеля на образовавшихся осадках; o – гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$); x – лепидокрокит ($\gamma\text{-FeOOH}$).

го видно, что они практически совпадают между собой, независимо от условий их получения. Сорбция ионов никеля на этих осадках не оказывает влияния на вид соответствующих дифрактограмм (кривые 1 и 3, а также 2 и 4 соответственно).

Расшифровка дифрактограмм показала, что осадки представляют собой смесь двух фаз:

гетита ($\alpha\text{-FeOOH}$) и лепидокрокита ($\gamma\text{-FeOOH}$) (рис. 2). Причем соотношение между фазами меняется с ростом pH раствора и не зависит от присутствия в нем ионов никеля. Так, если при pH 7 содержание гетита в осадке составляет 61–68 масс%, а лепидокрокита – 32–39 масс%, то при pH 8 содержание гетита возрастает до 77–81 масс%, а лепидокрокита, соответственно,

падает до 19–23 масс%. Размытый вид пиков на дифрактограммах указывает на нанометровый размер частиц осадков и их слабую окристаллизованность.

КР-спектры одного из полученных осадков гидроксида железа(III), снятые при разной мощности облучающего лазера, приведены на рис. 3.

Видно, что с увеличением мощности лазера (Р) наблюдается изменение вида получаемого КР-спектра. Если при $P = 1$ мВт спектр представляет собой кривую, на которой не фиксируется ни одной линии (рис. 3, кривая 1), то при мощности лазера 5 мВт (рис. 3, кривая 2) вид спектра меняется, в нем появляются линии, соответствующие гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$): 211 см^{-1} (A_g), 272 , 379 и 616 см^{-1} (E_g), $\sim 1300\text{ см}^{-1}$ (вторая гармоника). Это свидетельствует о деструкции осадка при данной мощности облучающего лазера. Наблюдаемый при этом подъем фона связан, скорее всего, с колебаниями CO_3^{2-} и их обертонами. Отметим, что термогравиметрический анализ (см. ниже) также показал наличие в составе осадков небольших количеств карбонатов.

Обнаруженное разложение осадка гидроксида железа(III) с ростом мощности облучающего лазера хорошо согласуется с данными [7, 9, 10], где при съемке КР-спектров была зафиксирована аналогичная деструкция ферригидрита [7, 9], а также трансформация магнетита в маггемит и гематит [10].

Таким образом, съемка КР-спектра при малой мощности лазера (1 мВт) не зафиксировала линии, характерные для ОН-групп, которые должны входить в состав осадка, если он соответствует брутто-формуле FeOON (или $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Кроме того, на спектре отсутствуют также линии, характерные для гётита ($\alpha\text{-FeOON}$) и лепидокрокита ($\gamma\text{-FeOON}$) [9–11], что указывает на отсутствие этих фаз в осадке. Этот результат не согласуется с данными рентгенофазового анализа (см. выше).

ИК-спектры полученных осадков гидроксида железа(III) показаны на рис. 4, из которого видно, что они сходны между собой.

На всех ИК-спектрах осадков гидроксида железа(III) в области частот валентных колебаний

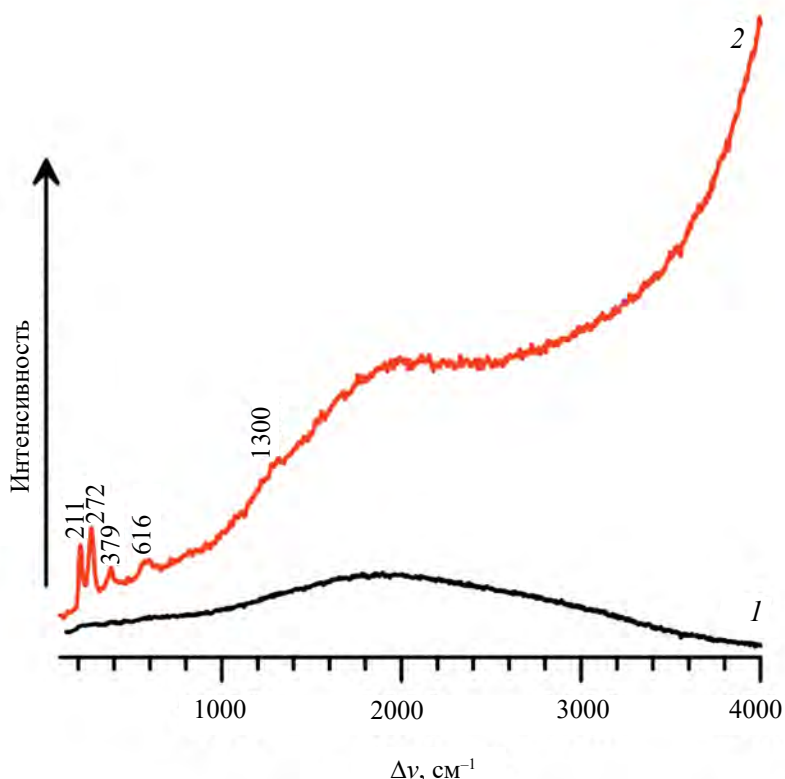


Рис. 3. КР-спектры осадка гидроксида железа(III), полученного при pH 7: 1 – съемка при $P = 1$ мВт; 2 – съемка при $P = 5$ мВт (продолжительность съемки в обоих случаях – 10 с).

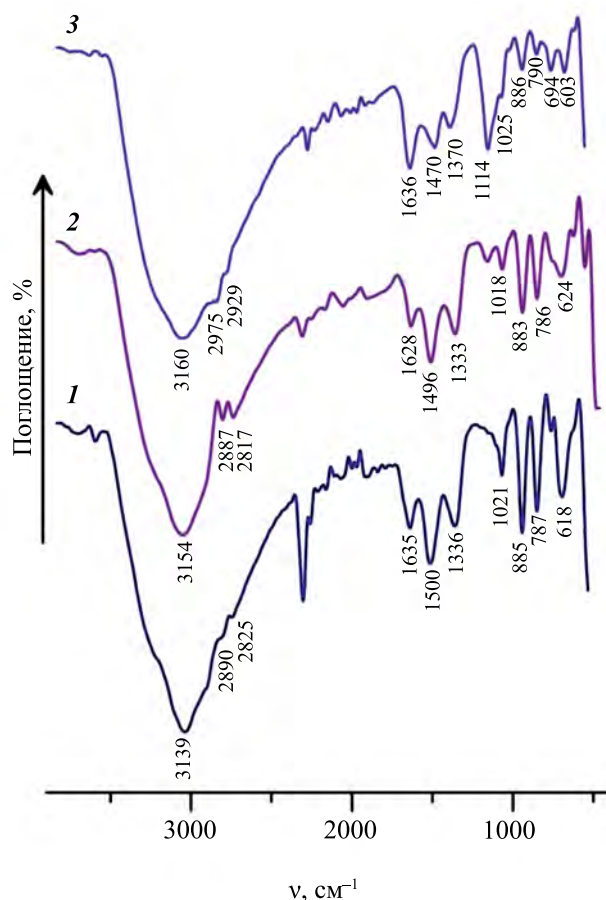


Рис. 4. ИК-спектры осадков гидроксида железа(III): 1 и 2 — осаждение при pH 8 и 7 соответственно; 3 — осаждение при pH = 7 с последующей сорбцией ионов никеля на образовавшемся осадке.

молекул воды ν (H_2O) присутствует интенсивная широкая полоса при $3139\text{--}3160\text{ см}^{-1}$. При $1628\text{--}1636\text{ см}^{-1}$ регистрируется деформационная мода молекул воды δ (H_2O). Валентные асимметричные и симметричные колебания ν (CO_3^{2-}) проявляются в виде широких полос при $1470\text{--}1500$, $1333\text{--}1370$ и $1018\text{--}1025\text{ см}^{-1}$, а деформационные колебания δ (CO_3^{2-}) — при $883\text{--}886\text{ см}^{-1}$. Эти полосы, как мы уже отмечали выше, обусловлены, по-видимому, присутствием карбонатов в образовавшихся осадках. Асимметричные и симметричные валентные колебания связи $\text{C}\text{--}\text{H}$ проявляются при $2887\text{--}2975\text{ см}^{-1}$ и $2817\text{--}2929\text{ см}^{-1}$ соответственно. Появление этих полос в ИК-спектрах осадков обусловлено, как показал анализ, наличием небольших органических примесей в исходном реактиве NaOH, из которого готовился раствор гидроксида натрия (10 г/л) для подщелачивания модельного раствора в ходе экспериментов. Кроме того, в осадках возможно

появление также небольшой примеси гидрокарбоната железа(III) FeOHCO_3 . Это соединение могло образоваться в процессе осаждения гидроксида железа(III) раствором NaOH, т.к. последний в качестве примеси всегда обычно содержит соду Na_2CO_3 , а также в результате поглощения раствором углекислого газа из воздуха в ходе эксперимента. Для образцов 1 и 2 полосы от деформационных колебаний $\text{C}\text{--}\text{H}$ -связей накладываются на моды, принадлежащие иону CO_3^{2-} . Полосы с частотами $883\text{--}886$, $786\text{--}790$ и $603\text{--}624\text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к деформационным колебаниям связей $\text{C}\text{--}\text{H}$ и $\text{C}\text{--}\text{C}$. Частоты ниже 600 см^{-1} можно отнести к колебаниям $\text{Fe}\text{--}\text{O}$. Ни на одном из ИК-спектров, так же как и ранее на КР-спектрах, не зафиксированы полосы поглощения, характерные для OH-групп, не входящих в состав воды и принадлежащих осадку гидроксида железа(III), если бы он соответствовал брутто-формулам FeOON или $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Необходимо отметить, что, по данным работ [12–21], на ИК-спектрах гетита также отсутствуют полосы поглощения в районе $3600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, характерные для OH-групп, не входящих в состав молекул воды.

На рис. 5 показаны результаты термогравиметрического анализа образовавшихся осадков гидроксида железа(III). В одном случае (рис. 5а) осадок был осажден из модельного раствора при pH 7. В другом (рис. 5б) — при pH 8 с последующей сорбцией на нем ионов никеля.

Из рис. 5 видно, что термограммы обоих осадков близки между собой. У них нет принципиальных и существенных отличий. Уже при небольшом нагреве из осадков начинает удаляться вода (МС-кривая $m/z = 18$ а.е.м) и диоксид углерода (МС-кривая $m/z = 44$ а. е. м.). Этот процесс продолжается вплоть до температуры $180 \pm 5^\circ\text{C}$. Дальнейшее повышение температуры сопровождается заметным выделением газообразного диоксида углерода и незначительного количества воды. При этом потеря массы происходит ступенчато. Примерно $10.2\text{--}10.4\%$ массы теряется на первой ступени и еще около 7% — на второй. При дальнейшем повышении температуры у образца, полученного при pH 8 (рис. 5б), наблюдается слабо выраженная третья ступень, где масса осадка уменьшается еще примерно на $0.5\text{--}1\%$. Это снижение массы данного осадка обусловлено главным образом выделением из него углекислого газа. В результате общее уменьшение массы осадков составляет около 18% . Следу-

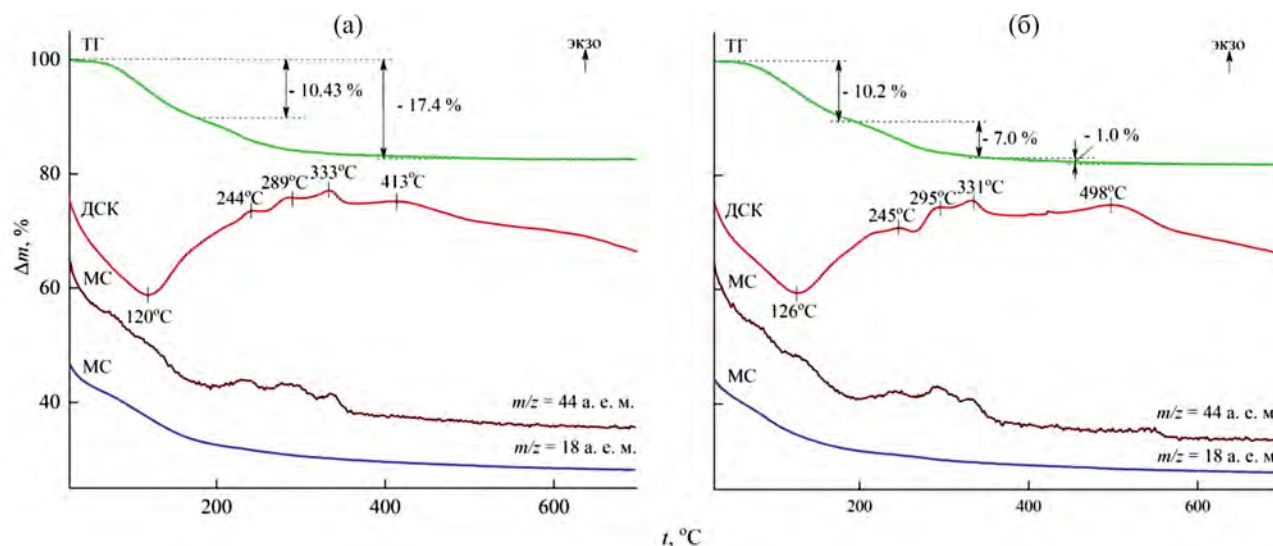


Рис. 5. ТГ-, ДСК- и МС-кривые осадков гидроксида железа(III), осажденных из модельного раствора: (а) — при pH 7 и (б) — при pH 8, с последующей сорбцией ионов никеля на образовавшемся осадке. Δm — изменение массы осадка; t — температура, °С.

ет отметить, что максимумы удаления диоксида углерода в пределах ошибки определения идентичны для обоих образцов. Ступенчатый характер выделения диоксида углерода свидетельствует о присутствии углерода в образцах в трех различных энергетических состояниях. Процесс сопровождается для обоих образцов слабыми экзоэффектами при 244 ± 1 , 293 ± 2 и 331 ± 1 °С. Экзоэффекты, наблюдаемые при температурах 413 и 498 °С, соответствуют, по-видимому, процессу кристаллизации гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. На это указывает рентгенофазовый анализ осадков после проведенного термогравиметрического анализа. Наблюдаемое выделение углекислого газа обусловлено, видимо, с одной стороны, его десорбцией с образцов, а с другой — постепенным термическим разложением возможных органических и карбонатных примесей в осадках, о наличии которых свидетельствуют их ИК спектры (рис. 4). Анализ образцов на экспресс-анализаторе Метавакс-CS-30 показал, что общее содержание в них углерода составляет 0.73 и 1.2 мас% соответственно. Следовательно, убыль массы осадков при их нагреве обусловлена в основном их дегидратацией. Поэтому с учетом того, что КР- и ИК-спектры не подтвердили наличие в образцах ОН-групп, не входящих в состав молекул воды, а убыль массы осадков при термогравиметрическом анализе составляет около 18%, им можно приписать брутто-формулу:

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$. Заметим, что если бы осадки состояли из гетита ($\alpha\text{-FeOOH}$) и лепидокрокита ($\gamma\text{-FeOOH}$), то с учетом отсутствия в структуре последних ОН-групп, не связанных с водой, они имели бы брутто-формулу $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$, и потеря массы осадков при термогравиметрическом анализе составила бы около 10%. Кроме того, согласно опубликованным данным, ТГ-кривые при дегидратации гетита или лепидокрокита имеют вид, отличный от наблюдаемого в наших экспериментах (рис. 5) [17, 22–24]. Так, при нагреве гетита или лепидокрокита до 200 °С вначале обычно имеет место небольшая (не более 5%) убыль массы, связанная с потерей адсорбированной воды. Затем, при примерно 200 °С, на ТГ-кривой наблюдается резкий перегиб с последующей потерей массы около 10%. Причем дегидратация, в отличие от осадков гидроксида железа(III), полученных в данной работе, происходит одноступенчато [17, 22–24]. Если предположить, что гидроксид железа(III), образовавшийся в наших экспериментах, представляет собой смесь двух фаз, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$, то тогда для согласования с данными термогравиметрического анализа соотношение между этими фазами должно быть следующим: $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \times 3\text{H}_2\text{O})$. Содержание $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ в таком смешанном осадке должно составлять около 45 мас%. При столь высоком содержании фазы $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ в

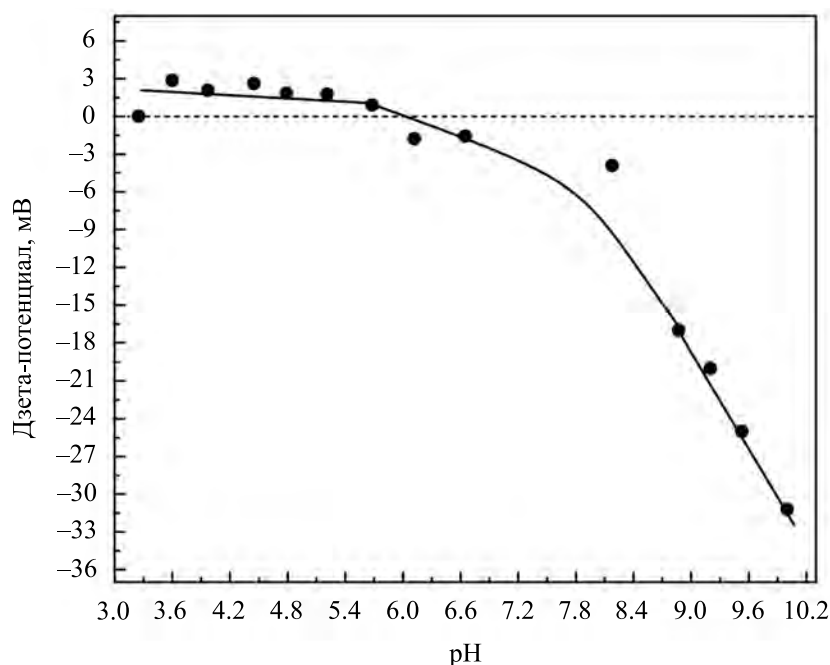


Рис. 6. Зависимость дзета-потенциала частиц гидроксида железа(III) от pH модельного раствора.

осадке она должна уверенно регистрироваться рамановской спектроскопией, а на ТГ-кривых должен быть заметный перегиб в районе 200°C. Однако этого не наблюдается. Таким образом, с учетом сказанного можно заключить, что в данном случае имеет место образование гидроксида железа(III) с брутто-формулой $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ с небольшой примесью гетита и лепидокрокита.

Образование гидроксида железа(III) с брутто-формулой $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ранее было зафиксировано в работах [25, 26]. При этом полученный в [25] осадок был рентгеноаморфным. Отсутствие OH-групп у осадков гидроксида железа(III), осажденных из аммиачных растворов при pH 10 и 13, было установлено методом ИК-спектроскопии в работе [26].

На рис. 6 показана зависимость дзета-потенциала частиц осадка гидроксида железа(III) от pH раствора. Видно, что дзета-потенциал частиц осадка гидроксида железа(III), образовавшихся в наших экспериментах при pH < 6 имеет положительное значение, а при pH > 6 становится отрицательным. Точка нулевого заряда соответствует pH 6, что очень близко к данным [7], однако значительно отличается от результатов работ [27, 28], где pH точки нулевого заряда

для частиц гидроксида железа(III) в форме ферригидрита был равен 8.4 и 8.8 соответственно. Наблюдаемое расхождение, как и ранее [7], мы связываем с присутствием сульфат-ионов в модельном растворе.

Рис. 6 свидетельствует о том, что при pH > 6 наблюдается рост (по абсолютной величине) отрицательного заряда частиц осадка гидроксида железа(III). Полученная зависимость почти совпадает с аналогичной кривой для частиц осадка гидроксида железа(III), осажденных из раствора FeCl_3 [7]. Следует отметить также, что в [7, 8] при pH 7 наблюдалось снижение величины адсорбционной емкости осадков гидроксида железа(III) по отношению к ионам никеля с ростом начальной концентрации ионов железа(III) в растворе и напротив ее постоянство при pH 8. Этот эффект мы связываем с протеканием процесса коагуляции частиц осадка гидроксида железа(III) [7]. При pH 7, вследствие низкого значения дзета-потенциала частиц осадка, их коагуляция (агрегация) протекает сильнее и образуется сильно агрегированный осадок гидроксида железа(III) с низкой удельной поверхностью. При pH 8 дзета-потенциал частиц осадка возрастает и образующийся осадок слабо

агрегирован. Поэтому его удельная поверхность почти не меняется с изменением начальной концентрации ионов железа(III) в растворе.

В рассматриваемых экспериментах, в отличие от [7, 8], влияние начальной концентрации ионов железа в растворе на величину адсорбционной емкости осадков гидроксида железа(III) сохраняется и при pH 8: с ростом начальной концентрации ионов железа(II) в растворе адсорбционная емкость образовавшихся осадков гидроксида железа(III) по отношению к ионам никеля падает [1], т.е. по-прежнему формируется агрегированный осадок. По-видимому, в данном случае это связано с различиями в структуре и составе образовавшихся осадков гидроксида железа(III). Последним также, видимо, обусловлено их отличие в сорбционных свойствах по отношению к ионам никеля от осадков гидроксида железа(III), осажденных из раствора FeCl_3 [7, 8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования осадков гидроксида железа(III), осажденных при pH 7 и 8 из раствора сульфата железа(II) в присутствии сульфата натрия (400 мг/л), показали, что они имеют брутто-формулу $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ и содержат также небольшие количества гетита ($\alpha\text{-FeOOH}$) и лепидокрокита ($\gamma\text{-FeOOH}$). Об этом свидетельствуют данные рентгенофазового и термогравиметрического анализов, а также результаты КР- и ИК-спектроскопии. Дзета-потенциал частиц этих осадков при $\text{pH} < 6$ имеет положительное значение, а при $\text{pH} > 6$ становится отрицательным. Точка нулевого заряда частиц осадков соответствует pH 6.

Сорбция ионов никеля на полученных осадках гидроксида железа(III) не сопровождается хемосорбцией, т.е. образованием смешанных соединений между железом и никелем.

Различие в сорбционных свойствах осадков гидроксида железа(III) по отношению к ионам никеля, осажденных из растворов сульфата железа(II) и хлорида железа(III), обусловлено отличиями в их структуре и составе: в первом случае осадок имеет брутто-формулу $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$, во втором — образуется двухлинейчатый ферригидрит с брутто-формулой $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН, а

также при финансовой поддержке Правительства Свердловской области и Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 20-48-660038.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Линников О.Д., Родина И.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2024. Т. 60. С. 14–24.
2. Kiyama M. and Takada T. // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1972. V. 45. P. 1923–1924.
3. Misawa T., Yashimoto K. and Shimodaira S. // Corrosion Science. 1974. V. 14. P. 131–149.
4. Deng Y. // Wat. Res. 1997. V. 31. № 6. P. 1347–1354.
5. Клещёва Р.Р., Жеребцов Д.А., Мирасов В.Ш., Клещёв Д.Г. // Вестник ЮУрГУ. 2012. № 1. С. 17–22.
6. Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Цыганова М.А. et al. // Вестник Казанского технологического университета. 2009. № 2. С. 24–32.
7. Линников О.Д., Родина И.В., Захарова Г.С. et al. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2023. Т. 59. № 1. С. 28–35.
<https://doi.org/10/31857/S0044185622060110>
8. Линников О.Д., Родина И.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 6. С. 574–582.
<https://doi.org/10.31857/S0044185622060109>
9. Hanesch M. // Geophysical Journal International. 2009. V. 177. P. 941–948.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2009.04122.x>
10. de Faria D.L., Venâncio Silva S., de Oliveira M.T. // Journal of raman spectroscopy. 1997. V. 28. P. 873–878.
11. Legodi M.A., de Waal D. // Dyes and Pigments. 2007. V. 74. P. 161–168.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.01.038>
12. Власов А.Я., Лосева Г.В., Сакаш Г.С., Солнцева Л.С. // Журнал прикладной спектроскопии. 1970. Т. 12. № 6. С. 1130–1133.
13. Sato K., Sudo T., Kurosawa F., Kamori O. // J. Japan Inst. Metals. 1969. V. 33. P. 1371–1376.
https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.33.12_1371
14. Cambier P. // Clay Minerals. 1986. V. 21. № 2. P. 191–200.
<https://doi.org/10.1180/claymin.1986.021.2.08>
15. Рахимова О.В. // Вестник КИГИТ. 2010. № 5. С. 109–113.
16. Прохоренко В.А., Худайбергенава Э.М., Жаркынбаева Р.А. // International journal of applied and fundamental research. 2022. № 5. P. 44–48.
17. Худайбергенава Э.М., Ли С.П., Жаркынбаева Р.А. // Вестник МУК. 2022. Т. 45. № 1. С. 143–147.
18. Li Y., Lv G., Wu L., Li Z., Liao L. // Crystals. 2023. V. 13. P. 79.
<https://doi.org/10.3390/cryst13010079>

19. *Ristić M.* // Journal of Alloys and Compounds. 2006. V. 417. P. 292–299.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.09.043>
20. *Villacis-Garcia M., Ugalde-Arzate M., Vaca-Escobar K. et al.* // Boletín De La Sociedad Geológica Mexicana. 2015. V. 67. № 3. P. 433–446.
21. *Gast R.G., Landa E.R., Meyer G.W.* // Clays & Clay Minerals. 1974. V. 22. P. 31–39.
<https://doi.org/10.1346/ccmn.1974.0220106>
22. *Боева Н.М.* // Автореферат дисс. доктора геол.-мин. наук. М., 2016. 47 с.
23. *Kosmulski M., Durand-Vidal S., Mazcka E., Rosenholm J.B.* // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 271. P. 261–269.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.10.032>
24. *Paterson E., Swaffield R.* // Journal of Thermal Analysis. 1980. V. 18. № 1. P. 161–167.
<https://doi.org/10.1007/bf01909464>
25. *Берг Л.Г., Прибылов К.П., Егунов В.П., Абдурахманов Р.А.* // Журнал неорганической химии. 1969. Т. XIV. № 9. С. 2303–2306.
26. *Ахманова М.В., Малофеева Г.И. и Андреева Н.П.* // Журнал аналитической химии. 1976. Т. XXXI. № 3. С. 447–453.
27. *Liu J., Zhu R., Ma L., Fu H. et al.* // Geoderma. 2021. V. 383. P. 114799.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114799>
28. *Villalobos M., Antelo J.* // Re. Int. Contam. Ambie. 2011. V. 27. № 2. P. 139–151.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.653

ПЕРЕСТРОЕНИЕ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ФАЗ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХИМИЧЕСКИХ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ВЛИЯНИЕ ПЕРЕСТРОЕНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ

© 2024 г. А. И. Мамаев^{1,*}, В. А. Мамаева¹, Ю. Н. Беспалова¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский Томский государственный университет” (НИ ТГУ),
пр. Ленина, 36, Томская обл., Томск, 634050 Россия

*e-mail: aim1953@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.06.2023 г.

После доработки 04.11.2023 г.

Принята к публикации 22.04.2024 г.

Показано, что высокоэнергетическое воздействие на границу раздела фаз методом импульсного микроплазменного оксидирования с трапециевидной формой импульса приводит к локализации в приэлектродном слое энергии высокой плотности, бифуркации потока электролита, перестроению границы раздела фаз и фрагментации пограничного гидродинамического слоя. Определены и смоделированы процессы перестроения границы раздела фаз и фрагментации пограничного слоя, влияющие на строение пористых оксидных покрытий. Показано, что фрагментация приводит к появлению кольцевых структур, далее перестраивающихся в более сложные и крупные структуры, внутри которых остаются поры малого диаметра, формируется пористое оксидное покрытие. Выявлены различия элементного состава в центре и на границе фрагмента пограничного слоя, обусловленные разной скоростью электрохимических реакций в разных частях фрагмента.

Ключевые слова: граница раздела фаз, фрагментация пограничного слоя, пористые оксидные покрытия, кольцевые структуры, импульсное микроплазменное оксидирование

DOI: 10.31857/S0044185624010044, EDN: OPEOWO

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современных технологий обеспечило возможность получения самоорганизующихся объектов атомарного, нано- и микронного масштаба, размер которых возрастает на каждом из последующих этапов их получения. Следствиями укрупнения объекта становятся появление собственной поверхности и формирование границы раздела с окружающей средой. С термодинамической точки зрения граница раздела представляет собой слоистую структуру, сформированную при соприкосновении двух несмешивающихся фаз, в которой осуществляются разнообразные, зачастую уникальные физические, химические, электрохимические и другие процессы. Например, на поверхности твердого тела, погруженного в электролит, происходят процессы кристаллизации и декристаллизации, а со стороны электролита формируются пограничные гидродинамические слои и двойной элект-

рический слой [1–3], в результате чего образуется система из нескольких тонких слоев. Именно эта тонкая слоистая структура толщиной 0.3 мкм определяет многочисленные свойства и характер локальных гетерогенных процессов, реализация которых происходит на границе раздела фаз и, в свою очередь, перестраивает эту слоистую структуру. Определение и моделирование закономерностей физических, химических и электрохимических процессов самоорганизации является, несомненно, актуальной задачей, например, для фундаментальной и прикладной электрохимии, катализа [4] и пр. В условиях высокоэнергетических и быстротекущих процессов можно синтезировать функциональные оксидные структуры атомарной и микронной точности для аэрокосмической техники, медицины, электроники, машиностроения, судостроения и др. [5–7].

Целью данной работы является исследование перестроения границы раздела фаз при локали-

зации в пограничном гидродинамическом слое потоков энергии высокой плотности, возникающих в результате гетерогенных высокоэнергетических химических, электрохимических реакций и изучение влияния этого перестроения на свойства поверхности покрытий, полученных в режиме импульсного микроплазменного оксидирования.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

1. Моделирование перестроения границы раздела фаз при осуществлении на ней гетерогенных химических и электрохимических реакций

Граница раздела фаз, образующаяся при погружении твердого тела в жидкость — динамичная, перестраивающаяся слоистая структура, изменяющая свое состояние в зависимости от характеристик соприкасающихся фаз и от идущих на ней электрохимических и химических реакций (далее — граница раздела). На границе раздела идут взаимосвязанные процессы, распределенные как в пространстве, так и во времени. Различают следующие слои [1–3]:

1 — область адсорбции, кристаллизации и декристаллизации,

2 — область гетерогенных химических реакций,

3 — область формирования двойного электрического слоя, имеющего сложное строение,

4 — диффузионный слой Нернста. Эта область захватывает область изменения концентраций исходных веществ и продуктов реакции,

5 — область пограничных гидродинамических слоев (далее — пограничных слоев). Для нее характерен массоперенос исходных веществ и продуктов реакции от поверхности и к поверхности электрода путем диффузии, миграции, конвекции. В связи с уменьшением концентраций реагирующих веществ и увеличением концентраций продуктов реакции в этом слабоперемешиваемом слое возможны дополнительные химические процессы, изменяющие состояние границы раздела [7].

В качестве способа влияния на пограничные слои авторами выбраны два вида высокоэнергетического воздействия на границу раздела короткими импульсами тока высокого напряжения: без перемешивания и с перемешиванием посредством вращающегося электрода. В обоих случаях пористые оксидные слои синтезируются в режиме, сопровождающемся микроплазменными разрядами. Использование враща-

ющегося электрода позволяет контролировать толщину слоя Прандтля в ламинарном режиме движения электролита вблизи электрода [1–3]; основанием для обращения к такому подходу послужило изучение микроплазменных процессов на вращающемся электроде [8, 9].

Исследование перестроения границы раздела проводили на основании рассмотрения строения пористых оксидных слоев, сформированных в результате импульсного микроплазменного оксидирования.

Основные положения модели перестроения границы раздела:

1. Перестроение границы раздела начинается после старта химической или электрохимической реакции, который запускает концентрационные изменения в пограничном слое, выделение тепловой энергии от химической или электрохимической реакции, процессы кристаллизации-декристаллизации поверхности и др. [7]. В свою очередь, перестроение границы раздела влияет на физические, химические и электрохимические процессы, идущие внутри нее самой.

2. Выделение тепла в пограничном слое изменяет физические параметры (коэффициент диффузии, вязкость, плотность, теплоемкость, температуропроводность, поверхностное натяжение и др.) электролита; пограничный слой становится неустойчив, что изменяет безразмерные числа Рейнольдса, Рэлея [10–12], характеризующие движение несжимаемой жидкости в зависимости от температуры.

Число Рэлея для плоской нагреваемой пластины:

$$Ra = \frac{g\beta h^4 \Delta T}{\nu \chi}, \quad (1)$$

где Ra — число Рэлея, g — ускорение свободного падения, β — коэффициент теплового расширения, h — толщина пограничного слоя, T — температура, ν — кинематическая вязкость, χ — температуропроводность.

Когда число Рэлея превышает критическое значение ($Ra_{cr} = 1700$), то устойчивость (неподвижное состояние) слоя теряется, начинается движение, организующееся в регулярные структуры типа валов, ячеек и вихрей [10–12]. От числа Рэлея зависит режим движения жидкости: при Ra от 1700 до 3×10^3 режим ползучий, появляются шестигранники; от 3×10^3 до 2.5×10^4 — ламинарный, появляются структуры в виде валов; от 2.5×10^4 до 3×10^4 — трехмерный; от 5×10^4 и более — турбулентный режим [13, 14].

3. Изменение режима движения жидкости происходит в слое, в котором локализована большая энергия, т.к. именно в этом слое изменяются характеристики электролита.

Локализация высокоэнергетических потоков

Протекание гетерогенных химических и электрохимических реакций обуславливает существование высокоэнергетических потоков на поверхности электрода за счет выделения тепловой энергии, которая расходуется на нагрев электролита и преодоление концентрационных затруднений, возникающих в вязкой несжимаемой жидкости (электролите) вблизи электрода.

В случае электрохимической реакции энергия источника тока расходуется в том числе на выделение джоулева тепла из-за изменения концентрационных потоков анионов (силы тока) и концентрации анионов вблизи поверхности электрода (сопротивления), что приводит к разогреву пограничного слоя вязкой жидкости. Высокоэнергетические потоки локализуются на границе раздела электрод–электролит [6, 9]. При локализации энергии высокой плотности на границе раздела меняются параметры электролита; соответственно, изменяются число Рэлея, режим движения электролита; происходит бифуркация потока электролита; граница раздела фрагментируется внутри пограничного гидродинамического слоя; образуются фрагменты пограничного слоя. Бифуркация потока электролита заключается в том, что он делится на: подводящий поток, идущий к границе поверхности; отводящий поток, направленный от поверхности; поток, идущий вдоль поверхности. Концентрационное распределение анионов в приэлектродном слое в условиях лимитирующей стадии доставки (больших поляризующих напряжений) [1, 2, 15–17] можно рассчитать на основании решения граничной задачи для плоской поверхности в анодном режиме. В соответствии с ранее принятыми положениями определены начальные и граничные условия:

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_a(x, \tau)}{\partial \tau} &= D_e \frac{\partial^2 C_a(x, \tau)}{\partial^2 x}; \\ C_a(x, \infty) &= C_v; \\ C_a(x, 0) &= C_v; \\ C_a(0, \tau) &= 0,\end{aligned}\quad (2)$$

где C_a – концентрация анионов, x – расстояние от электрода, τ – длительность импульса, C_v – объемная концентрация, D_e – эффективный коэффициент диффузии.

Соотношение, описывающее концентрационные распределения анионов в приэлектродном слое, имеет вид:

$$C_a(x) = C_v \operatorname{erf}\left(\frac{E}{2\sqrt{D_e \tau}}\right) + C_v. \quad (3)$$

Уравнение, описывающее токи (потоки анионов, I_a), связано с концентрационными распределениями [6, 7] и имеет следующий вид: -

$$I_a = \frac{0.564 C_v \exp\left(-\frac{x^2}{4D_e \tau}\right) z}{\sqrt{D_e \tau}} 10^{-2}, \quad (4)$$

где z – заряд аниона.

Удельное сопротивление электролита (R) рассчитывается по формуле:

$$R = \frac{1}{\lambda \left(C_v \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_e \tau}}\right) + C_v \right)}, \quad (5)$$

где λ – молярная электропроводность.

Распределение плотности энергии (q) по толщине границы раздела имеет вид [6, 9]:

$$\begin{aligned}q(x, \tau) &= I^2 R \tau = \left(\frac{0.564 C_v \exp\left(-\frac{x^2}{4D_e \tau}\right) z}{\sqrt{D_e \tau}} 10^{-2} \right)^2 \times \frac{r_0}{C_v \operatorname{erf}\left(\frac{E}{2\sqrt{D_e \tau}}\right) + C_v} \tau = \\ &= U \left(\frac{0.564 C_v \exp\left(-\frac{x^2}{4D_e \tau}\right) z}{\sqrt{D_e \tau}} 10^{-2} \right) \tau,\end{aligned}\quad (6)$$

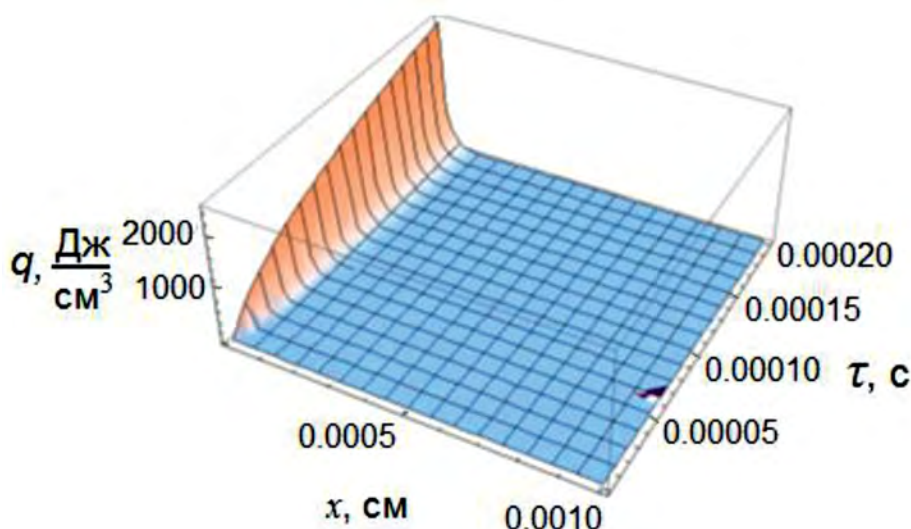


Рис. 1. Зависимость плотности энергии, локализованной в пограничном слое, от расстояния до поверхности электрода и от длительности импульса при: $z = 1$, $D_e = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $\lambda = 100 \text{ см} \times \text{см}^2/\text{моль}$.

где r_0 — удельное сопротивление электролита, U — напряжение.

Из формулы (6) следует, что распределение плотности энергии в пограничном слое зависит от длительности импульса и напряжения. На рис. 1 приведено распределение плотности энергии в пограничном слое в зависимости от расстояния до поверхности электрода (x) и от длительности импульса (τ).

При больших энергетических воздействиях на слой электролита вблизи поверхности электрода следует ожидать изменения коэффициента диффузии, вязкости, плотности, теплоемкости, температуропроводности, поверхностного натяжения и других параметров электролита. Эти изменения приведут к смене режима движения, бифуркации потока электролита, перестроению границы раздела и фрагментации пограничного слоя. Как видно из рис. 1, энергия локализуется в тонком пограничном слое толщиной порядка 10^{-4} см , в котором происходит бифуркация потока электролита.

Схема строения границы раздела двух соприкасающихся фаз (A и B), сформированная во время осуществления на ней гетерогенных физических, химических и электрохимических процессов с выделением тепловой энергии, при числе Рэлея до 1700 (образование шестигранников) изображена на рис. 2. Стрелками указано направление потоков. При больших числах R_a образуются валы и кольца [10–14].

Размеры фрагментов пограничного слоя составляют 2–2.8 от толщины пограничного слоя [13, 14].

По аналогии с подходами, разработанными Прандтлем для гидродинамики и Нернстом для концентрационных слоев [13, 14, 18], определим среднюю толщину (l_m) микроплазменного пространства (области пограничного слоя, в которой локализуются микроплазменные процессы) как координату точки пересечения объемной концентрации анионов с производной объемной концентрации анионов на поверхности электрода (именно в этом слое локализуется энергия):

$$l_m = \frac{C_a(x, \tau)}{\frac{\partial C_a(x, \tau)}{\partial \tau}} = \sqrt{\pi D_e \tau} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D_e \tau}\right). \quad (7)$$

На рис. 3 показана зависимость средней толщины микроплазменного пространства от эффективного коэффициента диффузии ионов и от длительности импульса.

Как видно из рис. 3, толщина микроплазменного пространства растет при увеличении длительности импульса и эффективного коэффициента диффузии.

Локализация энергии на границе раздела фаз приводит к самым разнообразным процессам. В соответствии с моделями Рэлея, Бенара, Марангони [10–12, 19] пограничный слой (рис. 2) фрагментируется — образуются фрагменты.

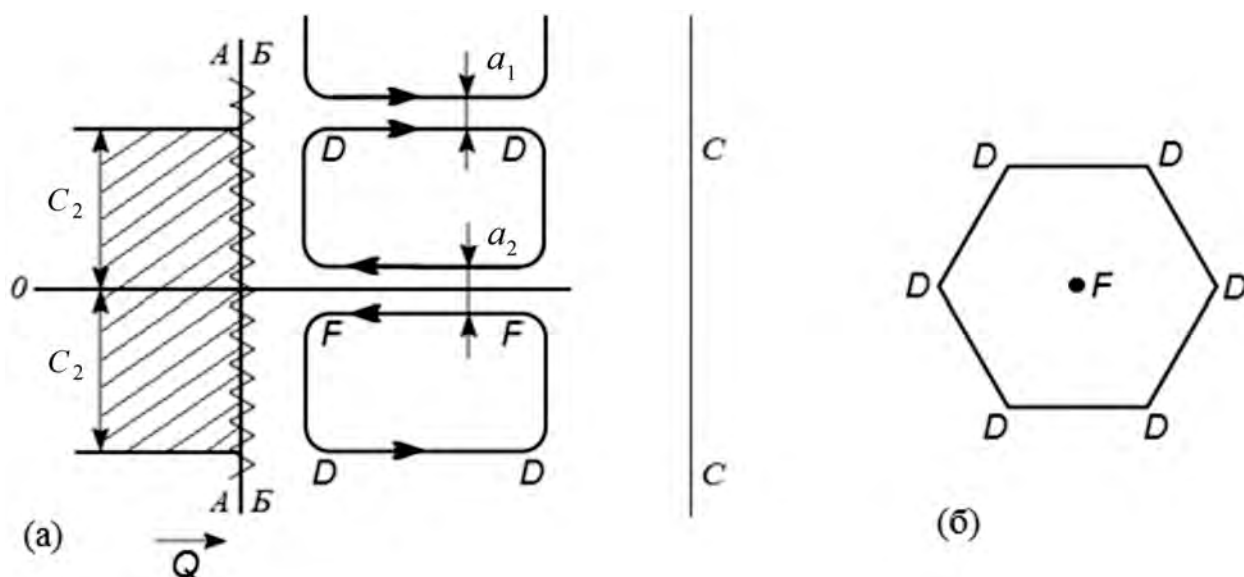


Рис. 2. Схема строения границы раздела фаз с образованием шестигранника: 0, A – места набегания потока электролита, $A-A$ – часть изменяющейся поверхности электрода, $B-B$ – плоскость, на которой выделяется или локализуется тепловая энергия (реализуются химические или электрохимические реакции), $C-C$ – граница пограничного слоя Прандтля, $D-D$ – направление восходящего потока, $F-F$ – направление нисходящего потока, a_1 – ширина восходящего потока, a_2 – ширина нисходящего потока, Q – теплота, C_2 – радиус фрагмента: (а) вид сбоку, (б) вид сверху.

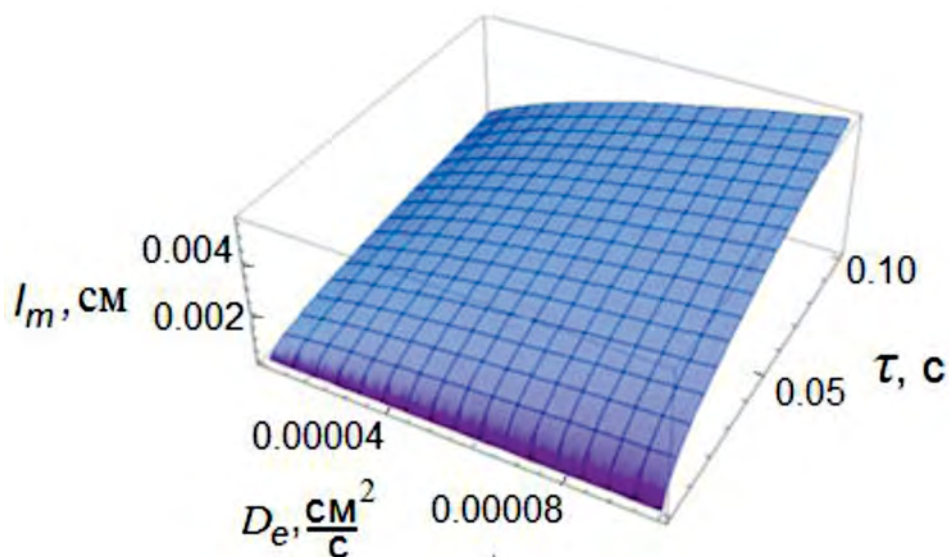


Рис. 3. Зависимость средней толщины микроплазменного пространства от эффективного коэффициента диффузии и длительности импульса.

Бифуркация потока электролита приводит к появлению потоков электролита, направленных к поверхности, от поверхности или вдоль поверхности электрода. Это затрагивает перенос вещества около электрода и влияет на химические и электрохимические процессы в этой области. Уравнение переноса вещества выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = D_e \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2} + D_e \frac{zF}{RT} \operatorname{div}(C(x, \tau) \operatorname{grad} \phi) - \bar{V} \operatorname{grad} C(x, \tau), \quad (8)$$

где $C(x, \tau)$ – концентрация частиц, z – заряд, F – число Фарадея, $\operatorname{grad} \phi$ – напряженность элект-

трического поля, $\bar{V}$ — конвективная скорость движения электролита.

Конвективные потоки в области $D-D$ направлены от поверхности твердого тела в электролит, в области $F-F$ — к поверхности (рис. 2). Точка с координатами $0-A$ становится точкой набегания потока электролита, а в области $D-F$ ($F-D$) формируется пограничный слой с продольным движением электролита.

Таким образом, локализация энергии высокой плотности на границе раздела приводит к бифуркации потока электролита и фрагментации пограничного слоя. Формируются три области: $0-F$ — область набегания потока, $0-D$ — область отвода потока, $D-F$ ($F-D$) — область, где потоки идут вдоль поверхности твердого тела.

Поскольку жидкость (электролит) несжимаема, то можно записать:

$$M_1 = M_2 = M_3, \quad (9)$$

где M_1 — поток в области $D-D$, M_2 — поток в плоскости $D-F$ ($F-D$), M_3 — поток в области $F-F$.

$$M_1 = V_1 t \pi r_1^2, \quad (10)$$

где V_1 — скорость набегającego потока, r_1 — радиус набегającego потока, t — время.

$$M_2 = V(r) t 2 \pi r l(r), \quad (11)$$

где $V(r)$ — скорость движения электролита вдоль поверхности твердого тела, $l(r)$ — толщина слоя электролита в зависимости от расстояния r от центра набегającego потока.

$$M_3 = V_2 2 \pi r_2 l_2, \quad (12)$$

где V_2 — скорость отвода электролита от поверхности твердого тела, r_2 — расстояние от точки набегания потока до места его отвода, l_2 — толщина отводимого потока.

Используя (9)–(12), можно получить (13):

$$r_2 = \frac{\pi r_1^2}{2l}, \quad V(v) = V_2 \frac{r_2 l_2}{r l(r)}, \quad l_c = \frac{V_2}{V(r)} \frac{r_2 r}{V}. \quad (13)$$

2. Математическое моделирование концентрационных потоков во фрагменте пограничного слоя

При выделении энергии от протекания химической и электрохимической реакций проис-

ходит изменение (бифуркация) потока электролита на границе раздела (рис. 2). Конвективные потоки влияют на перенос заряженных частиц. Перенос вещества, в котором есть заряженные частицы и полярные молекулы, во фрагменте пограничного слоя (далее — фрагменте) определяется соотношением (8). Если частицы нейтральные, то миграционная составляющая отсутствует, т.к. заряд частиц равен нулю. Для незаряженных частиц и неполярных молекул:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2} - \bar{V} \text{grad} C(x, \tau). \quad (14)$$

Поскольку скорость движения в разных частях фрагмента разная, то можно записать:

$$S_1 \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = S_1 D \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2} + S_1 D \frac{zF}{RT} \times \times \text{div}(C(x, \tau) \text{grad} \phi) - S_1 \bar{V}_1 \text{grad} C(x, \tau), \quad (15)$$

$$S_2 \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = S_2 D \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2} + S_2 D \frac{zF}{RT} \times \times \text{div}(C(x, \tau) \text{grad} \phi) - S_2 \bar{V}_1 \text{grad} C(x, \tau), \quad (16)$$

$$S_3 \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = S_3 D \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2} + + S_3 D \frac{zF}{RT} \text{div}(C(x, \tau) \text{grad} \phi), \quad (17)$$

где S_1 — поверхность области набегания потока, S_2 — поверхность фрагмента между областью набегания потока и отводом потока, S_3 — кольцевая поверхность, с которой осуществляется отвод электролита.

Суммирование уравнений (15)–(17) позволяет определить общую поверхность (S_o) для трех областей фрагмента:

$$S_o = S_1 + S_2 + S_3, \quad (18)$$

что дает среднее концентрационное распределение во фрагменте:

$$S_o \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = S_o D \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2} + + S_o D \frac{zF}{RT} \text{div}(C(x, \tau) \text{grad} \phi), \quad (19)$$

так как:

$$-S_1 V_1 + S_2 V_2 = 0. \quad (20)$$

При моделировании средних концентрационных потоков на поверхности электрода можно воспользоваться уравнением (14), не учитывая локальные конвективные потоки. Следует заметить, что такое упрощение справедливо для описания усредненных концентрационных распределений внутри фрагмента и по поверхности электрода. Если необходимо рассмотреть распределение концентраций веществ внутри фрагмента, то необходимо воспользоваться уравнениями (15)–(17), собранными в систему с начальными и граничными условиями и объединенными в единую систему уравнениями с учетом соотношений (13). Именно этот случай позволяет рассмотреть локальные процессы, наиболее интересные с точки зрения понимания и моделирования химических и электрохимических реакций. Фрагментация пограничного слоя приводит к разной скорости гетерогенных физических, химических и электрохимических процессов на поверхности фрагментированного участка. При синтезе покрытий это приводит к фрагментации самих покрытий: при анодировании растут квазирегулярные гексагональные структуры; осаждение металла в катодном режиме происходит в виде зерен.

2.1. Массоперенос в слоистом фрагменте пограничного слоя

Исследование массопереноса внутри фрагмента является наиболее интересным, поскольку затрагивает важные процессы, локализованные в различных областях фрагмента и определяющие закономерности для физического, химического и математического моделирования перестроения границы раздела.

Во фрагменте можно выделить по крайней мере три области (рис. 2):

- 1) в центре фрагмента с набегающим потоком $F-F$,
- 2) ограниченная восходящим потоком $D-D-D-D-D$ по периметру фрагмента,
- 3) на плоскости между точками F и D , где электролит движется вдоль твердой поверхности.

Эти три области определяют скорость переноса ионов и молекул и формируют структуру оксидной поверхности в начале формирования оксидного покрытия или при растворении оксидируемого металла.

При анодировании алюминия на его поверхности образуется оксидная пленка, состоящая

из гексагональных структур, в центре каждой из которых находится нитевидный канал [20].

2.2. Поток электролита, набегающий в центр фрагмента пограничного слоя

Поток электролита, набегающий в центр фрагмента, имеет свои особенности. Поскольку в центральной точке фрагмента координата x равна нулю, то, в соответствии с уравнением Прандтля для толщины пограничного гидродинамического слоя, толщина пограничного слоя равна нулю. Диффузионно-миграционные ограничения отсутствуют, а скорость химического и электрохимического процесса в этой точке лимитируется скоростью химической реакции. При электрохимическом осаждении металла скорость осаждения в этом месте будет максимальной. При растворении металла с поверхности электрода или анодировании в этом месте скорость растворения максимальна и в центре фрагмента образуется нитевидный канал [20]. При реализации микроплазменных процессов нитевидный канал является самой слабой точкой, в которой происходит пробой с образованием искрового разряда.

2.3. Движение электролита вдоль твердой поверхности твердого тела

Между точкой набегающего потока на поверхности твердого тела и точкой отвода потока с поверхности электролит движется вдоль поверхности твердого тела. В этой части поверхности фрагмента процесс переноса ионов идет через пограничный гидродинамический слой [2, 15–17, 21, 22].

2.4. Отведение потока от поверхности твердого тела в глубину раствора

Образующая $D-D-D-D-D-D$ (рис. 2) имеет свою особенность. В этом месте поток меняет направление на 90° и скорость потоков по образующей $D-D-D-D-D-D$ вдоль поверхности равна нулю, т.к. происходит суммирование потоков от рядом расположенных фрагментов. На образующей $D-D-D-D-D-D$ нет подвода и отвода химических веществ. Подведение и отведение потоков влияют на скорость образования покрытий и процессы в пограничном слое. Скорость образования оксидов в процессе анодирования максимальна, т.к. оксиды образуются из катионов металла электрода, которые уже находятся на этой образующей, и анионов электролита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Получение оксидных покрытий

Покрытия получали методом импульсного микроплазменного оксидирования [6] плоских и цилиндрических алюминиевых электродов. В первом случае образцами служили пластины фольги из алюминиевого сплава А0 толщиной 200 мкм, шириной 20 мм, длиной 100 мм. Поверхность имела 7 класс чистоты. Каждый образец использовали однократно. Для исследований процессов формирования покрытий на вращающемся электроде брали цилиндры из алюминиевого сплава А0 диаметром 20 мм, высотой 20 мм с резьбовым отверстием в центре для крепления токоотвода. Боковую поверхность цилиндра изолировали термоусадочной лентой. Торцевую рабочую поверхность шлифовали до 7 класса чистоты. Каждый образец использовали однократно. Сведения об оборудовании для получения вольтамперных зависимостей и обработки экспериментальных результатов измерений, методика измерений описаны в [8, 9].

Импульсы напряжения имели форму трапеции с крутыми фронтами. Поляризующее напряжение, длительность импульса, продолжительность обработки выбирались из условия, что требуется исследовать именно начальные моменты высокоэнергетического воздействия на границу раздела фаз. Прямое фотографирование процесса оказалось неэффективным в связи со сложностями регистрации быстротекущих процессов в импульсном режиме и оптическими искажениями.

Фрагментацию пограничного слоя изучали по динамике образования и строению (в том числе — равномерности) оксидного покрытия, полученного в режиме импульсного микроплазменного оксидирования в водном растворе электролита. Состав электролита (г/л): H_3BO_3 — 35, NaOH — 15, NaF — 10, H_3PO_4 — 11, H_2O . Источник напряжения предназначен для генерации импульсов трапециевидной формы с напряжением 100–400 В и с крутыми фронтами (до 10^8 В/с; возможен квадратный импульс напряжения) различной длительности [8, 9].

При электрохимическом оксидировании происходили два процесса: формирование оксида алюминия в массе основного металла [20] и растворение алюминия с образованием гидроксида алюминия. Если скорость растворения алюми-

ния высокая, то концентрация образованного гидроксида алюминия оказывалась выше предела растворимости. Одна часть гидроксида осаждалась на поверхности и служила индикатором движения жидкости в пограничных слоях, а другая часть уходила в раствор. Результаты фрагментации пограничного слоя были очевидны уже в начальные моменты образования оксидов и гидроксидов на алюминии в режиме импульсного микроплазменного оксидирования.

3.2. Оборудование и методики для изучения характеристик покрытий

Для изучения свойств покрытий из средней части оксидированных образцов вырезали квадратные участки со стороной 5 мм. Элементный состав определяли методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа с применением растрового электронно-ионного микроскопа FEI Quanta 200 3D с энергодисперсионным микроанализатором АМТЕК EDAX. Элементный состав оценивали в режиме сканирования площади 0.01 мм^2 и в режиме точки (режим spot) $\sim 0.1 \text{ мкм}^2$. Погрешность измерения не превышала 5% для элементов $Z > 10$.

Морфологию поверхности покрытий исследовали при помощи растрового электронно-ионного микроскопа FEI Quanta 200 3D при ускоряющих напряжениях 5–10 кВ в режиме регистрации вторичных электронов.

Диаметры пор измеряли по внутренней части поры у поверхности. Каждую пору связывали с ее кольцевой структурой. Диаметры кольцевых структур измеряли по внешней стороне кольцевой структуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 изображена поверхность пластины алюминия, оксидированного при $U = 400$ В и $\tau = 50$ мкс. В этих условиях образуются и остаются на поверхности оксиды и гидроксиды алюминия, а локализация потоков электрической энергии высокой плотности в тонком пограничном слое толщиной порядка 10^{-4} см (рис. 1) приводит к его фрагментации с образованием кольцевых структур. В зависимости от разной скорости физико-химических, микроплазменных и других процессов, от разной скорости осаждения (синтеза) оксидов на разных местах обрабатываемого металла толщина оксидной пленки в разных точках фрагментированного пограничного слоя будет различна. Это различие может достигать размеров толщины покрытия (рис. 4–10).

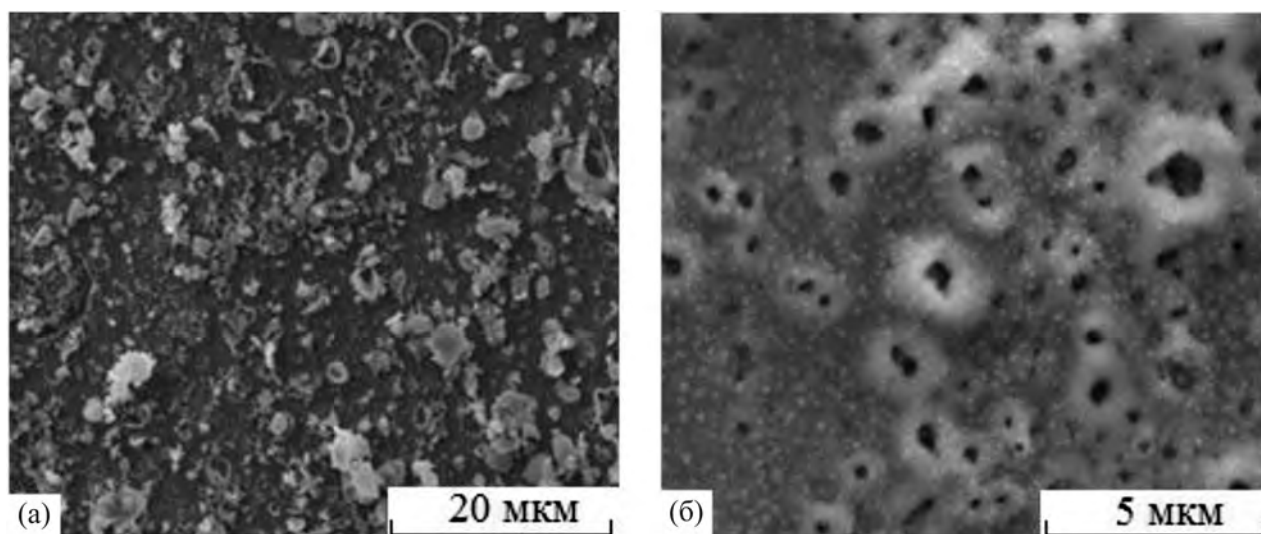


Рис. 4. Начальные стадии образования кольцевых структур в покрытии, полученном при: (а) $t = 60$ с, (б) $t = 180$ с.

Фрагментация пограничного слоя происходит в начальный момент формирования оксидного покрытия. Как видно из рис. 4а, результат фрагментации пограничного слоя выражается в разной толщине образованного покрытия — образуются кольцевые структуры. При увеличении продолжительности обработки (t) толщина кольца увеличивается и образуется пористое покрытие (рис. 4б).

В соответствии с рис. 1 локализация энергии при длительности импульса до 50 мкс происходит в слое, толщина которого составляет 1 мкм. В соответствии с параметрами, определенными в работе [13, 14], размеры фрагмента пограничного слоя составляют 2–2.8 мкм от толщины пограничного слоя. В данном случае пограничным слоем считаем область (толщиной 1 мкм) возмущения потока, вызванного локализацией энергии высокой плотности (рис. 1).

При создании условий, соответствующих локализации энергии большей, чем энергия связи и напряженности электрического поля, превышающей электрическую прочность слоя, возникает микроплазменный разряд, приводящий к высокотемпературной химической реакции взаимодействия металла электрода с компонентами электролита [9].

Элементные анализы в центре и на границе фрагмента приведены соответственно на рис. 5 (с табл. 1) и рис. 6 (с табл. 2).

Состав покрытия в центре фрагмента (рис. 5) отличается от состава покрытия на его границе (рис. 6). В центре фрагмента определено повышенное количество алюминия (рис. 5); это говорит о том, что в этом месте толщина покрытия небольшая и происходит образование поры.

Более продолжительное оксидирование приводит к выстраиванию кольцевых структур в уникальный кольцевой порядок (рис. 7).

Следует отметить, что осаждение металла или оксидной пленки меняет структуру поверхности и концентрационные распределения ионов на границе раздела, а из-за увеличения падения напряжения в оксидном слое меняется поляризационное напряжение. Все это влияет на свойства пограничного слоя и происходящие в нем процессы. Исследование дальнейшего роста толщины покрытия выявляет закономерности местоположения кольцевых структур в кольцевой порядок (рис. 7). В дальнейшем при росте покрытия они зарастают с образованием пор более крупных размеров, внутри которых остаются поры малого диаметра (рис. 8).

В табл. 3 приведены характеристики покрытий, сформированных на алюминиевой пластине в течение 1200 с при напряжении 400 В и различных длительностях импульса. Толщина микроплазменного пространства рассчитывалась по уравнению (7) при $D_e = 5.27 \times 10^{-5}$ см²/с для OH^- .

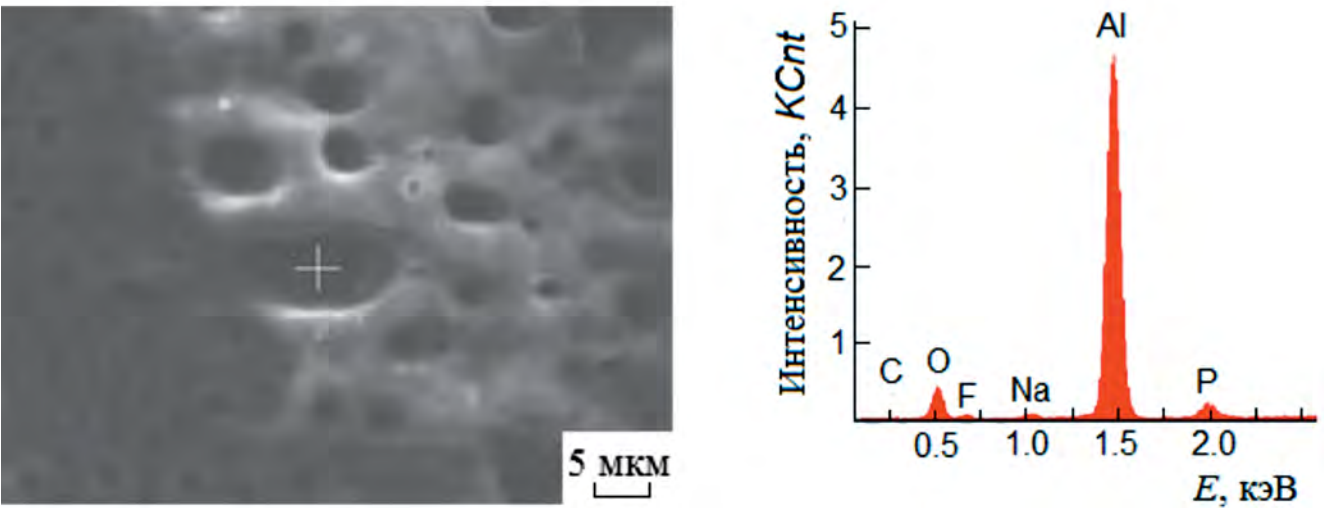


Рис. 5. Результаты анализа состава покрытия в центре фрагмента в покрытии, полученного при $U = 400$ В, $\tau = 50$ мкс, $t = 60$ с.

Таблица 1. Элементный состав в центре фрагмента

Элемент	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>Na</i>	<i>Al</i>	<i>P</i>
<i>Wt, %</i>	3.15	20.48	2.12	1.37	66.86	6.02
<i>At, %</i>	5.98	29.18	2.54	1.36	56.50	4.43

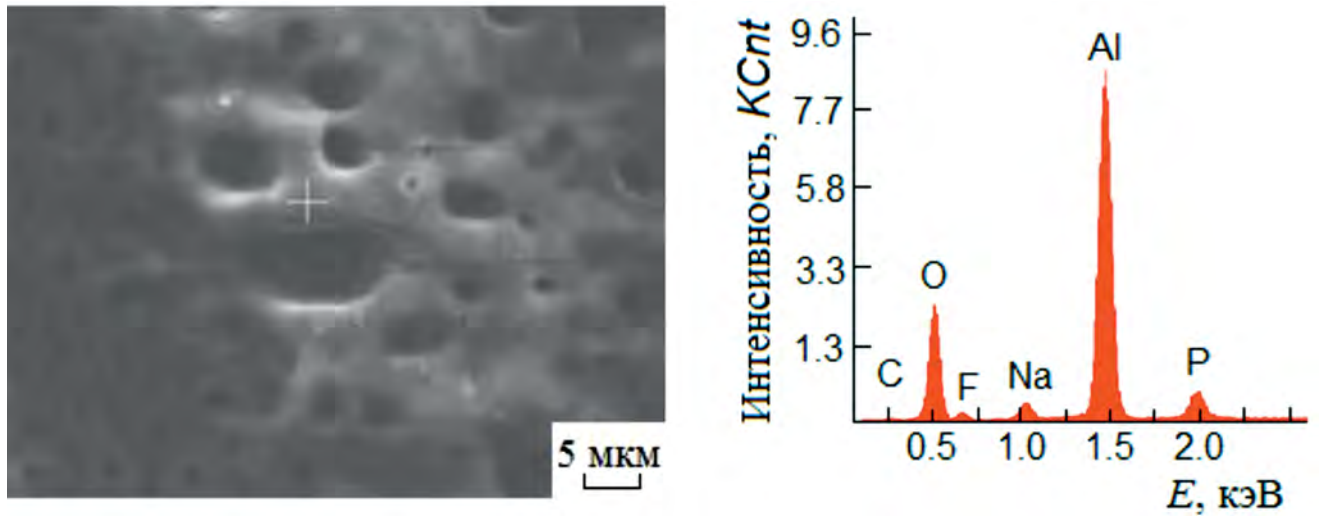


Рис. 6. Результаты анализа состава покрытия на границе фрагмента в покрытии, полученного при $U = 400$ В, $\tau = 50$ мкс, $t = 60$ с.

Таблица 2. Элементный состав на границе фрагмента пограничного слоя

Элемент	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>Na</i>	<i>Al</i>	<i>P</i>
<i>Wt, %</i>	2.97	38.54	3.32	3.66	45.35	6.17
<i>At, %</i>	5.07	49.47	3.59	3.27	34.51	4.09

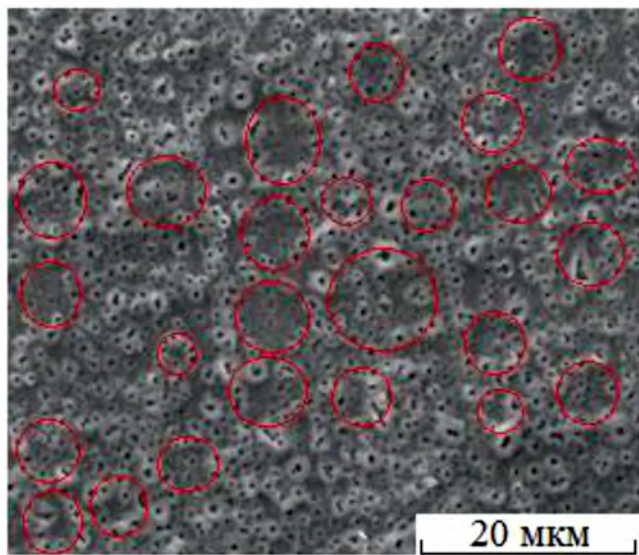


Рис. 7. Выстраивание кольцевых структур в кольцевой порядок в покрытии, полученном при $U = 500$ В, $\tau = 100$ мкс, $t = 240$ с.

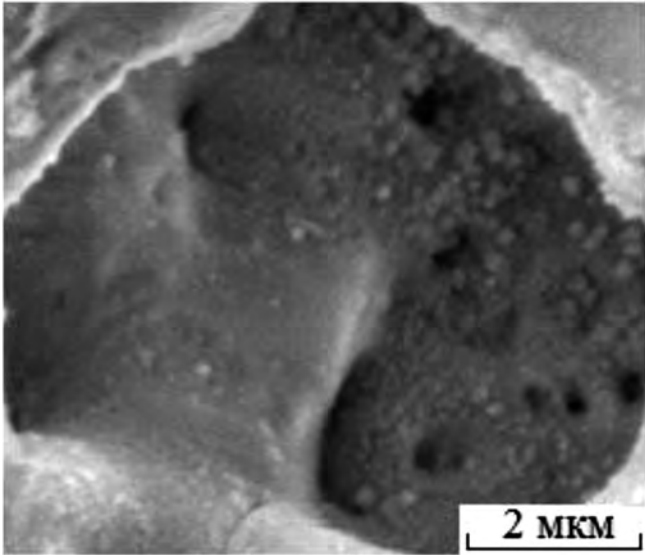


Рис. 8. Пора в покрытии, полученном при $U = 500$ В, $\tau = 100$ мкс, $t = 300$ с.

Таблица 3. Зависимость среднего диаметра пор и диаметра кольца в неметаллическом оксидном покрытии от длительности импульса при $U = 400$ В

Длительность импульса, мкс	50	70	100	150	200	250	300
Средний диаметр поры, мкм	1.94 ± 0.14	2.50 ± 0.19	3.50 ± 0.26	4.20 ± 0.31	4.70 ± 0.35	5.20 ± 0.39	5.85 ± 0.44
Средний диаметр кольцевой структуры, мкм	5.34 ± 0.40	7.00 ± 0.52	9.45 ± 0.70	11.21 ± 0.84	13.00 ± 0.95	13.78 ± 1.00	15.67 ± 1.17
Отношение среднего диаметра поры к диаметру кольца, мкм	2.75	2.80	2.70	2.67	2.76	2.65	2.68
Толщина микроплазменного пространства, мкм	0.90	1.07	1.28	1.57	1.81	2.02	2.22

Как видно из табл. 3, с увеличением длительности импульса растут средний диаметр пор и диаметр кольца, причем отношение среднего диаметра пор к диаметру кольца остается почти одинаковым и колеблется в интервале от 2.68 до 2.75.

На рис. 9 показана зависимость среднего диаметра пор (d) покрытия (данные взяты из табл. 3) от толщины микроплазменного пространства (l_m), рассчитанного по уравнению (7) (при различных длительностях импульса, но одинаковом напряжении ($U = 400$ В); $D_e = 5.27 \times 10^{-5}$ см²/с для OH^-) и от напряжения (при длительности им-

пульса 450 мкс). Продолжительность оксидирования всегда составляла $t = 1200$ с.

Как видно из рис. 9, с увеличением толщины микроплазменного пространства и с увеличением поляризующего напряжения средний диаметр пор растет.

Для выяснения влияния гидродинамического фактора, вызванного перемешиванием посредством вращающегося электрода, исследованы поверхности оксидных покрытий, полученных в одинаковых условиях ($U = 400$ В, $\tau = 150$ мкс, $t = 600$ с), но одно покрытие (рис. 10а) получено

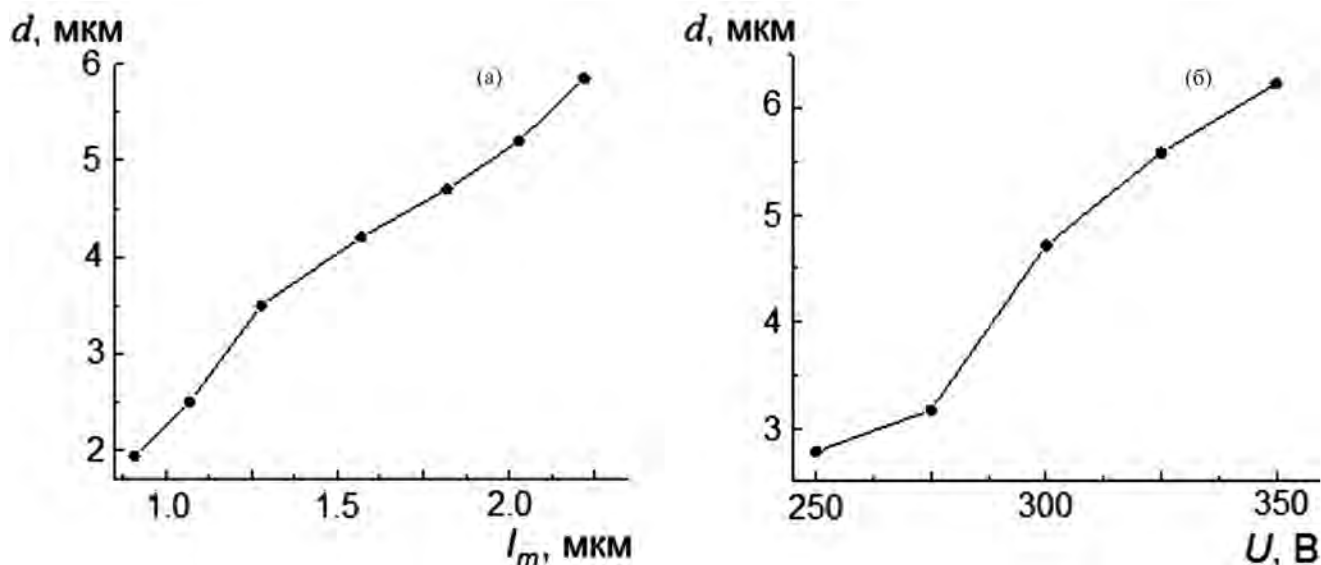


Рис. 9. Зависимость среднего диаметра пор покрытия от: (а) толщины микроплазменного пространства (при $U = 400$ В); (б) напряжения (при $\tau = 450$ мкс).

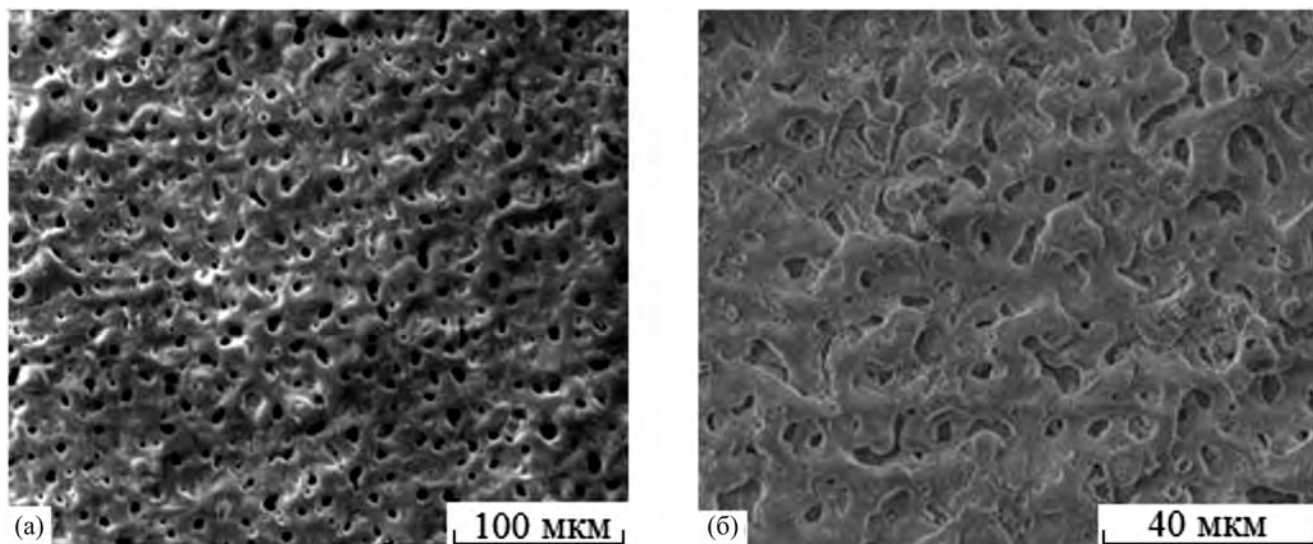


Рис. 10. Структура покрытий, полученных: (а) на вращающемся электроде; (б) на плоском электроде.

на вращающемся электроде (сплав АМг6) диаметром 20 мм при скорости вращения 138 об./мин (режим движения электролита вблизи поверхности электрода — ламинарный), а другое (рис. 10б) — на плоском электроде с естественной конвекцией (без перемешивания).

Искажение формы и размера пор (рис. 10б), скорее всего, связано с влиянием пограничного гидродинамического слоя, потому что при перемешивании в приведенных выше условиях

толщина пограничного слоя на вращающемся электроде постоянна (рис. 10а), а на плоском электроде (рис. 10б) меняется. Кроме того, в процессе формирования покрытия изменяется его шероховатость, которая влияет на пограничный слой, свойства и состояние которого влияют на строение покрытия. Использование вращающегося электрода показало стабилизирующее действие на строение покрытия (рис. 10а). Таким образом, перенос вещества между точками набегающего и отводящего потока создает уникальные

возможности для управления высокоэнергетическими гетерогенными химическими, электрохимическими реакциями и конструирования функциональных покрытий. Изменяя природу материала поверхности, вводя материалы другой природы в оксидные поры, в точке набега и точке отвода потока создаются условия для реализации последовательных поверхностных процессов, что может быть использовано при создании объектов атомарной или микронной точности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показана возможность использования метода импульсного микроплазменного оксидирования для исследования перестроения границы раздела фаз при высокоэнергетическом воздействии на границу раздела.

2. Высокоэнергетическое воздействие на границу раздела фаз приводит к бифуркации потока электролита и фрагментации пограничного слоя на кольцевые структуры.

3. Определена зависимость диаметров пор и кольцевых структур в оксидном покрытии, полученном методом импульсного микроплазменного оксидирования, от напряжения и от длительности импульса через среднюю толщину микроплазменного пространства, которая характеризует область локализации энергии.

4. При высокоэнергетическом воздействии бифуркация потока электролита и фрагментация пограничного слоя приводят к изменению процессов массопереноса в электролите и, следовательно, к разной скорости роста и разной толщине оксидного слоя в разных частях покрытия.

5. Фрагментация пограничного слоя приводит к образованию кольцевых пористых оксидных структур. При продолжительном оксидировании сформированные кольцевые пористые структуры выстраиваются в кольцевой порядок, а затем превращаются в кольца большего диаметра с более крупными порами, внутри которых остаются ранее образованные поры малого диаметра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, Колос С, 2006. 642 с.
2. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
3. Водянкина О.В. // Катализ в промышленности. 2022. Т. 22. № 2. С. 42.
4. Марков Г.А., Терлеева Г.А., Шуленко Е.К. Тр. МИНХ и ГП им. И.М. Губкина. 1985. Т. 185. С. 54.
5. Гордиенко П.С., Руднев В.С. Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоя. Владивосток: Дальнаука, 1999. 233 с.
6. Мамаев А.И., Мамаева В.А. Сильноточковые процессы в растворах электролитов. Томск: Изд-во СО РАН, 2005. 254 с.
7. Мамаев А.И., Мамаева В.А., Борицов В.Н. и др. Формирование наноструктурных неметаллических неорганических покрытий путем локализации высокоэнергетических потоков на границе раздела фаз. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2010. 360 с.
8. Мамаев А.И., Мамаева В.А., Беспалова Ю.Н., Баранов П.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 2023. № 2. С. 87.
9. Мамаев А.И., Мамаева В.А., Беспалова Ю.Н. // Журн. технич. физики. 2022. Т. 92. № 9. С. 1440.
10. Rayleigh L. // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 1916. V. 32. № 192. P. 529.
11. Bénard H. // Rev. Gen. Sci. Pures Appl. 1900. № 11. P. 1261.
12. Bénard H. // Journal de Physique. Théorique et Appliquée. 1901. № 10, P. 254.
13. Silveston P.L. // Forsch. Ing. Wes. 1958. V. 24. № 29. P. 59.
14. Паточкина О.Л., Казаринов Ю.Г., Ткаченко В.И. // Журн. технич. физики. 2016. Т. 86. № 11. С. 23.
15. Делакс П. Новые приборы и методы в электрохимии. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. 510 с.
16. Делакс П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. М.: Мир, 1967. 351 с.
17. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.
18. Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972. 392 с.
19. Гетлинг А.В. Конвекция Рэлея – Бенара. Структуры и динамика. М.: Эдиториал УРСС, 1999. 248 с.
20. Мамаев А.И., Мамаева В.А., Коленчин Н.Ф. и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2015. Т. 58. № 12. С. 46.
21. Комpton Р.Г., Бэнкс К.Е. Постигаая вольтамперометрию. Томск: Изд-во ТПУ, 2015. 509 с.
22. Compton R.G., Laborda E., Ward K.R. Understanding Voltammetry: Simulation of electrode processes. London: Imperial College Press, 2014. 324 p.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.77.051.5:544.773.433

ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ $\text{SiO}_2@\text{NPs}$ ($\text{NPs} = \text{Ag}, \text{Au}, \text{CdS}$) ИЗ ДЕКАНОВЫХ ОРГАНОГЕЛЕЙ НА ПРЕДМЕТНЫХ СТЕКЛАХ В ПРИСУТСТВИИ АОТ

© 2024 г. Т. Ю. Подлипская^{1,*}, Н. О. Шапаренко¹, А. И. Булавченко¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Институт неорганической химии им. А.В. Николаева” Сибирского отделения РАН,
проспект Ак. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: tatyana@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 07.08.2023 г.

После доработки 17.09.2023 г.

Принята к публикации 22.04.2024 г.

В работе продемонстрирована возможность выделения гелей из органоzeлей диоксида кремния высокоскоростным центрифугированием. В качестве окрашивающих добавок использовали органоzeли наночастиц (NPs) Ag, Au и CdS, синтезированные в обратных эмульсиях АОТ. Пористые шероховатые покрытия из гелей формировали методом Doctor Blade с последующей сушкой и термолизом при 500°C. Полученные покрытия перспективны для медико-биологического, фотовольтаического и фотокаталитического применений.

Ключевые слова: органоzeли, органоzeли, диоксид кремния, наночастицы, золото, серебро, сульфид кадмия, АОТ, бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия

DOI: 10.31857/S0044185624010051, EDN: OPBPJA

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в рамках клинического биохимического анализа интенсивно развивается технология “сухой химии” [1, 2]. Она включает в себя фактически твердофазную или гелеобразную пленку реагента-красителя на подложке (например, на предметном стекле) и прибор-анализатор. Несмотря на общепринятый термин “сухая химия”, биохимические реакции происходят в жидкой фазе, т.к. жидкость для реакции предоставляет сам образец. Применение технологии “сухой химии” актуально в случаях, когда требуется скорость, простота эксплуатации и наличие автономных источников питания (полевые мобильные госпитали, реанимобили, экспресс-лаборатории, сельские лаборатории и вет. клиники). Кроме биохимического анализа поверхностные пленки активно применяются и в гистологическом анализе [3]; в этом случае важно надежно зафиксировать биологический образец на предметном стекле. Клеточные мембраны в изотонических растворах обычно заряжены отрицательно; поэтому поверхностное покрытие на предметном стекле должно быть

заряжено положительно (так называемые “адгезионные” покрытия [4]). Кроме заряда в случаях и биохимического и гистологического анализов важна смачиваемость подложки биологическими жидкостями. Смачиваемость, в свою очередь, определяется химическим составом, шероховатостью и наличием пор [5, 6].

Помимо медицины пористые поверхностные пленки с адсорбированными красителями активно используются в фотогальванических преобразователях солнечной энергии (ячейки Гретцеля [7]). Фотокаталитические устройства на их основе также перспективны для электрохимического выделения водорода из воды [8]. Для усиления действия природных и синтетических красителей в пленки дополнительно вводятся самые разнообразные наночастицы [9]. Чаще всего это наночастицы серебра и золота, обладающие четко выраженным поверхностным плазмонным резонансным поглощением [10]. Локальные усиления электромагнитных полей в их присутствии способствуют значительному увеличению чувствительности самых разнообразных аналитических методик [11, 12].

В отличие от физических способов нанесения покрытий, таких как плазменные, магнетронные и др. [13, 14], осаждение из золей и гелей предварительно синтезированных наночастиц не требует дорогостоящих установок, отличается простотой, гибкостью и возможностью комбинирования самых необычных смесевых сочетаний наночастиц, в том числе для формирования на поверхности микрогальванических пар (металл–металл), кислород-генерирующих (металл–оксид), фотоактивных (сульфид–оксид) и др. [15]. Кроме того, дает возможность формировать на одной подложке несколько зон покрытий с различными свойствами. Исходные стабильные золи наночастиц могут быть синтезированы в прямых и обратных микроэмульсиях, стабилизированных различными поверхностно-активными веществами (ПАВ) [16]. В наших работах разработан новый эмульсионный метод синтеза стабильных золей наночастиц Ag [17, 18], Au [19, 20] и SiO₂ [21]. Метод сохраняет преимущества микроэмульсионного синтеза, значительно превосходя его по производительности [17].

Цель представленной работы заключалась в разработке методик выделения гелей на основе диоксида кремния из исходных органонозелей высокоскоростным центрифугированием и получении из них покрытий на предметных стеклах. В качестве добавок использовали органонозоли наночастиц Ag, Au и CdS, синтезированные в обратных эмульсиях АОТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты

В работе использовали порошок диоксида кремния, полученный испарением кварца релятивистским пучком электронов в лаборатории профессора Бардаханова С.П. [22], *n*-декан (99%), бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ, 97%, Sigma-Aldrich). Для приготовления водных растворов применяли дистиллированную воду, нитрат серебра (99.9%), сульфат натрия (99.5%), хлорид кадмия (CdCl₂·2.5H₂O; 99.7%), сульфид натрия (Na₂S·22H₂O; 97%), моногидрат гидразина (99%). Раствор H₂AuCl₄ (0.274 М в 3М HCl) был приготовлен из золотой проволоки (99.9 %).

Методики получения и характеристики органонозелей и гелей

Эмульсионный синтез наночастиц серебра, золота и сульфида кадмия проводили в обратных эмульсиях АОТ в *n*-декане (методики их синтеза детально описаны в работах [17–20]). Отметим, что эмульсионный способ дает возможность получить стабильные органонозоли прямым синтезом (без выделения и последующего ультразвукового редиспергирования порошка) только для органонозелей наночастиц серебра и золота. В случае CdS в процессе эмульсионного синтеза частицы выделяются в виде ультрадисперсного порошка уже при смешении исходных реагентов, поэтому органонозоли CdS получали ультразвуковым диспергированием выделившихся агрегатов и агломератов в растворах АОТ в *n*-декане.

Органонозоли SiO₂, а также смешанные органонозоли SiO₂@NPs (NPs = Ag, Au и CdS) получали на основе ультрадисперсного порошка SiO₂, синтезированного в лаборатории профессора Бардаханова С.П., ультразвуковым диспергированием в чистом *n*-декане, в растворах АОТ в *n*-декане или в органонозолях соответствующих наночастиц.

Для всех систем ультразвуковую обработку проводили в течение 20 мин в ванне УЗВ-9/100-МП-РЭЛТЕК (Россия, частоты 22 и 44 кГц, акустическая мощность 190 Вт). Гели из полученных органонозелей выделяли высокоскоростным центрифугированием при 15 000 об/мин (15 520 g) в течение 30 мин в центрифуге ПЭ-6926 (“Экрос”, Россия).

Наночастицы в полученных органонозолях характеризовали методами фотон-корреляционной спектроскопии (ФКС, определение эффективного гидродинамического диаметра) и спектрофотометрии (определение концентрации наночастиц). Для каждой системы проводили по 30 измерений; в таблицах приведены средние значения. Методики и оборудование ФКС детально описаны в наших работах [23, 24]. Электронные спектры поглощения органонозелей регистрировали на спектрофотометре UV-1700 (Shimadzu, Япония) в кварцевых кюветах толщиной 1 см. Для получения изображений частиц в высушенных золях использовали просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ, микроскоп JEM 2010, JEOL, Japan).

Методики получения и характеристики пленок

Для формирования пленок гели наносили на стеклянные подложки методом Doctor Blade,

сушили при 50–60°C в течение 1 часа. Затем пленки подвергались термической обработке для удаления АОТ, присутствие которого в гелях необходимо для обеспечения адгезии частиц к подложке и формирования пористого слоя. Термолиз пленок осуществлялся по следующей программе: нагрев от комнатной температуры до 500°C в течение 1 часа; выдерживание при заданной температуре в течение 2 часов; медленное охлаждение в закрытой муфельной печи L03-15/12 (LAC Ltd., Чехия) до комнатной температуры (около 15 часов).

Краевые углы смачивания на пленках измеряли на приборе OCA 15 PRO (DataPhysics, Германия) в режиме сидячей капли.

Исследование шероховатости образцов проводили на атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima II (NT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме. Для работы использовали зонд NSG01. Длина зонда 125 мкм, ширина 25 мкм, толщина 2.0 мкм, силовая константа 5.1 Н/м, резонансная частота 150 кГц, угол раствора конуса зонда 40°, радиус закругления зонда ≤ 10 нм, форма зонда четырехгранная, последние 500 нм от вершины наконечника имеют коническую форму. 2D-шероховатость определяли по горизонтали (ось X) и вертикали (ось Y). Профиль шероховатости брался по сечению сканируемого участка. Расчет параметров шероховатости проводили с помощью программного обеспечения Nova SPM согласно стандарту ISO 4287-1 (параметры ГОСТ 25142–82) [25].

Для описания 2D-шероховатости использовали следующие параметры:

R_a – средняя арифметическая шероховатость (arithmetical mean deviation of profile):

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l Z(x) dx = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |Z_i(x)|$$

R_q – средняя квадратичная шероховатость (root-mean-square deviation of profile):

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l Z^2(x) dx}$$

R_z – высота неровностей по 10 точкам (ten-point height of irregularities). Шероховатость поверхности по выбранным десяти максимальным высотам и впадинам, т.е. среднее абсолютное значение пяти самых высоких пиков и пяти самых глубоких впадин:

$$R_z = \left(\sum_{i=1}^5 |H_{i\max}| + \sum_{i=1}^5 |H_{i\min}| \right) / 5$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства исходных органонозелей

Спектры поглощения исходных *n*-декановых органонозелей приведены на рис. 1. Они аналогичны спектрам плазмонного (Ag и Au) и экситонного (CdS) поглощения наночастиц, широко представленных в литературе [26, 27].

ПЭМ изображения некоторых полученных частиц приведены на рис. 2, а эффективные гидродинамические диаметры – в табл. 1. Отметим, что размер частиц (CdS , SiO_2), полученных ультразвуковым диспергированием, на порядок и более превышает размер частиц металлов (Ag, Au), полученных прямым синтезом.

После характеристики органонозелей проведено их тестирование на предмет возможности формирования из них гелей. Известно, что одно из условий перехода золь $\rightarrow$ гель заключается в резком увеличении численной концентрации частиц [28]. Для концентрирования мы использовали два способа: неводный электрофорез (для частиц, проявивших электрофоретическую подвижность [29]) и высокоскоростное центрифугирование.

Высокоскоростное концентрирование *n*-декановых органонозелей наночастиц серебра и золота (табл. 1, системы № 1 и 2) не приводило к

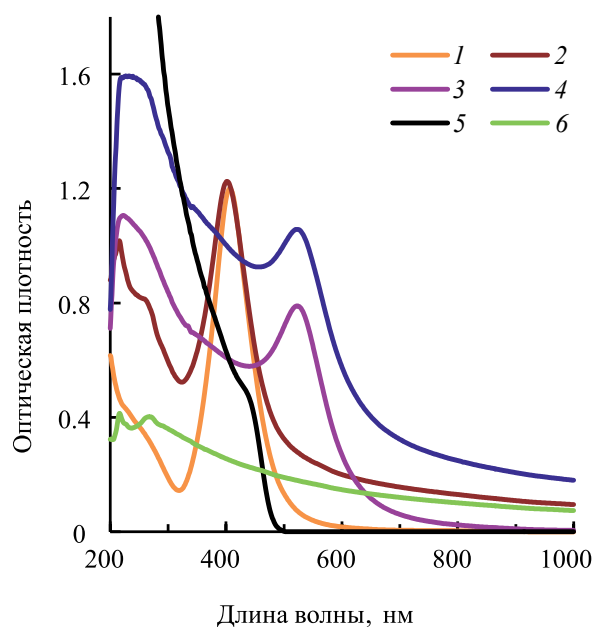


Рис. 1. Спектры поглощения *n*-декановых органонозелей наночастиц: 1 – Ag, 2 – $\text{SiO}_2\text{@Ag}$, 3 – Au, 4 – $\text{SiO}_2\text{@Au}$, 5 – CdS в 0.25 М АОТ, 6 – SiO_2 (10 мг/мл).

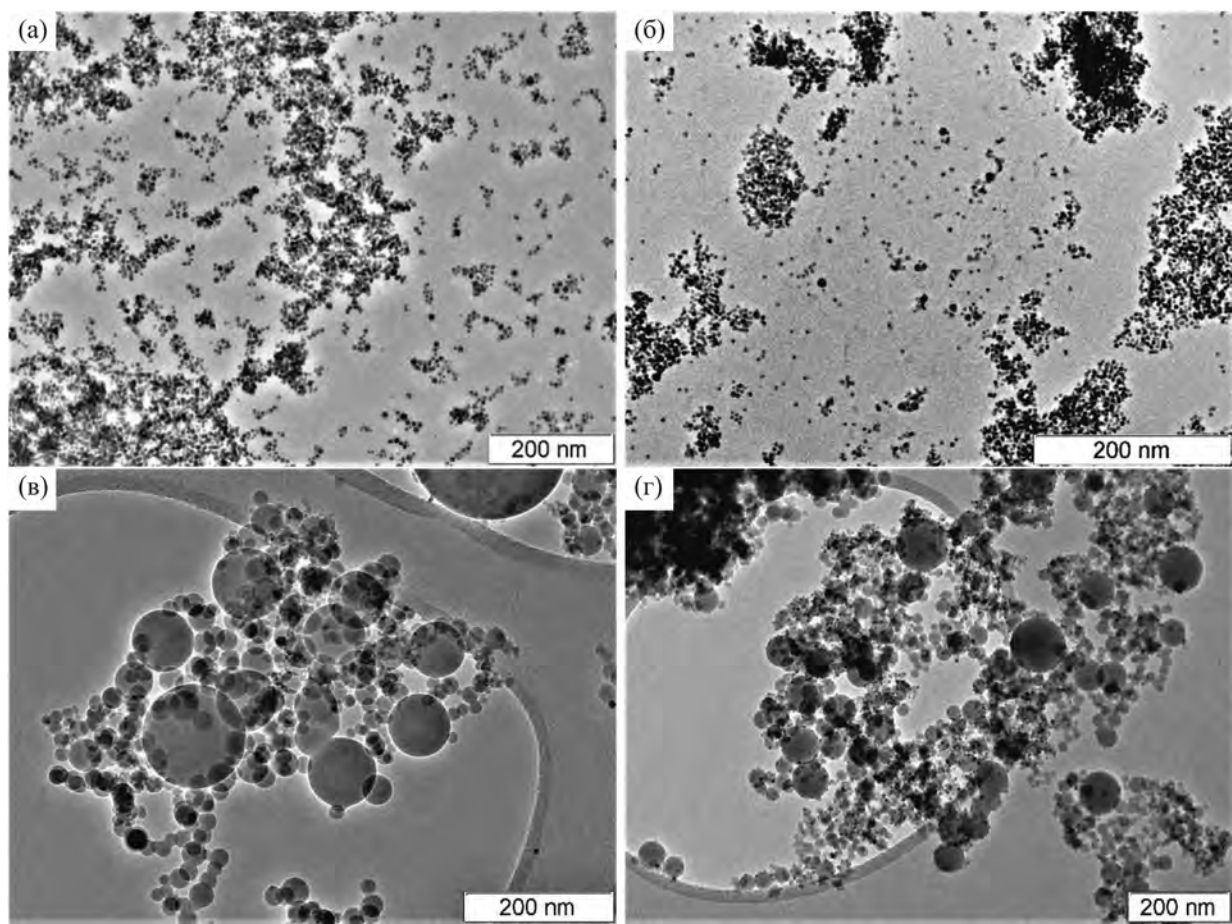


Рис. 2. ПЭМ изображения наночастиц серебра (а), золота (б), диоксида кремния (в) и диоксида кремния с адсорбированными наночастицами серебра (г).

Таблица 1. Характеризация частиц в органозолях и вид концентрата при высокоскоростном препаративном центрифугировании.

№	NPs	Свойства наночастиц в органозоле			Вид выделившегося концентрата
		d_n , нм (ПЭМ)	d_{hm} , нм (ФКС)	λ_{max} , нм	
1.	Ag	6.2	11.5	406	—
2.	Au	6.7	13.5	523	—
3.	CdS	—	95	460 (плечо)	порошок
4.	SiO ₂	30	164	216, 262	гель
5.	SiO ₂ @Ag	30	—	216, 260, 401	гель
6.	SiO ₂ @Au	30	—	520	гель
7.	SiO ₂ @CdS	30	—	460 (плечо)	гель

выделению концентратов наночастиц, по-видимому, это связано с их маленькими размерами (по ПЭМ и ФКС). Редиспергированный CdS из органоэтей концентрировался в виде порошка (табл. 1, система № 3). Образование гелевых фаз было обнаружено только для этей, содержащих SiO_2 (табл. 1, системы № 4–7), причем диоксид кремния полностью переходил в гелевую фазу, а выделение наночастиц металлов и сульфида кадмия зависело от концентрации АОТ в органоэте. Отметим, что электрофоретическое концентрирование не приводило к образованию гелей.

Таким образом, установлено, что диоксид кремния, полученный испарением кварца релятивистским пучком электронов, может быть использован в качестве структурообразующей основы для формирования бесцветных или окрашенных *n*-декановых органоэтей с помощью высокоскоростного центрифугирования.

Органоэте SiO_2

Рассмотрим более подробно условия формирования гелей в зависимости от концентраций диоксида кремния и АОТ в исходных *n*-декановых органоэтах.

На рис. 3 представлены зависимости объема выделившегося органоэте SiO_2 . Было показано, что гели SiO_2 образуются в интервале кон-

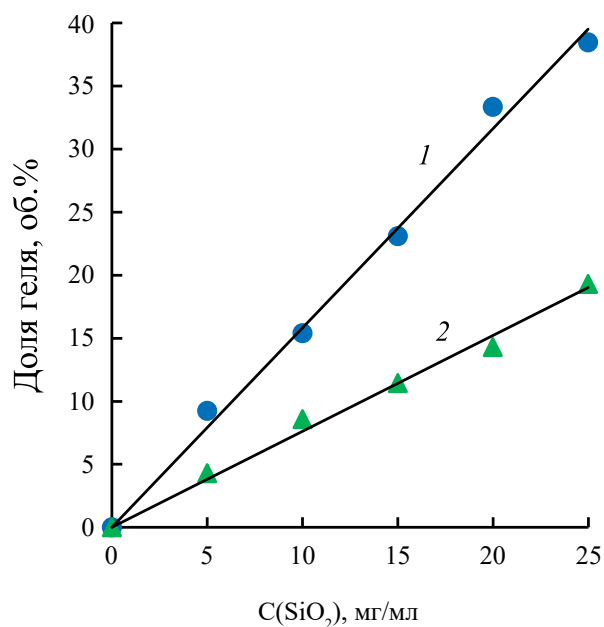


Рис. 3. Объемная доля геля, выделившегося в центрифугате при высокоскоростном центрифугировании, в зависимости от концентрации диоксида кремния в *n*-декановых органоэтах состава: 1 — SiO_2 , 2 — $\text{SiO}_2 + 0.25$ М АОТ.

центраций от 5 до 25 мг/мл. Чем выше концентрация частиц SiO_2 в органоэте, тем больший объем геля получался. Так, в исследуемом диапазоне концентраций объемная доля геля увеличивалась от 9 до 39 об. % для *n*-декановых органоэтей. Кроме того, гели диоксида кремния формируются и в растворах АОТ в *n*-декане. Однако при добавлении 0.25 М АОТ в органоэте во всем диапазоне исследуемых концентраций SiO_2 объемная доля геля уменьшалась примерно в два раза.

Спектры поглощения органоэтей диоксида кремния в зависимости от его концентрации приведены на рис. 4. Полосы поглощения в области 200–300 нм (рис. 4а) характерны для наноразмерного диоксида кремния [30] и обусловлены дефектами (кислородными или кремневыми вакансиями) в тетраэдрической сетке Si–O–Si на поверхности частиц [31]. В этой области SiO_2 в *n*-декановых органоэтах показывает два пика (216 и 262 нм), которые не проявляются в присутствии АОТ (рис. 4б). Последнее может быть связано с адсорбцией молекул АОТ на частицах диоксида кремния [26], или, возможно, обе полосы, а не только 216 нм, закрываются интенсивным поглощением самих молекул АОТ в УФ-области (ниже 245 нм). Зависимости оптической плотности от концентрации диоксида кремния линейны (рис. 4в) как для *n*-декановых органоэтей, так и в присутствии 0.25 М АОТ.

Добавление АОТ к исходным этеям SiO_2 обусловлено следующими причинами. Во-первых, предварительными экспериментами было показано, что покрытия из гелей, не содержащих ПАВ, имеют слабую адгезию к стеклянным подложкам и незначительную боковую когезию. Во-вторых, порошок сульфида кадмия диспергировался в *n*-декане только в присутствии АОТ.

Органоэте $\text{SiO}_2\text{@NPs}$ ($\text{NPs} = \text{Ag}, \text{Au}$ и CdS)

Далее были получены смешанные “цветные” гели, содержащие кроме SiO_2 и АОТ наночастицы Ag, Au и CdS. Для их приготовления смешивали исходные органоэте, смесь затем подвергали высокоскоростному центрифугированию.

При одинаковой исходной концентрации наночастиц серебра в *n*-декане чем выше концентрация SiO_2 , тем больший объем гелевой фазы формируется, но тем менее интенсивной становится окраска геля (рис. 5а).

Установлено, что АОТ оказывает влияние не только на формирование гелей SiO_2 , но и на пе-

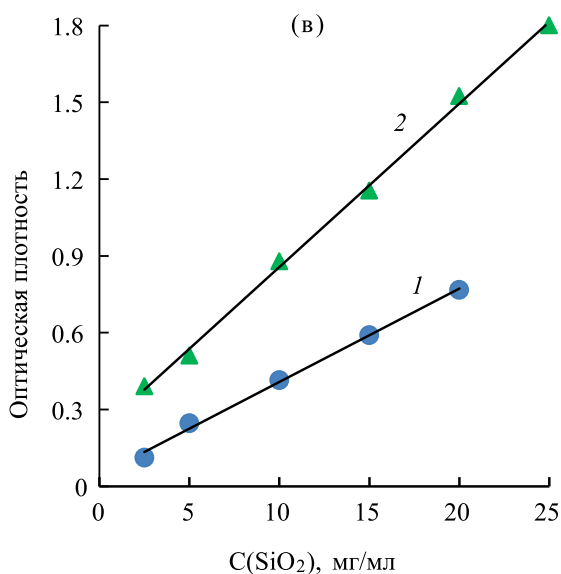
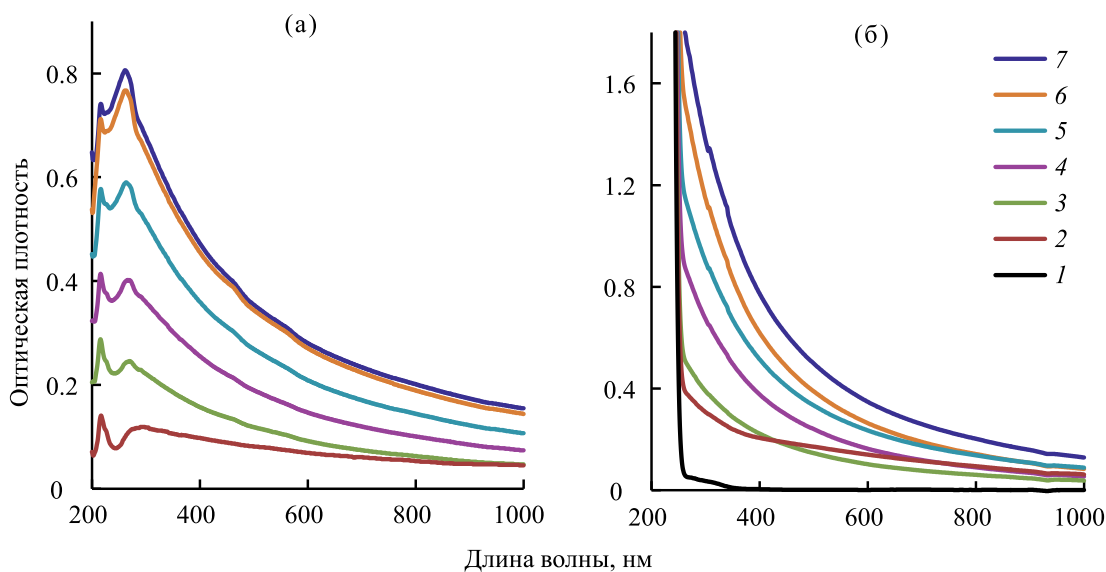


Рис. 4. Спектры поглощения *n*-декановых органоэолой состава: (а) SiO_2 и (б) $\text{SiO}_2 + 0.25 \text{ M AOT}$. Концентрация SiO_2 в органоэолях: 1 – 0, 2 – 2.5, 3 – 5, 4 – 10, 5 – 15, 6 – 20, 7 – 25 мг/мл. Оптическая плотность (в) на длине волны 262 нм в зависимости от концентрации SiO_2 : 1 – SiO_2 , 2 – $\text{SiO}_2 + 0.25 \text{ M AOT}$.

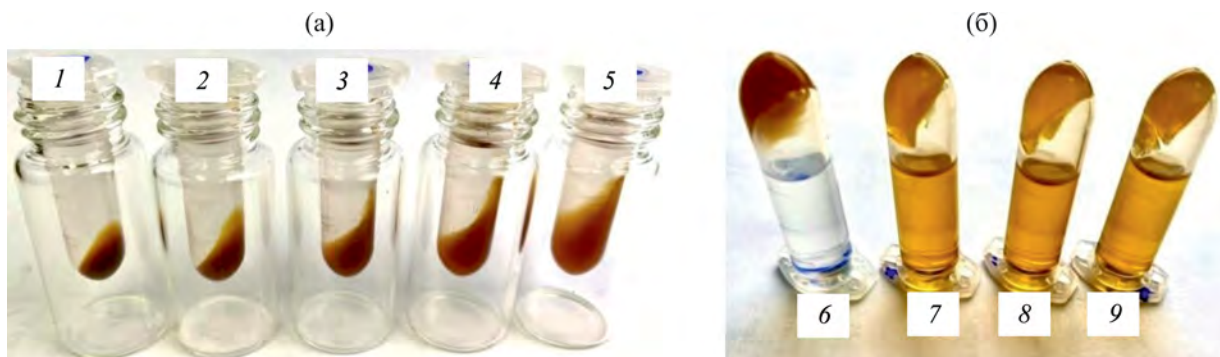


Рис. 5. Фото гелей $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ в зависимости от концентрации SiO_2 (а) и АОТ (б) в исходных *n*-декановых органоэолях. Состав органоэолой: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 15, 4 – 20, 5 – 25 мг/мл SiO_2 ; 6 – 0, 7 – 0.05, 8 – 0.15, 9 – 0.25 М АОТ.



Рис. 6. Фото цветных гелей $\text{SiO}_2\text{@NPs}$: 1 – $\text{SiO}_2\text{@Ag}$, 2 – $\text{SiO}_2\text{@Au}$, 3 – $\text{SiO}_2\text{@CdS}$. Концентрации SiO_2 и АОТ в исходных органозолях: 10 мг/мл SiO_2 и 0.25 М АОТ.

реход наночастиц в гели. Так, наночастицы Ag из органозолой в *n*-декане практически полностью (на 99%) переходят в гели SiO_2 в отсутствие АОТ; такая высокая степень извлечения обусловлена адсорбцией наночастиц серебра на поверхности наночастиц SiO_2 (рис. 2г). При добавлении АОТ (0.05–0.25 М) в органозоли $\text{SiO}_2\text{@Ag}$ постоянного состава (10 мг/мл SiO_2 , $1.4 \cdot 10^{-4}$ М Ag) степень извлечения серебра резко падает до 5–10% (рис. 5б), что, по-видимому, объясняется более предпочтительной адсорбцией молекул АОТ на поверхности наночастиц SiO_2 [26] и их более высокой (на 2–3 порядка) концентрацией по сравнению с наночастицами серебра. Значительное увеличение концентрации Ag в органозолях в присутствии АОТ также не приводит к заметному увеличению содержания наночастиц в гелях.

При образовании гелей $\text{SiO}_2\text{@Au}$ имеют место такие же закономерности, как и для гелей $\text{SiO}_2\text{@Ag}$, в то время как гели $\text{SiO}_2\text{@CdS}$ формировались только в присутствии АОТ (0.05–0.25 М); к тому же частицы CdS полностью переходили в гель, по-видимому, благодаря своему размеру (табл. 1). Фотографии гелей $\text{SiO}_2\text{@NPs}$ приведены на рис. 6. В зависимости от концентрации наноча-

стиц окраска гелей может изменяться от желтой до темно-коричневой в случае наночастиц серебра и от розовой до бордовой для золота.

Таким образом, подобраны условия образования гелей SiO_2 , содержащих наночастицы Ag, Au и CdS. Далее гели были использованы для формирования покрытий на предметных стеклах.

Формирование и характеристика покрытий

Для формирования пленок гели, полученные из органозолой с постоянным составом по SiO_2 и АОТ (10 мг/мл SiO_2 и 0.25 М АОТ), наносили на стеклянные подложки методом Doctor Blade, сушили (50–60°C) и прокачивали (500°C). Отметим, что термолитз высушенных пленок при температурах ниже 500°C приводил к образованию более “мягких” пленок, не подходящих для исследования методом АСМ из-за размазывания кантилевером поверхности образцов.

На рис. 7 представлены изображения высушенных гелевых пленок до и после термолитза. После прокачивания пленки становились более прозрачными, при этом интенсивность их окраски немного уменьшилась для $\text{SiO}_2\text{@Au}$ и $\text{SiO}_2\text{@Ag}$, а в случае $\text{SiO}_2\text{@CdS}$ пленки визуально стали похожи на пленки SiO_2 .

После термолитза приготовленные пленки исследовали методами краевых углов смачивания и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Краевые углы у всех исследованных пленок были равны нулю, капли воды растекались по поверхности образцов, что свидетельствует о полной смачиваемости и супергидрофильности пленок. Известно, что шероховатость поверхности способствует улучшению смачиваемости пленок (при условии, что краевой угол смачивания гладких пленок из того же материала был меньше 90°) [32]. Результаты исследования шероховатости пленок методом АСМ приведены на рис. 8. Из представленных данных следует, что на пред-

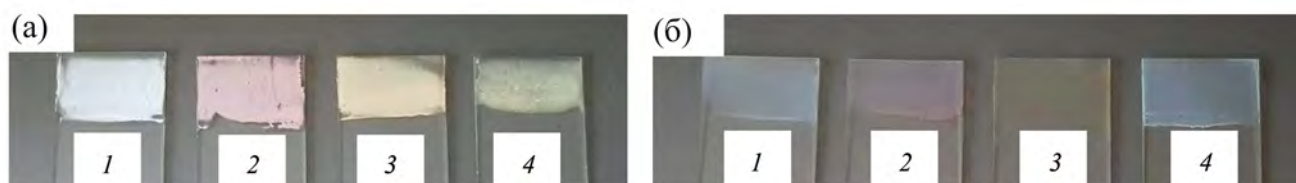


Рис. 7. Фото высушенных гелевых пленок до (а) и после (б) термолитза (500°C, 2 часа). Пленки получены нанесением гелей: 1 – SiO_2 , 2 – $\text{SiO}_2\text{@Ag}$, 3 – $\text{SiO}_2\text{@Au}$, 4 – $\text{SiO}_2\text{@CdS}$.

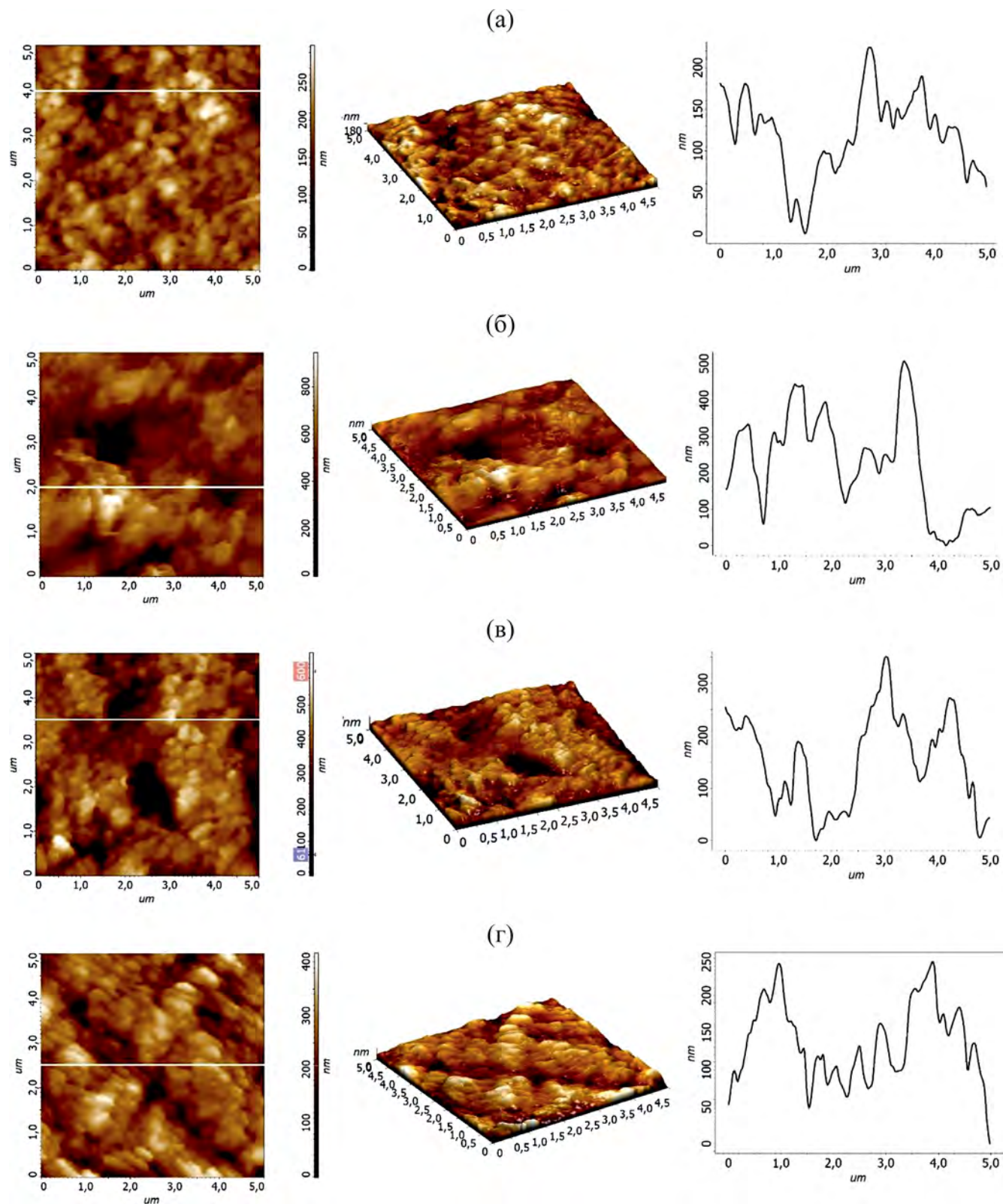


Рис. 8. 2D и 3D АСМ изображения и профили рельефа (по белым линиям на 2D) гелевых пленок после прокаливания при 500°C: (а) SiO_2 , (б) $\text{SiO}_2@\text{Ag}$, (в) $\text{SiO}_2@\text{Au}$, (г) $\text{SiO}_2@\text{CdS}$.

Таблица 2. Параметры шероховатости пленок ($n = 10$, $P = 0.95$)

№	Образец	R_a (нм)	R_q (нм)	R_z (нм)
1.	SiO_2	33 ± 3	41 ± 5	320 ± 22
2.	$\text{SiO}_2\text{@Ag}$	97 ± 9	124 ± 12	780 ± 50
3.	$\text{SiO}_2\text{@Au}$	70 ± 7	90 ± 9	650 ± 40
4.	$\text{SiO}_2\text{@CdS}$	63 ± 8	80 ± 7	620 ± 45

метных стеклах формируются пористые шероховатые пленки из гелей диоксида кремния, причем шероховатость пленок с добавлением наночастиц (Ag, Au, CdS) имеет более высокие значения (табл. 2) по сравнению с пленками без добавления наночастиц. Наибольшее значение шероховатости получено для системы $\text{SiO}_2\text{@Ag}$: среднеарифметическая шероховатость составила 97 нм, а среднеквадратичная – 124 нм.

Отметим, что нам не удалось получить однородные пленки с равномерным распределением наночастиц непосредственно из исходных n -декановых органоzeлей состава $\text{SiO}_2\text{@Ag} + \text{АОТ}$. Кроме того, попытки увеличения гидрофильности различных поверхностей с помощью zeлей наночастиц диоксида кремния обычно приводят к более скромным результатам увеличения гидрофильности пленок. Например, модифицирование поверхности ПВХ пленок гидроzeлями диоксида кремния с предварительной активацией в коронном разряде способствовало уменьшению краевого угла смачивания от 88° до 48° [33].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом скоростного центрифугирования из n -декановых органоzeлей выделены органоzeли на основе частиц SiO_2 . Показана возможность формирования из них супергидрофильных шероховатых покрытий, содержащих наночастицы Ag, Au и CdS. В дальнейшем мы планируем сорбировать на них красители различного типа для медико-биологического, фотовольтаического и фотокаталитического приложений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00017) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700315-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mao X., Mao D., Jiang J. et al. // Lab. Chip. 2021. V. 21. P. 154.
2. Liang Y., Xue K., Shi Y. et al. // Anal. Chem. 2023. V. 95. P. 3434.
3. Grande Tovar C.D., Castro J.I., Valencia Llano C.H. et al. // Molecules. 2020. V. 25. P. 1688.
4. Park S., Lee C., Lee J. et al. // Biotechnol. Bioproc. E. 2020. V. 25. P. 646.
5. Jothi Prakash C.G., Prasanth R. // J. Mater. Sci. 2021. V. 56. P. 108.
6. Darmanin T., Guittard F. // Prog. Polym. Sci. 2014. V. 39. P. 656.
7. Kokkonen M., Talebi P., Zhou J. et al. // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. P. 10527.
8. Yao B., Zhang J., Fan X. et al. // Small. 2019. V. 15. 1803746.
9. Kumar D.K., Kříž J., Bennett N. et al. // Mater. Sci. Energy Technol. 2020. V. 3. P. 472.
10. Popov O., Zilbershtein A., Davidov D. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. 191116.
11. Huang K.J., Zhang J.Z., Liu Y.J. et al. // Sens. Actuators B: Chem. 2014. V. 194. P. 303.
12. Miao Z., Wang P., Zhong A. et al. // J. Electroanal. Chem. 2015. V. 756. P. 153.
13. Fattah-alhosseini A., Molaei M., Babaei K. // Surf. Interfaces. 2020 V. 21. P. 100659.
14. Слепцов В.В., Кукушкин Д.Ю., Цыркoв Р.А. и др. // Вестник машиностроения. 2023. Т. 102. № 1. С. 65.
15. Parashar M., Shukla, V.K., Singh R. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2020. V. 31. P. 3729.
16. Eastoe J., Hollamby M.J., Hudson L. // Adv. Colloid Interface Sci. 2006. V. 128. P. 5.
17. Bulavchenko A.I., Arymbaeva A.T., Demidova M.G. et al. // Langmuir. 2018. V. 34. P. 2815.
18. Поповецкий П.С., Арымбаева А.Т., Борзиловский Д.С. и др. // Коллоидн. журн. 2019. Т. 81. № 4. С. 501.

19. *Podlipskaya T. Yu., Shaparenko N.O., Demidova M.G. et al.* // Colloids Surf. A. 2022. V. 649. P. 129452.
20. *Шапаренко Н.О., Арымбаева А.Т., Демидова М.Г. и др.* // Коллоидн. журн. 2019. Т. 81. № 4. С. 532.
21. *Shaparenko N.O., Demidova M.G., Erlygina L.A. et al.* // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2023. V. 669. P. 131505.
22. *Bardakhanov S.P., Korchagin A.I., Kuksanov N.K. et al.* // Mater. Sci. Eng. B. 2006. V. 132. P. 204.
23. *Shaparenko N.O., Kompan'kov N.B., Demidova M.G. et al.* // Electrophoresis. 2020. V. 41. № 18–19. P. 1592.
24. *Shaparenko N.O., Demidova M.G., Bulavchenko A.I.* // Electrophoresis. 2021. V. 42. № 16. P. 1648.
25. ГОСТ 25142–82. Межгосударственный стандарт “Шероховатость поверхности: Термины и определения”. М.: Стандартинформ, 2018.
26. *Демидова М.Г., Булавченко А.И., Подлипская Т.Ю. и др.* // Коллоидн. журн. 2016. Т. 78. № 2. С. 139.
27. *Булавченко А.И., Сапьяник А.А., Демидова М.Г.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 3. С. 502.
28. *Danks A.E., Hall S.R., Schnepf Z.* // Mater. Horiz. 2016. V. 3. P. 91.
29. *Bulavchenko A.I., Pletnev D.N.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 42. P. 16365.
30. *Qasim M., Ananthaiah J., Dhara S. et al.* // Adv. Sci. Eng. Med. 2014. V. 6. № 9. P. 965.
31. *Rahman I.A., Vejayakumaran P., Sipaut C.S. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2009. V. 114. P. 328.
32. *Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М.* // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 7. С. 619.
33. *Жуков Г.В., Колерт К., Малыгин А.А.* // Известия СПбГТИ (ТУ). 2010. № 8. С. 37.

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.556

ВЧИ–ПЛАЗМЕННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СТАЛИ 12Х18Н10Т

© 2024 г. С. С. Виноградова¹, *, М. Ф. Шаехов¹, А. Е. Денисов¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. Карла Маркса, 68, Республика Татарстан, Казань, 420015 Россия

*e-mail: vsvet2000@mail.ru

Поступила в редакцию 24.04.2023 г.

После доработки 02.11.2023 г.

Принята к публикации 22.04.2024 г.

Проведены исследования оценки влияния ВЧИ–плазменной обработки на коррозионную стойкость стали 12Х18Н10Т. Установлено, что время обработки при азотировании можно ограничить 60 мин, т.к. при одинаковых режимах обработки с увеличением времени твердость поверхностного слоя увеличивается (в среднем до 5000 Мпа), а при дальнейшем увеличении времени остается на постоянном уровне. ВЧИ–плазменная обработка образцов в ряде режимов показала высокую коррозионную стойкость. У них меньше, чем у исходного образца, плотность тока пассивации и положительный стационарный потенциал.

Ключевые слова: 12Х18Н10Т, ВЧИ–плазменная обработка, азотирование, коррозионностойкость, микротвердость

DOI: 10.31857/S0044185624010063, **EDN:** OOOGER

ВВЕДЕНИЕ

Методы обработки поверхности играют ключевую роль в поведении локальной коррозии нержавеющих сталей, т.к. возникновение питтинговой коррозии зависит от качества поверхности нержавеющих сталей: гладкие поверхности с однородным пассивным слоем обладают лучшей коррозионной стойкостью [1]. Вопросы модификации поверхности стали очень актуальны, поскольку свойства поверхности обычно неудовлетворительны с точки зрения смачиваемости, адгезии, коррозионной стойкости [2, 3]. Состояние поверхности нержавеющих сталей является одним из ключевых параметров, определяющих склонность к питтинговой коррозии [4].

Для модификации металлов и сплавов используют различные методы обработки, такие как химическое и физическое осаждение из паровой фазы, химическое травление, электроосаждение или нанесение из неравновесных газовых сред, особенно газовой плазмы [5–9]. Хотя данные методы модификации широко изучались, однако механизмы взаимодействия между реакционноспособными газообразными частицами и твердыми материалами все еще

недостаточно поняты [10]. Ключом к правильному выбору методов модификации поверхности является определение требований к производительности для данной системы материалов с модифицированной поверхностью [11].

Технология низкотемпературной плазмы (ТНП) стала центром исследований благодаря высокой эффективности, низкому энергопотреблению, простоте эксплуатации, снижению продолжительности обработки поверхности [12–15]. В соответствии с классификацией газоразряды можно разделить на коронный разряд, диэлектрический барьерный разряд, скользящий дуговой разряд, тлеющий разряд, микроволновый разряд и ВЧ-разряд [16]. Только диэлектрический барьерный разряд и коронный разряд могут создавать низкотемпературную плазму при нормальной температуре и давлении [13].

Технология ТНП претерпела серьезные изменения от исследования космической плазмы в начале 1960-х годов до исследований, ориентированных на материалы, в 1980-х и 1990-х годах. В последние десятилетия исследования в области плазменных технологий были очень активными, предоставляя новую технологию,

новый метод и новый процесс для синтеза новых веществ, новых материалов и борьбы с загрязнением окружающей среды [17].

В работе [18] предпринята попытка низкотемпературного азотирования аустенитной нержавеющей стали AISI 316L с использованием лабораторной печи с псевдоожиженным слоем. Результаты показали, что процесс в псевдоожиженном слое может быть использован для получения азотированного слоя без осаждения, характеризующегося S-фазой или расширенным аустенитом, на аустенитной нержавеющей стали при температурах ниже 500°C. Коррозионные свойства азотированных поверхностей значительно отличаются от тех, о которых сообщалось ранее при азотировании низкотемпературной плазмой. Эта аномалия объясняется образованием продуктов окисления железа и загрязнением поверхности во время псевдоожиженного процесса.

В работе [19] исследованы характеристики износа при скольжении слоев, азотированных плазмой, изготовленных из аустенитной нержавеющей стали типа AISI 316, при температурах от 450°C до 550°C. Результаты показывают, что износостойкость стали 316, азотированной плазмой, при скольжении зависит от температуры азотирования, материала поверхности и условий испытаний. Установлено, что совместная коррозионная стойкость и износостойкость стали 316 могут быть достигнуты путем плазменного азотирования при низких температурах, что обеспечивает получение тонкого и не содержащего осадков слоя с высокой твердостью.

Предложена технология низкотемпературного плазменного науглероживания для обработки поверхностей аустенитных нержавеющих сталей для достижения комбинированного улучшения износостойкости и коррозионной стойкости [20]. Полученный в результате науглероживания слой не содержит карбидных осадков и содержит единственную аустенитную фазу, перенасыщенную углеродом.

Для обработки поверхностей из аустенитных нержавеющих сталей разработан новый процесс обработки поверхности плазмой для достижения комбинированного повышения износостойкости и коррозионной стойкости [21]. Этот процесс низкотемпературного плазменного поверхностного легирования позволяет получить поверхностный слой толщиной в несколько десятков микрон, который обладает высокой твердостью

в сочетании с отличной износостойкостью и коррозионной стойкостью. Плазменное нитроуглероживание проводилось при низкой температуре для повышения поверхностной твердости аустенитной нержавеющей стали AISI 316 без снижения ее коррозионной стойкости [22].

Низкотемпературное плазменное нитроуглероживание проведено с целью изучения влияния температуры и времени обработки на микроструктуру, механические свойства и кинетику роста обработанных слоев мартенситной нержавеющей стали AISI 420 [23]. Подтверждено, что осаждение нитрида/карбида имеет тенденцию происходить при более низких температурах и времени по сравнению с низкотемпературной обработкой азотированием и науглероживанием.

Результаты экспериментов по кинетике низкотемпературного науглероживания мартенситной нержавеющей стали с помощью плазмы представлены в [24]. Результаты показывают, что низкотемпературная плазменная цементация является процессом, контролируемым диффузией.

Низкотемпературная плазменная цементация исследована с целью определения влияния газовой смеси и скорости потока на свойства поверхности образцов мартенситной нержавеющей стали AISI 420 [25]. Результаты указывают на наличие твердого и тонкого внешнего слоя и обогащенного углеродом мартенситного диффузионного слоя.

В течение последнего десятилетия разработана новая технология низкотемпературного плазменного поверхностного легирования для достижения комбинированного улучшения твердости, износостойкости и усталостных свойств аустенитных нержавеющих сталей без ухудшения их коррозионных свойств из-за образования S-фазы [26].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлась сталь 12X18H10T, химический состав которой (%): Fe – 69.96; Cr – 16.94; Ni – 9.9; Mn – 1.37; Ti – 0.39; Cu – 0.08; Co – 0.05; Mo – 0.05. Раствор: водная среда типа упрощенной морской воды (3% NaCl).

Режимы ВЧИ–плазменной обработки: плазмообразующий газ аргон (70%) и азот (30%). Разряжение в камере 26–30 Па, время обработки 1 час. Модификация проводилась при варьиро-

вании мощности разряда от 1.0 до 2.0 кВт. Частота генератора 1.76 МГц.

Коррозионные испытания: испытания проводились с использованием гальваностатического и потенциодинамического метода (в соответствии с ГОСТ 9.909–86) [8]. Исследования кинетических закономерностей процессов электрохимической коррозии образцов проводились с использованием потенциодинамического метода (в соответствии с ГОСТ 9.506–87) [9].

Шероховатость образца после модификации поверхности снимали с помощью лазерного сканирующего цифрового микроскопа Olympus LEXT OLS4100 с разрешением 10 нанометров. Поляризационные кривые снимали на электрохимической рабочей станции марки ZIVE SP2.

Морфологию поверхности исследуемых образцов определяли методами растровой электронной микроскопии и оже-электронной спектроскопии в сочетании с методикой ионного травления с помощью оже-микрозонда JAMP-9500F (JEOL) (ASTM E 827-08). Режимы исследования: ускоряющее напряжение 10 кВ; ток первичного электронного пучка при записи РЭМ-изображений – 5×10^{-10} А, при записи оже-электронных спектров – 5×10^{-9} А; пространственное разрешение (диаметр электронного пучка) – не хуже 0.01 мкм; давление в аналитической камере – не более 1×10^{-9} мм рт. ст. (сверхвысокий вакуум).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе поверхность обрабатывается аргоном для выравнивания поверхности. Микроскопические исследования показали (рис. 1 а, в), что механическая обработка приво-

дит к образованию царапин, микронеровностей и следов пластической деформации с заусенцами и рваными краями, которые формируют микрорельеф и, следовательно, увеличивает шероховатость поверхности и четко очерченные участки зон термического воздействия. Поверхность образца, обработанная низкотемпературной плазмой, выглядит однородной (рис. 1 б и г). Края заусенцев на нем оплавлены, все неровности сглажены, и нет мелких царапин. Изображение поверхности указывает на изменения в его химическом составе, возникающие в результате модификации легирующих элементов, из которых состоит карбидная фаза, в твердый раствор, что возможно только при условии его расплавления (известно, что это происходит при температуре поверхности 1050–1110°C, что соответствует количеству тепла 100 Дж).

В то же время взаимодействие электростатического и электромагнитного полей в блоке обработки сопровождалось образованием мощного колеблющегося слоя положительного объемного заряда. Шероховатость необработанных образцов по осям X и Y существенно не отличается по сравнению с образцами, обработанными плазмой (табл. 1). Для образцов, обработанных отдельно плазмообразующими газами аргоном (60 мин) и азотом (30 мин), эффективность плазменной обработки отсутствовала (табл. 2).

На следующем этапе проводили обработку поверхности в смеси газов аргона и азота в соотношении 70/30% (табл. 2). Гальваностатический базис питтингостойкости ΔE_{pc} увеличился с 0.18 В до 0.25 В в случае плазменной обработки при мощности 2 кВт в разряде продолжительностью 30 мин; в других случаях он уменьшился.

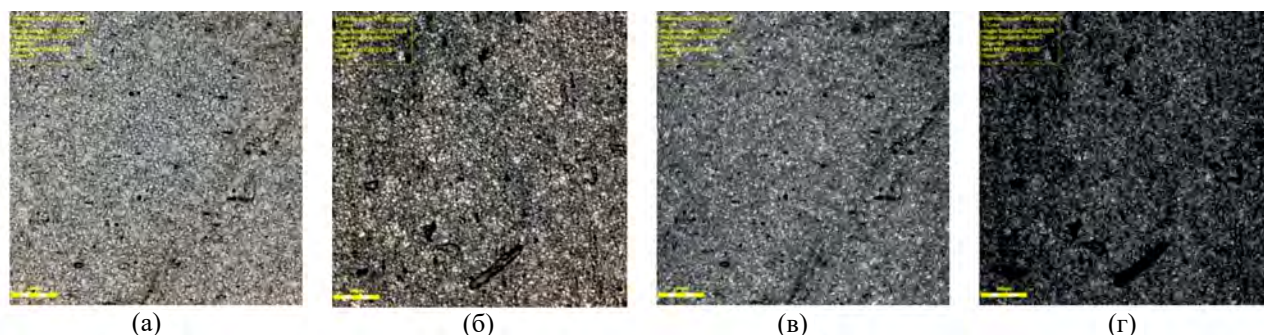


Рис. 1. Изображения поверхностей образцов перед испытанием на коррозию с оптическим и конфокальным (лазерным) разрешением: (а) и (в) – контрольный образец; (б) и (г) – образец, обработанный низкотемпературной плазмой ($P = 1$ кВт).

Таблица 1. Диапазон шероховатости образцов по осям X и Y, мкм

Режим обработки	Перед обработкой		После обработки	
	Ось X	Ось Y	Ось X	Ось Y
Без обработки	0.414–0.538	0.409–0.525	–	–
1 kW	0.460–0.545	0.453–0.518	0.380–0.622	0.418–0.483
1.5 kW	0.423–0.690	0.451–0.525	0.396–0.591	0.451–0.508
2 kW	0.405–0.567	0.444–0.546	0.392–0.550	0.435–0.515

Таблица 2. Результаты коррозионных испытаний

Мощность, кВт	E_{corr} , В	ΔE_{pc} , В	j_{corr} , мкА/см ²	%PE
Контрольный образец	–0.17	0.18	1.08	–
Ar (60 мин)				
1	–0.08	0.06	4.25	–
1,5	–0.09	0.06	2.37	–
2	–0.21	0.25	1,14	–
N ₂ (60 мин)				
1.5	–0.03	–0.13	3.98	–
2	0.05	0.05	2.85	–
Ar + N ₂ (15 мин) 70/30 %				
1.5	–0.05	0.03	1.25	–
2	–0.06	0.09	0.89	17.5
Ar + N ₂ (30 мин) 70/30 %				
1.5	–0.04	0.05	0.98	9.25
2	–0.01	0.25	0.71	34.25
Ar (10 мин) + N ₂ (20 мин) – 70/30%				
0.75	–0.09	0.04	0.145	58.76
Ar (10 мин) + N ₂ (30 мин) – 70/30%				
0.75	–0.1	0.07	0.092	85.19
Ar (10 мин) + N ₂ (60 мин) – 70/30%				
0.75	–0.08	0.07	0.067	93.79

Потенциал коррозии (E_{corr}) образцов, модифицированных плазмой, смещается в положительную область в смеси газов аргона и азота со значений –0.17 В до –0.06 – 0.01 В, ток коррозии (j_{corr}) увеличивается при мощности 1.5 кВт (режим Ar + N₂ (15 мин)) и уменьшается при 2 кВт (режим Ar + N₂ (15, 30 мин)) по сравнению с контрольным образцом. Максимальная эффективность плазменной обработки составила 34.25% при P = 2 кВт.

Эффективность плазменной обработки (%PE) рассчитывали следующим образом:

$$\%IE = \left(1 - \frac{j_{\text{corr}}}{j_{\text{corr}}^0}\right) \times 100\%,$$

где j_{corr}^0 – плотность тока коррозии для контрольного образца, j_{corr} – плотность тока коррозии после плазменной обработки.

Проведена гравиметрическая оценка коррозионной стойкости в растворе 0.5М NaCl. Коррозионные потери эталонного образца составили 0.0476 г/см³, а образца, обработанного при мощности разряда 2 кВт (режим Ar + N₂ (30 мин), – 0.015 г/см³.

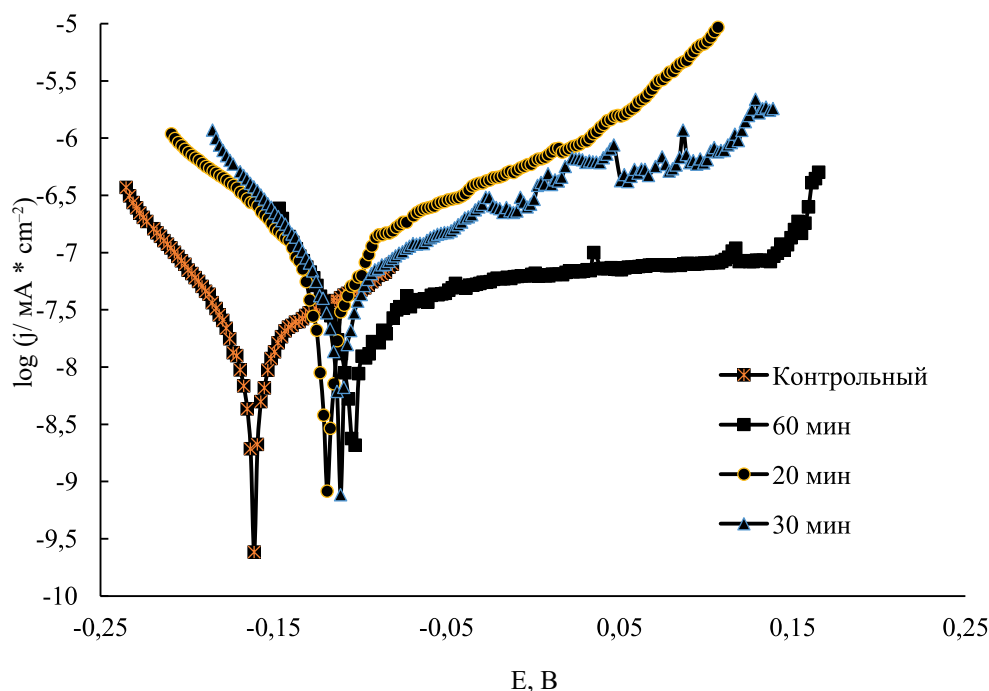


Рис. 2. Тафелевские участки образцов обработанных смесью газов аргон+ азот в течение 20 мин, 30 мин, 60 мин.

На следующем этапе был изменен режим обработки поверхности (Ar (10 мин) + N₂ (20, 30, 60 мин)). Результаты исследования кинетических закономерностей (тафелевские участки) выявили на анодной оси устойчивую и продолжительную область пассивности для режима (Ar (10 мин) + N₂ (60 мин)) (рис. 2). После обработки поверхности происходило смещение стационарного потенциала на 0,09–0,11 В.

После азотирования в технологическом режиме ((Ar (10 мин) + N₂ (60 мин))) в образцах присутствовал нитридный слой размером до 5,8 мкм. Образовалась четкая плоская граница раздела между диффузионной зоной и остальным объемом образца: твердость образца увеличилась в 2 раза.

Выбор зон для проведения элементного оже-анализа на поверхности осуществлялся по растровым электронно-микроскопическим изображениям (рис. 3). Этот эффект упрочнения связан с появлением мелких и однородных частиц осаждения нитрида хрома типа CrN, подтвержденного рентгеноструктурным анализом (рис. 4).

Элементный состав поверхности в зоне анализа № 1 (в порядке убывания амплитуды оже-

пиков) – O, Fe, Ca, Cr, N, C, S, K, Zn и Mg, где: N – адсорбированные молекулы атмосферного азота и “азотированная”/“нитридная” пленка на поверхности образца; O и C – адсорбированные молекулы атмосферных газов и оксидные/карбидные пленки на поверхности образца; O, C, S, N, K, Ca – органические загрязнения на поверхности образца; Zn, Mg – возможно, органические загрязнения на поверхности образца; Fe, Cr – элементы, соответствующие составу нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

Элементный состав поверхности в зоне анализа № 1, неповрежденная поверхность образца после 3 мин ионного травления Ar+ 3 кВ (в порядке убывания амплитуды оже-пиков) – Fe, Cr, Ni и Ti, элементы, соответствующие составу нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Азот N исчез на 3 мин ионного травления Ar+ 3 кВ, что соответствует глубине (оценочно) ~15 нм.

Результаты исследований показали целесообразность использования плазменной модификации стальных поверхностей для повышения коррозионной стойкости нержавеющих сталей. В табл. 3 представлены режимы обработки ВЧИ плазмой стали 12Х18Н9Т: G – расход плазмообразующего газа, г/с; l – расстояние от среза

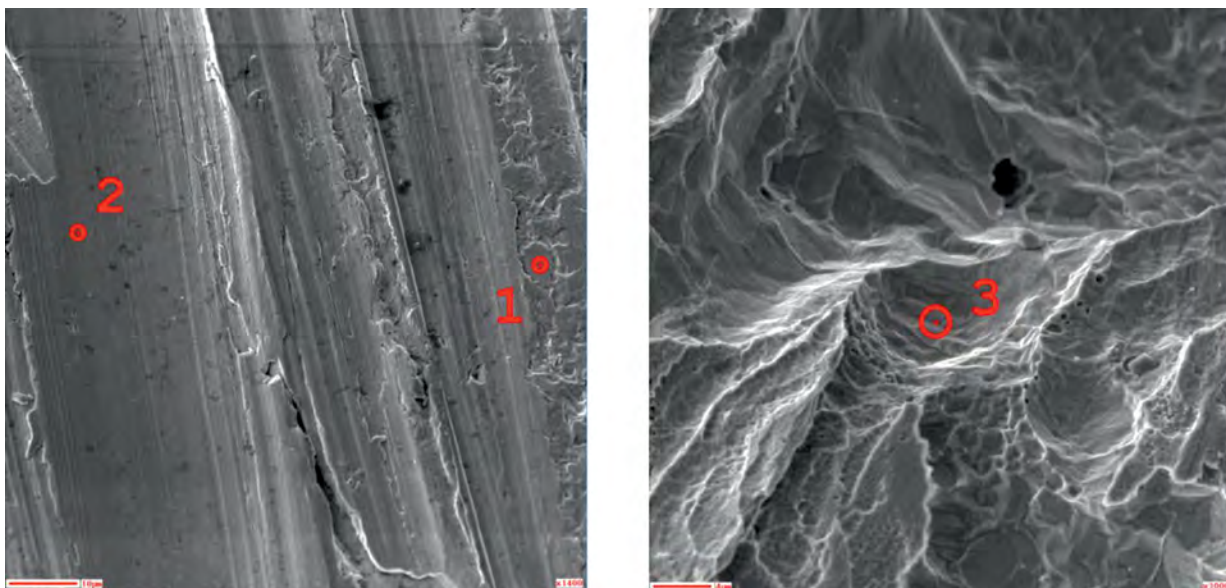


Рис. 3. Зоны проведения анализа на поверхности. Зона анализа № 1, неповрежденная поверхность образца – $\varnothing \approx 2$ мкм (расфокусированный пучок). Зона анализа № 2, поверхность образца после абразивной обработки – $\varnothing \approx 2$ мкм (расфокусированный пучок). Зона анализа № 3, поверхность внутри раковины “питтинговой” коррозии – точно, $\varnothing \approx 2$ мкм (расфокусированный пучок).

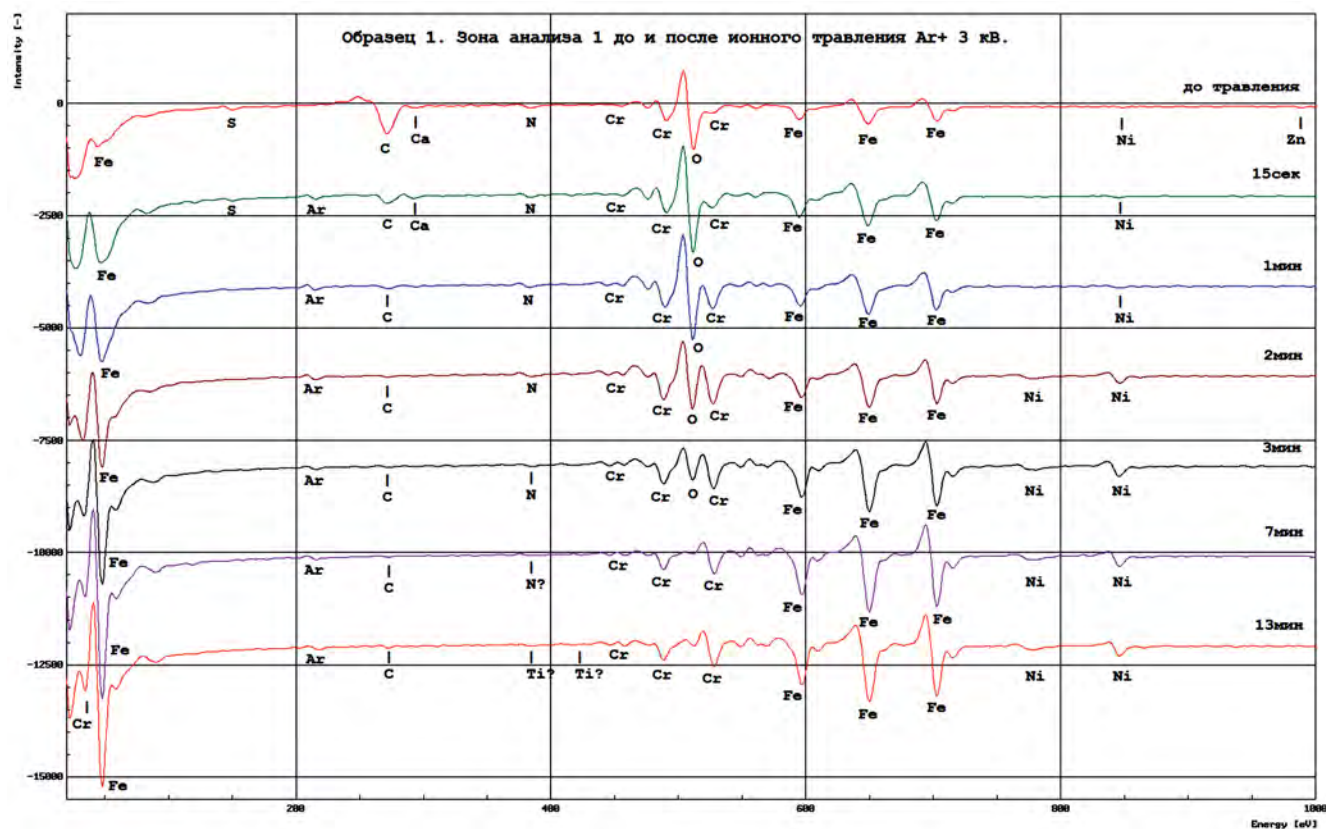


Рис.4. Оже-электронные спектры, полученные на поверхности образца до и после ионного травления.

Таблица 3. Режимы обработки ВЧИ–плазмой стали 12Х18Н9Т

№	G, г/с	l, мм	V, л/с	T, °C	W _p , кВт
1	0.03	100	70	390	2.3
2	0.03	100	70	390	2.3
3	0.03	100	70	390	2.3
4	0.03	100	70	390	2.3
5	0.03	100	70	390	2.3
6	0.12	100	70	490	2.8
7	0.04	100	70	210	1.75
8	0.03	100	70	420	2.5
9	0.12	100	20	370	2.0
10	0.12	20	50	490	2.8
11	0.12	20	20	490	2.8
12	0.03	20	50	420	2.5
13	0.03	20	70	420	2.5
14	0.12	20	50	420	2.8
15	0.04	20	70	210	1.25
16	0.04	20	70	300	1.1
17	0.12	20	50	300	1.5
18	0.12	20	50	370	2.0
19	Исходный образец				
20	Исходный образец				

плазматрона до образца, мм; V – скорость потока, л/с; T – температура образца, °C; W_p – мощность разряда, кВт.

На обработанных и исходных образцах измеряли: микротвердость с поверхности (нагрузка – 50 г, микротвердомер ПМТ-3), шероховатость R_a (профилограф – профилометр); электрохимические характеристики – в 0.5М-растворе NaCl снимали потенциодинамические кривые, по этим кривым определяли φ_{ст} – стационарный потенциал (Δφ ~ 0,01 мВ) и i_п – плотность тока пассивации (Δi_п ~ 15%). Проводили съемку дифрактограмм при помощи дифрактометра ДРОН-3М. Скорость поворота счетчика при записи дифрактограмм составляла 2 град/мин фазовый анализ 0,5 град/мин – прецизионное определение периода (α) решетки и ширины дифракционных максимумов (B₁, B₂) (табл. 4). Погрешность (инструментальная) при определении α- Δα-0,001 Å; B₁, B₂-ΔB₁ ~ 3%.

Для стали 12Х18Н9Т в исходном состоянии между образцами есть существенная разница по

шероховатости, при этом у более гладкого образца (образец 20) несколько меньше (почти в пределах погрешности) параметр решетки и больше ширина дифракционных максимумов. Уменьшение параметров может быть связано с растягивающими макронапряжениями или с изменением химического состава поверхностного слоя (в частности, если термообработку проводят в вакууме, всегда происходит обезуглероживание поверхностного слоя). При непродолжительной последующей электрохимической полировке этот слой мог оказаться снятым не полностью. Уширение линий происходит и при неоднородности концентрации твердого раствора (линии (ΠΠ)_α и (222)_α, принадлежащие γ – твердому раствору на основе Fe) в слое полупоглощения рентгеновского излучения (в данном случае 10–15 мкм), если имело место изменение химического состава поверхностного слоя. Разница в твердости исходных образцов находится в пределах стандартной ошибки измерения H_μ на ПМТ-3-Δ H_μ = 500 МПа, однако следует отметить тенденцию повышения H_μ у образца с большей

Таблица 4. Свойства стали 12Х18Н9Т после обработки ВЧИ плазмой

№	H_u , МПа	R_a , мкм	$\varphi_{ст}$, В	$B_1(111) \cdot 10^{-3}$ рад.	$B_2(222) \cdot 10^{-3}$ рад.	a , A^0
1	1640	0.23	–0,2	4.03	8.53	3.5893
2	1600	0.36	–0,035	4.32	8.88	3.5897
3	1930	0.22	–0,215	4.65	8.90	3.5888
4	1850	0.33	–0,22	4.01	8.18	3.5898
5	1720	0.23	–0,195	3.88	8.33	3.5895
6	1630	0.28	–0,1	3.95	8.22	3,5902
7	1660	0.37	–0,25	4.04	8.77	3.5892
8	1680	0.51	–0,26	3.80	7.98	3.5897
9	1600	0.43	–0,265	3.93	7.42	3.5896
10	2170	0.44	–0,25	4.25	10.19	3.5885
11	2000	0.4	–0,27	4.04	9.93	3.5888
12	1860	0.64	–0,17	3.95	8.53	3.5897
13	1640	0.45	–0,27	4.12	8.73	3.5899
14	1930	0.44	–0,24	4.65	10.41	3.5833
15	1720	0.46	–0,245	6.33	8.66	3.5879
16	1730	0.4	–0,14	4.19	8.49	3.5894
17	1760	0.33	–0,22	3.82	8.07	3.5897
18	1770	0.64	–0,16	3.97	9.25	3.5899
19	1800	0.34	–0,21	4.25	9.10	3.5885
20	1640	0.34	–0,23	3.95	8.33	3.5902

шириной линий. Это позволяет предположить, что в данном случае уширение связано с большим остаточным поверхностным упрочнением. При неизменном химическом составе уменьшение α – растягивающего напряжения в поверхностном слое, после механической обработки (на токарном станке и механической полировке) такой эффект возможен.

Сопоставление образцов № 1–5, обработанных по одному и тому же режиму, указывает на нестабильность этого режима. Образцы отличаются по шероховатости, правда это различие может быть наследственным. Стационарный потенциал смещается в положительную область (от 0,2 до 0,35), что является признаком повышения коррозионной стойкости. Однако при смещении в положительную область от стационарного потенциала потенциодинамические кривые обработанных образцов почти полностью совмещаются с кривыми исходных образцов. Это можно объяснить следующим образом: в результате плазменной обработки на поверхности формируется чрезвычайно тонкая защитная пленка.

В стационарных условиях (установившемся равновесии между образцом и электролитом, при этом $i_n = 0$) эта пленка тормозит растворение стали, при увеличении потенциала – ужесточение условий коррозии, происходит разрушение пленки и находящаяся под ней сталь взаимодействует с электролитом аналогично исходным образцам из этой стали.

Исключением из этой серии образцов является № 3, потенциодинамическая кривая которого характеризуется значительно более низким током коррозии во всем исследованном интервале потенциалов (рис. 5). Можно предположить, что защитная пленка в этом случае значительно толще и защищала сталь не только при стационарном потенциале, а во всей исследованной области $\varphi_{ст}$. Косвенным подтверждением образования более толстой пленки может служить увеличение ширины линий на дифрактограмме этого образца по сравнению с остальными этой же серии, которые по ширине аналогичны линиям исходных образцов. Уширение линий может быть вызвано рассеянием вторичного рент-

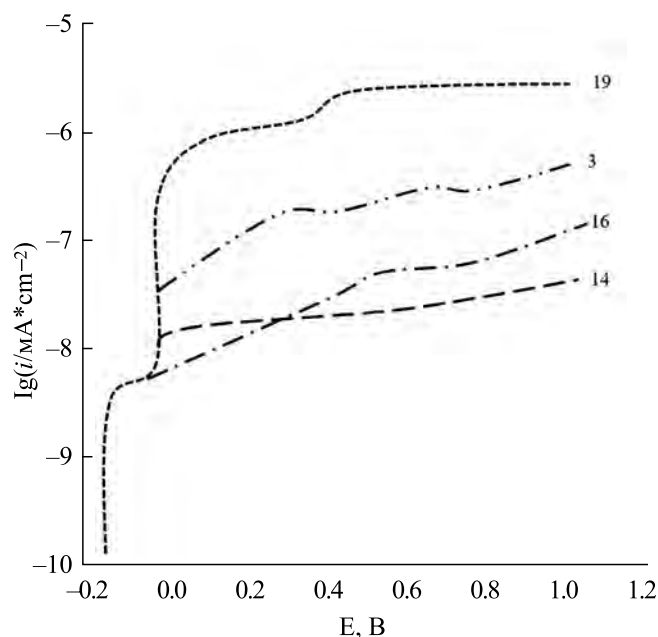


Рис. 5. Потенциодинамические кривые стали 12Х18Н9Т после ВЧИ плазменной обработки.

геновского излучения при прохождении через пленку. Более высокая твердость поверхности этого образца также согласуется с большой шириной дифракционных максимумов и указывает на повышение уровня микроискажений решетки в поверхностном слое. Макронапряжений в результате плазменной обработки как по этому режиму, так и по всем остальным, по-видимому, не возникает, т.к. искажение параметра решетки не превышает разницу у исходных образцов.

Из образцов, обработанных по остальным режимам, более высокую коррозионную стойкость, чем остальные, имеют, кроме уже описанного № 3, еще № 14 и 16. У образца № 14, так же как и у № 3, кроме повышения коррозионной стойкости наблюдалось также увеличение твердости и ширины дифракционных максимумов. У образца № 18 увеличение H_u и B_1 , B_2 не обнаружено. Кроме того, образец № 18 после обработки имеет более высокую шероховатость по сравнению с № 3 и 14. Сопоставление № 18 и 12, также имеющего большую шероховатость, показывает, что и у последнего узкие, такие же как и у № 18 и у исходного № 20, дифракционные максимумы. Кроме того, у № 16 меньше $\phi_{ст}$. Возможно, воздействие плазмы в этом случае было иным. В предыдущей серии — плазменное выглаживание с одновременным повышением уровня микроискажений, в случае № 18 и № 12 — плазменное распыление с образованием очень тонкой, пассивной пленки.

Судя по ширине линий и твердости поверхности, среди опробованных режимов были и разупрочняющие. Так, тенденция к уменьшению твердости и уменьшению ширины дифракционных максимумов по сравнению с исходным состоянием наблюдается у образцов № 6, 8, 9. Данные о температуре обработки этих образцов — 490, 420 и 370°C, соответственно, выявляют четкую зависимость уменьшения ширины линий с повышением температуры. Т.е. наблюдаемый эффект термического происхождения, 350–500°C — это температуры так называемого среднего отпуска, термообработки, обеспечивающей снятие как макро-, так и микронапряжений.

Сопоставление полученных данных позволяет выявить следующие закономерности:

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов экспериментального исследования можно констатировать:

Во всех случаях после ВЧИ обработки в азотосодержащей плазме на поверхности стали 12Х18Н10Т образуется слой, отличающийся от исходной стали по структуре и твердости.

При одинаковых режимах обработки с увеличением времени до 60 мин твердость поверхностного слоя увеличивается (в среднем до 5000 МПа), а при дальнейшем увеличении времени остается на постоянном уровне. Следовательно, время обработки при азотировании следует ограничить 60 мин.

Толщина диффузионного слоя во всех случаях увеличивается с увеличением времени обработки.

ВЧИ плазменная обработка в режимах 3, 14, 16 показала высокую коррозионную стойкость. У них меньше, чем у исходного образца, плотность тока пассивации и положительный стационарный потенциал.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена на оборудовании ЦКП “Нanomатериалы и нанотехнологии” Казанского национального исследовательского технологического университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saldaña-Robles Alberto, H. Plascencia-Mora, E. Aguilera-Gómez et al. // Surface and Coatings Technology. 2018. V. 339. P. 191–198.
2. Rius-Ayra O, Llorca-Isern N. // Coatings. 2021. V. 11. P. 260.

3. *Tóth L., F. Haraszti, T. Kovács* // *Acta Materialia Transylvanica*. 2018. V. 1. № 1. P. 53–56.
4. *Kovačina J. et al.* // *Materials and Corrosion*. 2021. V. 72. № 7. P. 1215–1231.
5. *Hultquist G., C. Leygraf* // *Corrosion*. 1980. V. 36. № 3. P. 126–129.
6. *Lee S.-J., J.-J. Lai* // *Journal of Materials Processing Technology*. 2003. V. 140. № 1–3. P. 206–210.
7. *Noh J.S., Laycock N.J., Gao W., Wells D.B.* // *Corrosion Science*. 2000. V. 42. № 12. P. 2069–2084.
8. *Lage R., Møller P., Fallesen H.E.* // *Materials and Corrosion*. 2015. V. 66. № 10. P. 1060–1067.
9. *Crolet J.L.* Reply By T. Hong, T. Ogushi and M. Nagumo, *Corros. Sci.* 1996. V. 38. P. 881 / J.L. Crolet // *Corrosion science*. 1997. V. 39. № 6. P. 1137–1139.
10. *Hong T., Ogushi T., Nagumo M.* // *Corrosion Science*. 1996. V. 38. № 6. P. 881–888.
11. *Ghanavati S., Shishesaz M.R., Farzam M., Danaee I.* // *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology*. 2016. V.5. № 1. P. 65–72.
12. *Yanxiang F., Yang Ch., Lianqing Y.* // *Environmental Engineering*. 2017. C. 136. V. 35. № 3. P. 82–86.
13. *Zhu T. et al.* // *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2011. V. 39. № 8. P. 1695–1700.
14. *Areyiguli L.* // *Institute of High Energy Physics. Chinese Academy of Sciences*. 2014. P. 156–159.
15. *Zhengxian Y.* // *Guangdong Chemical Industry*. 2009. P. 235–239.
16. *Yuhan Y., Jin Wei, Liu Liyuan* // *Journal of Environmental Engineering*. 2019. № 6. P. 1487–1501.
17. *Xiaomei Zh., Gu Xinsheng, Qu Na* // *Journal of Environmental Engineering*. 2019. № 6. P. 1502–1512.
18. *Haruman E. et al.* // *Solid State Phenomena*.— Trans Tech Publications Ltd. 2006. V. 118. P. 125–130.
19. *Sun Y., Bell T.* // *Wear*. 1998. V. 218. № 1. P. 34–42.
20. *Sun Y., Bell T.* // *Wear*. 2002. V. 253. № 5–6. P. 689–693.
21. *Sun Y., Li X. and Bell T.* // *Surface Engineering*. 1999. V.15. № 1. P. 49–54.
22. *Cheng Zh., Li C.X., Dong H., Bell T.* // *Surface and Coatings Technology*. 2005. V. 191. № 2–3. P. 195–200.
23. *Anjos A.D., Scheuer C.J., Brunatto S.F., Cardoso R.P.* // *Surface and Coatings Technology*. 2015. V. 275. P. 51–57.
24. *Scheuer C.J., Cardoso R.P., Mafra M., Brunatto S.F.* // *Surface and Coatings Technology*. 2013. V. 214. P. 30–37.
25. *Scheuer C.J., Cardoso R.P., Zanetti F.I. et al.* // *Surface and Coatings Technology*. 2012. V. 206. № 24. P. 5085–5090.
26. *Chemkhi M., Retraint D., Roos A. et al.* // *Surface and Coatings Technology*. 2013. V. 221. P. 191–195.

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.556

КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОД МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ

© 2024 г. С. С. Виноградова^{1,*}, М. Ф. Шаехов¹, А. Е. Денисов¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. Карла Маркса, 68, Республика Татарстан, Казань, 420015 Россия

*e-mail: vsvet2000@mail.ru

Поступила в редакцию 24.04.2023 г.

После доработки 02.11.2023 г.

Принята к публикации 22.04.2024 г.

Предложен комбинированный метод модифицирования поверхности, сочетающий электрохимическую модификацию поверхности и низкотемпературное плазменное азотирование, который усиливает диффузию азота и повышает в 2 раза коррозионную стойкость сталей. Поверхность образца с подачей переменной составляющей тока, обработанная в низкотемпературной плазме, однородная, т.к. ионная бомбардировка приводит к уменьшению шероховатости поверхности. Микротвердость образцов, обработанных в низкотемпературной плазме с наложением переменного тока в слое на глубине до 2 мкм удвоилась от 3,8 до 7,6 ГПа. Коррозионные процессы на образце, обработанном в низкотемпературной плазме с наложением переменной составляющей, протекали на границах зажившего дефекта и аморфной связи, толщина азотированного слоя ~65 нм.

Ключевые слова: 12X18H10T, модификация поверхности, электрохимическая обработка, ВЧИ плазменная обработка, азотирование, коррозионностойкость, микротвердость

DOI: 10.31857/S0044185624010078, **EDN:** OOGIEO

ВВЕДЕНИЕ

Методы обработки поверхности играют ключевую роль в поведении локальной коррозии нержавеющей сталей, т.к. возникновение питтинговой коррозии зависит от качества поверхности нержавеющей сталей: гладкие поверхности с однородным пассивным слоем обладают лучшей коррозионной стойкостью [1]. Вопросы модификации поверхности стали очень актуальны, поскольку свойства поверхности обычно неудовлетворительны с точки зрения смачиваемости, адгезии, коррозионной стойкости [2, 3].

Ключом к правильному выбору методов модификации поверхности является определение требований к производительности для данной системы материалов с модифицированной поверхностью. Необходимо учитывать не только свойства поверхности, но также свойства подложки и границы раздела между поверхностью и подложкой. В некоторых системах происходит

постепенное изменение свойств между поверхностью и внутренней частью, как, например, в азотированных и науглероживаемых компонентах, в то время как в других происходит резкое изменение. Такие характеристики могут существенно влиять на производительность оборудования с модифицированной поверхностью. Выбор подходящих методов модификации поверхности и последующая интеграция обработки поверхности в производство относится к технической области проектирования поверхностей [4]. Растущее применение методов модификации поверхности требует разработки новых методов оценки [5–8].

Влияние электрохимической обработки церию на характеристики нержавеющей стали 316L описаны в [9]. Снижение скорости реакции восстановления кислорода наблюдалось при обработке нержавеющей сталей погружением в церийсодержащие растворы при повышенных температурах с последующей поляризацией в

глубокой катодной области. Однако было обнаружено, что этот эффект катодного ингибирования уменьшается при продолжении погружения электрода в хлоридсодержащие растворы.

В исследовании [10] предприняты микроструктурные изменения при использовании лазерного аппарата и вторичное текстурирование с помощью электрохимических процессов. Электрохимическую струйную обработку (ЕЖМ) проводили на стали, подвергнутой предварительной лазерной обработке. Однако шероховатость обработанной поверхности увеличивается с 0.45 мкм для необработанных поверхностей до примерно 18 мкм для поверхностей, подвергнутых экстремальной предварительной лазерной обработке. Улучшение стойкости к точечной коррозии нержавеющей стали марки 316LVM может быть достигнуто путем электрохимического формирования высокозащитных пассивных оксидных пленок на поверхности материала в условиях циклической потенциодинамической поляризации [11]. Высокая стойкость к точечной коррозии электрохимически сформированных пленок была объяснена на основе их полупроводниковых свойств. Нержавеющую сталь (L304) модифицировали электрохимически потенциостатическими и потенциодинамическими методами (треугольные и прямоугольные потенциометрические программы) [12]. Клейтон и его коллеги [13, 14] описали электрохимическое азотирование поверхности нержавеющей сталей. В их экспериментах сначала удаляли образовавшуюся на воздухе оксидную пленку на образцах сплава, затем образец переносили в раствор $\text{HCl} + \text{NaNO}_3$ с помощью Ar-газа для устранения повторного окисления при воздействии воздуха. Нержавеющая сталь AISI 446 электрохимически азотирована при комнатной температуре [15]. Азотированная поверхность показала очень низкое сопротивление межфазному контакту (ICR) и превосходную коррозионную стойкость в имитируемых средах полимерных электролитных мембранных топливных элементов (PEMFC) [16]. Предложен способ повышения устойчивости пассивирующихся металлов (в частности, нержавеющей сталей) к коррозии, основанный на использовании принципа катодного легирования путем электролитического нанесения локальных палладиевых нанопокровов [17].

Развитие методов электрохимической модификации поверхности хромоникелевых сталей,

повышающих стойкость к питтинговой коррозии, открывает новые возможности для целей совершенствования методов модификации [18, 19], электрохимической защиты, ускоренных коррозионных испытаний и мониторинга пассивного состояния поверхности.

Цель работы — разработать комбинированный метод модифицирования поверхности, сочетающий электрохимическую модификацию поверхности и низкотемпературное плазменное азотирование, которые повышают коррозионную стойкость сталей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлась сталь 12X18H10T, химический состав которой (%): Fe — 69.96; Cr — 16.94; Ni — 9.9; Mn — 1.37; Ti — 0.39; Cu — 0.08; Co — 0.05; Mo — 0.05. Раствор: водная среда типа упрощенной морской воды (3% NaCl).

Режимы плазмохимической обработки: плазмообразующий газ аргон (70%) и азот (30%). Разряжение в камере 26–30 Па, время обработки 1 час. Частота генератора 13,56 МГц. Режим электрохимической обработки: гальваностатическая поляризация образцов при плотности тока 5–10 мкА/см² с наложением переменной составляющей частотой 0,06–0,1 Гц.

Коррозионные испытания: испытания проводились с использованием гальваностатического и потенциодинамического методов (в соответствии с ГОСТ 9.909–86) [8]. Исследования кинетических закономерностей процессов электрохимической коррозии образцов проводились с использованием потенциодинамического метода (в соответствии с ГОСТ 9.506–87) [9].

Шероховатость образца после модификации поверхности снимали с помощью лазерного сканирующего цифрового микроскопа Olympus LEXT OLS4100 с разрешением 10 нанометров. Поляризационные кривые снимали на электрохимической рабочей станции марки ZIVE SP2.

Морфологию поверхности исследуемых образцов определяли методами растровой электронной микроскопии и Оже-электронной спектроскопии в сочетании с методикой ионного травления с помощью Оже-микрозонда JAMP-9500F (JEOL) (ASTM E 827-08). Режимы исследования: ускоряющее напряжение 10 кВ;

ток первичного электронного пучка при записи РЭМ-изображений — 5×10^{-10} А, при записи Оже-электронных спектров — 5×10^{-9} А; пространственное разрешение (диаметр электронного пучка) — не ниже 0.01 мкм; давление в аналитической камере — не более 1×10^{-9} мм рт. ст. (сверхвысокий вакуум).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическая модификация поверхности в сочетании с низкотемпературным плазменным азотированием усиливает диффузию азота в поверхностный слой и является эффективным способом повышения износостойкости и коррозионной стойкости.

В сочетании с ВЧИ плазменной модификации в условиях длительной поляризации образцов наложение переменной составляющей (табл. 1) приводит к стабилизации режима растворения и пассивации питтингов. Изменение состояния поверхности под действием наложенного переменного тока приводит к изменению свойств поверхностного слоя, и, как показали

результаты исследования, поверхность нержавеющей стали становится более восприимчивой к плазменному воздействию, что не только ускоряет процесс диффузии азота при пониженных температурах, но и позволяет увеличить толщину диффузионного покрытия с более высокими показателями коррозионной стойкости.

Обработку в ВЧИ-разряде проводили в оптимальных режимах (табл. 2) (G — расход плазмообразующего газа, г/с; l — расстояние от среза плазматрона до образца, мм; V — скорость плазмообразующего потока, л/с; T — температура образца, °С; W_p — мощность разряда, кВт) при одновременном наложении переменной составляющей тока (табл. 1). На обработанных и исходных образцах измеряли: микротвердость поверхности (нагрузка — 50 г, микротвердомер ПМТ-3), шероховатость R_a (профилограф — профилометр); электрохимические характеристики — в 0.5М растворе NaCl снимали потенциодинамические кривые, по этим кривым определяли $\varphi_{ст}$ — стационарный потенциал ($\Delta\varphi \sim 0,01$ мВ) и i_n — плотность тока пассивации ($\Delta i_n \sim 15\%$).

Таблица 1. Влияние плотности тока на диапазон частот перехода поверхности из локально-активного в активно-пассивное состояние

Марка стали	j , мкА/см ²	Диапазон частот
12X18H10T	1	0.05–0.2
	5	0.06–0.3
	10	0.08–0.6
	15	0.1–0.6
08X17H13M2T	1	0.02–0.3
	2	0.03–0.3
	5	0.02–0.125
08X22H6T	1	0.03–0.2
	2	0.04–0.3
	5	0.05–0.4
	10	0.07–0.5
08X21H6M2T	1	0.025–0.25
	2	0.03–0.6
	5	0.035–0.6
	10	0.04–0.6

Таблица 2 . Режимы обработки ВЧИ плазмой и свойства стали 12Х18Н9Т

№	G, г/с	l, мм	V, л/с	T, °С	W _р , кВт	H _μ , МПа	R _а , мкм	Φ _{ст} , В
1	0,03	100	70	390	2,3	1930	0.22	−0.215
2	0,12	20	50	420	2,8	1930	0.44	−0.24
3	0,04	20	70	300	1,1	1730	0.4	−0.14
4*	—	—	—	—	—	1640	0.34	−0.32

*исходный образец.

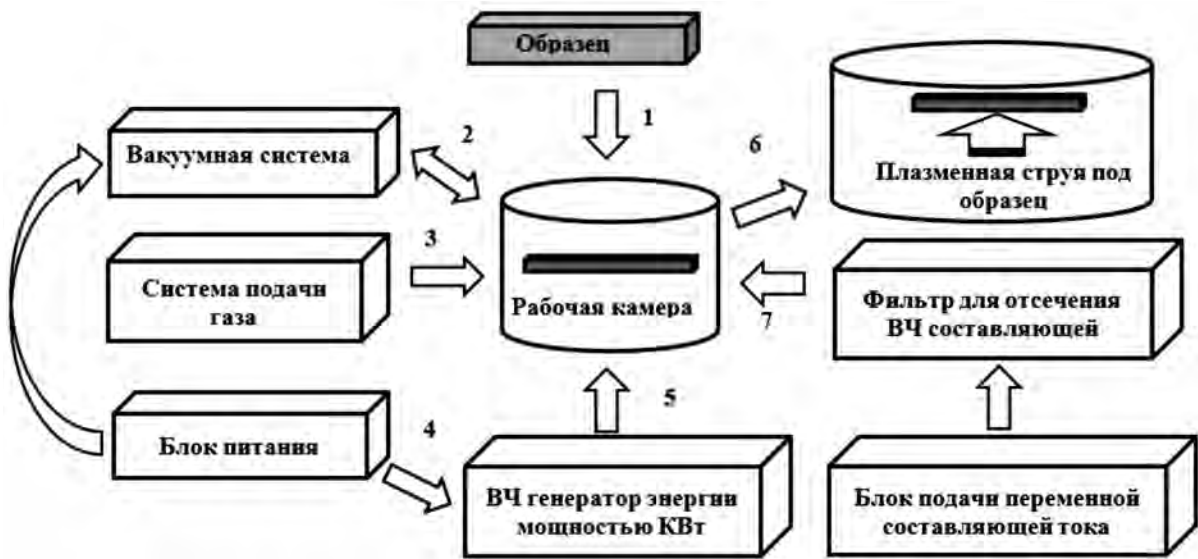


Рис. 1. Общая схема комбинированного метода электрохимической модификации и низкотемпературной плазменной обработки.

Схема режима обработки представлена на рис. 1. Испытания на коррозионную стойкость проведены на образцах из стали 12Х18Н10Т с шероховатостью поверхности 3.2 мкм по шкале Ra: контрольный и обработанные в различных режимах в низкотемпературной плазме. Образцы были помещены в технологическую камеру (позиция 1). Затем камеру закрыли и вакуумировали до давления 10 Па (позиция 2), после чего пустили технологический газ (N2, позиция 3) для достижения показателей давления 2 Па. Затем была включена подача напряжения на образец через фильтр ВЧ-токов переменной составляющей тока от потенциостата (позиция 7). Плавная регулировка тока анода генераторной лампы и напряжения на аноде генераторной лампы осуществлялась на позиции 5. Обработка, позволяющая варьировать мощность в разряде от 0.5 до 3 кВт, длилась 60 мин (позиция 6). После обра-

ботки образец охлаждали в защитной среде, он был удален из держателя после разгерметизации рабочей камеры.

Исследование поверхности показало, что поверхность образца с подачей переменной составляющей тока, обработанная в низкотемпературной плазме, выглядит однородной (рис. 2). Ионная бомбардировка приводит к распылению микрошероховатостей и скрытых дефектов по границам зерен и сглаживанию микротрещин, т.е. их “заживлению”, что уменьшает шероховатость поверхности. Края заусенцев на ней распыляются, все неровности сглажены, мелких царапин нет. Осаждение карбидной фазы практически не происходит.

Результаты испытаний на микротвердость показали изменения свойств образца, обработанного в низкотемпературной плазме с на-

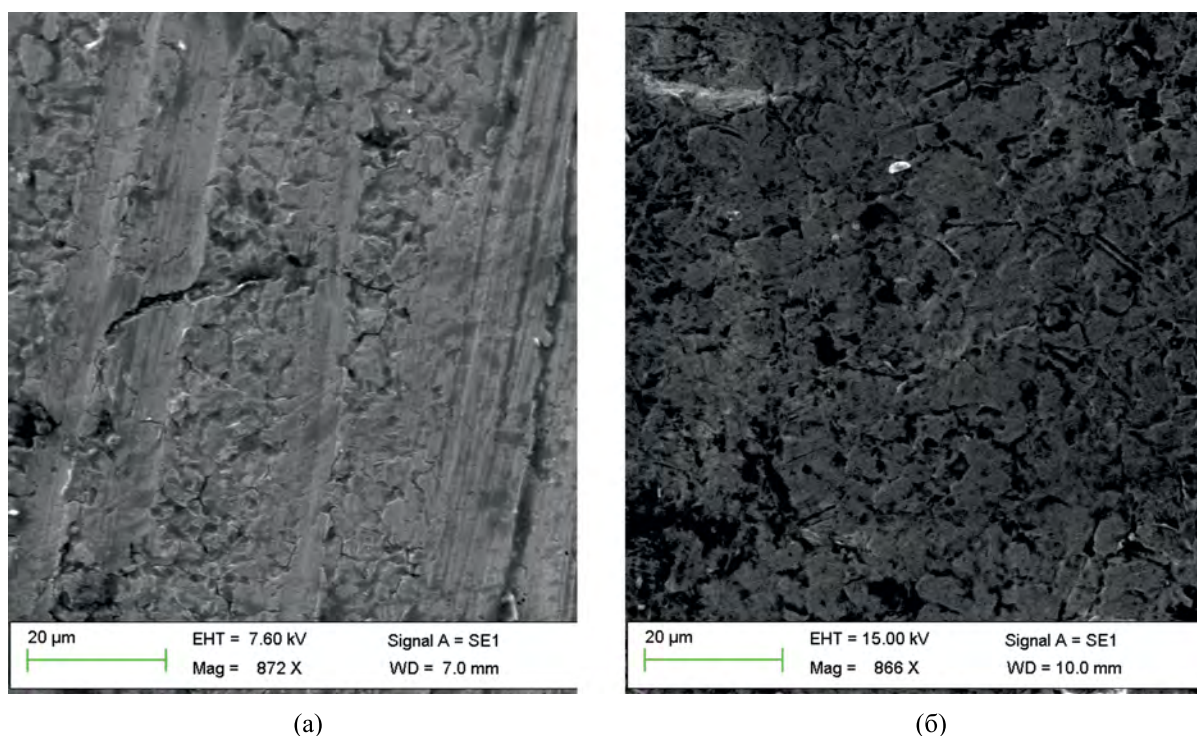


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхностей образцов до коррозионных испытаний: (а) – контрольный образец, (б) – обработанный в низкотемпературной плазме с наложением переменной составляющей.

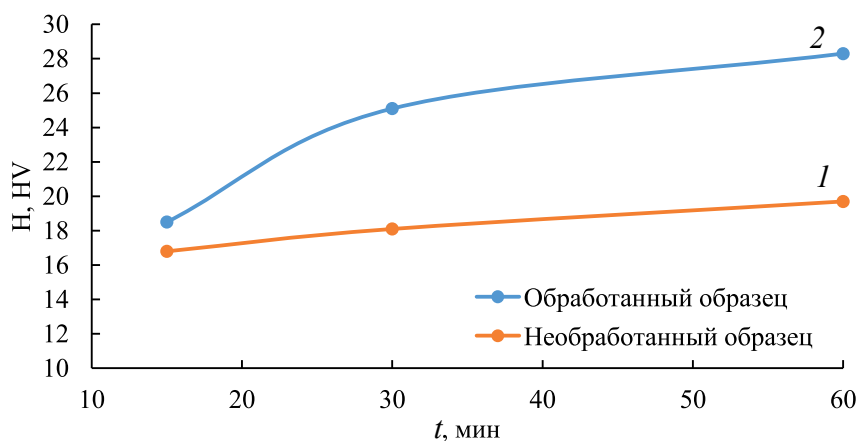


Рис. 3. Изменения при испытаниях на микротвердость: 1 – эталон-образец, 2 – обработанный в низкотемпературной плазме.

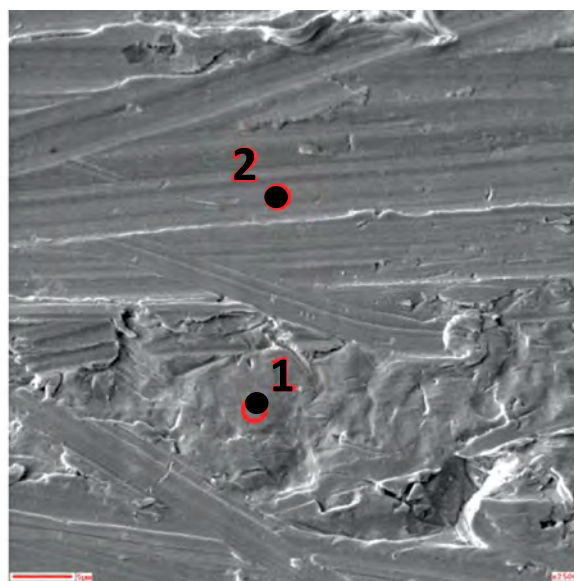
ложением переменного тока: микротвердость в слое на глубине до 2 мкм удвоилась от 3.8 до 7.6 ГПа; поверхностный слой стал более плотным по сравнению с поверхностным слоем необработанного образца, т.к. при той же нагрузке индентор проник на меньшую глубину (рис. 3); наибольшая консолидация произошла в слое на глубине до 100 мкм.

Изучение морфологии и химического состава образца поверхностного слоя показало, что:

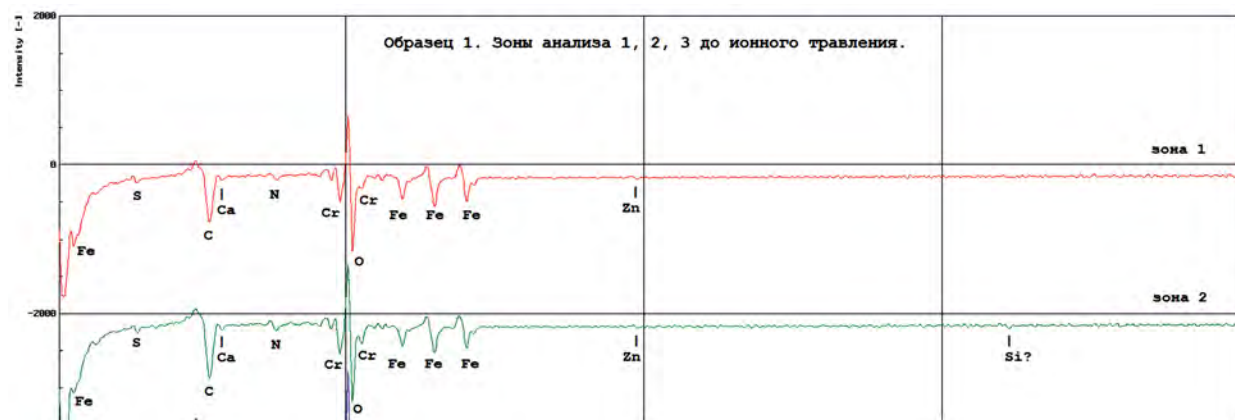
– коррозионные процессы в контрольном образце происходят на границах зерен (рис. 4а и в), тогда как в образце, обработанном в низкотемпературной плазме с наложением переменной составляющей, они протекали на



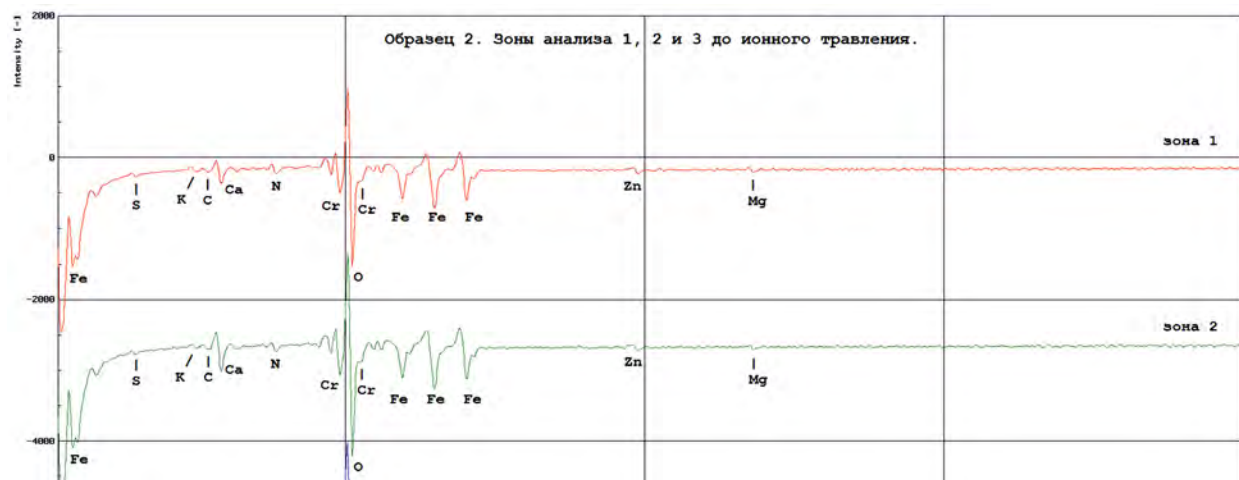
(a)



(б)



(в)



(г)

Рис. 4. Элементный анализ. РЭМ-изображения во вторичных электронах (SEI): (а) – контрольный образец, (б) – обработанный в низкотемпературной плазме, (в), (г) – оже-электронные спектры, полученные на поверхности в зонах анализа № 1, 2 на контрольном и обработанном образцах.

Таблица 3. Соотношение основных элементов в поверхностном слое образца

Вещество	Контрольный образец, %	Обработанный плазмой образец, %	Изменение содержания относительно контрольного, %
C	6.86	7.16	4.37
O	1.18	1.64	38.98
Ti	0.33	0.42	27.27
Cr	16.34	17.43	6.67
Ni	6.68	9.26	38.62
Fe	64.00	64.43	0.67

границах зажившего дефекта и аморфной связи (рис. 4б и г);

– как содержание основных элементов, так и их соотношение в пересчете уменьшения количества железа, хрома и увеличения количества углерода и, особенно, кислорода (табл. 3) изменились.

Элементный состав поверхности в зоне анализа № 1 и 2 при неповрежденной поверхности образца после 13 мин ионного травления Ag+ 3 кВ (в порядке убывания амплитуды оже-пиков): Fe, Cr, Ni и Ti, элементы, соответствующие составу нержавеющей стали 12X18H10T. Азот N исчез на 13 мин ионного травления Ag + 3 кВ, что соответствует глубине (оценочно) ~65 нм.

В анодной области происходит растворение железа, хрома, никеля, титана. Имея высокую склонность к пассивации в окислительных средах, на поверхности легирующих элементов образуются оксидные и гидроксидные слои (или в поверхностном слое), которые препятствуют коррозионным процессам. Повышенная коррозионная стойкость основана на блокировании деполяризации кислорода в результате появления новых фаз с диффузионными барьерными свойствами, что приводит к изменению предельной стадии формирования оксидов и гидроксидов и, как следствие, к снижению скорости их образования.

Потенциал коррозии (E_{corr}) образцов, модифицированных плазмой, смещается в положительную область в смеси газов аргона и азота со значений -0.17 В до $-0.06 - 0.01$ В, ток коррозии (j_{corr}) уменьшается (режим – газ аргон (70%) и

азот (30%)) по сравнению с контрольным образцом. Максимальная эффективность плазменной обработки составила 94,25%.

Эффективность плазменной обработки (%PE) рассчитывали следующим образом:

$$\%IE = \left(1 - \frac{j_{\text{corr}}}{j_{\text{corr}}^0} \right) \times 100\%,$$

где j_{corr}^0 – плотность тока коррозии для контрольного образца, j_{corr} – плотность тока коррозии после плазменной обработки.

Проведена гравиметрическая оценка коррозионной стойкости в растворе 0.5М NaCl. Коррозионные потери эталонного образца составили 0.0476 г/см³, а образца, обработанного при режиме газ аргон (70%) и азот (30%) (30 мин) с наложением частотной составляющей, – 0.007 г/см³.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов экспериментального исследования можно констатировать:

– поверхность образца с подачей переменной составляющей тока, обработанная в низкотемпературной плазме, однородная, т.к. ионная бомбардировка приводит к уменьшению шероховатости поверхности;

– микротвердость образцов, обработанных в низкотемпературной плазме с наложением переменного тока: в слое на глубине до 2 мкм удвоилась от 3.8 до 7.6 ГПа;

– коррозионные процессы на образце, обработанном в низкотемпературной плазме с наложением переменной составляющей: протекали

на границах зажившего дефекта и аморфной связи, толщина азотированного слоя ~65 нм;

– разработан комбинированный метод модифицирования поверхности, сочетающий электрохимическую модификацию поверхности и низкотемпературное плазменное азотирование, которое усиливает диффузию азота и повышает в 2 раза коррозионную стойкость сталей.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена на оборудовании ЦКП “Наноматериалы и нанотехнологии” Казанского национального исследовательского технологического университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saldaña-Robles, Alberto, Plascencia-Mora H., Aguilera-Gómez E., Saldaña-Robles A. et al. // Surface and Coatings Technology. 2018. V. 339. P. 191–198.
2. Rius-Ayra, O. Llorca-Isern N. // Coatings. 2021. V. 11. P. 260.
3. Tóth L., Haraszti F., Kovács T. // Acta Materialia Transylvanica. 2018. V. 1. № 1. P. 53–56.
4. Bell T. // Surface Engineering. 1990. V. 6. № 1. P. 31–40.
5. Bulnes A.G., Fuentes V.A., Cano I.G., Dosta S. // Coatings. 2020. V. 10. P. 1157.
6. Sendino, Gardon M., Lartategui F., Martinez S., Lamikiz A. // Coatings. 2020. V. 10. P. 1024.
7. Li Y., Cui Z., Zhu Q., Narasimalu S., Dong Z. // Coatings. 2020. V. 10. P. 377.
8. Rius-Ayra O., Fiestas-Paradela S., Llorca-Isern N. // Coatings. 2020. V. 10. P. 314.
9. Breslin C.B., Chen C., Mansfeld F. // Corrosion Science. 1997. V. 39. № 6. P. 1061–1073.
10. Speidel A., Hugh A., Lutey A. et al. // Surface and Coatings Technology. 2016. V. 307. P. 849–860.
11. Shahryari A., Omanovic S., Szpunar J.A. // Materials Science and Engineering. 2008. V. 28. № 1. P. 94–106.
12. Marijan D., Slavković R., Vuković M. // Croatica Chemica Acta. 1999. V. 72. № 4. P. 751–761.
13. Willenbruch R.D. et al. // Corrosion science. 1990. V. 31. P. 179–190.
14. Kim D., Clayton C.R., Oversluizen M. // Materials Science and Engineering: A. 1994. V. 186. № 1–2. P. 163–169.
15. Wang H., Turner J.A. // Fuel Cells. 2013. V. 13. № 5. P. 917–921.
16. Marijan D., Vuković M., Pervan P., Milun M. // Croatica Chemica Acta. 1999. V. 4. № 72. P. 737–750.
17. Дресвянников А.Ф., Ахметова А.Н., Хоа Д.Т.Т. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 6. С. 624–630.
18. Исхакова И.О., Виноградова С.С., Кайдриков Р.А., Журавлев Б.Л. // Вестник Казан. технол. ун-та. 2012. Т. 15. № 18. С. 83–85.
19. Исхакова И.О., Виноградова С.С., Кайдриков Р.А., Журавлев Б.Л. // Вестник Казан. технол. ун-та. 2012. Т. 15. № 19. С. 67–69.

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.556.1

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО
ОКСИДИРОВАНИЯ НА СОСТАВ, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
ПОВЕРХНОСТИ ЛЕГИРОВАННОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ
ЭЛЕМЕНТАМИ СПЛАВА МАГНИЯ WE43**

© 2024 г. А. В. Поспелов^{1,*}, А. А. Касач²,

Д. С. Харитонов³, А. Р. Цыганов¹, И. И. Курило¹

¹Белорусский государственный технологический университет,
кафедра физической, коллоидной и аналитической химии, 220006 Минск, Беларусь

²Белорусский государственный технологический университет,
кафедра химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники,
220006 Минск, Беларусь

³Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences,
Electrochemistry and Corrosion Laboratory, 30-239 Краков, Польша

*e-mail: andrei29088@mail.ru

Поступила в редакцию 25.05.2023 г.

После доработки 04.09.2023 г.

Принята к публикации 22.04.2024 г.

Методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, рентгенофазового анализа, а также электрохимическими методами исследовано влияние параметров процесса плазменно-электролитического оксидирования магниевого сплава WE43 в пирофосфатном электролите на структуру, состав и защитные свойства формируемых покрытий. Показано, что при увеличении продолжительности плазменно-электролитического оксидирования происходит уменьшение пористости формируемых покрытий и увеличение содержания в их составе ортофосфата магния. Установлено, что по сравнению с исходным образцом сплава WE43 ПЭО способствует уменьшению скорости коррозии в растворе Хэнкса в 4.1–31.6 раза.

Ключевые слова: сплав магния WE43, плазменно-электролитическое оксидирование, структура поверхности, коррозия

DOI: 10.31857/S0044185624010084, **EDN:** OOFVAL

ВВЕДЕНИЕ

Большинство металлических биоматериалов, предназначенных для реконструкции костных тканей, производятся из нержавеющей стали, титановых и кобальт-хромовых сплавов [1]. Использование этих материалов в качестве имплантатов требует повторной хирургической операции по их удалению [2]. Согласно литературным данным, до 16% операций по имплантации и удалению имплантатов вызывают воспаление тканей и инфекции [3], которые могут спровоцировать осложнения или даже стать причиной смертельных заболеваний пациентов [4]. Поэтому разработка и создание новых биоразлагаемых

материалов для лечения деформаций и исправления нарушений функций костно-мышечной системы, не требующих хирургического удаления из организма, являются актуальной клинической проблемой инвазивной хирургии [5, 6].

Для этих целей одним из перспективных металлических материалов является магний, который по сравнению с другими металлами характеризуется более высокой биосовместимостью и способностью образовывать в процессе биодеградации нетоксичные продукты коррозии [7–9]. Однако применение магния в качестве имплантата ограничивается его высокой реакционной способностью [10]. Слишком быстрая коррозия

магния в хлоридсодержащих биологических средах, протекающая с водородной деполаризацией, вызывает локальное подщелачивание и способствует накоплению водорода в мягких тканях пациента [11–13]. Кроме того, высокая скорость коррозии напрямую влияет на механическую стабильность и целостность имплантата, которые необходимо поддерживать до тех пор, пока кость не образовалась и не минерализовалась, т.е. не достигла естественных несущих свойств. Этот аспект делает разработку имплантационных материалов на основе магния и его сплавов особенно сложной ввиду того, что необходимо найти баланс между скоростью биodeградации и сохранением механических свойств. Для этого применяют два основных способа: легирование магния [14–18] и нанесение на поверхность магниевой подложки защитных покрытий [19–23]. Следовательно, для эффективного использования магния в биомедицинских целях необходимо контролировать скорость его коррозии и связанное с ней выделение водорода.

Наиболее часто в качестве легирующих элементов для магния выступают алюминий (Al), цинк (Zn), кальций (Ca), марганец (Mn), цирконий (Zr), а также редкоземельные элементы (РЗЭ), такие как иттрий (Y), неодим (Nd), гадолиний (Gd) и т.д. [14–18]. Однако, чтобы сохранить желаемые механические свойства и снизить их потенциальную токсичность, количественное содержание легирующих элементов в сплавах магния, предназначенных для биомедицинских применений, ограничено.

Одним из распространенных сплавов магния является WE43, который помимо универсального применения в промышленности для изготовления деталей вертолетов [24] и автомобилей [25] также является перспективным материалом для биомедицинских применений [26–28]. Магниевый сплав WE43, как правило, включает цирконий (0,2–0,4 мас. %) и такие редкоземельные элементы, как иттрий (3,7–4,3 мас. %), неодим (2,3–3,5 мас. %). С увеличением содержания редкоземельных металлов в сплавах магния предел их текучести монотонно возрастает. Иттрий служит упрочнителем твердого раствора, поскольку его можно вводить в значительных количествах из-за большой разницы атомных радиусов магния и иттрия [29]. Влияние редкоземельных элементов на коррозионное поведение сплавов магния неопределенное. Были описаны

тенденции, согласно которым РЗЭ увеличивают кинетику катодной реакции при небольшом снижении скорости анодной реакции [30]. Установлено, что интерметаллические фазы (ИМЧ), содержащие иттрий, могут, с одной стороны, повысить защитные свойства магниевых сплавов, а с другой — способствовать микрогальванической коррозии [31]. В целом сплав WE43 известен своей высокой коррозионной стойкостью и хорошими механическими свойствами [32].

Обработка поверхности может существенно повысить износостойкость и коррозионную стойкость подложки. Для защиты магния и его сплавов используют химические конверсионные, электрохимические и органические покрытия, анодирование, осаждение из газовой фазы [33, 34]. Одним из эффективных способов повышения коррозионной стойкости сплавов магния является плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) его поверхности, которое также известно как микродуговое оксидирование [35, 36], микроплазменное оксидирование [37] и анодно-искровое осаждение [38]. ПЭО позволяет получить стабильное и твердое покрытие с высокой адгезией к подложке [39], износостойкостью и антикоррозионными свойствами, а также может значительно замедлить биodeградацию магниевых сплавов [40–42].

Целью работы являлось исследование влияния длительности и параметров ПЭО на состав и структуру покрытий, формируемых на поверхности магниевых сплавов WE43 в пирофосфатном электролите, а также на их защитные свойства в биологических средах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объектов исследования использовали образцы сплава WE43 с геометрическими размерами $20 \times 20 \times 5$ мм. Перед проведением плазменно-электролитического оксидирования подложки шлифовали в среде этилового спирта (96%) наждачной бумагой различной зернистости, начиная с P800 до P2000, после чего подвергали ультразвуковой очистке в 96%-м этаноле в течение 5 мин. Генератором ультразвуковых колебаний служил гомогенизатор ультразвуковой UP 200 Ht.

С целью установления номинального элементного состава сплава WE43 использовали волно-

Таблица 1. Номинальный состав сплава WE43

Содержание в сплаве, мас. %									
O	Al	Si	Y	Zr	Nd	Gd	Dy	Yb	Mg
1.7	0.02	0.1	4.9	0.7	3.0	0.4	0.3	0.07	баланс

вой рентгенофлуоресцентный спектрометр Axios (PANalytical, Нидерланды). Результаты исследований представлены в табл. 1.

Плазменно-электролитическое оксидирование сплава WE43 проводили в пирофосфатном электролите, содержащем, г/дм³: Na₄P₂O₇ – 10; NaOH – 1. Процесс осуществляли в импульсном режиме при скважности импульсов 2 и частоте 2 Гц. Анодная плотность тока импульса составляла 20, 30 и 40 А/дм², а длительность обработки – 300, 450 и 600 с. Материалом катода служила нержавеющая сталь марки X18H9T.

Морфологию и элементный состав поверхности оксидированных образцов сплава WE43 изучали при помощи электронного микроскопа JEOL JSM-5610 LV (Jeol Ltd. Япония), оснащенного системой химического микроанализа JED-2201 (EDX).

Для измерения микрошероховатости поверхности полученных покрытий использовали профилометр SurfTest SJ-210 (Mitutoyo Corporation, Япония). Щупом служил алмазный наконечник радиусом 2 мкм. Измерительное усилие составляло 0.75 мН, ход траверсы – 5.6 мм, скорость измерения – 0.5 мм/с.

Фазовый состав полученных образцов устанавливали при помощи дифрактометра D8 Advance (Bruker AXS, Германия). Материал анода – Cu (K α -1,5406 Å). Регистрация дифрактограмм проводилась в диапазоне 2 θ от 5° до 80° при шаге сканирования 0.05°/с. Идентификацию фаз осуществляли с помощью программного обеспечения Match по положению и относительной интенсивности полученных пиков с использованием эталонной базы дифракционных данных COD (Crystallography Open Database).

Электрохимические исследования коррозии полученных образцов проводили на потенциостате/гальваностате Autolab PGNST 302N в

трехэлектродной ячейке с нижним креплением рабочего электрода. Коррозионной средой служил раствор Хэнкса (pH 7.4) следующего состава, г/дм³: NaCl – 8; KCl – 0.2; CaCl₂ – 0.14; MgSO₄·7H₂O – 0.1; MgCl₂·7H₂O – 0.10; Na₂HPO₄·2H₂O – 0.06; KH₂PO₄ – 0.06; NaHCO₃ – 0.35. Активная площадь рабочего электрода составляла 1 см². В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, а противоиэлектрода – платиновую проволоку. Поляризационные кривые снимали в диапазоне потенциалов от –200 до +500 мВ относительно стационарного потенциала при линейной скорости развертки потенциала 0.001 В/с. Время установления стационарного потенциала – 30 мин. Токи коррозии рассчитывали по пересечению прямолинейных tafelевских участков катодных и анодных кривых при поляризации больше ± 50 мВ. Спектры электрохимической импедансной спектроскопии регистрировали в диапазоне частот от 10⁵ до 10^{–2} Гц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ. Анализ спектров, подбор эквивалентных схем и расчет параметров их элементов проводили с использованием программного обеспечения ZView 3.2. Температура раствора во всех опытах составляла 37 $\pm$ 0.5°С. Измерение pH раствора после коррозионных испытаний проводили с помощью автотитратора TitroLine easy.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения поверхности образца сплава магния WE43, а в табл. 2 – данные точечного EDX анализа выделенных на рисунках областей.

Микроструктура сплава WE43 характеризуется несколькими выраженными фазами (рис. 1). Основной фазой является магний с низким процентным содержанием легирующих элементов (рис. 1а, область 1). Область вокруг основной

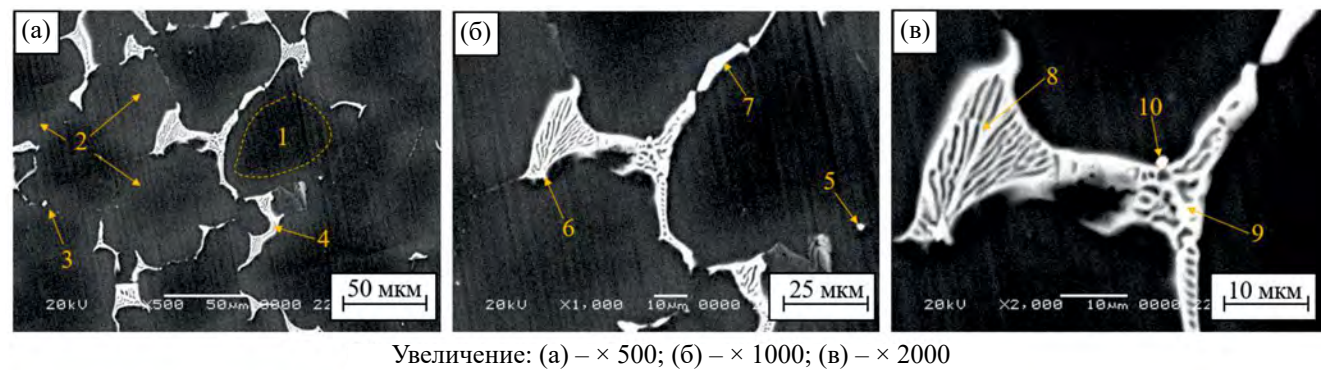


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности образца сплава WE43.

Таблица 2. Данные EDX анализа поверхности образца сплава WE43 (анализируемые участки указаны на рис. 1)

Точка	Элементный состав, мас. %					
	Mg	Y	Zr	Nd	Gd	Dy
1	100.0	—	—	—	—	—
2	94.2	3.2	—	2.6	—	—
3	35.4	—	64.6	—	—	—
4	78.2	2.3	—	16.9	0.4	2.2
5	75.2	10.7	2.4	6.7	2.5	2.5
6	71.9	5.0	1.4	19.0	2.6	0.1
7	80.5	1.8	1.4	14.5	1.3	0.5
8	80.2	1.1	—	16.0	1.7	1.0
9	80.6	—	—	17.3	2.0	0.1
10	61.2	19.5	—	10.8	3.4	5.1

фазы (область 2) обогащена иттрием и неодимом ($Y \approx 3.2$ мас. %; $Nd \approx 2.6$ мас. %). Кроме того, на полученных СЭМ-изображениях образца наблюдаются контрастные области, которые относятся к интерметаллическим частицам (ИМЧ) (рис. 1, области 3–10). Состав ИМЧ представлен соединениями магния с редкоземельными элементами (Mg-РЗЭ), а также фазой циркония.

Для более детального изучения распределения элементов по поверхности сплава WE43 проведено элементное картирование. Карты распределения элементов по поверхности ис-

следуемого образца представлены на рис. 2. Как видно из представленных элементных карт, легирующие компоненты сплава преимущественно распределяются по всей поверхности ИМЧ. Стоит отметить, что присутствие Y наблюдается не только в ИМЧ, но и в Mg-матрице. Это вызвано относительно хорошей растворимостью иттрия в магнии [43].

Для изучения влияния величины анодной плотности тока на процесс формирования ПЭО покрытий получены соответствующие хронограммы напряжения сплава WE43 в пирофосфатном электролите (рис. 3).

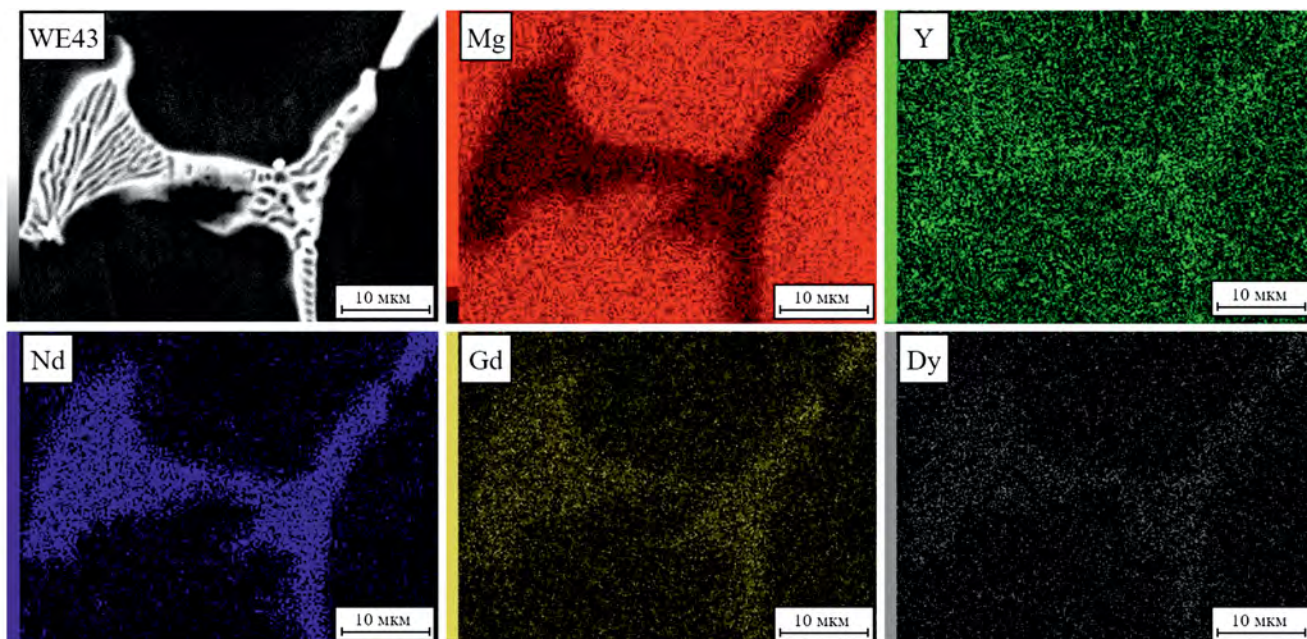


Рис. 2. СЭМ-изображение и элементные карты поверхности образца сплава WE43.

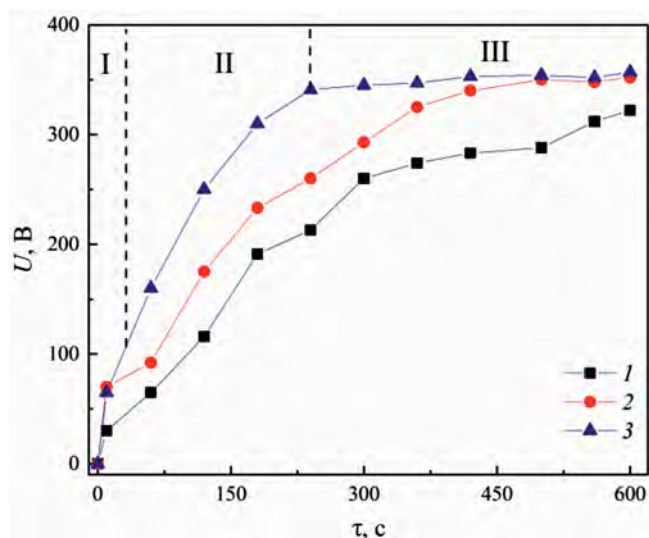


Рис. 3. Хронограммы напряжения ПЭО сплава WE43 в пирофосфатном электролите: Плотность тока ПЭО, А/дм²: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40.

Как видно из представленных данных, независимо от приложенной плотности тока на хронограммах напряжения можно выделить характерные области, описывающие 3 этапа протекания процесса. На первом этапе наблюдается резкое увеличение напряжения, которое обусловлено образованием изолирующего слоя на поверхности анода (этап I). После 20 с ПЭО угол

наклона хронограмм существенно уменьшается, что обусловлено пробоем изолирующего слоя (этап II). Плавное увеличение напряжения во времени на этом этапе сопровождается образованием многочисленных микроискровых разрядов по всей поверхности подложки, что указывает на протекание процесса в микродуговом режиме. При дальнейшем увеличении времени электрохимической обработки устанавливается постоянное значение напряжения, при котором процесс протекает в дуговом режиме (этап III). При этом происходит образование более крупных, чем на этапе II, разрядов ярко-желтого цвета. При увеличении плотности тока ПЭО от 20 до 40 А/дм² время достижения этапа III снижается от 300 до 200 с, что обусловлено более быстрым формированием изолирующего слоя. После 450 с ПЭО хронограммы напряжения, полученные при плотностях тока 30 и 40 А/дм², накладываются друг на друга. При этом устанавливается напряжение, равное 350 В. При после 600 с ПЭО при плотности тока 20 А/дм² напряжение также стабилизируется во времени и составляет 300 В. Более низкое значение напряжения на этапе III в этом случае, вероятно, обусловлено меньшей толщиной, а также более выраженной неоднородностью структуры образующегося оксидного покрытия.

Как известно, при ПЭО магниевых сплавов размер и структура пор в сформированных покрытиях определяются характеристиками микроискровых разрядов. При ПЭО температура в разрядных каналах может достигать до 3000°C [44–46]. Образующийся при этом расплав продуктов окисления магния в момент паузы охлаждается электролитом, что приводит к его мгновенной кристаллизации и образованию пористых кратеровидных структур.

На рис. 4 представлены СЭМ-изображения поверхности сплава WE43 после ПЭО. Как видно из полученных микрофотографий, поверхность образцов обладает неоднородной и микропористой структурой. При анодных плотностях тока 15 и 30 А/дм² в течение 300 с на поверхности магниевого сплава формируются структурно неоднородные покрытия.

Увеличение длительности электрохимической обработки до 450–600 с способствует получению более однородных покрытий с равномерно распределенными порами. Покрытия, полученные при плотности тока 40 А/дм², независимо от времени ПЭО обладают однородной пористой структурой. Наличие сетки микротрещин в структуре ПЭО покрытий, по-видимому, обусловлено его внутренними напряжениями, возникающими вследствие быстрой кристаллизации расплава. Повышение анодной плотности тока и длительности ПЭО приводит к увеличению интенсивности микроискровых разрядов. На рис. 5 представлены зависимости нормального распределения диаметра пор покрытий, полученных при различных параметрах ПЭО. По мере увеличения времени ПЭО от 300 до 600 с при всех исследуемых плотностях тока наблюдается увеличение диаметра

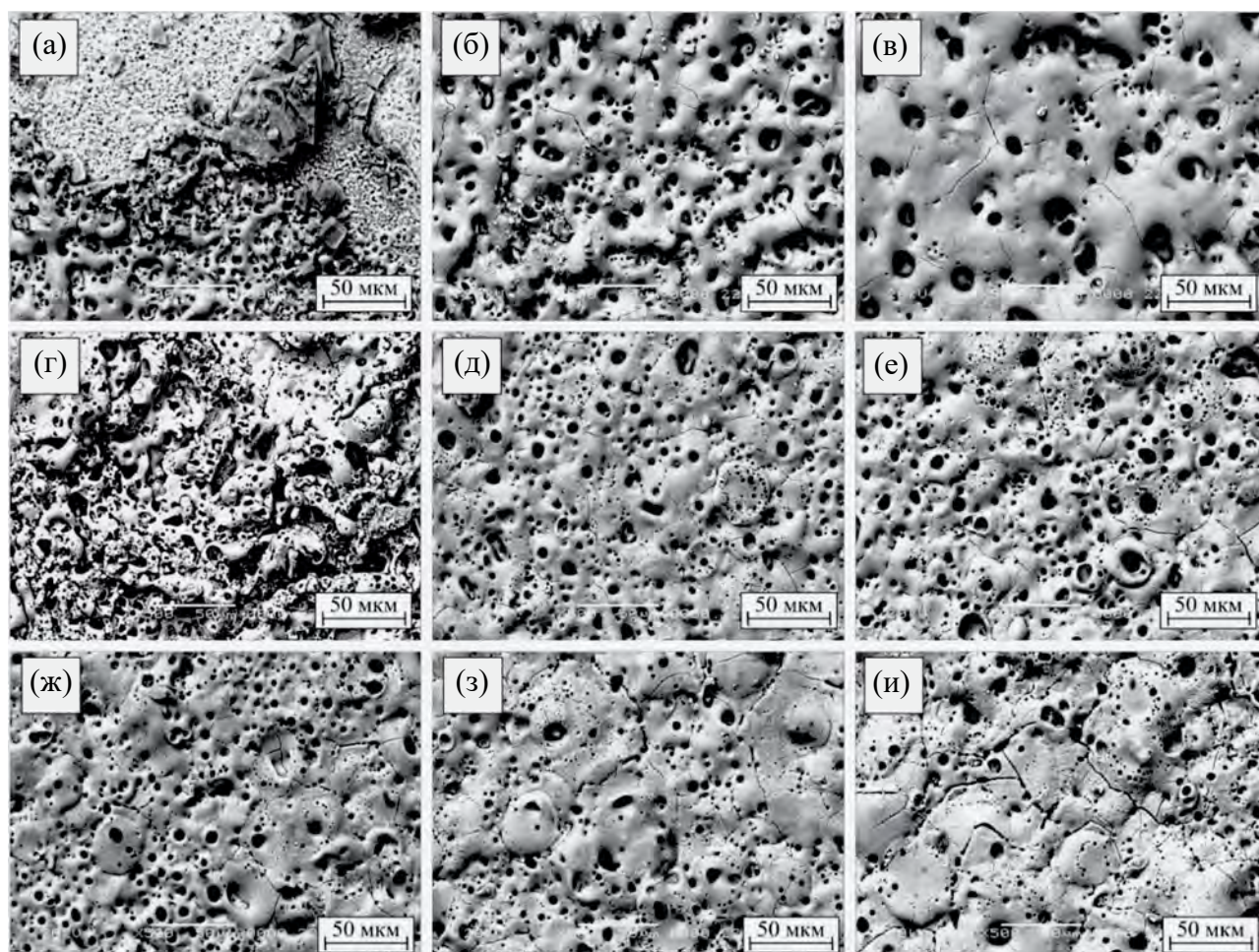


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности образцов сплава WE43 после ПЭО: Длительность обработки, с: (а, г, ж) – 300; (б, д, з) – 450; (в, е, и) – 600. Плотность тока импульса, А/дм²: (а–в) – 20; (г–е) – 30; (ж–и) – 40.

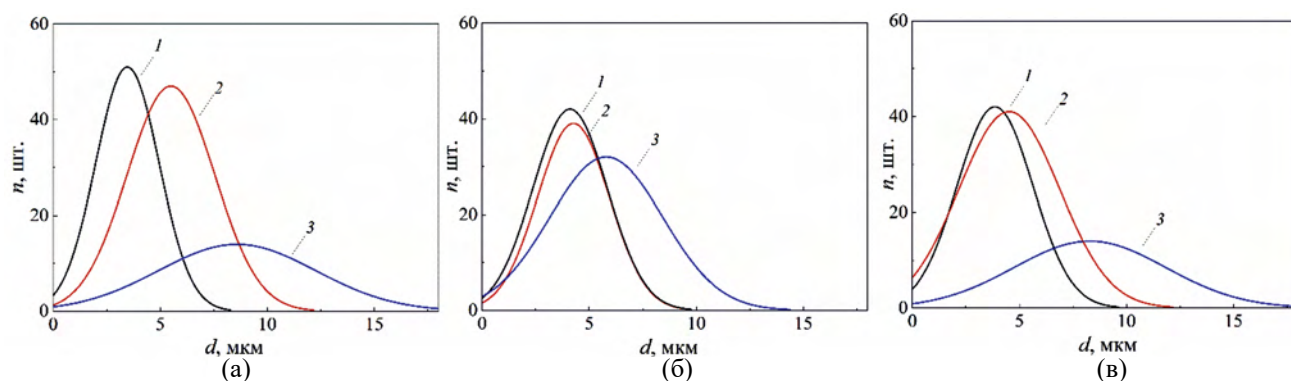


Рис. 5. Нормальное распределение диаметра пор покрытий, полученных при плотностях тока 20 (а), 30 (б) и 40 (в) А/дм²: Длительность электролиза, с: 1 – 300; 2 – 450; 3 – 600.

Таблица 3. Параметры микрошероховатости полученных покрытий

Длительность ПЭО, с	Плотность тока ПЭО, А/дм²								
	20			30			40		
	R_a , мкм	R_q , мкм	R_z , мкм	R_a , мкм	R_q , мкм	R_z , мкм	R_a , мкм	R_q , мкм	R_z , мкм
300	2.1	2.6	11.6	2.5	3.1	16.6	2.2	2.7	13.9
450	2.3	2.8	13.8	1.9	2.5	13.8	2.3	2.9	15.6
600	2.5	3.1	15.7	3.1	4.0	21.4	3.1	4.0	19.9

пор и снижение их количества на единицу площади образующегося покрытия. Это обусловлено постепенным переходом микродугового режима ПЭО в дуговой. В дуговом режиме происходит более сильный разогрев расплава в разрядных каналах и, как следствие, образование пор большего диаметра. Кроме того, при более высоких температурах расплавленные продукты окисления магния могут заполнять (“запечатывать”) поры, что сопровождается снижением пористости покрытий.

В табл. 3 представлены данные микрошероховатости полученных анодно-оксидных покрытий, где R_a – среднее арифметическое отклонение профиля, мкм; R_q – среднее квадратичное отклонение профиля, мкм; R_z – высота неровностей профиля по десяти точкам, мкм.

Как видно из данных табл. 3, для всех исследуемых образцов увеличение продолжительности ПЭО от 300 до 450 с не приводит к существенному изменению микрошероховатости покрытий. Дальнейшее увеличение времени электрохимической обработки до 600 с способствует форми-

рованию покрытий с выраженной микрошероховатостью, что, как указано выше, обусловлено изменением режима ПЭО.

В табл. 4 представлены результаты элементного анализа поверхности образцов после ПЭО. Согласно полученным данным, поверхность образцов преимущественно состоит из Mg, O и P. Это, вероятно, свидетельствует о формировании анодно-оксидного покрытия, включающего оксиды и фосфаты магния. Как видно из табл. 3, в состав ПЭО покрытий входит незначительное количество легирующих добавок: Y (до 4.5 мас. %), Nd (до 1.4 мас. %), Gd (до 0.1 мас. %), Dy (до 0.1 мас. %).

На рис. 6 представлено СЭМ-изображение поперечного шлифа образца WE43 с ПЭО покрытием. Необходимо отметить, что входящие в структуру сплава WE43 ИМЧ участвуют в формировании ПЭО покрытия, образуя обогащенные РЗЭ области (табл. 5). Элементные карты поперечного шлифа анодированного образца (рис. 7) указывают, что соединения легирующих РЗЭ сегрегируются в отдельных областях покры-

Таблица 4. Элементный состав ПЭО покрытий (область сканирования 100 × 100 мкм)

Параметры ПЭО		Содержание, мас. %						
		Mg	O	P	Nd	Y	Gd	Dy
Плотность тока, А/дм²	Длительность, с							
20	300	41.8	40.5	14.2	0.7	2.7	0.1	—
	450	42.6	38.7	13.5	0.8	4.2	0.1	0.1
	600	44.0	38.1	13.7	1.4	2.8	—	—
30	300	41.4	43.8	11.9	0.5	2.3	0.1	—
	450	44.4	37.2	13.4	1.2	3.8	—	—
	600	45.2	37.6	12.5	0.3	4.3	—	0.1
40	300	40.2	42.2	13.3	0.5	3.7	0.1	—
	450	41.4	42.1	11.2	0.9	4.3	0.1	—
	600	45.3	33.5	15.5	1.1	4.5	0.1	—

Таблица 5. Данные EDX анализа поверхности образца сплава WE43 (анализируемые участки указаны на рис. 6)

Точка	Элементный состав, мас. %							
	Mg	O	P	Y	Zr	Nd	Gd	Dy
1	48.7	42.6	8.7	—	—	—	—	—
2	48.9	35.2	4.0	2.8	—	7.7	0.6	0.8
3	84.6	—	—	—	—	13.2	2.2	—
4	46.6	—	—	5.0	31.7	14.4	1.9	0.4
5	78.7	—	—	3.6	—	16.2	1.5	—
6	96.7	—	—	—	—	3.3	—	—
7	84.0	—	—	3.6	—	11.1	1.3	—

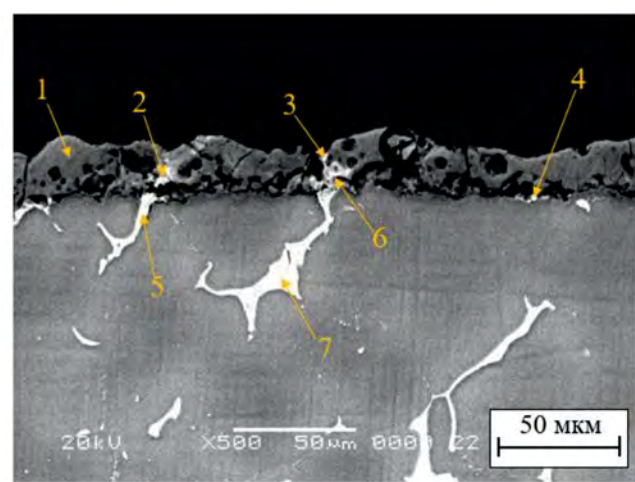


Рис. 6. СЭМ-изображение поперечного шлифа образца сплава WE43 после ПЭО.

тия. Это, вероятно, вызвано быстрой кристаллизацией расплава в областях ИМЧ, приводящей к возникновению химически неоднородного по толщине покрытия.

С целью установления толщины образующихся покрытий получены СЭМ-изображения поперечных шлифов образцов WE43 после ПЭО при различных токовых нагрузках (рис. 8). Из полученных микрофотографий следует, что сформированные покрытия состоят из тонкого плотного внутреннего слоя (от 1 до 3 мкм) и толстого пористого внешнего слоя (от 10 до 22 мкм). По мере увеличения длительности ПЭО от 300 до 600 с при плотности тока 20 А/дм² наблюдается рост средней толщины формируемых покрытий от 11 до 25 мкм (рис. 8(а–в)). При длительности ПЭО 300 с увеличение плотности тока от

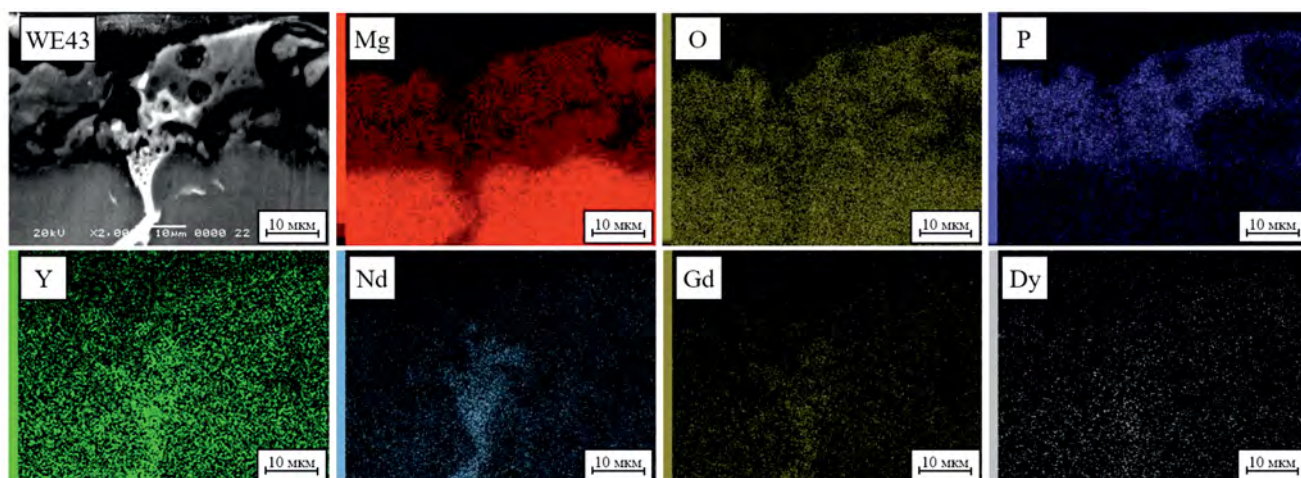


Рис. 7. СЭМ-изображение и элементные карты поперечного шлифа образца сплава WE43 после ПЭО.

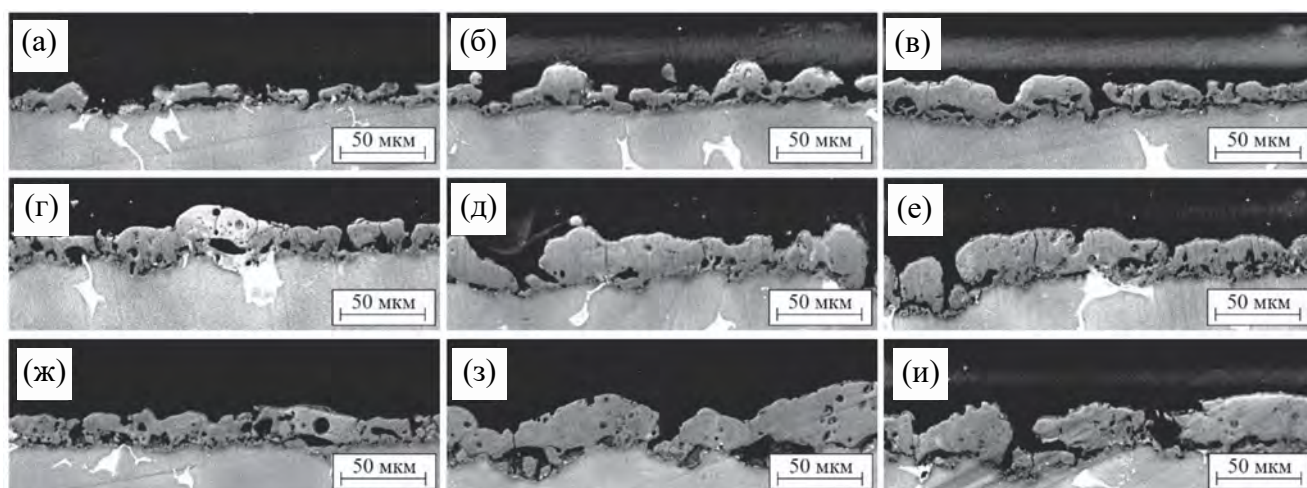


Рис. 8. СЭМ-изображения поперечных шлифов образцов сплава WE43 после ПЭО: Длительность обработки, с: (а, г, ж) – 300; (б, д, з) – 450; (в, е, и) – 600. Плотность тока импульса, А/дм²: (а–в) – 20; (г–е) – 30; (ж–и) – 40.

20 до 40 А/дм² способствует утолщению покрытий практически в два раза (рис. 8(г–е)). Однако более длительная электролитно-плазменная обработка при плотностях тока 30 и 40 А/дм² не приводит к существенному изменению толщины образующихся покрытий (рис. 8(е, и)). Это обусловлено тем, что процесс ПЭО начинает протекать в дуговом режиме, при котором возможно частичное разрушение покрытия.

Покрытия, полученные при длительности ПЭО 600 с и плотности тока 40 А/дм², характеризуются крупными сквозными порами (рис. 8и), наличие которых обусловлено образованием более интенсивных одиночных разрядов. Наи-

более однородные покрытия формируются при плотности тока 30 А/дм² и длительности ПЭО 450 и 600 с (рис. 8(д, з)).

С целью установления влияния параметров ПЭО сплава WE43 на фазовый состав формируемых покрытий использовали метод РФА (рис. 9).

На дифрактограммах образцов сплава WE43 после ПЭО присутствуют выраженные рефлексы, характерные для MgO, Mg₃(PO₄)₂, а также Mg₂P₂O₇.

В табл. 6 представлен фазовый состав полученных покрытий в зависимости от плотности тока и продолжительности ПЭО.

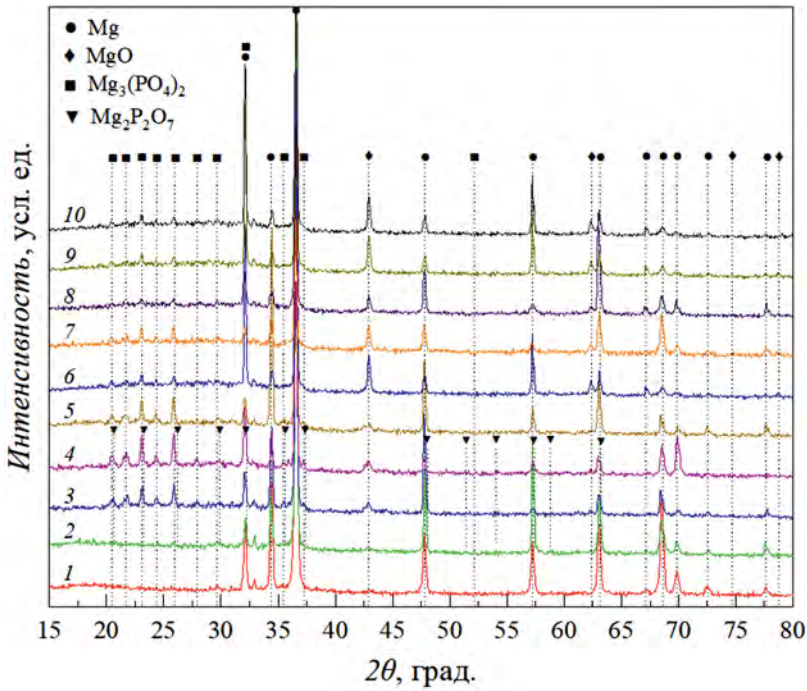
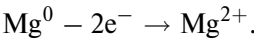


Рис. 9. Дифрактограммы сплава WE43 до (1) и после ПЭО (2–10): Плотность тока ПЭО, А/дм²: 2, 3, 4 – 20; 5, 6, 7 – 30; 8, 9, 10 – 40. Длительность ПЭО, с: 2, 5, 8 – 300; 3, 6, 9 – 450; 4, 7, 10 – 600.

Таблица 6. Фазовый состав полученных покрытий

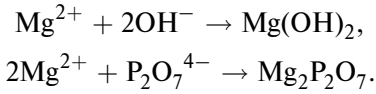
Параметры ПЭО		Содержание, %		
		MgO	Mg ₃ (PO ₄) ₂	Mg ₂ P ₂ O ₇
Плотность тока, А/дм²	Длительность, с			
20	300	1.4	84.2	14.4
	450	11.1	88.9	—
	600	9.6	90.4	—
30	300	2.5	35.1	62.4
	450	32.5	67.5	—
	600	40.3	59.7	—
40	300	42.2	46.8	11.0
	450	36.7	63.3	—
	600	64.8	35.2	—

Механизм формирования анодно-оксидного покрытия в процессе ПЭО можно представить следующим образом. На I стадии ПЭО происходит электрохимическое растворение магния:

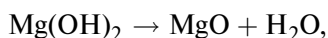


Ионы магния(II) взаимодействуют с гидроксид- и пирогосфат-ионами, что приводит к формированию на поверхности анода барьерно-

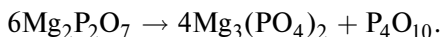
го слоя, включающего малорастворимые соединения магния:



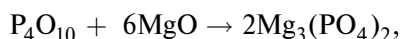
Наличие барьерного слоя на поверхности сплава WE43 приводит к образованию высокотемпературных разрядов, способствующих термической дегидратации гидроксида магния:



а также разложению пирофосфата магния с образованием в качестве промежуточного продукта оксида фосфора(V):



Полученный при дегидратации оксид магния реагирует с оксидом фосфора(V) и пирофосфатом магния с образованием ортофосфата:



Согласно представленным данным (рис. 9, табл. 6), $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ образуется в покрытиях, полученных при длительности ПЭО 300 с. Увеличение продолжительности оксидирования способствует росту напряжения и температуры в разрядных каналах, что, в свою очередь, приводит к полному превращению пирофосфата в ортофосфат. Поэтому фазовый состав покрытий, образующихся после 450 с ПЭО, представлен MgO и $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Отсутствие рефлексов, соответствующих оксидам либо фосфатам РЗЭ, вероятно, обусловлено их низким содержанием в составе покрытия.

По мере роста плотности тока от 20 до 40 А/дм² содержание MgO в составе покрытий при продолжительности ПЭО 300 с увеличивается от 1.4 до 42.2%, 450 с — от 11.1 до 36.7% и 600 с — от 9.6 до 64.8%. Соответствующее снижение количества $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ в формируемых покрытиях указывает на тот факт, что процесс его образова-

ния лимитируется стадией диффузии пирофосфат-ионов к поверхности электрода.

На рис. 10 представлены поляризационные кривые исходного сплава WE43 и образцов после ПЭО, снятые в растворе Хэнкса. Как видно из полученных зависимостей, ПЭО способствует смещению стационарного потенциала образцов в более электроотрицательную область. На анодных ветвях ПК образцов после ПЭО присутствуют две характерные области, которые различаются угловыми коэффициентами, что указывает на изменение механизма анодного процесса при увеличении поляризации электрода. Излом на анодной ветви ПК характеризует потенциал пробоя, величина которого для полученных при плотностях тока ПЭО 20 и 30 А/дм² образцов возрастает, а для полученных при 40 А/дм² — уменьшается при увеличении времени оксидирования. Выявленные закономерности обусловлены различной толщиной и структурными особенностями формируемых покрытий.

Как видно из полученных зависимостей, по сравнению с исходным образцом сплава WE43 образцы после ПЭО характеризуются более низкими значениями скоростей анодных и катодных процессов, протекающих в растворе Хэнкса. Вне зависимости от плотности тока и длительности ПЭО катодные ветви ПК образцов практически накладываются друг на друга. Это указывает на то, что механизм катодных процессов не меняется при изменении условий получения покрытий. Для получения более детальной информации

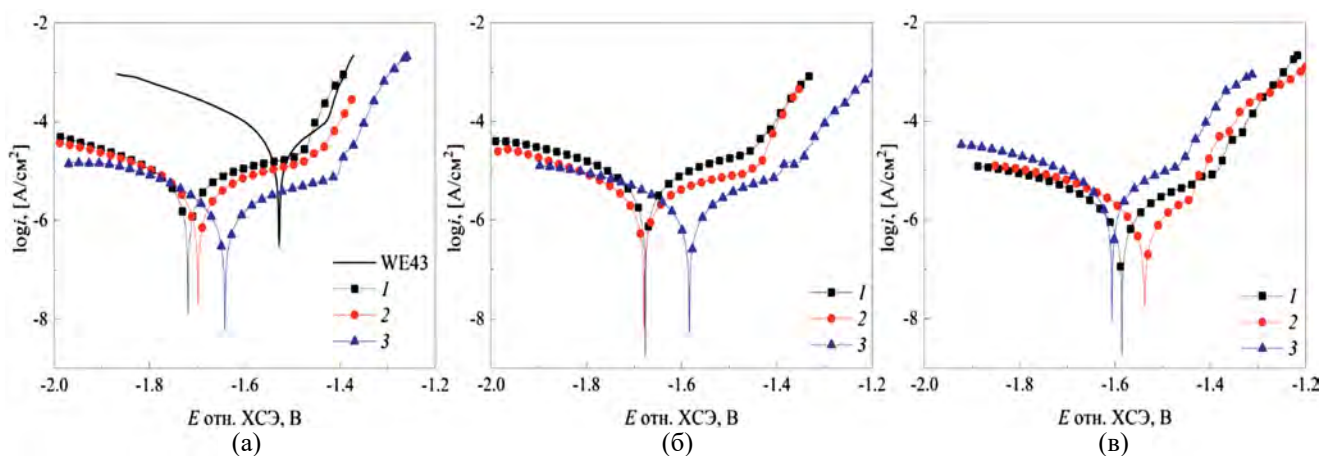


Рис. 10. Поляризационные кривые исследуемых образцов в растворе Хэнкса, полученных при плотностях тока ПЭО 20 (а), 30 (б) и 40 (в) А/дм². Длительность электролиза, с: 1 — 300; 2 — 450; 3 — 600.

Таблица 7. Электрохимические параметры коррозии

Параметры ПЭО		a_a , В	b_a , В	a_k , В	b_k , В	$E_{кор}$, В	$i_{кор}$ 10^{-6} , А/см ²
i , А/дм ²	t , с	–0.85	0.15	–2.43	–0.21	–1.50	33.2
20	300	1.56	0.65	–3.43	–0.34	–1.72	8.14
	450	0.82	0.48	–3.49	–0.35	–1.68	5.51
	600	0.60	0.39	–3.05	–0.25	–1.64	2.94
30	300	0.42	0.41	–3.44	–0.34	–1.67	6.78
	450	0.70	0.43	–3.08	–0.26	–1.68	2.16
	600	0.17	0.31	–3.93	–0.42	–1.56	2.39
40	300	–0.03	0.27	–3.18	–0.28	–1.58	1.60
	450	–0.39	0.19	–2.87	–0.23	–1.52	1.05
	600	–0.16	0.27	–2.99	–0.26	–1.60	3.82

о кинетике протекания коррозионных процессов в растворе Хэнкса рассчитаны электрохимические параметры коррозии полученных образцов путем экстраполяции тафелевских участков ПК (линейных областей) (табл. 7).

Плотность тока коррозии исходного образца сплава WE43 в растворе Хэнкса составляет $33.2 \cdot 10^{-6}$ А/см². ПЭО сплава WE43 способствуют уменьшению скорости его коррозии в 4.1–31.6 раза, что обусловлено образованием структурированного покрытия, ограничивающего контакт металла подложки с электролитом. Более высокие значения коэффициентов b_a и b_k образцов после ПЭО указывают на увеличение поляризуемости катодного и анодного процессов. Как видно из представленных данных, скорость коррозии полученных образцов зависит от длительности и величины плотности тока ПЭО. Увеличение продолжительности ПЭО от 300 до 600 с приводит к снижению скорости коррозии полученных при плотности тока 20 А/дм² образцов в ≈ 2.8 раза. В то же время для образцов, полученных при плотностях тока 30 и 40 А/дм², наблюдается экстремальная зависимость скорости коррозии от продолжительности ПЭО. Минимальная скорость коррозии наблюдается для образцов после 450 с электролитно-плазменной обработки, что, вероятно, вызвано структурными особенностями сформированного покрытия.

На рис. 11 представлены спектры импеданса в виде диаграмм Найквиста исследуемых образцов

в растворе Хэнкса. На полученных годографах импеданса в области высоких и низких частот можно выделить 2 емкостные полуокружности. Емкостная полуокружность в области высоких частот характеризует процесс переноса заряда через наружный высокопористый слой покрытия. Полуокружность в области низких частот отражает релаксационные процессы массопереноса во внутреннем слое оксида, а также сопротивление переносу заряда в двойном электрическом слое. На спектрах импеданса образцов, полученных в течение 600 с ПЭО при плотностях тока 20 и 40 А/дм² и после 450 с ПЭО при плотности тока 40 А/дм², в области низких частот также присутствует индукционная составляющая, описывающая процессы адсорбции/десорбции ионизированных интермедиатов коррозии магниевой подложки [2].

Для количественного описания полученных спектров импеданса использовали эквивалентную схему, представленную на вставке рис. 11а. В предложенной схеме: R_s – сопротивление электролита; R_1 – сопротивление поверхностного слоя; CPE_1 – емкостной отклик поверхностного слоя; R_2 – сопротивление переносу заряда во внутреннем слое; CPE_2 – емкостной отклик двойного электрического слоя. В табл. 8 представлены параметры подбора эквивалентной схемы импеданса. При подборе параметров эквивалентной схемы индукционные процессы не учитывали ввиду их малой составляющей и невозможности подбора параметров индукцион-

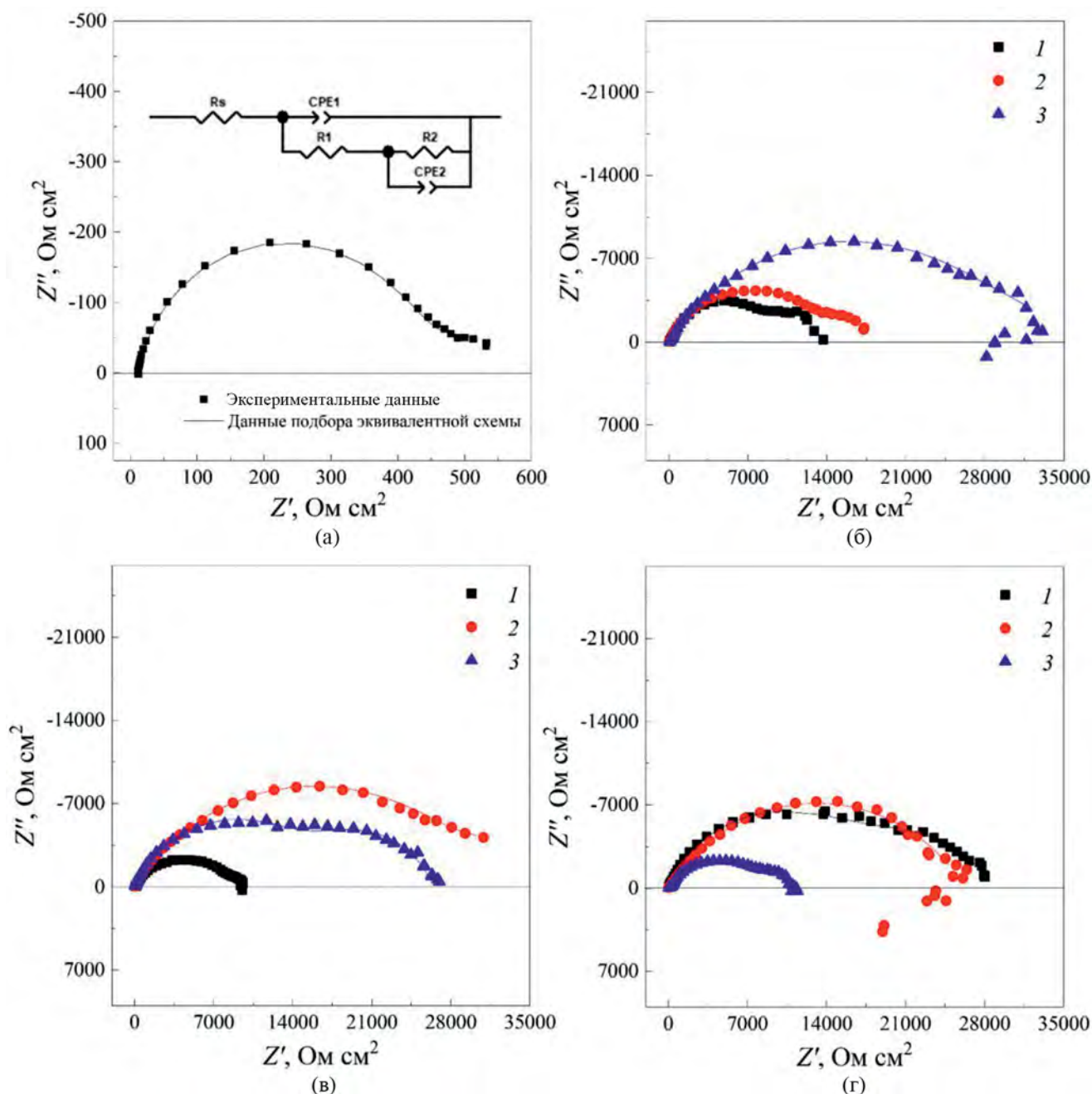


Рис. 11. Спектры импеданса сплава WE43 (а) и образцов сплава WE43 после ПЭО (б–г) в растворе Хэнкса: Длительность электролиза. с: 1 – 300; 2 – 450; 3 – 600. Плотность тока импульса ПЭО, А/дм²: (б) – 20; (в) – 30; (г) – 40.

ной катушки с достаточной точностью. Так как формируемое покрытие характеризуется выраженной шероховатостью, использовали элемент постоянной фазы (CPE), импеданс которого может быть выражен формулой [47]:

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Y_0 \cdot (jw)^n},$$

где Y_0 – элемент постоянной фазы, j – мнимое число, w – угловая частота, n – математический фактор. Значения математического фактора находятся в диапазоне от 0 (соответствует идеальному резистору) до +1 (соответствует конденсатору). Значение фактора n , превышающее 0.7, свидетельствует о сильном влиянии шероховатости поверхности на емкостный отклик.

Таблица 8. Параметры подбора эквивалентной схемы

Параметры ПЭО		R_s , Ом см ²	R_p , Ом см ²	CPE1, Ом ⁻¹ см ⁻² с ⁿ	n_1	R_2 , Ом см ²	CPE2, Ом ⁻¹ см ⁻² с ⁿ	n_2
i , А/дм ²	t , с							
20	300	66	9795	$5.75 \cdot 10^{-6}$	0.76	3355	$1.22 \cdot 10^{-4}$	0.92
	450	34	15467	$3.06 \cdot 10^{-6}$	0.65	2447	$2.23 \cdot 10^{-4}$	0.98
	600	40	31620	$2.82 \cdot 10^{-6}$	0.62	2920	$2.96 \cdot 10^{-4}$	0.80
30	300	54	8977	$5.03 \cdot 10^{-6}$	0.62	802.7	$1.04 \cdot 10^{-3}$	0.90
	450	44	31649	$2.76 \cdot 10^{-6}$	0.63	3666	$2.35 \cdot 10^{-4}$	0.95
	600	48	17080	$4.32 \cdot 10^{-7}$	0.73	9286	$8.53 \cdot 10^{-6}$	0.80
40	300	71	18000	$4.52 \cdot 10^{-7}$	0.75	10742	$1.28 \cdot 10^{-5}$	0.66
	450	50	20526	$3.37 \cdot 10^{-6}$	0.63	5823	$3.39 \cdot 10^{-7}$	0.94
	600	45	8736	$6.20 \cdot 10^{-6}$	0.65	2211	$3.33 \cdot 10^{-4}$	0.85

Результаты подбора спектров импеданса согласно предложенной эквивалентной схеме представлены на рис. 11(б–г) сплошными линиями.

Увеличение длительности ПЭО от 300 до 600 с при плотности тока 20 А/дм² приводит к росту поляризационного сопротивления поверхности. Это указывает на возрастание защитных свойств формируемых покрытий и обусловлено увеличением их толщины. ПЭО образцов при плотностях тока 30 и 40 А/дм² приводит к обратной зависимости: при увеличении продолжительности ПЭО наблюдается уменьшение R_p . Как указано выше, это обусловлено тем, что при высоких плотностях тока могут образовываться покрытия со сквозными порами, наличие которых приводит к снижению защитных свойств поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение элементного и фазового состава показало, что основной фазой сплава WE43 является магний с низким содержанием легирующих элементов, а включенной – интерметаллические частицы (ИМЧ), состав которых представлен соединениями магния с редкоземельными элементами Mg-PЗЭ (PЗЭ – Y, Nd, Gd, Dy), а также фазой циркония.

Независимо от приложенной плотности тока импульса ПЭО сплава WE43 протекает в 3 этапа: образование изолирующего слоя на поверх-

ности анода, приводящее к резкому увеличению напряжения; пробой изолирующего слоя, сопровождающийся плавным увеличением напряжения и образованием многочисленных микроискровых разрядов по всей поверхности электрода (микродуговой режим ПЭО); стабилизация напряжения, образование крупных одиночных разрядов (дуговой режим ПЭО).

ПЭО покрытия состоят из тонкого плотного внутреннего слоя (от 1 до 3 мкм) и толстого пористого внешнего слоя (от 10 до 22 мкм). При протекании ПЭО в микродуговом режиме увеличение плотности тока импульса и длительности процесса приводит к росту толщины формируемых покрытий. Повышение анодной плотности тока и длительности ПЭО сопровождается увеличением интенсивности микроискровых разрядов и постепенным переходом микродугового режима ПЭО в дуговой. Это приводит к увеличению диаметра пор и снижению их количества на единицу площади образующегося покрытия. Наиболее однородные покрытия формируются при плотности тока 30 А/дм² и длительности ПЭО 450 и 600 с.

ПЭО в течение 300 с позволяет получить покрытия, содержащие 11.0–62.4% Mg₂P₂O₇. Увеличение продолжительности электролитно-плазменной обработки способствует росту напряжения и температуры в разрядных каналах и приводит к полному превращению пирофосфата в ортофосфат. В результате формируют-

ся покрытия, включающие MgO и $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, а также незначительное количество легирующих добавок: Y (до 4.5 мас. %), Nd (до 1.4 мас. %), Gd (до 0.1 мас. %), Dy (до 0.1 мас. %), которые образуют в составе покрытия обогащенные РЗЭ области.

Механизм образования ПЭО покрытия на сплаве магния WE43 включает стадии электрохимического окисления магния до ионов Mg^{2+} ; формирования на поверхности анода барьерного слоя на основе малорастворимых гидроксида и пирофосфата магния; их термическое разложение, сопровождающееся взаимодействием полученных продуктов с образованием ортофосфата магния. Увеличение плотности тока от 20 до 40 A/dm^2 приводит к снижению содержания $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ в составе формируемых покрытий. Это указывает на тот факт, что процесс образования ортофосфата лимитируется стадией диффузии пирофосфат-ионов к поверхности электрода.

Поляризационные исследования в растворе Хэнкса показали, что ПЭО сплава WE43 способствуют уменьшению скорости его коррозии в 4.1–31.6 раза по сравнению с исходным образом, что обусловлено образованием структурированного покрытия, ограничивающего контакт металла подложки с электролитом. Минимальная скорость коррозии наблюдается для образцов после 450 с электролитно-плазменной обработки, что, вероятно, вызвано структурными особенностями сформированного покрытия.

Согласно данным электрохимической импедансной спектроскопии, при плотности тока импульса 20 A/dm^2 увеличение длительности ПЭО от 300 до 600 с приводит к росту поляризационного сопротивления поверхности, что указывает на возрастание защитных свойств полученных покрытий и обусловлено увеличением их толщины. При плотностях тока импульса 30 и 40 A/dm^2 увеличение продолжительности ПЭО приводит к формированию покрытий со сквозными порами, что сопровождается снижением их защитных свойств и, как следствие, снижением величины R_p поверхности.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

ЗАЯВЛЕННЫЙ ВКЛАД АВТОРОВ

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках ГПНИ “Механика, металлургия, диагностика в машиностроении” 2021–2023 гг., подпрограмма “Гальванотехника”, задание 4.08: “Получение имплантационных материалов на основе сплавов титана и биоразлагаемых сплавов магния с улучшенными антикоррозионными и биоцидными свойствами” № гос. регистрации 20212333.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen Q., Thouas G.A.* // Materials Science and Engineering: R: Reports. 2015. V. 87. P. 1–57.
2. *Geetha M., Singh A.K., Asokamani R. et al.* // Progress in Materials Science. 2009. V. 54. № 3. P. 397–425.
3. *Zimmerli W.* // Journal of Internal Medicine. 2014. V. 276. № 2. P. 111–119.
4. *Xiong M., Bao Y., Yang X.Z. et al.* // Advanced Drug Delivery Reviews. 2014. Vol. 78. P. 63–76.
5. *Campoccia D., Montanaro L., Arciola C.R.* // Biomaterials. 2006. V. 27. № 11. P. 2331–2339.
6. *Simchi A., Tamjid E., Pishbin F. et al.* // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. 2011. V. 7. № 1. P. 22–39.
7. *GonzaLez-Carrasco J.L.* // Bone Repair Biomaterials. 2009. P. 154–193.
8. *Heise S., Hohlinger M., Torres Y. et al.* // Electrochimica Acta. 2017. V. 232. P. 456–464.
9. *Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J. et al.* // Biomaterials. 2006. V. 27. № 9. P. 1728–1734.
10. *Haynes W.M.* Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press. 1942. 488 с.
11. *Atrens A., Johnston S., Shi Z. et al.* // Scripta Materialia. 2018. V. 154. P. 92–100.
12. *Witte F., Kaese V., Haferkamp H. et al.* // Biomaterials. 2005. V. 26. № 17. P. 3557–3563.
13. *Li X., Liu X., Wu S. et al.* // Acta Biomaterialia. 2016. V. 45. P. 2–30.
14. *Zeng R., Dietzel W., Witte F. et al.* // Advanced Engineering Materials. 2008. V. 10. № 8. P. 3–14.
15. *Hagihara K., Shakudo S., Fujii K. et al.* // Materials Science and Engineering: C. 2014. V. 44. P. 285–292.
16. *Chen D., He Y., Tao H. et al.* // International Journal of Molecular Medicine. 2011. V. 28. № 3. P. 343–348.

17. Chou D. T., Hong D., Saha P. et al. // *Acta Biomaterialia*. 2013. V. 9. № 10. P. 8518–8533.
18. Ding Y., Wen C., Hodgson P. // *Journal of Materials Chemistry B*. 2014. V. 2. № 14. P. 1912–1933.
19. Phuong N., Lee K., Chang D. et al. // *Metals and Materials International*. 2013. V. 19. № 2. P. 273–281.
20. Chen X. B., Birbilis N., Abbott T. B. // *Corrosion*. 2011. V. 67. № 3. P. 1–16.
21. Liu B., Zhang X., Xiao G. Y. et al. // *Materials Science and Engineering: C*. 2015. V. 47. P. 97–104.
22. Kouisni L., Azzi M., Zertoubi M. et al. // *Surface and Coatings Technology*. 2004. V. 185. № 1. P. 58–67.
23. Gupta R. K., Mensah-Darkwa K., Kumar D. // *Journal of Materials Science & Technology*. 2014. V. 30. № 1. P. 47–53.
24. Blawert C., Dietzel W., Ghali E. et al. // *Advanced Engineering Materials*. 2006. V. 6. № 8. P. 511–533.
25. Turowska A., Adamiec J. // *Archives of Metallurgy and Materials*. 2015. V. 60. № 4. P. 2695–2701.
26. Hornberger H., Virtanen S., Boccaccini A. R. // *Acta Biomaterialia*. 2012. V. 8. № 7. P. 2442–2455.
27. Ezechieli M., Ettinger M., Konig C. et al. // *Knee Surgery, Sports Traumatology, Arthroscopy*. 2016. V. 24. № 12. P. 3976–3981.
28. Dvorsky D., Kubasek J., Vojtech D. // *Solid State Phenomena*. 2017. V. 270. P. 205–211.
29. Jin W., Wu G., Feng H. et al. // *Corrosion Science*. 2015. V. 94. P. 142–155.
30. Birbilis N., Cavanaugh M., Sudholz A. D. et al. // *Corrosion Science*. 2011. V. 53. № 1. P. 168–176.
31. Liu M., Schmutz P., Uggowitzer P. et al. // *Corrosion Science*. 2010. V. 52. № 11. P. 3687–3701.
32. Kubasek J., Dvorsky D., Cavojsky M. et al. // *Kovove Materialy*. 2019. V. 57. № 3. P. 159–165.
33. Huo H., Li Y., Wang F. // *Corrosion Science*. 2004. V. 46. № 6. P. 1467–1477.
34. Galio A., Lamaka S., Zheludkevich M. et al. // *Surface and Coatings Technology*. 2010. V. 204. № 9–10. P. 1479–1486.
35. Li Q., Liang J. // *Modern Surface Engineering Treatments*. 2013. V. 4. P. 75–99.
36. Song X., Lu J., Yin X. et al. // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2013. V. 1. № 4. P. 318–322.
37. Rudnev V. S., Boguta D. L., Yarovaya T. P. et al. // *Protection of Metals*. 1999. V. 35. № 5. P. 473–476.
38. Tran B., Brown S. D., Wirtz G. P. // *American Ceramic Society Bulletin*. 1977. V. 56. P. 563–566.
39. Malayoglu U., Tekin K. C., Shrestha S. // *Surface and Coatings Technology*. 2010. V. 205. № 6. P. 1793–1798.
40. Kazanski B., Kossenko A., Zinigrad M. et al. // *Applied Surface Science*. 2013. V. 287. P. 461–466.
41. Cao F., Lin L., Zhang Z. et al. // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2008. V. 18. № 2. P. 240–247.
42. Blawert C., Sah S. P., Scharnagl N. et al. // *Surface Modification of Magnesium and Its Alloys for Biomedical Applications*. 2015. V. 2. P. 193–234.
43. Liu X., Shan D., Song Y. T. et al. // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2017. V. 5. № 1. P. 26–34.
44. Fattah-alhosseini A., Chaharmahali R., Babaei K. et al. // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2022. V. 10. № 9. P. 2354–2383.
45. Acquesta A., Russo P., Monetta T. // *Crystals*. 2023. V. 13. № 3. P. 510.
46. Hussein R., Northwood D., Nie X. // *Materials Sciences and Applications*. 2014. V. 5. № 3. P. 124–139.
47. Osipenko M., Kasach A., Adamiec J. et al. // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2023. № 0123456789.

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 621.352: 544.478

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ НИКЕЛЕВОЙ ПЕНЫ
НА МЕДНОЙ ПОДЛОЖКЕ В ПРОЦЕССЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНОЛА В СИЛЬНОЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ**

©2024 г. К. Р. Таранцева^{1,*}, К. В. Таранцев², Е. А. Полянскова¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
“Пензенский государственный технологический университет”,
проезд Байдукова/ул. Гагарина, 1а/11, Пенза, 440039 Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
“Пензенский государственный университет”, ул. Красная, 40, Пенза, 440026 Россия

*e-mail: krtar2018@bk.ru

Поступила в редакцию 13.10.2023 г.

После доработки 10.12.2023 г.

Принята к публикации 22.04.2024 г.

Методами циклической вольтамперометрии и электрохимического импеданса исследована каталитическая активность никелевой пены на медной подложке в процессе окисления этанола в сильнощелочных средах, предложенных для безмембранных топливных элементов. Исследования подтвердили, высокую активность катализатора NiFoam/Cu в процессах окисления этанола в данных средах. Выявлено, что окисление этанола на никелевой пене проходит согласно механизму окисления этанола в сильнощелочных средах. Этанол начинает окисляться при потенциалах с -350 мВ, на $\text{Ni}(\text{OH})_2$, далее продолжает окисляться, после образования оксигидроксида $\text{Ni}(\text{OOH})$, когда степень окисления никеля изменяется от +2 до +3. Исследования показали высокую химическую стойкость катализатора, его набухания и отслаивания от подложки не наблюдалось. Показано, что данный катализатор может быть взят за основу для последующего нанесения на него слоев оксидов кобальта, железа и других компонентов с целью улучшения его каталитических характеристик в процессах низкотемпературного окисления этанола.

Ключевые слова: никелевая пена, окисление этанола, сильнощелочные среды, безмембранные топливные элементы

DOI: 10.31857/S0044185624010094, **EDN:** OOFUWX

ВВЕДЕНИЕ

Спиртовые топливные элементы рассматривают в последнее время как перспективный источник автономного бесперебойного питания для мобильных, стационарных и портативных устройств, особенно в труднодоступных и удаленных районах. Работа данных устройств основана на прямом превращении энергии химической реакции окисления топлива (спирта) в электрическую, минуя малоэффективные процессы горения. От гальванических элементов, которые также напрямую превращают энергию химической реакции в электрическую, они отличаются отсутствием в них соединений свинца, ртути, кадмия, лития и других вредных веществ,

наносящих огромный вред окружающей среде. Продуктами окисления спирта являются вода и углекислый газ, в малом количестве. Топливные элементы не разряжаются, не требуют электричества для повторной зарядки и могут постоянно вырабатывать электроэнергию, пока имеют запас топлива (спирта) и воздуха. Дозаправка топливного элемента топливом может осуществляться периодически. Ввиду отсутствия вредных выбросов в атмосферу и использования восстанавливаемого топлива (этанола) данные источники питания рассматриваются в качестве источников энергии нового поколения и привлекают к себе пристальное внимание исследователей во всем мире [1].

Основными спиртами, используемыми в спиртовых топливных элементах, являются метанол и этанол. Метанол является невозобновляемым источником энергии. Это летучее и легко воспламеняющееся вещество, кроме того, он обладает высокой токсичностью, что вызывает огромные сложности при его хранении, транспортировке и утилизации. Этанол, по сравнению с метанолом, менее токсичен и имеет более высокую удельную энергию — $7,4 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$ и $6,1 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$ соответственно. Этанол является источником возобновляемой энергии, поскольку его можно производить из растительных отходов путем сбраживания. Производство, хранение и транспортировка его налажены и не вызывают сложностей. Поэтому предпочтение отдается этанольным топливным элементам.

Главным требованием, предъявляемым к катализаторам, используемым в этанольных спиртовых топливных элементах, является сохранение в условиях эксплуатации высокой каталитической активности и коррозионной стойкости.

При выборе катализаторов для окисления спиртов в последние годы наметилась тенденция к полной замене катализаторов на основе металлов платиновой группы на катализаторы из неблагородных металлов. Это становится возможным при использовании щелочных сред, т.к. при высоких значениях pH значительно улучшается электрокаталитическая активность металлов, их коррозионная устойчивость и стойкость к отравлению катализатора продуктами реакции [2]. Наиболее перспективным из неблагородных металлов является никель [3]. Он обладает высокой каталитической активностью в реакциях окисления этанола в щелочных растворах и коррозионной стойкостью в растворах щелочей и ряде кислот, за счет образования на его поверхности плотной оксидной пленки, обладающей защитным действием. Поскольку атомы Ni являются активными центрами для прохождения реакции окисления этанола и потенциал начала этой реакции совпадает с потенциалом окисления Ni (II), потенциал редокс-пары Ni(II)/Ni(III) предложен в качестве дескриптора для определения активности реакции окисления этанола [2].

Несмотря на огромный интерес к данному металлу и возрастающий поток публикаций, на сегодняшний день отсутствует единая точка зрения на процессы, происходящие при поляриза-

ции никеля в растворах щелочей. Связано это с тем, что на никелевом электроде при поляризации возможно протекание множества реакций, а прямое экспериментальное определение состава и строения продуктов, которые имеются на его поверхности, очень сложно из-за того, что образуются очень тонкие слои, многие соединения неустойчивы, кроме того, имеются фазы переменного состава [4].

В данной работе мы исследуем каталитическую активность никелевой пены, нанесенной на медную подложку в процессе окисления этилового спирта, и ее коррозионную стойкость. Применение никелевой пены позволит обеспечить развитую поверхность катализатора. В последние годы появились сообщения об исключительной каталитической активности пен никеля в процессах окисления спирта [5]. Нанесение никелевых пен на различные металлические подложки позволяет не только увеличить активную поверхность катализатора, но и снизить потери на омическое сопротивление в топливном элементе по сравнению с углеродсодержащими подложками [9]. Кроме того, за счет возникновения синергетического эффекта между никелем и металлической подложкой можно повысить активность восстановления кислорода [2]. Использование меди в качестве подложки позволит снизить омическое сопротивление в топливном элементе по сравнению с углеродсодержащими подложками, поскольку медь обладает хорошей электропроводностью [6]. Нанесение на ее поверхность никелевой пены, имеющей отличную адгезию, позволит исключить применение связующих и не только существенно увеличить активную поверхность катализатора, но и уменьшить сопротивление переносу заряда. Кроме того, как показали ранее проведенные нами исследования, медь сама имеет достаточно высокую каталитическую активность при окислении этилового спирта в сильнощелочных средах [7].

Мы не встречали исследований, посвященных изучению каталитической активности никелевой пены на медной подложке в процессе окисления этанола в средах, предложенных для безмембранных этанольных топливных элементов, имеющих огромные преимущества по сравнению с мембранными и проточными топливными элементами [8], поэтому данные исследования могут представить интерес для разработчиков топливных элементов при выборе катализаторов для окисления этилового спирта.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Электрохимические процессы, происходящие в системе, изучались методами циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии.

Использовали потенциостат Р-45Х с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24М и программным обеспечением ЕС-8. Скорость циклической развертки потенциала составляла 10 мВ/с, 25 мВ/с, 50 мВ/с и 100 мВ/с. Исследования проводили в трехэлектродной стеклянной ячейке с неразделенным катодным и анодным пространствами. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод, а в качестве вспомогательного – платиновый.

Исследования проводили в водных растворах гидроксида калия КОН (КОН – 50% м/м, H_2O – 50% м/м), а также в водных растворах гидроксида калия с различным содержанием этанола, эквивалентным содержанию его в верхней и нижней фазах, образовавшихся в результате самопроизвольного разделения системы “этанол–электролит–вода”, предложенной для безмембранных топливных элементов [8]. Верхняя фаза в этой системе жидкостей представляла водные растворы этанола (EtOH – 57% м/м, КОН – 28% м/м, H_2O – 15% м/м), далее по тексту “спиртовой слой”. Нижняя фаза представляла собой водные растворы гидроксида калия КОН со следами этанола, в результате перехода его из верхней фазы (КОН – 50% м/м, EtOH – 5% м/м, H_2O – 45% м/м), далее по тексту “солевой слой”.

В качестве носителя катализатора или подложки использовали гладкие металлические

электроды из меди марки М0 (с содержанием меди не менее 99,9%) размером $10 \times 10 \times 1,5$ мм с осажденной на их поверхности никелевой пеной, толщиной 200 мкм (Nifoam).

Пористое никелевое покрытие (никелевую пену) Nifoam получали в водном растворе, содержащем 0,2М $NiCl_2 \cdot 6H_2O$; 1,0М NaCl и 2М NH_4Cl гальваностатическим методом при плотности тока 2 А/см² в течение 45 секунд при комнатной температуре. За основу была взята методика [5].

Измерение импеданса в области частот 100 кГц – 0,1 Гц (100 точек) проводили сигналом 10 мВ при выбранных потенциалах (потенциалы пиков на циклической вольтамперной кривой).

Для анализа поверхности рабочих электродов использовали металлографический микроскоп “МЕТАМ-Р1” с встроенной цифровой камерой высокого разрешения.

На рис. 1 приведены фотография и 3D-изображение полученного покрытия.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На сегодняшний день общепризнано, что высокая электрокаталитическая активность никеля обусловлена окислительно-восстановительной парой $Ni(OH)_2/NiOOH$, однако механизм окисления спиртов на никеле в щелочах авторами предлагается разный. Считается, что окисление спиртов может протекать как через взаимодействие с промежуточными продуктами образования гидроксидной пленки никеля $Ni(II)/Ni(III)$ по уравнениям (1–3), так и при

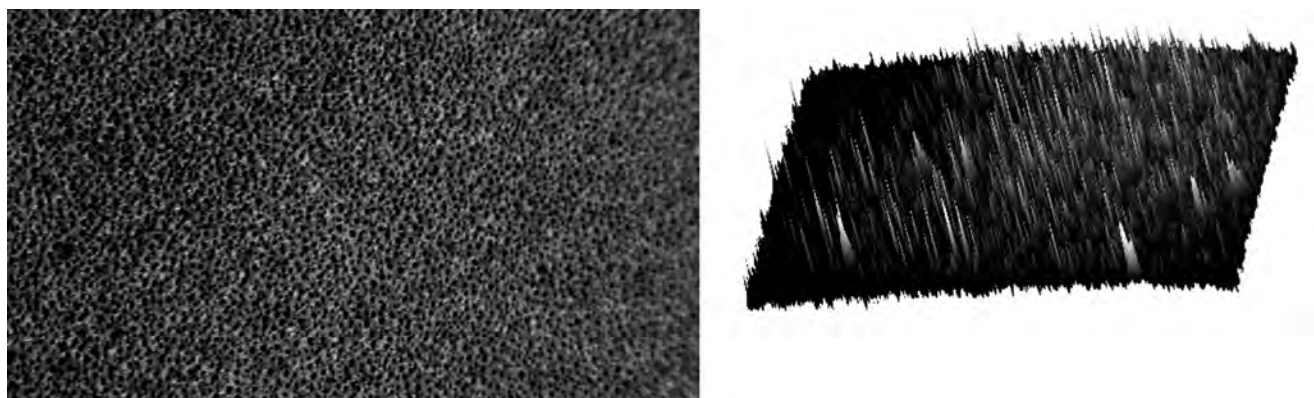
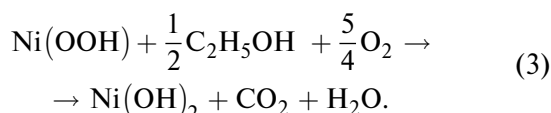


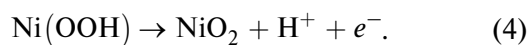
Рис. 1. Фотография и 3D-изображение электрода Nifoam/Cu, увеличение $\times 50$.

взаимодействии его с высшими оксидами никеля по уравнениям (4, 5) [9, 10]:

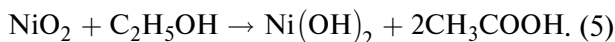


В сильнощелочных растворах предлагается механизм окисления этанола на никеле в растворах гидроксида калия с помощью образования оксидов никеля более высокой валентности. В этом случае на первом этапе этого механизма OH^- в щелочном растворе разряжается и степень окисления никеля изменяется от +2 до +3 по уравнению (2). Перед этой реакцией поверхность электрода полностью пассивируется с $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$.

На втором этапе оксигидроксид окисляется до валентности +4, образуя на поверхности высший оксид NiO^2 , который нестабилен и разлагается с образованием кислорода:



В области, где поверхность покрыта NiO_2 , этанол может дополнительно подвергаться избирательному окислению по следующей реакции:



Эти реакции очень сложны, и поток электронов между внутренними слоями гидроксида/оксида, поверхностью и органической молекулой представляет собой процессы, имеющие различное время релаксации. Это приводит к появлению индуктивной петли и сдвигу фаз в спектрах импеданса, наблюдаемых в этой области потенциалов.

Циклическая вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала (CV-вольтамперная кривая) позволяет исследовать электродные процессы и получать первичные характеристики окислительно-восстановительных процессов на различных электродах, в том числе анализировать смешанную кинетику процессов, при лимитировании процесса как стадией диффузии реагирующих частиц в растворе, так и реакцией на поверхности электрода.

Регистрируемый в ходе развертки потенциала ток равен поляризационной емкости, умножен-

ной на скорость развертки потенциала v , и пики, их высота и положение по шкале потенциалов, являются характеристическими параметрами. Высота пика позволяет судить о концентрации вещества, а положение пика по шкале потенциалов характеризует природу реагирующего вещества.

Пики тока на CV-кривых зависят не только от концентрации вещества (C), но и от числа электронов, участвующих в переносе заряда (z), площади поверхности электрода (S) коэффициента диффузии (D) и скорости развертки (v):

$$I_{\text{max}} = \frac{z\sqrt{\alpha z} F^3}{\sqrt{RT}} S \sqrt{DC} \sqrt{v}, \quad (6)$$

где αz – кажущийся коэффициент переноса, F – постоянная Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Анализ развертки потенциала в обратном направлении позволяет установить механизм электродных процессов. Если электрохимический процесс, протекающий на поверхности электрода, является обратимым, то при обратном направлении развертки восстановленное вещество может быть окислено в исходное соединение, и на CV-вольтамперограмме будут наблюдаться равные по высоте пики окисления и восстановления.

Если реакция необратимая, разностью потенциалов пиков катодного и анодного процессов будет некоторая величина, являющаяся сложной функцией таких параметров электрохимической системы, как гетерогенная константа скорости k_s , коэффициент переноса α , число электронов, участвующих в скорости определяющей реакции z и скорости развертки потенциала v [11].

Анализ полученной CV-кривой для электрода Nifoam/Cu в растворе KOH, показал (рис. 2), что на анодной кривой видны 3 пика: первый (A1) при -350 мВ, второй (A2) при $+150$ мВ и третий (A3) при $+280$ мВ соответственно. При катодной развертке потенциала наблюдается два катодных пика: первый (K1) при $+280$ мВ и второй (K2) при -50 мВ.

Пик A1, по всей видимости, обусловлен процессом перезарядки гидроксида никеля, согласно уравнению (1). В ходе этой реакции поверхность электрода полностью пассивируется с образованием α - и β -фаз $\text{Ni}(\text{OH})_2$, что подтверждают представленные ниже спектры импеданса,

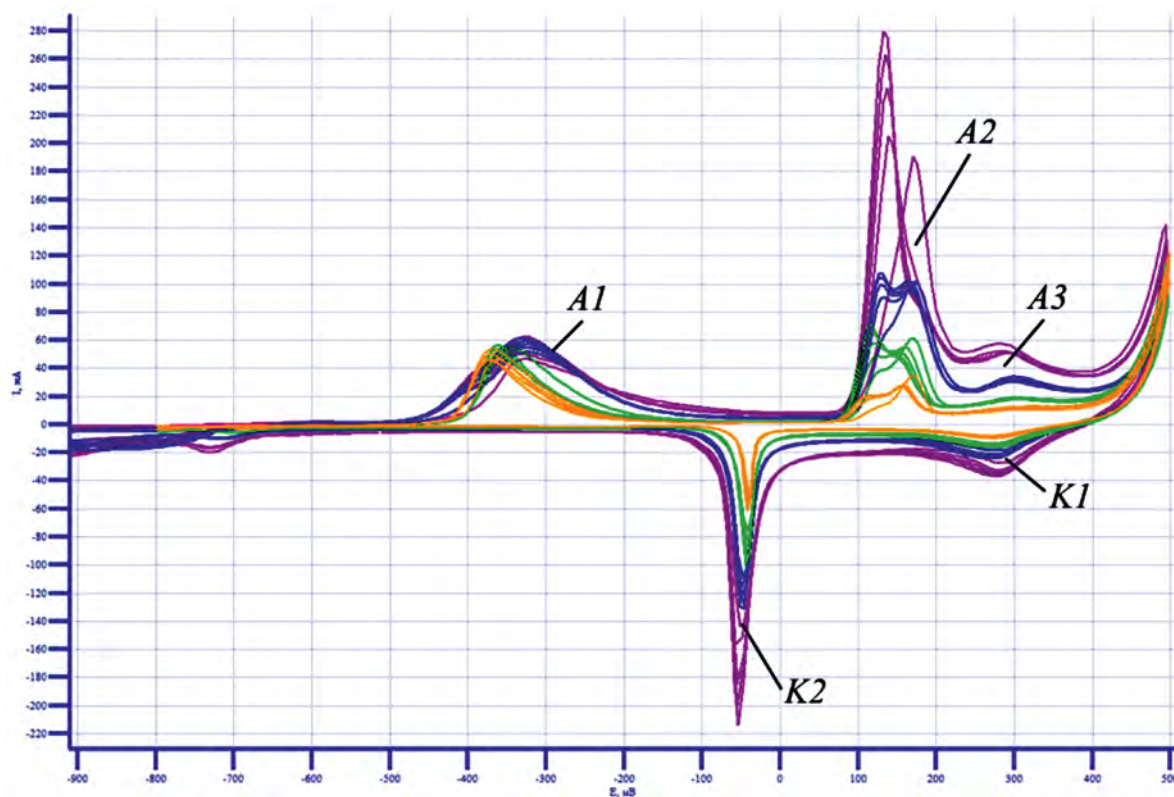
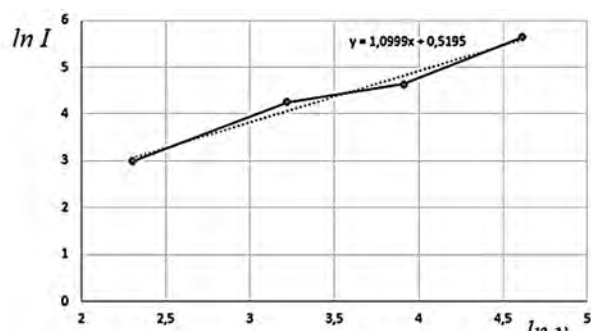
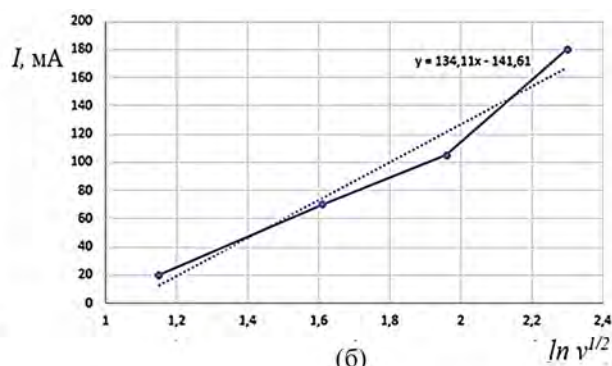


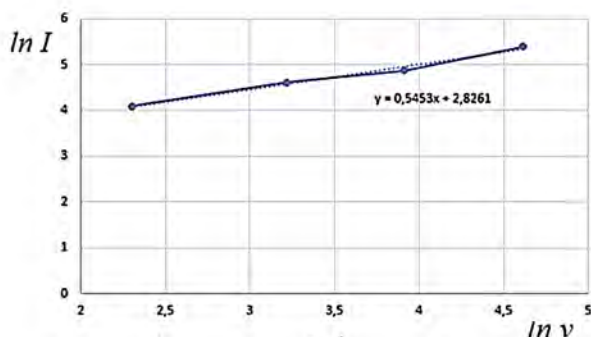
Рис. 2. Циклические вольтамперные кривые катализатора NiFoam/Cu в растворе КОН при скоростях развертки: 10 мВ/с (оранжевый); 25 мВ/с (зеленый); 50 мВ/с (синий); 100 мВ/с (фиолетовый).



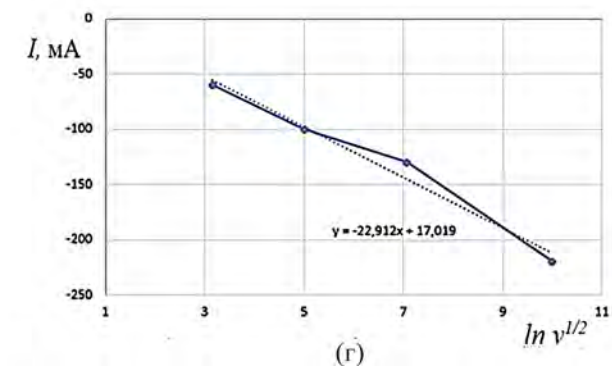
(а)



(б)



(в)



(г)

Рис. 3. Пиковые анодные А2 (а и б) и катодные К2 (в и г) токи на циклических вольтамперных кривых в зависимости от скорости развертки потенциала в растворе КОН.

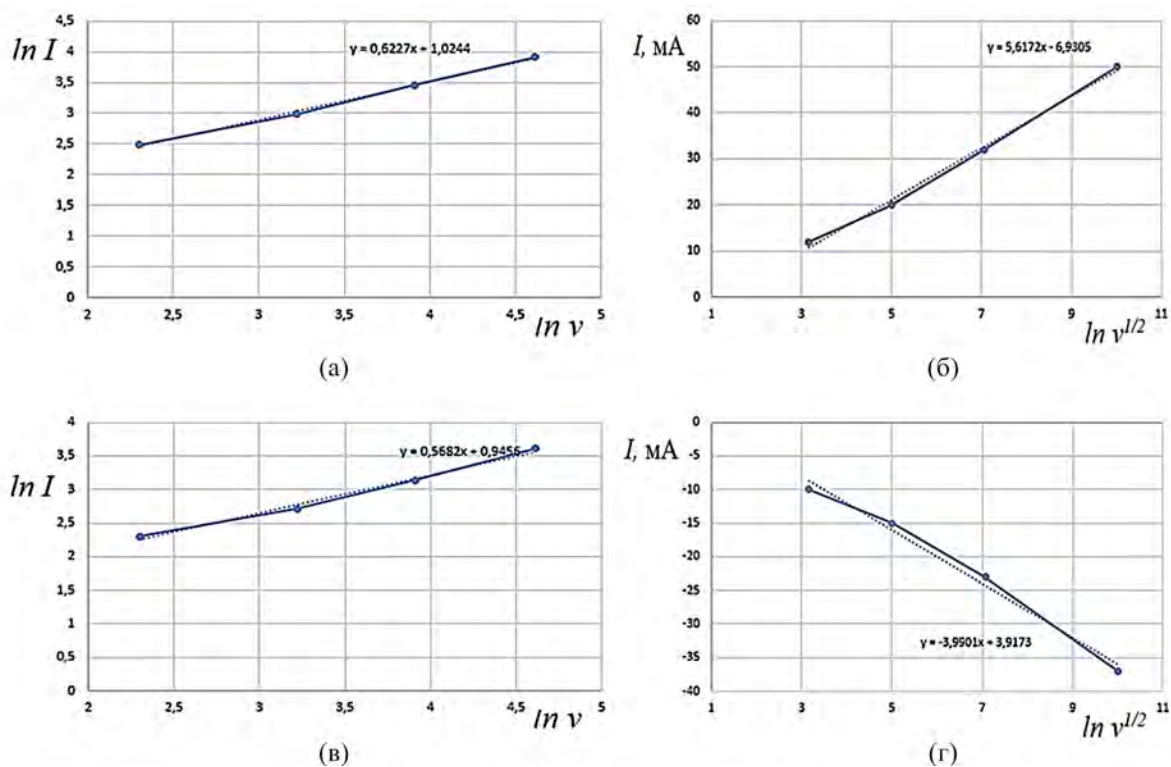


Рис. 4. Пиковые анодные АЗ (а и б) и катодные К1 (в и г) токи на циклических вольтамперных кривых в зависимости от скорости развертки потенциала.

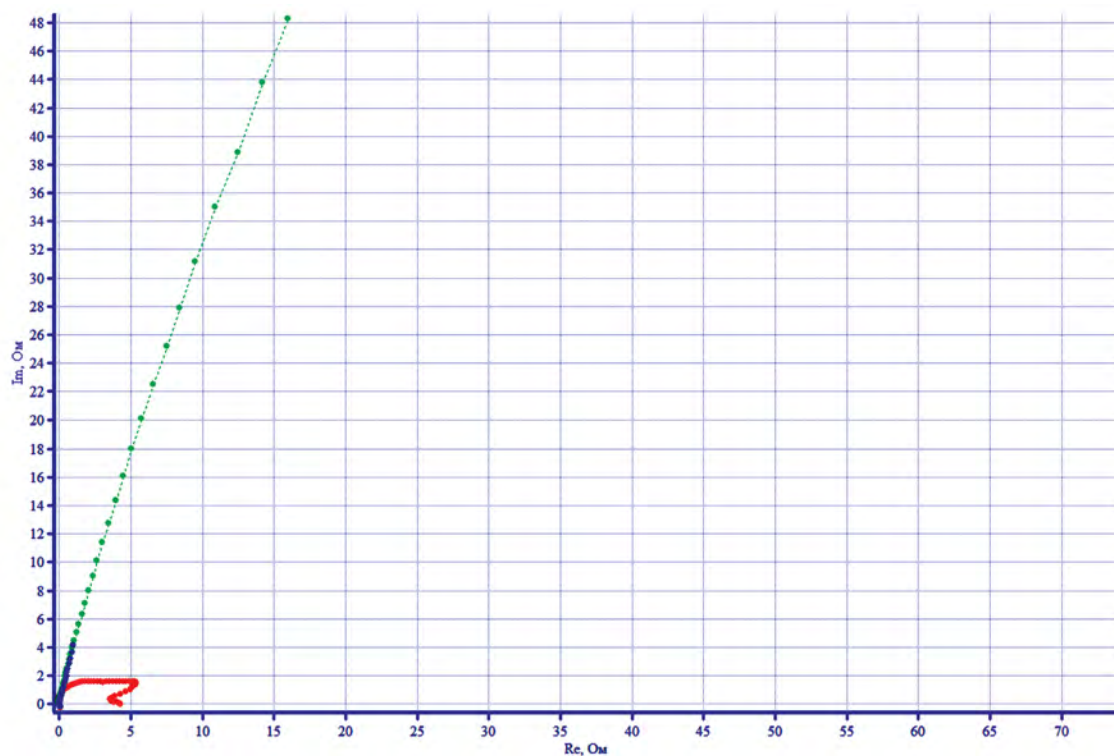


Рис. 5. Диаграмма Найквиста для NiFoam в КОН при потенциалах -375 мВ (красный), -40 мВ (зеленый), $+150$ мВ (голубой).

полученные при -375 мВ в растворах КОН без этанола (см. рис. 5). Появление полукруга на диаграмме Найквиста связано с образованием β -Ni(OH)₂, из которых видно, что при более положительных потенциалах на диаграммах Найквиста наблюдается только прямая линия из-за заряда двойного слоя. Величина пика A1 не зависит от скорости развертки, из чего можно сделать вывод, что диффузия OH⁻ не является лимитирующей стадией процесса, протекающего при данном потенциале, ввиду высокого значения рН электролита.

Пик A2 связан с процессом окисления Ni(OH)₂ до NiOOH по уравнению (2), тогда как катодный пик K2 связан с процессом его восстановления. Высота второго пика A2 линейно зависит от скорости развертки потенциала. Раздвоение анодных пиков, наблюдаемое при скоростях развертки потенциала вплоть до 50 мВ/с связано с окислением α - и β -фаз Ni(OH)₂ в NiOOH. Данное поведение соответствует ранее опубликованным данным об образовании и взаимопревращении α - и β -фаз Ni(OH)₂, его превращение в NiOOH и обогащение частицами Ni³⁺ на поверхности или непосредственно под ней [12].

Сообщалось также, что с течением времени на электроде из гидроксида никеля образуются четыре фазы, а именно: β -Ni(OH)₂, α -Ni(OH)₂, β -NiOOH и γ -NiOOH. β -Ni(OH)₂ сначала окисляется до β -NiOOH, а последующее восстановление при разряде ячейки можно рассматривать как интеркаляцию в β -фазу одного протона и одного электрона на атом Ni. γ -NiOOH восстанавливается до гидратированной фазы α -Ni(OH)₂, которая неустойчива в сильных щелочах и стареет до β -формы. Кроме того, β -NiOOH частично превращается в γ -NiOOH в экспериментальных условиях перезаряда, высоких скоростей заряда/разряда и высоких концентраций щелочи. Поскольку эти превращения происходят медленно и, как правило, не до конца, α/γ - и β/β -системы сосуществуют в стационарных условиях [12].

Из CV-вольтамперограмм, представленных на рис. 2, видно, что скорость сканирования увеличивает плотность тока без изменения потенциала анодного пика окисления A2. Зависимость величины пикового тока, соответствующего пику, от скорости CV-сканирования, приведена на рис. 3(а и б). Зависимость между скоростью сканирования и плотностью тока при A2 для катализатора NiFoam/Cu является

линейной, соотношение между пиковыми токами (рис. 3б) и квадратным корнем скорости сканирования также является линейным. Отношение $dI_p/d\nu$ составляет для пика A2 значение 0.95. Полученные результаты подтверждают, что переход Ni(OH)₂ до NiOOH на катализаторе необратим и контролируется, скорее всего, переносом заряда.

Пик K2. Зависимость величины пикового катодного тока K2 от скорости CV-сканирования приведена на рис. 3 (в и г). Зависимость между скоростью сканирования и плотностью тока при K2 является линейной, соотношение между пиковыми токами и квадратным корнем скорости сканирования (рис. 3 г) также является линейным. Отношение $dI_p/d\nu$ составляет для пика K2 величину 0.57. Полученные результаты подтверждают, что катодный процесс контролируется диффузией молекулярного кислорода к поверхности электрода.

При малых скоростях развертки потенциала отношение величины плотности катодного пика I_{K2}/I_{A2} к плотности тока анодного пика выше единицы, что свидетельствует о том, что в этом случае поверхность электрода успевает восстановиться от окисных и гидрооксидных пленок. При скоростях развертки выше 50 мВ/с оно меньше единицы, что свидетельствует об обратном.

Пик A3 связан с окислением оксигидроксида NiOOH до валентности +4 с образованием на поверхности высшего оксида NiO₂, данный оксид нестабилен и разлагается с образованием кислорода. Катодный пик K1 связан с процессом восстановления оксида NiO₂ до оксигидроксида NiOOH.

Из приведенных на рис. 4(а, б, с, д) зависимостей видно, что соотношение между пиковыми токами A3 и K1 и квадратным корнем скорости сканирования является линейным. Потенциалы пиков A3 и K1 практически не зависят от скорости развертки. Данные расчетов косвенно подтверждают, что процесс контролируется диффузией.

Для лучшего понимания наблюдаемых электрохимических явлений на границе раздела металл–электролит была применена электрохимическая импедансная спектроскопия. Известно, что явление на границе раздела поверхности с твердым металлическим покрытием и водного электролита представляет собой сложный про-

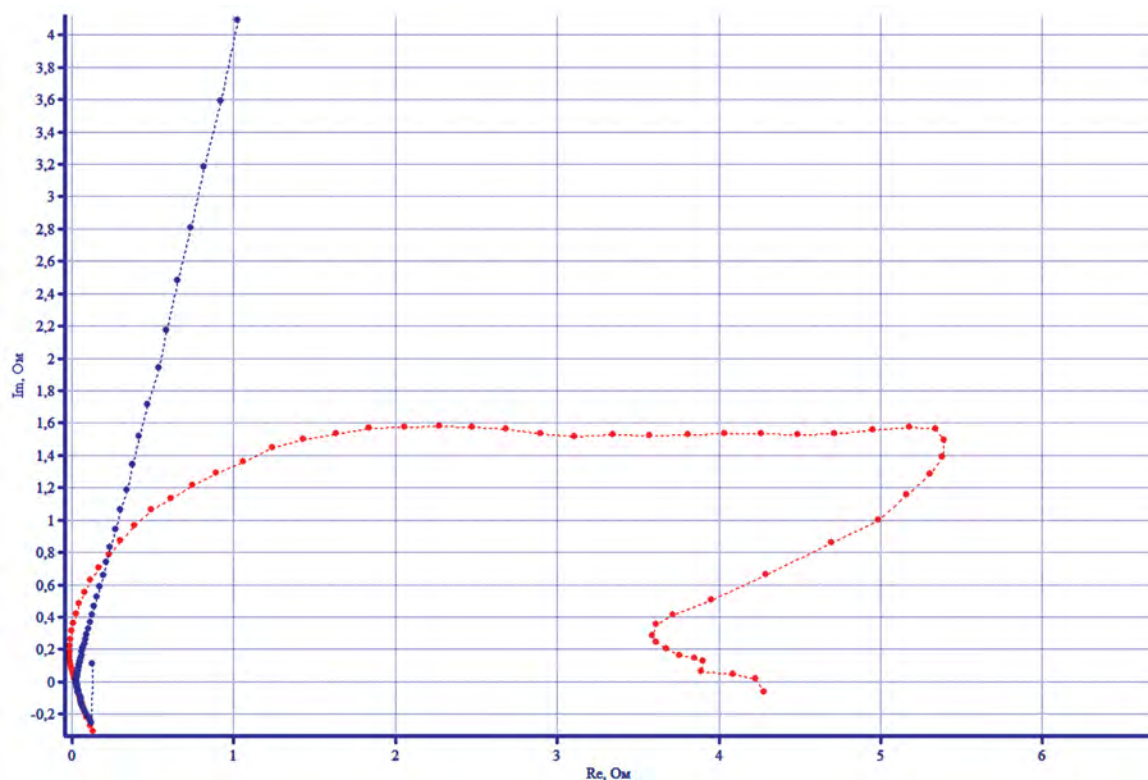


Рис. 6. Диаграмма Найквиста для NiFoam в растворе КОН при потенциалах -375 мВ (красный), $+150$ мВ (голубой).

цесс, зависящий от емкости двойного электрического слоя, образовавшихся пленок, оксидов и покрытий на поверхности электрода, сопротивления поляризации, сопротивления пор и различных сопротивлений (импедансов), возникающих вследствие диффузии ионов, перемещения заряда внутрь или от поверхности металла, адсорбции катионов и анионов.

Данные электрохимической импедансной спектроскопии исследуемого электрода NiFoam/Cu в растворе КОН представлены на графиках Найквиста (рис. 5, 6) и Боде (рис. 7), показывающих импеданс на разных частотах и сдвиг по фазе.

На диаграммах Найквиста (рис. 5, 6) видно, что при потенциале -375 мВ присутствует круг небольшого диаметра, соответствующий образованию гидроксида никеля на поверхности электрода (пик A1). Судя по полученным данным при -325 мВ, окисление никеля контролируется кинетически (переносом заряда). Считается, что чем меньше диаметр круга на графиках Найквиста, тем лучше электрокаталитические свойства материала [13]. На графиках Боде чем

меньше импеданс (значение оси y), тем лучше свойства катализатора и тем больше плотность тока или скорость высвобождения электронов [13–15]. Результаты Боде подтверждают приведенные выше выводы, особенно тот факт, что график Найквиста представляет собой полукруг с контролируемым процессом переноса заряда.

Результаты показывают (рис. 7), что фазовый угол составляет менее 90° ($\theta = 85^\circ$), что означает, что NiFoam/Cu ведет себя не как идеальный конденсатор и подтверждает неидеальность емкостного поведения гидроксидов $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

На рис. 8 приведены циклические вольтамперные кривые катализатора NiFoam/Cu в солевом слое. На вольтамперных кривых четко виден анодный пик A1 при потенциалах от -350 мВ до -300 мВ, в зависимости от скорости развертки, и пик A2 при потенциалах от $+70$ мВ (при 100 мВ/с) до $+150$ мВ (при 10 мВ/с), сопровождающийся выделением кислорода. При обратной развертке виден катодный пик K1 при потенциалах от $+50$ мВ (25 мВ/с) до -25 мВ (при 100 мВ/с).

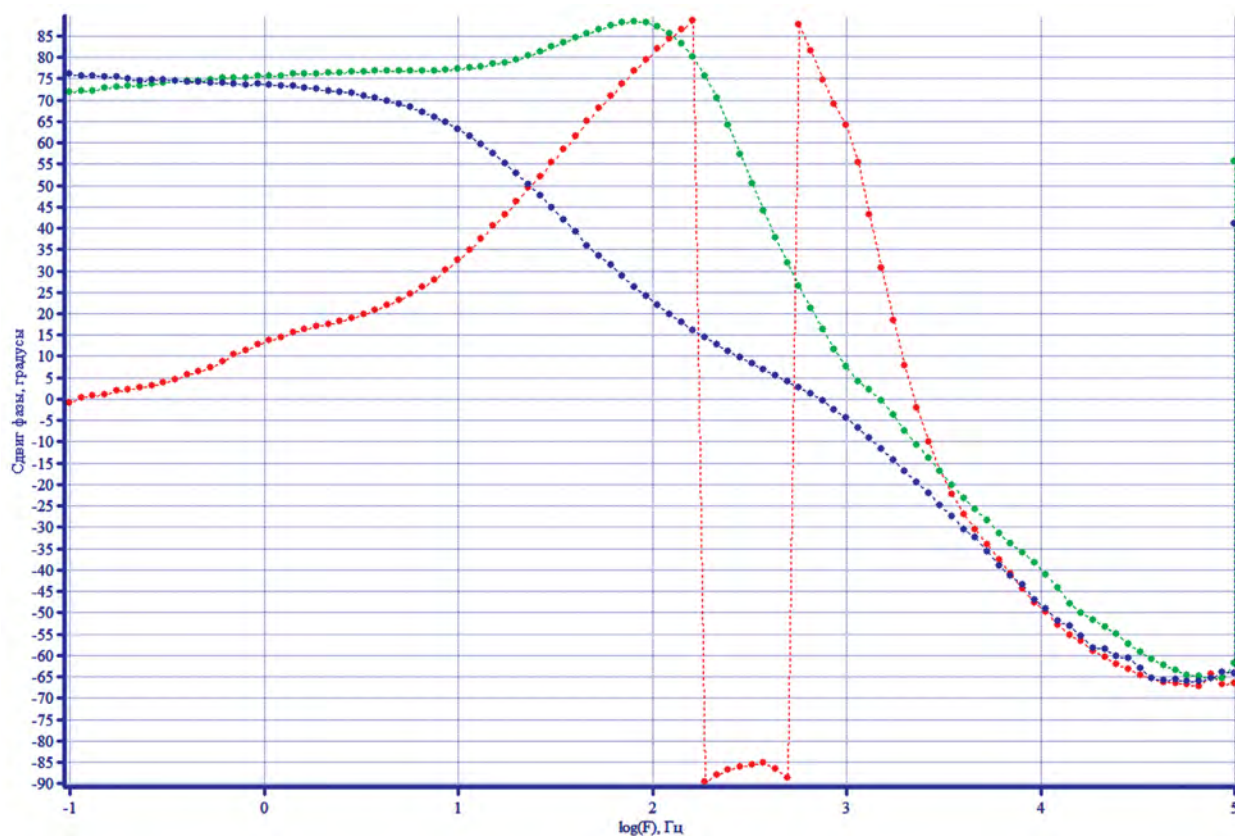


Рис. 7. Диаграмма Боде Ni foam/Cu в растворе КОН: при -375 мВ (красный), -40 мВ (зеленый), $+150$ мВ (голубой).

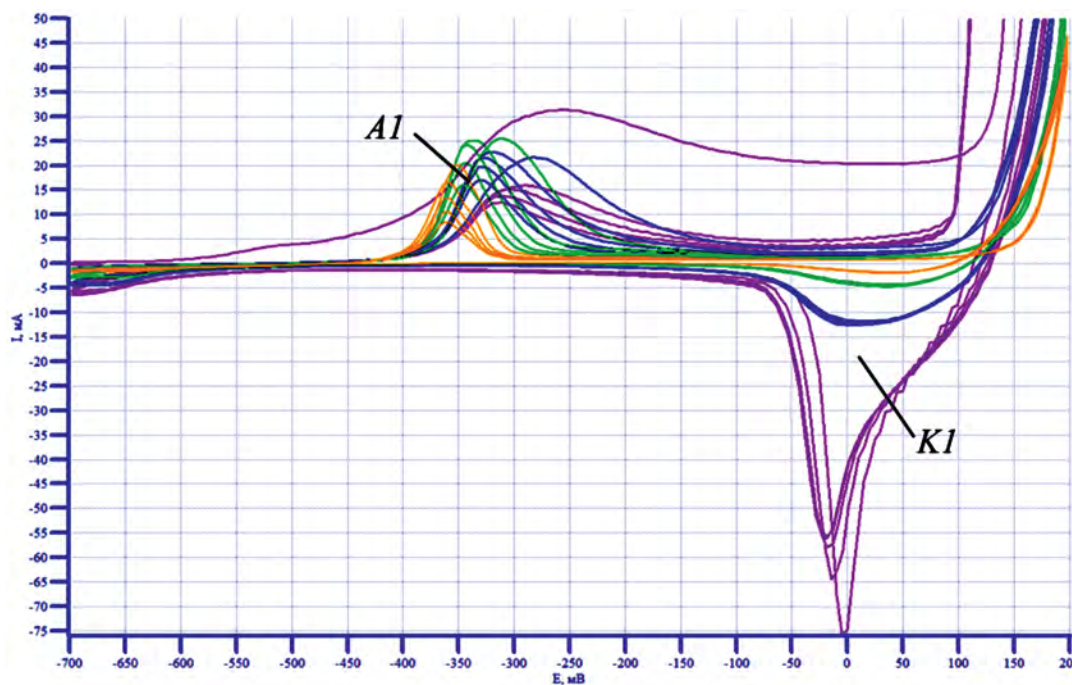


Рис. 8. Циклические вольтамперные кривые Ni foam/Cu в растворе КОН, содержащем этанол при скоростях развертки: 10 мВ/с (оранжевый); 25 мВ/с (зеленый); 50 мВ/с (синий); 100 мВ/с (фиолетовый).

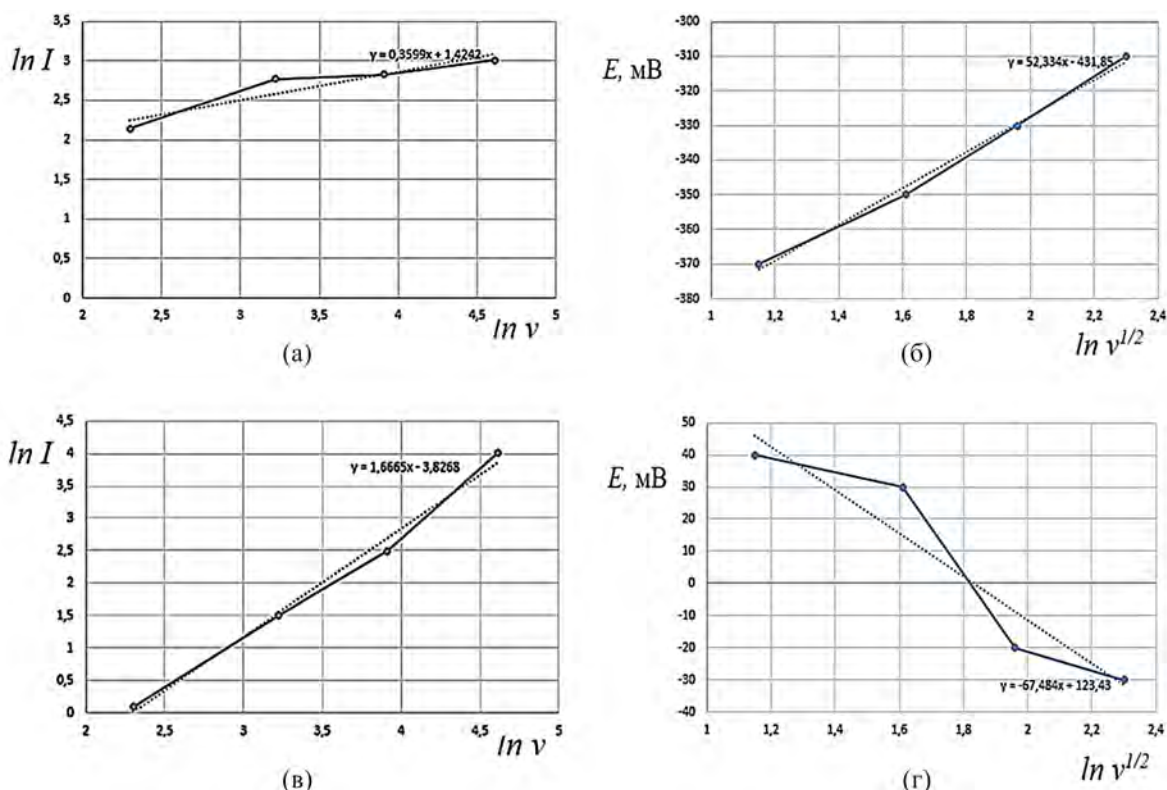


Рис. 9. Пиковые анодные A1 и катодные K1 токи на циклических вольтамперных кривых в зависимости от скорости развертки потенциала (а и в) и потенциалы анодных (б) и катодных (г) пиков.

Обычно окисление органических соединений, таких как этанол, требует присутствия оксидов, гидроксидов и/или оксигидроксильных групп CO [16]. CV-сканирование электрода Ni foam/Cu в солевом слое (рис. 8) показало анодный пик при -350 мВ (пик A1), соответствующий адсорбции OH $^-$ и наличие промежуточных продуктов, возникающих в результате начала электроокисления этанола на поверхности катализатора. Этот пик обычно связывают также как с образованием ацетальдегида (продукта электроокисления этанола), так и с конкурирующей адсорбцией между OH $^-$ и CO [16].

Из CV-кривых, представленных на рис. 8, видно, что в солевом слое процесс выделения кислорода начинается при потенциалах начиная с 70 мВ. При обратной развертке катодный процесс, т.е. процесс восстановления кислорода, зависит от скорости развертки потенциала. Наблюдается линейная зависимость $\ln I = f(\ln v)$ анодного (рис. 9а) и катодного (рис. 9с) токов от скорости развертки. А также линейная зависимость $E = f(\ln v^{1/2})$ потенциалов анодного (рис. 9б) и катодного (рис. 9д) пиков от скорости

развертки потенциала. В то же время вследствие образования на поверхности электрода продуктов окисления этанола и конкурирующей адсорбции ионов гидроксида OH $^-$ и молекул этанола на поверхности электрода возникают ограничения процесса, лимитирующие скорость окисления этанола. Это и подтверждают результаты импедансных измерений (рис. 10, 11).

На диаграмме Найквиста в солевом слое (рис. 10), видно, что емкостная петля при -350 мВ, соответствующая сопротивлению переноса заряда, имеет гораздо больший диаметр, по сравнению с этой же петлей в растворе KOH, в отсутствии этанола (рис. 5, 5а), что подтверждает осаждение на электроде продуктов окисления этанола, существенно увеличивающих омическое сопротивление, по сравнению с гидроксидами в Ni(OH) $_2$.

Анализ сдвига фаз (рис. 11) показывает появление двух фазовых углов менее 90° при потенциалах -350 мВ и 0 мВ, связанных соответственно с образованием продуктов окисления этанола и выделением кислорода.

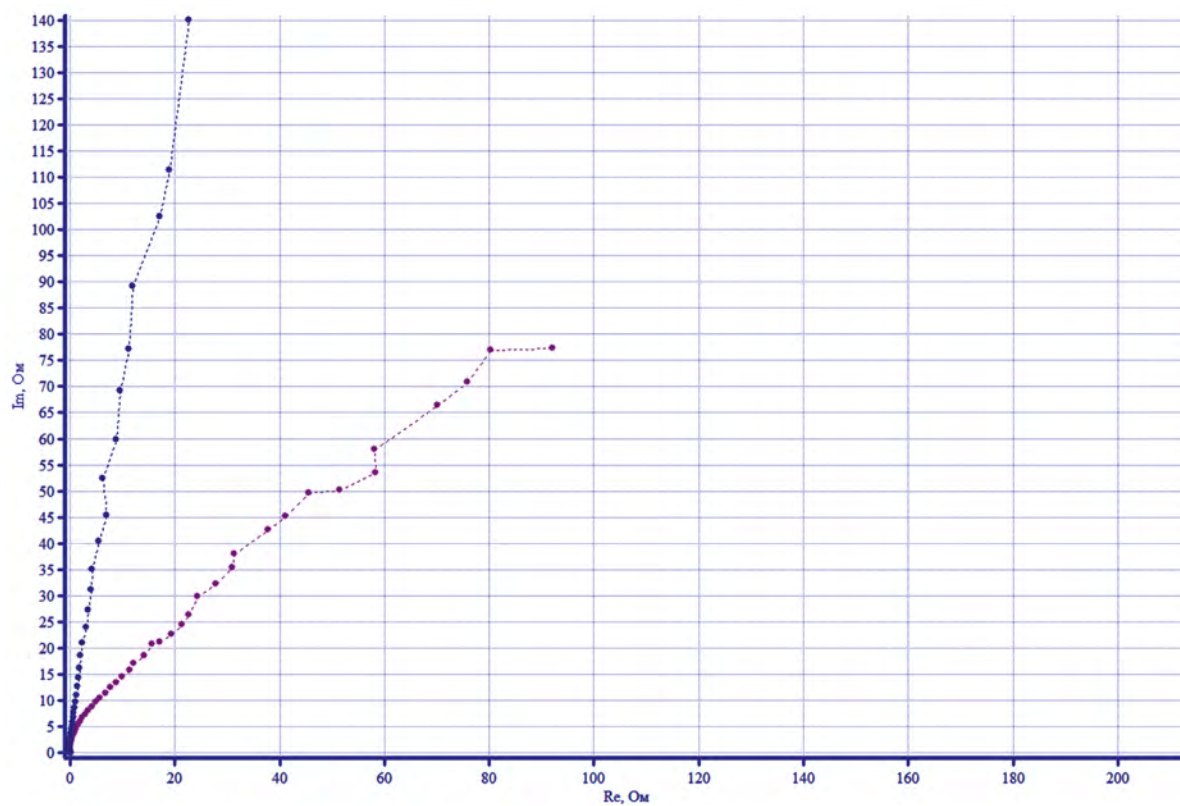


Рис. 10. Диаграмма Найквиста NiFoam/Cu в растворе КОН + этанол при потенциалах: -350 мВ (фиолетовый) и 0 мВ (голубой).

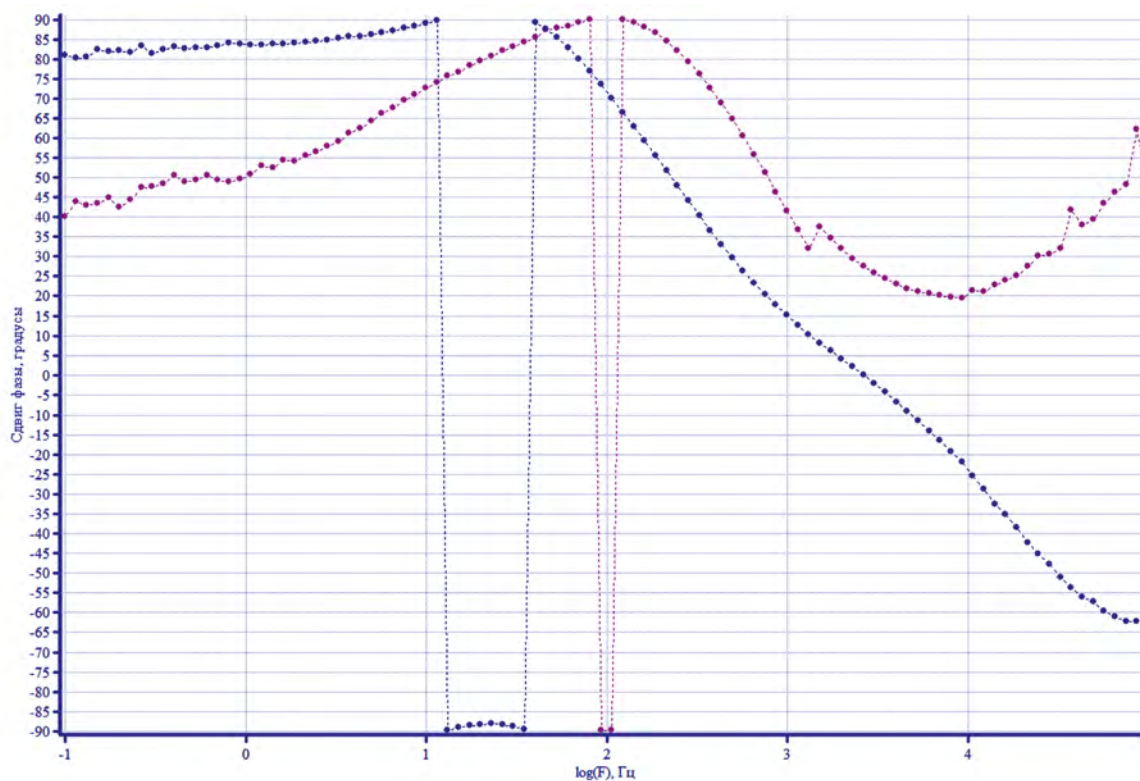


Рис. 11. Диаграмма Боде NiFoam/Cu в растворе КОН + этанол при потенциалах: -350 мВ (фиолетовый); 0 мВ (голубой).

Сравнение диаграмм Бode в солевом слое и в растворе КОН (рис. 12) показывает, что в присутствии этанола фазовые углы менее 90° наблюдаются в более низкочастотной области. При одном и том же потенциале -375 мВ эта разница достигает больше порядка, по логарифмической шкале.

С увеличением содержания этанола (верхний слой) видно (рис. 13), что высота пиков A1 и K1 уменьшается по сравнению с таковыми в солевом слое и в растворе КОН, что связано в первую очередь с уменьшением электропроводности спиртового слоя. Появление двух фазовых углов менее 90° (до -75°) при потенциалах -320 мВ и 0 мВ (рис. 14) по-прежнему обусловлено, с началом окисления этанола на $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и образованием продуктов его окисления, а также выделением кислорода, соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые были проведены исследования каталитической активности никелевой пены,

нанесенной на медную подложку в процессах низкотемпературного окисления в спиртовой и солевой фазах системы двух несмешивающихся жидкостей, предложенных ранее для безмембранных топливных элементов.

Проведенные исследования подтвердили достаточно высокую активность катализатора NiFoam/Cu в процессах окисления этанола в данных средах. Выявлено, что окисление этанола на никелевой пене проходит согласно механизму окисления этанола в сильнощелочных средах. Этанол начинает окисляться при потенциалах с -350 мВ, на $\text{Ni}(\text{OH})_2$, далее продолжает окисляться, после образования оксигидроксида $\text{Ni}(\text{OOH})$, когда степень окисления никеля изменяется от +2 до +3.

Исследования показали высокую химическую стойкость катализатора, его набухания и отслаивания от подложки не наблюдалось.

Данный катализатор может быть взят за основу для последующего нанесения на него

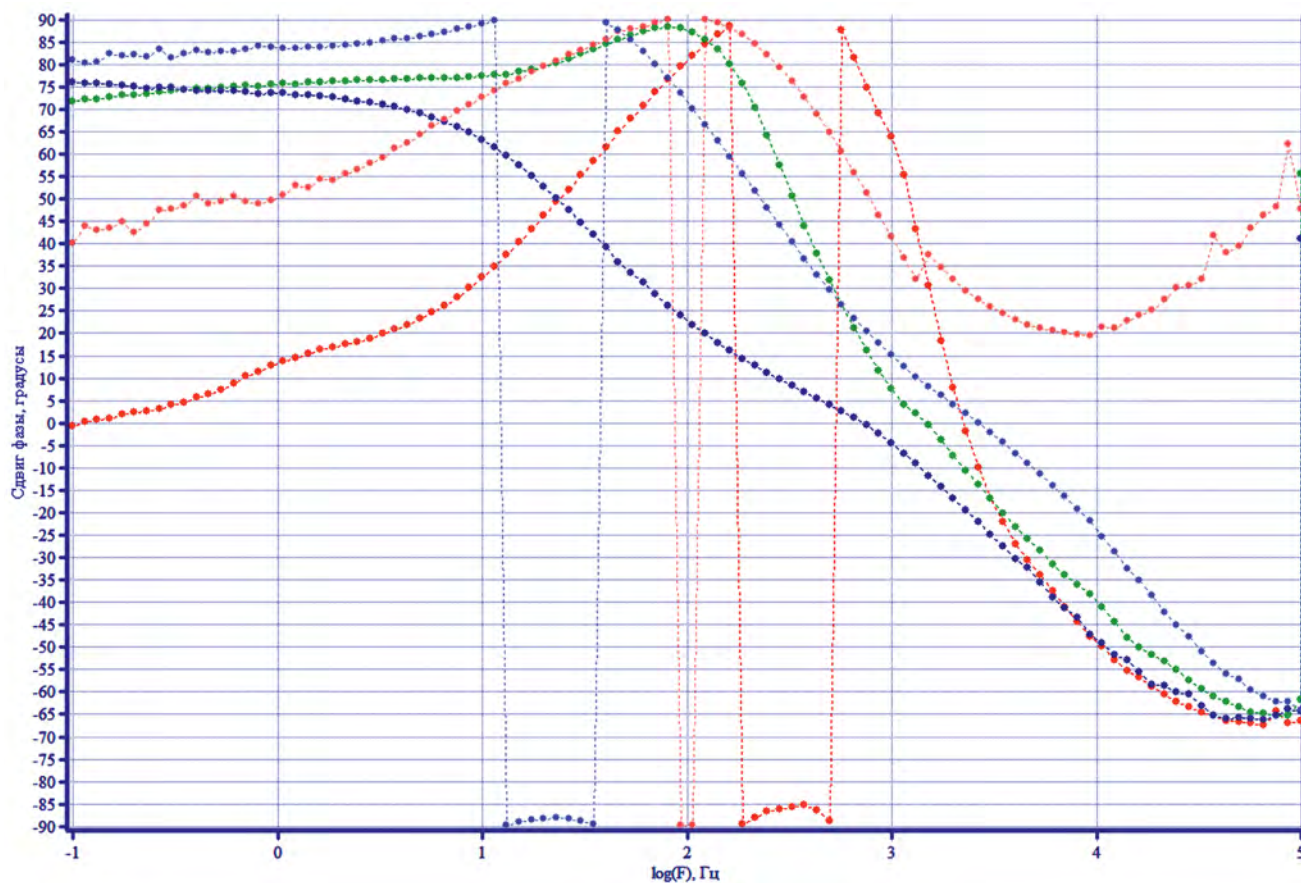


Рис. 12. Диаграмма Бode NiFoam/Cu в растворе КОН + этанол при потенциалах: -350 мВ (голубой); 0 мВ (голубой) и КОН (яркие) — $df(F)$ -375 мВ (ярко-красный), -40 мВ (ярко-зеленый), $+150$ мВ (ярко-голубой).

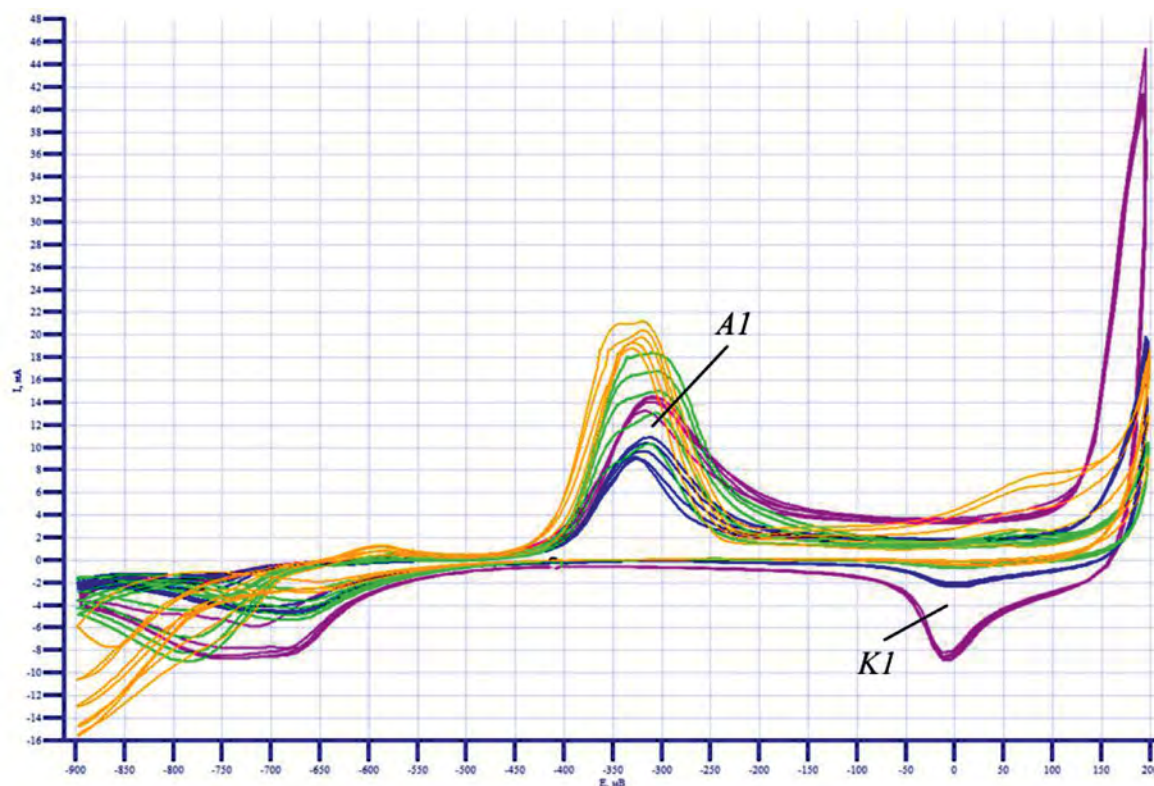


Рис. 13. Циклические вольтамперные кривые NiFoam/Cu в спиртовом слое при скоростях развертки: 10 мВ/с (оранжевый); 25 мВ/с (зеленый); 50 мВ/с (синий); 100 мВ/с (фиолетовый).

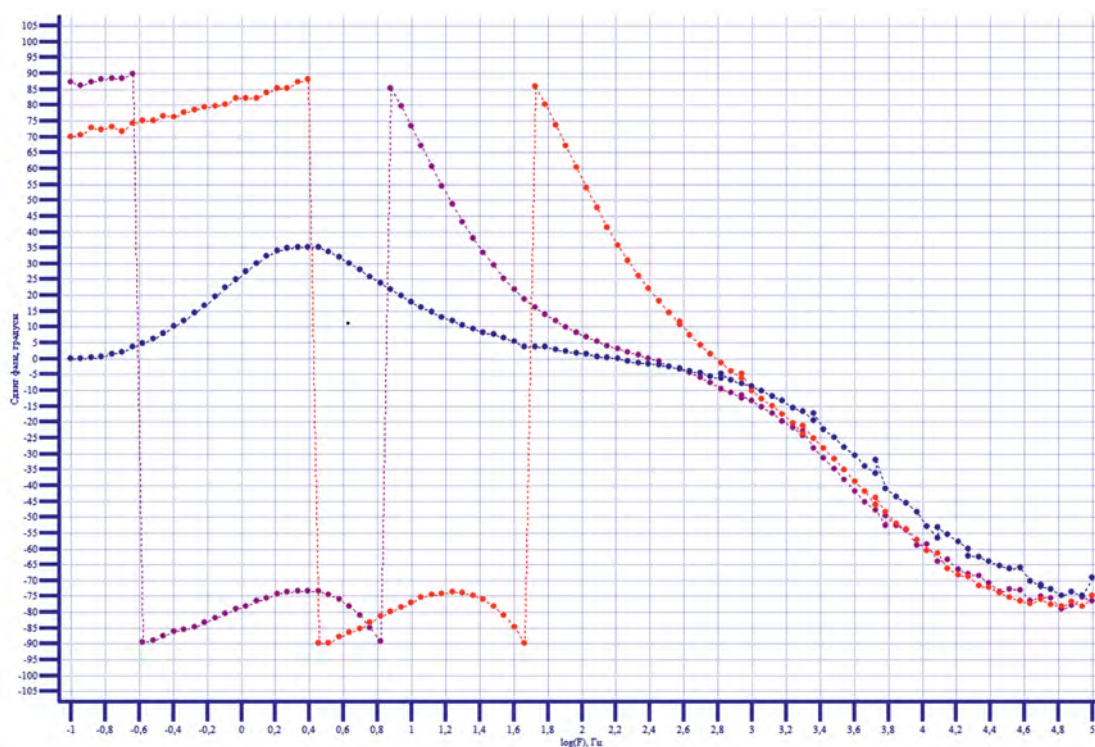


Рис. 14. Диаграмма Бодэ NiFoam/Cu в спиртовом слое при потенциалах: -325 мВ (красный), 0 мВ (фиолетовый), $+150$ мВ (голубой).

слоев оксидов кобальта, железа и других компонентов с целью улучшения его каталитических характеристик в процессах низкотемпературного окисления этанола.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-01422, <https://rscf.ru/project/22-29-01422/>: Разработка безмембранных щелочных спиртовых топливных элементов на основе двух несмешивающихся жидкостей с использованием наноструктурированных биметаллических и три-металлических катализаторов на металлических и углеродных носителях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burhan H., Yilmaz M., Cellat K. et al.* Direct ethanol fuel cells (DEFCs). in: Direct Liquid Fuel Cells. Elsevier. 2021. P. 95–113.
2. *Zheng Y., Wan X., Cheng X. et al.* // Catalysts. 2020. V. 10. № 2. P. 166.
3. *Zolfaghari M., Arab A., Asghari A.* // Chemistry Select. 2019. V. 4. P. 4487–4495.
4. *Кулимник А.Б., Острожкова Е.Ю.* Электрохимический синтез нанодисперсных порошков оксидов металлов. Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО ТГТУ, 2012. 144 с.
5. *Yu X., Wang M., Wang Z. et al.* // Applied Surface Science. 2016. V. 360. P. 502–509.
6. *Yaqoob L., Noor T., Iqbal N.* // RSC Advance. 2021. V. 11. P. 16768.
7. *Tarantseva K., Polilaeva N., Tarantsev K. et al.* // International Journal of Technology. 2021. V. 12. № 4. P. 676–689.
8. *Tarantseva K., Yakhkind M., Mishra A. et al.* // E3S Web of Conferences. 2020. V. 161. P. 01062.
9. *Motheo A.J., Machado S.A., Rabelo F.J. et al.* // Journal of the Brazilian Chemical Society. 1994. V. 5. № 3. P. 161–165.
10. *Hatamie A., Ehsan R., Armin S. et al.* // Electroanalysis. 2018. V. 30. P. 1–9.
11. *Aristov N., Habekost A.* // World Journal of Chemical Education. 2015. V. 3. № 5. P. 115–119.
12. *Danaee I., Jafariana M., Forouzandeh F. et al.* // International Journal of Hydrogen Energy. 2008. V. 33. P. 4367–4376.
13. *Subir P.* // Journal of Electrochemical Science and Technology. 2016. V. 7. № 2. P. 115–131.
14. *Syafei H., Kurniawan D.G.* // Chemistry and Materials. 2023. V. 2. № 1. P. 14–18.
15. *Tammam R.H., Fefery A.M., Saleh M.M.* // International journal of Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 275–283.
16. *Chaitree W., Kalu E.* // Journal of the Electrochemical Society. 2019. V. 166. № 10. P. H392–H403.

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 546.62:669.094.3:548.73

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРОШКА НА ОСНОВЕ СПЛАВА $\text{Al}-2.3\%\text{V}$ КАК СЫРЬЯ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

© 2024 г. В. Г. Шевченко^{1,*}, Д. А. Еселевич¹, Н. А. Попов¹, М. Н. Бакланов¹

¹Институт химии твердого тела УрО РАН, Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

*E-mail: shevchenko@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 01.11.2022 г.

После доработки 04.09.2023 г.

Принята к публикации 22.04.2024 г.

Методами термогравиметрии с дифференциальной сканирующей калориметрией и одноволновой эллипсометрии исследована термическая устойчивость и защитные свойства оксидных пленок порошка сплава $\text{Al}-2.3\%\text{V}$ в прессованном и насыпном виде в температурном интервале 25–1200°C на воздухе. С использованием оптических констант, полученных на массивных поликристаллических образцах, исследован рост оксидного слоя и изменение доли металла на поверхности прессованных таблеток порошков исходного алюминия и сплава $\text{Al}-2.3\%\text{V}$. Объяснено влияние легирующей добавки ванадия на изменение структуры поверхностного оксида порошка алюминия в условиях программируемого нагрева.

Ключевые слова: порошки алюминия, сплав, легирование ванадием, оптические свойства, реакционная активность, морфология

DOI: 10.31857/S0044185624010101, **EDN:** ONUWFS

ВВЕДЕНИЕ

В связи с рядом преимуществ аддитивных технологий, 3D-печать изделий на основе сплавов черных и цветных металлов становится все более востребованной в машиностроении [1]. Одним из методов производства деталей 3D-печатью является технология селективного лазерного сплавления (СЛС) металлических порошков. Развитие и расширения сферы использования этого направления требует не только разработки машин для аддитивного производства, но и получения порошкообразных материалов, являющихся сырьем для метода СЛС [1].

Широкое применение в процессах 3D-печати в настоящее время нашли порошки Al и сплавы на его основе, производство которых осуществляется методом диспергирования расплавов нейтральными или инертными газами (азотом или аргонem) [2, 3]. Распыление инертными газами позволяет обеспечить равномерность химического состава и получать частицы, имеющие форму, близкую к сферической, что обеспечива-

ет компактность укладки в определенный объем и повышенную текучесть порошковой системы при лазерном сплавлении.

Известно [4], что сплавы системы $\text{Al}-\text{V}$ находят широкое применение в качестве материалов, обладающих высокой коррозионной устойчивостью и повышенными механическими свойствами. Добавки ванадия оказывают существенное влияние на механические свойства алюминия. Установлено [4], что, в зависимости от концентрации ванадия и способа его введения в алюминий, такие характеристики, как прочность, микротвердость и модуль упругости, у сплава $\text{Al}-\text{V}$ могут повышаться от 5 до 20 раз. Подобные сплавы находят широкое применение в машиностроении, аэрокосмической технике, biomатериалах и других областях [4–9]. По данным [10], коммерческие алюминиевые сплавы 6XXX с содержанием от 0.05 до 0.5 масс. % V отличаются высокой коррозионной стойкостью и ударной вязкостью с хорошей способностью поглощать кинетическую энергию, что обуславливает под-

держивающийся интерес к системе Al–V учеными и технологами [5, 8, 11, 12].

Изготовление деталей методом СЛС предъявляет определенные требования к порошкам как к исходному сырью. Помимо общепринятых (допустимое наличие примесей, сферическая форма частиц и высокая их однородность, хорошие реологические характеристики) необходимо учитывать влияние количества модификатора на толщину и состав оксидного слоя на поверхности частиц, химическую активность порошка, как при хранении, так и в процессе лазерного сплавления.

Ввиду ограниченного количества исследований и сведений в доступной литературе по использованию порошков системы Al–V в качестве сырья для получения изделий 3D-печатью с повышенными эксплуатационными качествами решение указанных выше проблем является актуальной задачей.

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей окисления модифицированного микронного порошка алюминия в интервале температур 25–1200°C в сравнении с исходным порошком алюминия, имеющим аналогичные размеры частиц, морфологию и реологические свойства. В качестве модификатора использовалась легирующая добавка ванадия в количестве 2.3 масс. %.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Порошок сплава Al–2.3%V с размером частиц 20–40 мкм был получен в Институте легких материалов и технологий (ООО “ИЛМиТ”, г. Москва) на установке Blue Power AU12000 (Indutherm) методом распыления азотом расплавленного технологически чистого алюминия марки А85 (содержит 99.85 масс. % Al), и лигатуры состава Al_3V с высоким содержанием ванадия (около 70%). Выбранный диапазон крупности частиц порошка основывается на результатах работы [13], где показано, что для порошков Fe и сплавов на его основе максимальная плотность спеченного материала при оптимальном подводе удельной энергии лазера в процессе СЛС сплавления достигается при среднем размере частиц 29.2 мкм.

ТГ/ДСК анализы исходного и модифицированного Al проведены на термоанализаторе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter с использовани-

ем тонкостенных алундовых тиглей при исходной массе образца около 15 мг. Нагрев осуществлялся от 25 до 1200°C со скоростью 10°C/мин. Измерительная ячейка с образцом продувалась воздушным потоком со скоростью 20 мл/мин.

Методом одноволновой эллипсометрии (ЛЭФ-3М, длина волны 0.6328 мкм) проведено исследование термического окисления образцов на воздухе, запрессованных в виде таблеток диаметром 10 мм на ручном гидравлическом прессе ПГД-400 при давлении прессования 4500–5000 кПа. Спрессованные таблетки имели плоскую зеркальную поверхность, которая представляла собой механическую смесь оксидов и металла (сплава). Термическое окисление таблеток проводилось в диапазоне температур 25–650°C, с интервалом в 30°C, путем выдержки образцов в муфельной печи в течение 20 мин при каждой выбранной температуре. Измерения эллипсометрических параметров Δ и Ψ поверхности таблеток проводились при охлаждении образцов до комнатной температуры после каждого интервала выдержки окисления.

Рентгенофазовый анализ проводили с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра STADI-P (STOE, Germany) в $CuK\alpha 1$ -излучении с использованием библиотеки рентгеноструктурных данных РФС-2 (Release 2009). На аналитическом сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA Compact LMH (s5121) и YEOL JSM-6390LA с энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDX) была изучена морфология поверхности частиц модифицированного алюминия.

Химический (элементный) анализ на содержание ванадия и примесей выполнен методом атомной эмиссии на спектроанализаторе с индуктивно связанной плазмой JY-48. Удельную площадь поверхности порошков оценивали методом низкотемпературной десорбции азота (метод БЭТ) на автоматическом анализаторе TriStar 3000 (Micromeritics, USA). Размер частиц определяли на лазерном анализаторе Horiba LA 950 (Horiba, Japan) методом рассеяния и детектирования отраженного/преломленного лазерного света.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены изображения порошка сплава Al–2.3%V (а) и исходного порошка алюминия (б), изготовленных методом распыления расплава азотом.

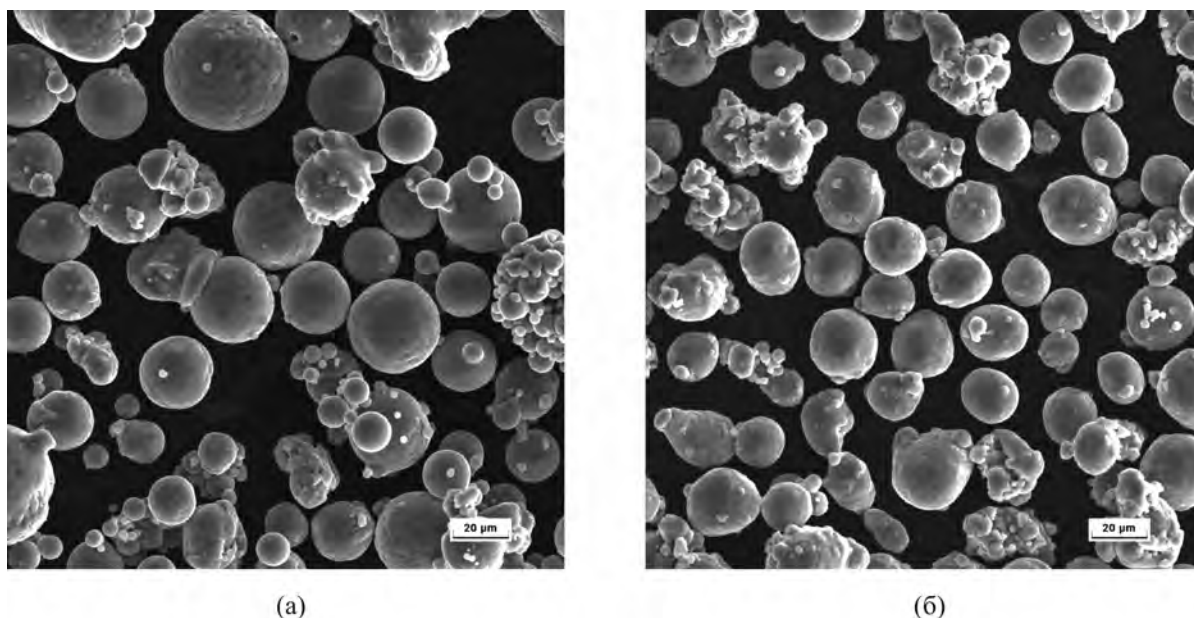


Рис. 1. Морфология порошков сплава Al–2.3%V (а) и чистого алюминия (б).

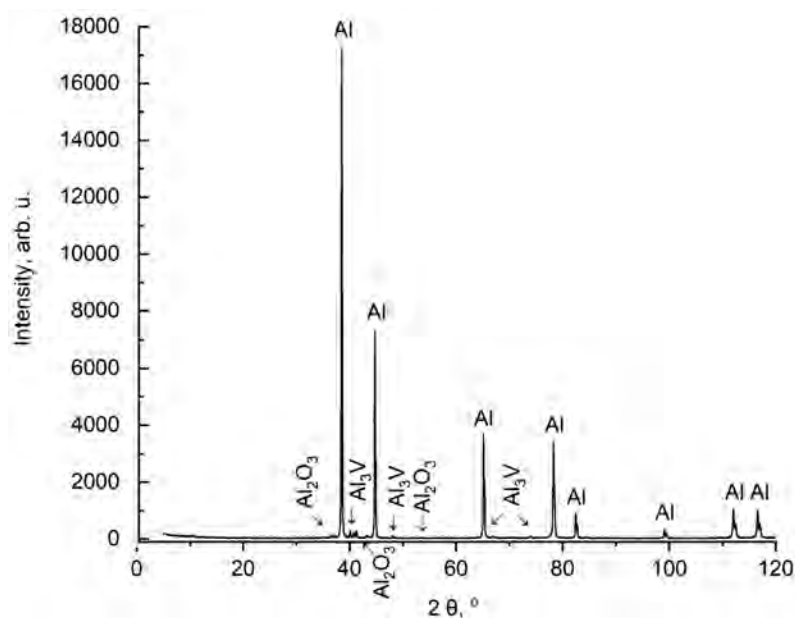


Рис. 2. Дифрактограмма порошка сплава Al–2.3%V.

Из рис. 1 видно, что частицы порошков имеют сходную геометрию и сопоставимые размеры. На поверхности частиц имеются небольшие сателлиты. На порошке сплава Al–2.3%V химический состав сателлитов совпадает с результатами EDX анализа крупных частиц: содержание ванадия в среднем составляет 2.5 масс. %. По данным метода БЭТ, величина удельной поверхности Al–2.3%V около $0.52 \text{ м}^2/\text{г}$ при среднем размере частиц 32 мкм. Удельная поверхность

исходного Al составила $0.23 \text{ м}^2/\text{г}$, средний размер частиц – 30 мкм. Согласно ГОСТу 19440-94 [14] была определена насыпная плотность порошков, которая для сплава Al–2.3%V составила $1.15 \text{ г}/\text{см}^3$, а для исходного Al – $0.96 \text{ г}/\text{см}^3$.

Данные элементного анализа показали, что содержание ванадия в образце, полученном легированием порошка Al ванадийсодержащей лигатурой, составляет 2.3 масс. %. На дифрактограмме (рис. 2) присутствуют пики, принад-

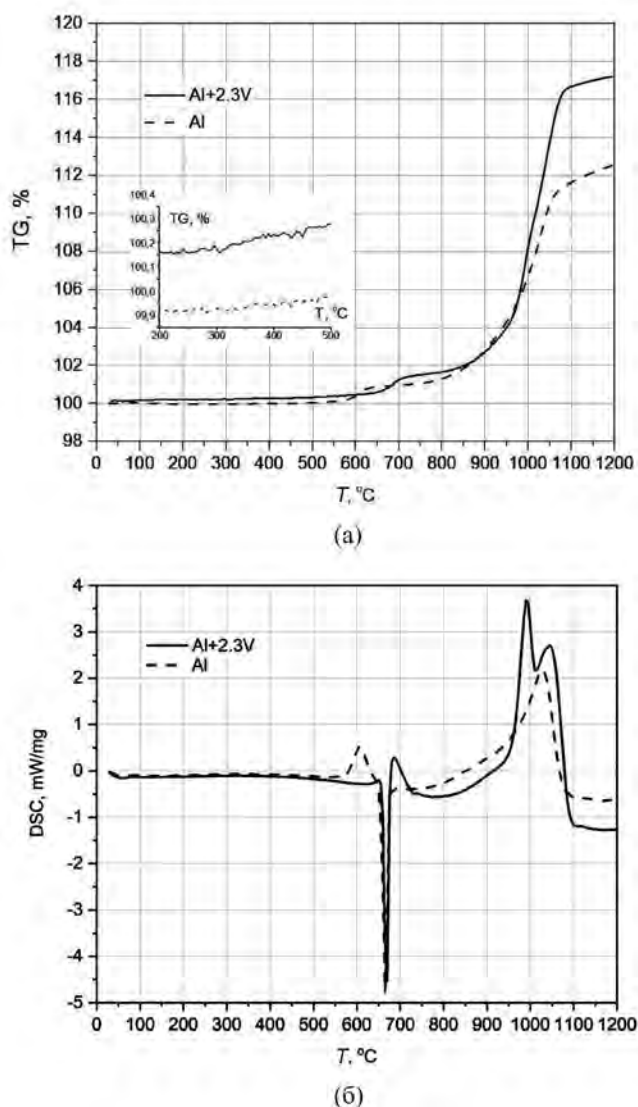


Рис. 3. Результаты термических анализов исходного и модифицированного порошков Al: (а) – кривые ТГ; (б) – кривые ДСК.

лежащие металлическому алюминию, его оксиду (в количестве, не превышающем 1 масс. %) и интерметаллиду Al_3V .

Данные ДСК-анализа показали, что на начальном этапе взаимодействия исходного Al (570–650°C) наблюдается экзотермический пик (рис. 3б), который, как объяснялось ранее в [15], связан с нарушением защитных свойств барьерного слоя на поверхности частиц за счет перехода аморфного оксида алюминия в кристаллическую γ -форму. Следующий за этим эндотермический эффект связан с расплавлением порошка. В ходе дальнейшего окисления на-

блюдается единственный максимум при 1028°C на кривой ДСК, связанный с образованием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Степень превращения при 1200°C составляет 12.5% (рис. 3а).

В случае образца Al–2.3%V экзотермический эффект при 570–650°C отсутствует и вслед за этим, после плавления, появляется экзоэффект, по площади равный таковому для чистого алюминия в области перехода аморфного Al_2O_3 в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Вероятно, это вызвано влиянием V на температуру перехода.

Далее, вплоть до 950°C, окисление порошков Al и сплава практически аналогично. Выше этой температуры окисление сплава ускоряется и на кривой ДСК фиксируется максимум тепловыделения при 990°C, что почти на 40°C ниже единственного аналогичного максимума, характерного для чистого Al. Дальнейший рост температуры нагрева приводит к появлению второго максимума на кривой ДСК. Можно предположить, что в этом температурном интервале сказывается влияние V в форме интерметаллида на ход окисления и обеспечивается увеличение прибыли массы образца сплава (рис. 3а), соответствующее около 18% при 1200°C.

Исследование порошков методом одноволновой эллипсометрии

Поскольку объектами эллипсометрического исследования являлись металлические порошки, спрессованные в виде таблеток, обработку экспериментальных данных проводили с использованием модифицированной номограммы Δ - ψ , предназначенной для расчета толщин (d , нм) и объемной доли (q , %) в процессе их окисления [16]. Для построения указанных номограмм необходимо знать оптические постоянные сплава (n_2 , k_2) и оксидной пленки (n_1 , k_1). В отличие от порошка чистого алюминия, где интервалы значений этих параметров нам достаточно известны, в случае сплава алюминия, легированного ванадием, их необходимо определить.

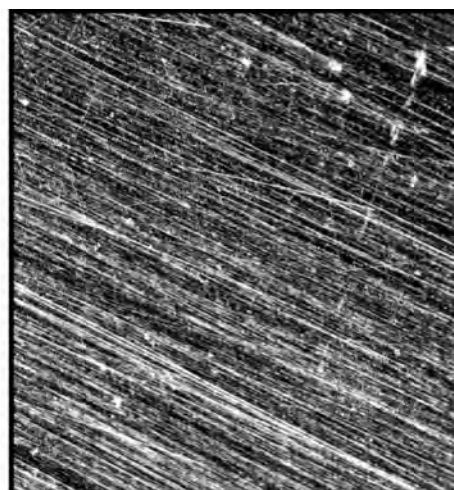
С помощью иммерсионных методов, описание которых представлено в работах [17–19], была исследована поверхность поликристаллического сплава Al–2.3%V, а также массивного алюминия, полученных путем переплава соответствующих порошков в атмосфере аргона ($P_{\text{Ar}} = 150$ кПа). Поверхность указанных образцов была отполирована и имела плоскую зеркальную

Таблица 1. Оптические постоянные массивных образцов и их оксидных пленок при длине волны $\lambda = 0.6328$ мкм

Образец	Оксидная пленка		Подложка (сплав)	
	n_1	k_1	n_2	k_2
Al	$1.58(\pm 0.03)$	0	$1.8(\pm 0.03)$	$6.9(\pm 0.04)$
Al–2.3%V	$1.65(\pm 0.02)$	0	$2.4(\pm 0.03)$	$7.34(\pm 0.04)$



(a)



(б)

Рис. 4. Темнопольное изображение шлифов сплава Al–V (a) и массивного алюминия (б).

поверхность. После полировки исследуемая поверхность массивных образцов очищалась ацетоно-спиртовой смесью и подвергалась отжигу на воздухе при $250\text{--}280^\circ\text{C}$ с целью удаления с нее поверхностных загрязнений путем термодесорбции. Иммерсионные измерения эллипсометрических параметров Δ и ψ проводились до и после 20 мин термического окисления массивных образцов на воздухе при температуре 600°C . Иммерсионными жидкостями являлись аnisовое масло (показатель преломления – 1.5), этанол ($n = 1.36$), монобромнафталин ($n = 1.66$). В табл. 1 представлены оптические постоянные (показатель преломления n и коэффициент поглощения k) массивных образцов при длине волны 0.6328 мкм, использованные в дальнейшем для построения модифицированных номограмм.

Как видно из табл. 1, показатель преломления и коэффициент поглощения сплава существен-

но отличаются от массивного алюминия. Это связано с различным фазовым составом образцов (рис. 4).

Из рис. 4 следует, что сплав имеет двухфазную структуру (a), в отличие от однофазного образца алюминия (б).

На рис. 5 представлены модифицированные номограммы для порошков исходного алюминия (a) и сплава Al–2.3%V (б). На этих номограммах горизонтальные линии соответствуют линиям равной толщины оксида, вертикальные – соответствующим значениям q . Если известны показатели преломления ($n_{\text{оксида}}$ и $N_2 = n_{\text{мет}} - ik_{\text{мет}}$) оксида и металла, то связь между ними и их объемными долями выражается уравнением Максвелла – Гарнетта [20]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = q \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} + (1 - q) \frac{N_2^2 - 1}{N_2^2 + 2},$$

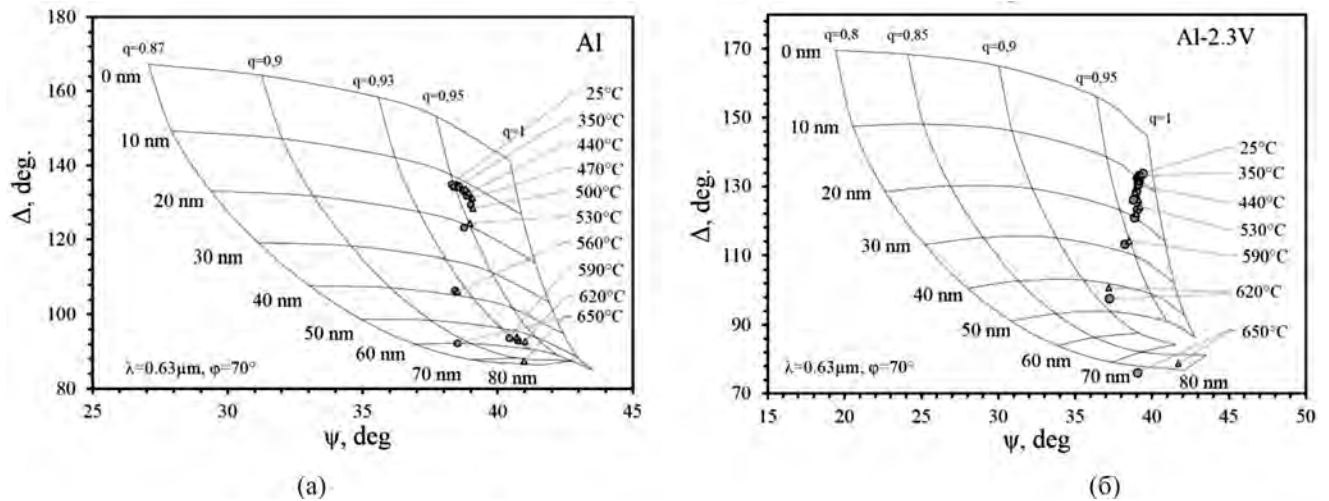


Рис. 5. Модифицированные номограммы для порошков: (а) – Al, (б) – Al–2.3%V.

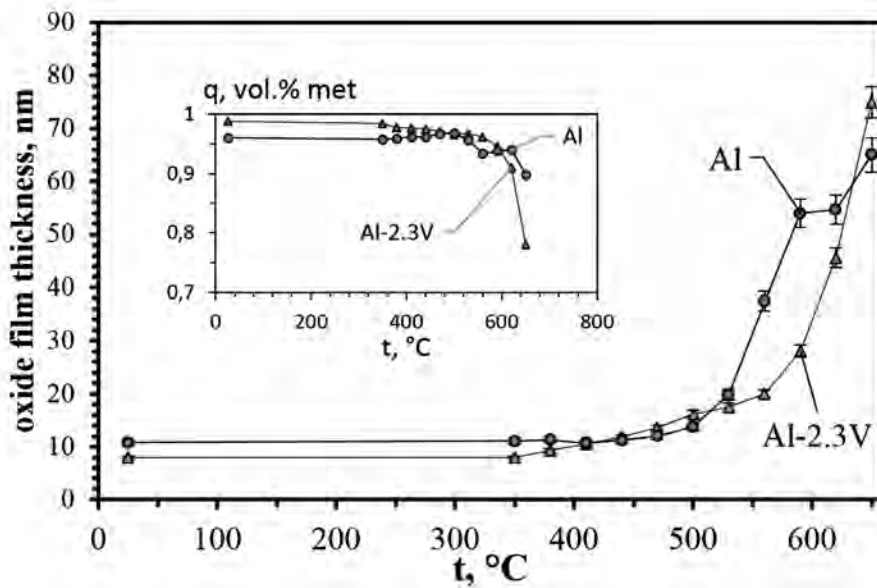


Рис. 6. Зависимость толщины оксидной пленки на поверхности прессованных порошков Al и Al–2.3%V от температуры окисления на воздухе. Вставка – изменение объемной доли металла (сплава) в исследуемой поверхности порошков.

где q – объемная доля металла, $(1 - q)$ – объемная доля оксида; n – показатель преломления прессованного порошка (таблетки); n_1 – показатель преломления оксида; $N_2 = n_{\text{мет}} - ik_{\text{мет}}$ – показатель преломления металла (сплава).

На номограммы (рис. 5) нанесены экспериментальные точки, соответствующие значениям Δ и ψ , измеренные после каждого интерва-

ла отжига при соответствующей температуре. На рис. 6 построены зависимости толщины d (нм) оксидной пленки и объёмной доли q (%) металла (сплава) на поверхности прессованных таблеток порошков алюминия и сплава Al–2.3%V от температуры их окисления на воздухе.

Из представленных данных видно, что при температурах отжига ниже 350°C не наблюдает-

ся заметного прироста толщины оксидной пленки на обоих образцах. Для порошка Al–2.3%V в интервале 350–500°C происходит слабый равномерный прирост толщины оксидной пленки. Процесс окисления исходного порошка алюминия, в свою очередь, начинается лишь при температуре около 500°C и имеет высокую интенсивность в интервале 530–590°C, что связано с переходом Al_2O_3 из аморфного в кристаллическое состояние [21, 22]. Ухудшение стойкости порошка Al–2.3%V к термическому окислению на воздухе при 500°C и выше может быть связано с тем, что оксидная пленка на поверхности сплава, в отличие от чистого алюминия, не однофазна и, кроме оксида алюминия, возможно содержит также оксидные фазы ванадия.

Если вернуться к результатам ТГ и ДСК (рис. 3), то отсутствие экзотермического эффекта перед плавлением сплава говорит о том, как отмечалось выше, что пленка продуктов взаимодействия с кислородом воздуха сохраняет свою сплошность вплоть до плавления металлического ядра частиц. Термические напряжения, вызванные разницей температурных коэффициентов расширения металлического ядра и оксидной оболочки, приводят к возникновению высоких давлений и разрыву пленки, а также диспергированию частиц [23]. В окислительной среде, как это следует из рис. 3б, это приводит к ускорению окисления (экзоэффект).

В инертной среде (в условиях лазерного сплавления) этот эффект должен способствовать консолидации металлических частиц и снижению пористости получаемого материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом распыления расплава азотом получен порошок на основе сплава Al–2.3%V с оптимальным размером частиц для СЛС сплавления (20–40 мкм).

В условиях программируемого нагрева на воздухе со скоростью 10°C/мин до 1200°C методами термогравиметрии с дифференциальной сканирующей калориметрией изучены его окислительные особенности. В качестве сравнения использовался порошок Al аналогичной фракции, нашедший коммерческое применение в современных 3D-принтерах.

Методом одноволновой эллипсометрии проведено исследование термического окисления поверхности прессованных порошков при нагреве до 650°C на воздухе. Определены оптические постоянные оксидных слоев и подложек при длине волны гелий-неонового лазера на массивных образцах, полученных путем их расплавления.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о благоприятном воздействии ванадия на разрушение оксидных оболочек на поверхности частиц в момент их плавления при СЛС.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-20013, <https://rscf.ru/project/22-23-20013>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зленко М.А., Нагайцев М.В., Довбыш В.М. Аддитивные технологии в машиностроении // Пособие для инженеров. М.: ГНЦ РФ ФГУП “НАМИ”, 2015. 220 с.
2. Осокин Е.Н., Артемьева О.А. Процессы порошковой металлургии. Версия 1.0 [Электронный ресурс]: курс лекций. Красноярск: ИПК СФУ. 2008. 421 с.
3. Гопиенко В.Г. и др. Металлические порошки алюминия, магния, титана и кремния. Потребительские свойства и области применения / под ред. А.И. Рудского. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. 356 с.
4. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем / М.: Физматгиз: Наука, 1959. 330б с.
5. Omran A.M. / Al-Azhar University Eng. J. Jaues. 2007. V. 2. № 6. P. 36–44.
6. Stolecki B., Borodziuk-Kulpa A., Zahorowski W. // Journal of Materials Science. 1987. V. 22. № 8. P. 2933–2936.
7. Woo K.D., Lee H.B // Met. Mater. Int. 2010. V. 16. № 2. P. 213–218.
8. Omran A.M. // E3 Journal of Scientific Research. 2014. V. 2. № 2. P. 026–034.
9. Okamoto H. // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2012. V. 33. № 6. P. 491.
10. Lech-Grega Marzena, Szymański W., Plonka B. et al. The structure and properties of wrought aluminium alloys series 6xxx with vanadium for automotive industry // Light Metals. Edited by: Barry Sadler,

- The Minerals, Metals & Materials Society. 2013. P. 527–532.
11. *Witharamage C.S., Christudasjustus J., Gupta R.K.* // J. of Mater. Eng. and Perform. 2021. V. 30. P. 3144–3158.
12. *Esquivel J., Gupta R.K.* // Journal of Alloys and Compounds. 2018. V. 760. P. 63–70.
13. *Simchi A.* // Metall Mater Trans B. 2004. 35B. P. 937–948.
14. ГОСТ 19440–94. Порошки металлические. Определение насыпной плотности // Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. Минск, 1996.
15. *Шевченко В.Г., Кононенко В.И.* Физикохимия активации дисперсных систем на основе алюминия // Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 238 с.
16. Пат. № 2463554 РФ. Способ определения толщины тонкой прозрачной пленки / *Л.А. Акашев, В.Г. Шевченко, В.А. Кочедыков, Н.А. Попов.* Опубл. 10.10.2012.
17. *Егорова Г.А., Потанов Е.В., Раков А.В.* // Оптика и спектроскопия. 1976. Т. 41. № 4. С. 643–647.
18. *Тягай В.А., Ширшов Ю.М., Растрененко Н.А.* // Укр. физич. журн. 1978. Т. 23. № 10. С. 1683–1687.
19. *Popov N.A., Skachkov V.M., Akashev L.A., Eselevich D.A. et al.* // Thin Solid Films, 2021. V. 738. P. 138961.
20. *Fujiwara H.* Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications // John Wiley & Sons Ltd, England, 2007. 369 P.
21. *Hunter M.S., Fowle P.* // Journal of the Electrochemical Society. 1956. V. 103. P. 482–485.
22. *Шевченко В.Г., Булатов М.А., Кононенко В.И. и др.* // Порошковая металлургия, 1988. № 2. С. 1–5.
23. *Levitas V.I., Asay B.W., Son S.F., Pantoya M.L.* // Metal. J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 1–20.