

ISSN 0044-1856

Том 59, Номер 1

Январь - Февраль 2023



ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ

ФПЗМ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 1, 2023

Физико-химические процессы на межфазных границах

- Адсорбционно-каталитическая деформация в синтезе катализаторов гидрирования
А. В. Афинеевский, Д. А. Прозоров, Т. Ю. Осадчая, Н. Е. Гордина 3
- Повышение адсорбционной активности природного алюмосиликата модификацией соляной кислотой и кремнийорганическим тиосемикарбазидом
Е. Г. Филатова, А. Д. Чугунов, Ю. Н. Пожидаев, Е. Н. Оборина, И. А. Ушаков, С. Н. Адамович 10
- Адсорбция природного газа метана на микропористом активном угле в системе объемного хранения
А. А. Прибылов, А. А. Фомкин, А. В. Школин, И. Е. Меньщиков 17
- Сравнительный анализ адсорбционных свойств и пористой структуры порошка АСД-4 пропитанного формиатом меди в разных концентрациях
А. В. Рябина, В. Г. Шевченко, В. Н. Красильников 22
- Сорбционные свойства свежесажденного гидроксида железа(III) в отношении ионов никеля. Часть 2. Структура и состав осадков гидроксида железа(III)
О. Д. Линников, И. В. Родина, Г. С. Захарова, К. Н. Михалев, И. В. Бакланова, Ю. В. Кузнецова, А. Ю. Гермов, Б. Ю. Голобородский, А. П. Тютюнник, З. А. Фаттахова 28

Новые вещества, материалы и покрытия

- Электрохимическое формирование композиционных покрытий “Al–Ni” из суспензии алюминия в электролите на основе глубоко эвтектического растворителя
А. Б. Дровосеков, А. И. Малкин, О. А. Степанова 36
- Влияние порошков оксида алюминия на структуру и свойства медных композиционных гальванических покрытий
И. Р. Волкова, Л. Е. Тырышкина, М. Н. Волочаев, А. Н. Залого, К. А. Шабанова, А. В. Овчинников, А. И. Лямкин 39
- Структура и свойства износостойких покрытий Ti–C–Ni–Al, полученных методом HIPIMS
М. А. Засыпкин, А. Д. Сытченко, Ф. В. Кирюханцев-Корнеев 45

Наноразмерные и наноструктурированные материалы и покрытия

- Получение биопокрытий хитозан-графитообразный нитрид углерода на магниевом сплаве AZ91
А. А. Касач, А. В. Поспелов, М. А. Осипенко, Г. И. Лазоренко, Е. О. Богдан, А. С. Каспржицкий, Н. Э. Колчанова, И. И. Курило 54
- Морфология частиц и дисперсный состав сульфированного технического углерода
О. А. Княжева, О. А. Кохановская, М. В. Тренихин, В. А. Дроздов, О. Н. Бакланова, А. Б. Арбузов, А. В. Сырьева, Н. Н. Леонтьева, А. В. Лавренов 64
- Формирование продольного градиента дефектности металл-оксидных гетерослоев при электроконтактном активировании проводящих пленок на основе сплава системы Fe–Cr
В. А. Котенев 73

Влияние размера частиц активного наполнителя (ионита КУ 2-8 в никель форме)
на влагочувствительность сенсорной пленки

Н. Н. Петров, Д. В. Сизова, А. Б. Фурсина, Н. Н. Буков

80

Нагревание частиц с алюминиевым ядром и гидроксидной оболочкой

Н. С. Шайтура, В. В. Артемов, М. Н. Ларичев

87

Физико-химические проблемы защиты материалов

Применение алгоритма “случайный лес” для предсказаний коррозионных потерь
алюминия за первый год экспозиции в различных регионах мира

М. А. Гаврюшина, А. И. Маршаков, Ю. М. Панченко

99

Юбилей

Академику Цивадзе Аслану Юсуповичу – 80 лет

110

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.72.05544.723

АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ В СИНТЕЗЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

© 2023 г. А. В. Афинеевский^а, *, Д. А. Прозоров^а, Т. Ю. Осадчая^а, Н. Е. Гордина^а

^аФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
Шереметевский пр., 7, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: afineevskiy@mail.ru

Поступила в редакцию 24.06.2022 г.

После доработки 01.07.2022 г.

Принята к публикации 08.07.2022 г.

Показано, что с помощью адсорбционно-каталитической деформации возможно значительно менять состав скелетного никелевого катализатора гидрогенизации, изменяя стерический фактор, непосредственно в условиях протекания химической реакции. В качестве модельных соединений, подвергающихся восстановлению, испытаны различные вещества: перекись водорода, малеат натрия, пропен-2-ол-1. Показано, что при протекании реакции гидрогенизации, в результате сильных локальных перегревов, происходит деформация зерна катализатора и атомы алюминия, которые ранее находились в объеме этого зерна, оказываются на поверхности, после чего алюминий становится доступен для дальнейшего выщелачивания, давая при этом дополнительный водород.

Ключевые слова: адсорбционно-каталитическая деформация, катализаторы гидрирования, удаление алюминия, массивные катализаторы, выщелачивание

DOI: 10.31857/S0044185622700012, EDN: PUJZOA

ВВЕДЕНИЕ

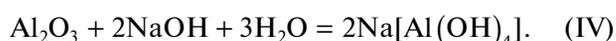
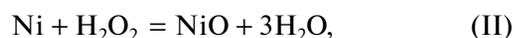
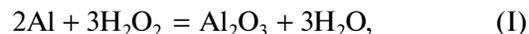
Массивные никелевые катализаторы гидрирования продолжают активно использовать в промышленности [1, 2], поэтому остается актуальной задача их исследования и разработки новых катализаторов на их основе.

В абсолютном большинстве случаев в состав готовых промышленных скелетных никелевых катализаторов входит алюминий (10–20%) [3]. Тем не менее известно [4], что этот алюминий может служить причиной значительного количества побочных процессов. Причем эти побочные процессы могут мешать как проведению целевой реакции, так и исследованиям каталитических и адсорбционных свойств никеля, морфологии и энергетического профиля поверхности, так как учет таких процессов весьма сложен [5], поэтому для ряда экспериментов с использованием скелетного никелевого катализатора необходимо удалить остаточный алюминий из массы катализатора.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Ранее был предложен способ удаления части алюминия из никеля Ренея [6]. Сущность метода удаления остаточного алюминия в работе [7] опи-

сывается следующим образом. “При взаимодействии скелетного никеля с пероксидом водорода в растворе в атмосфере инертного газа протекают процессы окисления водорода, остаточного алюминия и поверхности никеля. Образующиеся в ходе окисления гидроксид и оксиды алюминия растворяются в щелочной среде с образованием алюминатов и тетрагидроксоалюминатов. При последующем насыщении катализатора газообразным водородом происходит восстановление поверхностных оксидов никеля и адсорбция водорода на восстановленных активных центрах поверхности. Остаточный алюминий растворяется необратимо и удаляется таким образом из массы катализатора”. Таким образом авторы [7] предполагают протекания следующих реакций:



Тем не менее к указанному объяснению сущности данного способа есть ряд вопросов. Вызывает сомнение, что оксид алюминия в указанных выше условиях может вступать во взаимодействие с гидроксидом натрия (реакция (IV)). Так-

же, согласно [8] оксид никеля восстанавливается при более жестких условиях (реакция (II)). Также необходимо ответить на вопрос почему в достаточно жестких условиях получения скелетного никелевого катализатора [3, 7] (кипячение несколько часов в 8 М растворе гидроксида натрия, с периодической заменой на свежий раствор) удаляется не весь алюминий, но при этом в гораздо более мягких условиях (например, водные растворы рН 6–10, температура растворителя 30°C) алюминий начинает себя проявлять, причем активность проявления алюминия не всегда или же сложным образом зависит от состава и природы растворителя. И именно из-за такой непредсказуемости поведения остаточного алюминия и требуется его удаление, например, по указанному выше способу.

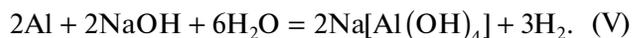
В силу указанных выше вопросов, которые требуют ответа было решено провести ряд исследований, чтобы установить протекают ли в указанных выше условиях данные процессы и если нет, то тогда установить какие именно процессы имеют место, что и является основной целью данного исследования.

Ранее было показано [9–11], что в тех же условиях эксперимента, при которых проявляет свое присутствие алюминий – наблюдается адсорбционная деформация. Известно, что при адсорбции на поверхности адсорбента возникает напряженность, которая может приводить к деформации последнего [10, 11]. В условиях протекания на поверхности не только адсорбции, но и химических взаимодействий между адсорбированными веществами, возникающие избыточные энергии могут компенсироваться за счет такой деформации, которая приводит даже к частичному разрушению адсорбента, что наблюдается, например, в уменьшении наблюдаемого размера частиц и соответственно в увеличении суммарной площади поверхности этих частиц [10–12].

Из вышесказанного следует, что, если при проведении гидрирования на скелетном никелевом катализаторе происходит частичное разрушение зерен катализатора с появлением новой поверхности, которая ранее была недоступна для реагентов, находящихся в растворе, тогда на этой поверхности должен находиться остаточный алюминий. Таким образом можно предположить, что вновь возникающая поверхность в следствие адсорбционно-каталитической деформации будет существенно отличаться от поверхности катализатора, полученной в ходе выщелачивания.

Авторами настоящей статьи было сделано предположение, что если подобрать условия проведения опыта, когда адсорбционно-каталитическая деформация проявляет себя максимально, и

поместить катализатор в среду щелочи, то при частичном разрушении зерен катализатора на поверхности будет появляться алюминий, который будет взаимодействовать с гидроксидом с выделением водорода (см. реакцию (V)).



Целью статьи было установить возможность использования адсорбционно-каталитической деформации для получения скелетного никелевого катализатора с минимальным количеством остаточного алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе выбрана методика получения активного скелетного никеля обработкой никель-алюминиевого сплава водным раствором гидроксида натрия, подробно описанная в работах [3, 7]. Для исследований был выбран никель-алюминиевый сплав производства Кандалакшского металлургического комбината состава: никель – 49.5%, алюминий – 50.2%, железо – 0.3%, который был помолот согласно [3]. Помолотый сплав обрабатывали 8 М водным раствором гидроксида натрия в течение часа при 273–278 К и четырех часов при 373 К. Щелочной раствор, насыщенный алюминатами, заменяли новой порцией исходного раствора гидроксида натрия через каждые два часа. Активный катализатор отмывали от избытков гидроксида и алюминатов натрия дистиллированной водой и хранили под слоем воды не более двух суток.

Удельная поверхность и пористость скелетного никеля, полученного по данной методике, найденная из изотерм низкотемпературной адсорбции аргона, составляла $170 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$ (Ni) и $0.45\text{--}0.5 \text{ см}^3/\text{см}^3$ (Ni) соответственно [13, 14]. Результаты энергодисперсионной спектроскопии скелетного никеля показали, что, независимо от способа его получения, основными фазовыми составляющими катализатора являются металлический никель, оксид никеля, гидроксид алюминия и металлический алюминий в виде неразложившегося интералюминиды Ni_2Al_3 . Содержание остаточного алюминия в активном катализаторе составляло 10–15 мас. %. Основные физико-химические характеристики катализатора совпадали с данными литературы [1, 3, 4, 7]. Средний радиус составлял 7.2 мкм. Полученный катализатор представлен в табл. 1 под номером 1.

Для удаления остаточного алюминия использовали метод циклической обработки активного скелетного никеля пероксидом водорода в 8 М водном растворе гидроксида натрия [7]. Данный метод удаления остаточного алюминия заключался в следующем. В реактор гидрогенизации

Таблица 1. Режим обработки катализатора

№	$m_{\text{кт}}$, г	t реактора, °С	Скорость мешалки, об./мин	a	b	$V_{\text{H}_2}/m_{\text{кт}}$, см ³ /г	Число циклов	С участием аргона или без
1*	5	—	—	—	—	—	—	—
2**	5	333	3500	H ₂ O ₂	8.93×10^{-3}	40	4	с
3	5	333	2000	NaMal	8.93×10^{-3}	40	3	с
4	5	333	2000	NaMal	8.93×10^{-3}	40	2	без
5	5	333	2000	Пропен-2-ол-1	8.93×10^{-3}	40	4	без
6	5	333	2000	H ₂ O ₂	8.93×10^{-3}	40	3	без
7	5	333	2000	NaMal	4.47×10^{-3}	20	2	без
8	15	333	2000	NaMal	2.68×10^{-2}	40	2	без
9	5	328	3500	NaMal	8.93×10^{-3}	40	2	без
10	5	333	2000	NaMal	8.93×10^{-3}	40	2	без
11	5	333	2000	NaMal	1.34×10^{-2}	60	2	без
12	15	338	3500	NaMal	4.02×10^{-2}	60	2	без

* Исходный скелетный никелевый катализатор.

** Исходный вариант [7] получения пористого никеля (удаление остаточного количества алюминия из скелетного катализатора).

^a Гидрируемое соединение, где NaMal — малеат натрия.

^b Количество вводимого гидрируемого соединения в одном цикле, моль.

($V_{\text{общ}} = 390 \text{ см}^3$, $V_{\text{полезн}} = 360 \text{ см}^3$, $D_{\text{внешн}} = 83 \text{ мм}$, $d_{\text{внутр}} = 76 \text{ мм}$, $h = 92 \text{ мм}$) загружали 5 г (1.1 см^3) скелетного никеля и 100 см^3 8 М водный раствор гидроксида натрия. Насыщали водородом атмосферу реактора, герметизировали, и термостатировали при 333 К. Далее катализатор насыщали водородом при интенсивном перемешивании в течение 30 мин. Систему продували аргоном и обрабатывали катализатор пероксидом водорода в количестве $8.93 \text{ ммоль H}_2\text{O}_2$ при перемешивании (3500 об./мин) в течение 20 мин. После обработки катализатора систему продували водородом, включали перемешивание и дожидались полного прекращения поглощения водорода из газовой фазы. Цикл повторяли 4 раза. Полученный в результате такой обработки скелетный катализатор получил условное название “пористый никелевый катализатор” (представлен в табл. 1 под номером 2).

Кроме того, было решено приготовить ряд образцов с внесением ряда модификаций в методику. Во-первых, было решено попробовать заменить пероксид водорода на соединение, устойчивое в данных условиях. Для третьего образца (см. табл. 1), в качестве гидрируемого соединения, был выбран малеат натрия. Его выбор обосновывается тем, что он хорошо изучен [1, 2, 6, 15] и практически не дает побочных продуктов, в том числе не окисляет поверхность катализатора, а также малеат натрия и сукцинат натрия хорошо растворимы в щелочных растворах и в воде, что

позволяет легко очистить готовый катализатор. По аналогичным причинам был выбран и пропен-2-ол-1.

Во-вторых, было решено попробовать убрать стадии с использованием аргона. Таким образом образцы 4–12 (см. табл. 1) были приготовлены по следующей методике: в реактор жидкофазной гидрогенизации загружали скелетный никель массой 5–15 г и 100 см^3 водного раствора гидроксида натрия 25%. Реактор термостатировали при 328–338 К, продували водородом, насыщали катализатор водородом, при перемешивании (2000–3500 об./мин) катализатор обрабатывали 4.47×10^{-3} – 4.02×10^{-2} моль гидрируемого соединения (малеат натрия, пропен-2-ол-1, H₂O₂). Количество гидрируемого соединения подбиралось так, чтобы отношение количества водорода, необходимого на гидрирование, к массе катализатора составляло $V_{\text{H}_2}/m_{\text{кт}} = 20$ –60 см³/г. Сразу после введения гидрируемого соединения начинается поглощение водорода, которое заканчивается через 20 мин, после чего повторно вводят такое же количество гидрируемого соединения, как и в предыдущем цикле. Количество таких циклов составляло от 2 до 4. Количество поглощенного водорода фиксировалось в зависимости от времени поглощения. После проведения необходимого числа циклов выключали мешалку и извлекали готовый катализатор.

Таблица 2. Результат обработки катализатора

#	Количество алюминия, %	Радиус на максимуме распределения, мкм
1*	11.7 ± 0.13	7.2 ± 0.4
2**	(2.5–5) ± 0.11	(3.5–4.9) ± 0.3
3	2.5 ± 0.09	4.9 ± 0.2
4	3.2 ± 0.09	3.9 ± 0.2
5	3.6 ± 0.09	3.9 ± 0.2
6	3 ± 0.09	3.9 ± 0.2
7	4.3 ± 0.11	4.9 ± 0.3
8	3.1 ± 0.09	3.9 ± 0.2
9	3.1 ± 0.09	3.9 ± 0.2
10	3.3 ± 0.09	3.9 ± 0.2
11	2.5 ± 0.09	3.5 ± 0.2
12	2.2 ± 0.09	3.5 ± 0.2

* Исходный скелетный никелевый катализатор.

** Исходный вариант [7] получения пористого никеля (удаление остаточного количества алюминия из скелетного катализатора).

Таблица 3. Свойства молекул гидрируемых веществ

Соединение	Площадь полярной поверхности молекулы, Å ²	Тепловой эффект реакции восстановления при 20°C, кДж/моль
Малеат натрия	80.3 [16]	–149 [17]
Пропен-2-ол-1	20.2 [18]	–173 [19]
H ₂ O ₂	40.5 [20]	–384 [19]

Количество остаточного алюминия определяли с помощью энергодисперсионного анализа с помощью прибора Oxford Instruments NanoAnalysis (Великобритания). Микрофотографии были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (прибор VEGA 3 SBH SEM TESCAN, Чешская Республика). Распределение частиц по размерам было определено с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц Analysette 22 Compact (Fritsch, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

У полученных образцов (см. табл. 1) было определено количество остаточного алюминия и распределение по радиусу частиц катализатора. Данные представлены в табл. 2.

Из совместного анализа представленных в табл. 1 и 2 данных можно сделать ряд выводов.

1. Применение аргона не обязательно.

2. Влияние скорости перемешивания – незначительно. При увеличении скорости перемешивания в 1.75 раза – радиус частиц не меняется, а количество алюминия уменьшается на 6–12% относительно измеренных величин.

3. Наилучшие результаты дает использование малеата натрия, так как это позволяет сократить количество циклов, при этом количество остаточного алюминия минимально.

Можно сделать вывод, что малеат натрия приводит к наибольшей деформации частиц катализатора, так как алюминию проще провзаимодействовать с щелочью. Аналогично пропен-2-ол-1 вызывает наименьшую деформацию. Таким образом, можно расположить выбранные соединения по их влиянию на морфологию поверхности скелетного никелевого катализатора в следующий ряд:

пропен-2-ол-1 H₂O₂ Малеат натрия →

Увеличение адсорбционно-каталитических деформаций

Ранее [17] было высказано предположение, что величина адсорбционной деформации при протекании гетерогенных каталитических реакций может зависеть либо от теплового эффекта самой реакции, либо от теплоты адсорбции реагента, вызывающего эту деформацию. Совместный анализ данных табл. 2 и 3 подтверждает последнее утверждение.

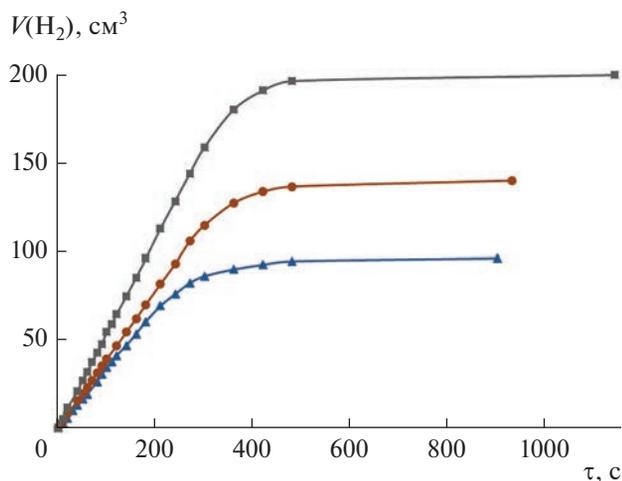


Рис. 1. Кинетика поглощения водорода при разных циклах обработки скелетного никелевого катализатора (образец 4, согласно табл. 1). \blacktriangle — 1й цикл обработки; \bullet — 2й цикл обработки; \blacksquare — 3й и последующие циклы обработки.

Дополнительным доказательством того, что количество алюминия в катализаторе уменьшается за счет реакции V , должно служить выделение водорода. На рис. 1 приведена кинетика поглощения водорода в ходе получения образца № 4 на различных циклах. Видно, что при первом и втором цикле количество поглощенного водорода значительно меньше, чем необходимо для восстановления малеата натрия. При этом на третьем и всех последующих циклах количество поглощенного водорода строго соответствовало количеству введенного малеата натрия. Аналогичная картина наблюдалась и при использовании пропен-2-ол-1 и H_2O_2 . Отличие состояло только в количестве циклов, которое было необходимо, чтобы количество поглощенного водорода начало совпадать со стехиометрией реакции.

Таким образом очевидно, что недостающий водород брался не из газовой фазы, а в результате протекания реакции V . Количество необходимых циклов (указано в табл. 1) считалось равным числу циклов, при которых количество поглощенного водорода было меньше стехиометрического количества необходимого для восстановления гидрируемого агента, т.е. число циклов, при которых шло растворение алюминия.

Так как согласно сделанным выводам происходит сильная деформация частиц катализатора, было решено наглядно пронаблюдать это с помощью растровой электронной микроскопии. На рис. 2 представлены микрофотографии для ряда полученных образцов, номера образцов совпадают с номерами в табл. 1.

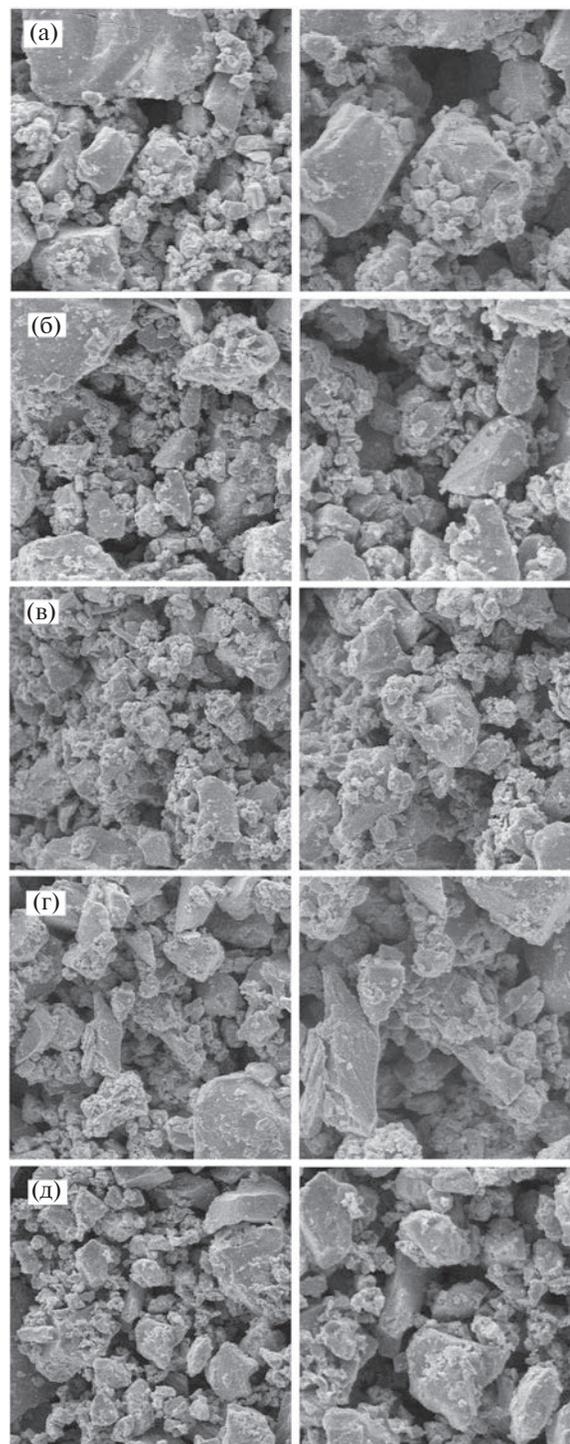


Рис. 2. (а) Пористый никелевый катализатор [21] (№ 2). Слева поле обзор: 31.3 мкм, справа — 15.7 мкм. (б) № 3. Слева поле обзор: 31.3 мкм, справа — 15.7 мкм. (в) № 4. Слева поле обзор: 31.3 мкм, справа — 15.7 мкм. (г) № 5. Слева поле обзор: 31.3 мкм, справа — 15.7 мкм. (д) № 6. Слева поле обзор: 31.3 мкм, справа — 15.7 мкм.

Так же для сравнения были использованы микрофотографии исходного скелетного никелевого катализатора, представленные в [17]. Из анализа микрофотографий синтезированных образ-

цов можно заключить, что частицы никелевых катализаторов представляют собой неправильные многогранники, осколки в основном со сглаженной поверхностью, острые углы незначительны, частицы изометричны и полидисперсны. Скелетный никелевый катализатор имеет крупные частицы со сглаженными мелкими частицами. Пористые образцы имеют более структурно однородные частицы, которые четко очерчены.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведения исследований показана возможность получения пористого никеля путем циклической обработки никеля Ренея различными соединениями, в том числе органическими, содержащими в своем составе кратные углеродные связи.

В результате проделанных экспериментов можно сделать вывод, что сущность метода удаления остаточного алюминия в скелетном никеле заключается в следующем. При большом количестве введенного в каталитическую систему гидриоксида водорода, последний в силу малого размера молекулы и сильной полярности ($\mu = 0.7 \times 10^{-29}$ Кл м [19]) в большом количестве адсорбируется на поверхности, в результате чего при реакции с адсорбированным водородом выделяется большое количество энергии, что приводит к сильным локальным перегревам и как результат к сильной деформации поверхности катализатора. При такой деформации вскрывается алюминий, с которым в силу стерических затруднений ранее не мог прореагировать гидроксид натрия. После устранения стерического затруднения (алюминий бывший в массиве частицы оказывается на ее поверхности) щелочь начинает активно довыщелачивать катализатор, и образовавшиеся алюминаты и тетрагидроксоалюминаты начинают растворяться. Остаточный алюминий растворяется необратимо и удаляется, таким образом, из массы катализатора. Аналогичным образом в таких же условиях действуют малеат натрия и пропен-2-ол-1.

С увеличением полярности молекулы возрастает адсорбционно-каталитическая деформация, что приводит к тому, что уменьшается количество необходимых циклов обработки.

Использование пористого никеля при проведении адсорбционных и кинетических измерений позволяет полностью устранить влияние остаточного алюминия на результаты эксперимента.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). Теоретический анализ выполнен в рамках Гранта Президента МК-4147.2022.1.3.

План работ согласован с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2022. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Румянцев Р.Н.* Гидрирование на гетерогенных катализаторах: монография / Ивановский гос. хим.-технолог. ун-т. Казань: Бук, 2020. 475 с. ISBN 978-5-00118-597-0.
2. *Ковтун В.Ф., Козлов В.А.* // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. № 8. С. 110–113.
3. *Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Князев А.В. и др.* Каталитические свойства и дезактивация скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации / Под ред. Князева А.В. Ивановский гос. хим.-технолог. ун-т. Казань: Бук. 2018. 316 с. ISBN 978-5-00118-185-9.
4. *Койфман О.И., Улитин М.В.* Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции / Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. 2009. 256 с.
5. *Лефедова О.В., Гостикин В.П.* // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1990. Т. 33. № 5. С. 46–50.
6. *Улитин М.В., Барбов А.В., Шалюхин В.Г., Гостикин В.П.* // Журн. прикладной химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 497–504.
7. *Койфман О.И., Барбов А.В., Гостикин В.П. и др.* Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов / Под ред. Койфмана О.И. М.: Красанд. 2016. 528 с.
8. *Нгуен В.М., Конюхов Ю.В., Рыжонков Д.И., Котов С.И.* // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2016. № 1. С. 4–11.
9. *Прозоров Д.А., Кузнецов В.В., Осадчая Т.Ю. и др.* // Российский химический журнал. 2018. Т. LXII. № 3. С. 29–38.
10. *Школин А.В., Фомкин А.А.* // Коллоидный журн. 2009. Т. 71. № 1. С. 116–121.
11. *Набиулин В.В., Фомкин А.А., Твардовский А.В.* // Журн. физической химии. 2011. Т. 85. № 11. С. 2100–2104.
12. *Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Осадчая Т.Ю. и др.* // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2017. Т. 60. № 6. С. 17–22.
13. *Афинеевский А.В., Лукин М.В., Прозоров Д.А.* // Российский химический журнал. 2016. Т. LX. № 2. С. 33–38.

14. Prozorov D.A., Afineevskii A.V., Lukin M.V. // Russian J. General Chemistry 2018. V. 88. № 9. P. 12.
15. Атоа К. // J. Chemical Education. 2007. V. 84. №. 12. P. 1948.
16. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Disodium-maleate#section=Chemical-and-Physical-Properties>.
17. Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. №. 2. С. 160–165.
18. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7858#section=Chemical-and-Physical-Properties>.
19. Брусенцева Л.Ю., Кудряшова А.А. Краткий справочник физико-химических величин некоторых неорганических и органических соединений. 2011. 68 с.
20. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/784#section=Chemical-and-Physical-Properties>.
21. Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Knyazev A.V., Osadchaya T.Y. // Chemistry Select. 2020. V. 5. №. 3. P. 1007–1012.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 628.386

ПОВЫШЕНИЕ АДсорбЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ПРИРОДНОГО
АЛЮМОСИЛИКАТА МОДИФИКАЦИЕЙ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ
И КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМ ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ

© 2023 г. Е. Г. Филатова^{а, *}, А. Д. Чугунов^а, Ю. Н. Пожидаев^а,
Е. Н. Оборина^б, И. А. Ушаков^б, С. Н. Адамович^б

^аИркутский национальный исследовательский технический университет,
ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074 Россия

^бИркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: efila@list.ru

Поступила в редакцию 02.06.2022 г.

После доработки 09.06.2022 г.

Принята к публикации 16.06.2022 г.

Исследована адсорбция ионов никеля(II) природным алюмосиликатом, модифицированным соляной кислотой с последующей иммобилизацией 1-(3-триэтоксисилилпропил)тиосемикарбазида (TSC). Серия адсорбентов AS-HCl-TSC получена обработкой AS-HCl растворами TSC с концентрацией 0.5, 1.0, 1.8, 3.5, 4.5, 5.8 мас. %. Адсорбционная способность полученных образцов исследована по отношению к ионам никеля(II). Наибольшая адсорбция ионов никеля(II) 165.7 мг/г соответствует образцу, обработанному раствором, содержащим 1% TSC. Последующее повышение концентрации модификатора приводит к снижению величины адсорбции. Можно предположить, что с увеличением концентрации модификатора, поверхность носителя покрывается более плотным слоем TSC. При этом внутренний объем носителя не участвует в обменных процессах, что в свою очередь способствует снижению величины адсорбции при увеличении концентрации модификатора. Адсорбционное равновесие, отвечающее постоянству составу концентраций ионов металлов в системе адсорбат-алюмосиликат AS-HCl-TSC, составило 90 мин. Для полученных адсорбентов AS-HCl-TSC исследована кинетика адсорбции ионов никеля(II). Получены кинетические уравнения псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Значения коэффициентов детерминации (0.98–0.99) указывают на то, что адсорбция ионов никеля(II) адсорбентом AS-HCl-TSC может быть описана уравнением псевдо-второго порядка. При концентрации модификатора TSC 1% начальная скорость адсорбции ионов никеля(II) составила 0.121 ммоль/(г мин). При этом значение константы скорости адсорбции – 0.082 г/(ммоль мин). Для образцов AS, AS-HCl, AS-TSC и AS-HCl-TSC адсорбционная емкость составила 5.9 мг/г (0.10 ммоль/г), 11.6 мг/г (0.20 ммоль/г) 16.6 мг/г (0.28 ммоль/г) и 165.7 мг/г (2.8 ммоль/г), соответственно.

Ключевые слова: алюмосиликаты модифицированные, активация HCl, кремнийорганический тиосемикарбазид, кинетика адсорбции, ионы никеля(II)

DOI: 10.31857/S0044185622700097, **EDN:** SIXLKY

ВВЕДЕНИЕ

В ряду адсорбционных материалов, предложенных для удаления ионов тяжелых металлов (ИТМ), большую группу составляют природные, синтетические и модифицированные алюмосиликаты [1–3].

Природные алюмосиликаты являются одним из наиболее распространенных видов осадочных пород, ресурсы которых практически не ограничены. Это обеспечивает их широкое применение в решении разнообразных технологических задач [4–6].

Алюмосиликаты представляют собой кристаллические структуры с упорядоченно распределенными микропорами одинакового размера, способные обмениваться анионами и катионами. Вследствие микропористой структуры природных алюмосиликатов большая часть обменных центров расположена внутри, поэтому находится вне досягаемости для крупных ионов и молекул [7].

Многочисленные исследования для обеспечения эффективного функционирования природных алюмосиликатов посвящены различным методам их модификации.

Химическая модификация может осуществляться посредством кислотной-щелочной обработки (влияющей на пористость и посторонние соединения), интеркаляцией и функционализацией посредством ионного обмена солями, редкоземельными металлами, ПАВ, органическими и полимерными веществами, способными к ионному обмену или комплексообразованию с удаляемыми ИТМ [8, 9]. Так, неорганические кислоты (соляная, серная, азотная, щавелевая, лимонная и др. кислоты) активируют поверхность алюмосиликатов посредством растворения алюминия и примесей в порах, частично вытесняя ионы K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} из слоев, что увеличивает пористость носителя. Увеличение концентрации кислоты в процессе модификации способствует улучшению скорости удаления загрязняющих веществ, но чрезмерное количество кислоты может привести к разрушению поверхности алюмосиликата и структуры внутренних пор [10, 11].

Модификация природного алюмосиликата (морденит-клиноптилолит) 12 М HCl с дальнейшим прокаливанием при 400°C позволила увеличить адсорбционную емкость благодаря процессу деалюминирования [12]. Модификация природного иранского клиноптилолита 5 М HCl привела к увеличению его удельной поверхности более чем в 6 раз. Результаты ИК-спектроскопии показали, что после модификации в группе Si—O—Si связи стали прочнее. Удаление кадмия и свинца из сточных вод таким модифицированным адсорбентом составило 85.9 и 98.9%, соответственно [13].

Перспективным методом модификации алюмосиликатов является прививка силанов, содержащих N- или S-функциональные фрагменты. Такой метод обеспечивает прочную иммобилизацию модификатора в полученных продуктах и приводит к повышению адсорбционной активности модифицированных продуктов по отношению к ИТМ за счет присутствия в составе силанов функциональных групп [14].

Ранее нами была осуществлена активация природного алюмосиликата соляной кислотой [15, 16], а также модификация этого минерала кремнийорганическим тиосемикарбазидом [17]. В обоих случаях показано заметное повышение адсорбционной активности модифицированного гейландита по отношению к ИТМ. Исходя из полученных результатов, мы предположили, что одновременное сочетание этих двух методов приведет к синергетическому эффекту, превосходящему сумму эффектов каждого из методов.

Целью данной работы явилось получение алюмосиликатов, модифицированных кремнийорганическим тиосемикарбазидом, предварительно активированных HCl, пригодных для извлечения ИТМ, в частности ионов никеля(II), из водных растворов.

ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали природные алюмосиликаты (AS) месторождения Восточного Забайкалья. По данным рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии исследуемые алюмосиликаты Забайкальского месторождения состоят из гейландита кальция $Ca[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 6H_2O$, а также примесных пород – санидина $KAlSi_3O_8$ и кристобалита SiO_2 [18]. Исследованные цеолиты относятся к группе каркасных алюмосиликатов, кристаллическая решетка которых образуется тетраэдрами $[SiO_4]^{4-}$ и $[AlO_4]^{5-}$, объединенными общими вершинами в трехмерный каркас [19]. Наличие полостей и каналов в микроструктуре минерала, а также достаточно большая свобода движения катионов и молекул воды определяет его адсорбционные свойства. В водной среде алюмосиликаты легко обменивают свои катионы (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ и др.) на ИТМ, находящиеся в растворе. В экспериментах использовали предварительно отсеченную на сите фракцию AS размером 0.5 мм.

Для модификации алюмосиликатов использовали 1-(3-триэтоксисилпропил)тиосемикарбазид (TSC) полученный конденсацией 3-триэтоксисилпропиламина с соответствующим тиосемикарбазидом [20].

Перед иммобилизацией TSC природные алюмосиликаты обрабатывали раствором соляной кислоты. Для получения алюмосиликатов, активированных HCl (AS-HCl), использовали методику, описанную в работе [21]. 100 г прогретых до постоянной массы алюмосиликатов при температуре 120–150°C перемешивали в 200 мл 12%-ного раствора HCl в течение двух суток. Затем суспензию фильтровали и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Полученные модифицированные алюмосиликаты сушили до постоянного веса и анализировали на содержание основных элементов.

Иммобилизацию TSC на поверхности алюмосиликата проводили следующим образом: 10 г воздушно-сухого алюмосиликата AS-HCl добавляли к 99.5 (99.0; 98.2; 96.5; 94.2) г гексана. К полученной смеси небольшими порциями в течение 10 минут прибавляли 0.5 (1.0; 1.8; 3.5; 4.5; 5.8;) г TSC для получения соответствующих модифицированных алюмосиликатов AS-HCl-TSC. Смесь нагревали до 50°C при перемешивании в течение 1 ч. Продукт фильтровали и промывали последовательно гексаном и этиловым спиртом для удаления избытка свободного TSC. Затем алюмосиликаты с иммобилизованными TSC сушили на воздухе в течение 12 ч и далее в сушильном при 110°C в течение 1 ч.

Исследование адсорбционных свойств модифицированных алюмосиликатов по отношению к

ионам никеля(II) проводили на модельных растворах, приготовленных из $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ квалификации “х. ч.” и дистиллированной воды. Максимальная концентрация ионов никеля(II) составляла 400 мг/л. Выбор исходной концентрации модельных растворов обоснован реальным составом производственных концентрированных растворов гальванического производства, содержащих ИТМ. Содержание ионов никеля(II) в растворах определяли по стандартным методикам [22, 23].

Кинетические исследования выполняли при 25°C. Время перемешивания – 180 минут. Исходная концентрация ионов никеля(II) в растворе составляла 400 мг/л. Масса адсорбента – 0.2 г. Объем раствора – 0.1 л. Поглощение адсорбата в момент времени τ , A_τ (мг/г), рассчитывали по уравнению:

$$A_\tau = \frac{C_0 - C_\tau}{m} V, \quad (1)$$

где C_0 и C_τ – исходная и концентрация адсорбата в растворе в момент времени τ , мг/л; V – объем раствора, л; m – масса адсорбента, г.

Величину адсорбции при достижении адсорбционного равновесия (A , мг/г) вычисляли по уравнению:

$$A = \frac{C_0 - C_{\text{равн}}}{m} V, \quad (2)$$

где C_0 и $C_{\text{равн}}$ – исходная и равновесная концентрации металла в растворе, мг/л; V – объем раствора, л; m – масса адсорбента, г.

Температуру поддерживали с помощью термостата УТУ-4, исследования проводили при температуре 25°C. Перемешивание осуществляли при помощи магнитной мешалки (1500 об./мин). Условия перемешивания во всех опытах выдерживали постоянными. Кислотность модельных растворов во всех экспериментах соответствовала pH 5–6.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно результатам рентгенофазового анализа алюмосиликаты, активированные HCl, сохраняют в своем составе гейландит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, санидин KAlSi_3O_8 и кристобалит SiO_2 [24]. Рельеф поверхности алюмосиликатов, в том числе гейландита AS, достаточно неоднороден из-за сосуществования различных кристаллических фаз и примесей аморфных материалов [25]. Нами ранее установлено, что при активировании алюмосиликатов HCl более чем в два раза увеличивается их удельная поверхность (от 33 до 75 м²/г) и удельный объем пор (от 0.015 до 0.036 см³/г). Средний размер пор сокращается от 1.8 до 1.6 нм. По данным элементного анализа отношение Si/Al ста-

новится равным 6.8, тогда как для природных аналогов это отношение составляет 3.5 [26]. Вероятно, при кислотной активации происходит растворение примесных пород, а также удаление ионов алюминия, из бесконечного тетраэдрического каркаса сорбента, образованного AlO_4 и SiO_4 . Это приводит к разрушению основного компонента гейландита и уплотнению силикатного слоя сорбента, что сопровождается потерей массы алюмосиликата на 11%.

Повышение удельной поверхности и удельного объема пор алюмосиликата в результате кислотной активации создает благоприятные условия для более эффективного закрепления кремнийорганического модификатора на поверхности AS–HCl в сравнении с исходным алюмосиликатом AS.

Последующую модификацию алюмосиликата, активированного HCl (AS–HCl), проводили в растворах TSC в гексане с массовой долей TSC 0.5; 1.0; 1.8; 3.5; 4.5 и 5.8%. Химическая модификация является результатом гидролиза и конденсации кремнийорганического аппарата с поверхностными гидроксогруппами AS по схеме 1.

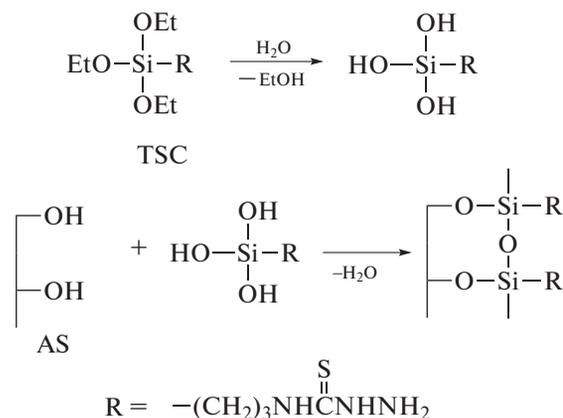


Схема 1. Модификация алюмосиликата AS–HCl кремнийорганическим тиосемикарбазидом TSC.

Фиксация TSC на поверхности носителя подтверждена данными сканирующей электронной микроскопии СЭМ, ИК спектроскопии и анализом энергодисперсионных рентгеновских спектров ЭДС [17].

Степень модификации кремнийорганическим тиосемикарбазидом алюмосиликата, активированного соляной кислотой, оценивали по увеличению массы AS–HCl в процессе графтирования TSC на его поверхности. Содержание модификатора в алюмосиликате линейно увеличивается в соответствии с повышением концентрации раствора TSC (табл. 1).

Адсорбционная способность алюмосиликатов AS–HCl модифицированных TSC (AS–HCl–TSC) исследована по отношению к ионам никеля(II). На гистограмме (рис. 1) представлена за-

Таблица 1. Степень модификации AS–HCl кремнийорганическим тиосемикарбазидом TSC (исходная масса AS–HCl 10 г)

Массовая доля (TSC) в растворе, %	Масса AS–HCl–TSC, г	Прирост массы, г	Массовая доля (TSC) в AS–HCl–TSC, %
0.5	10.31	0.31	3.0
1.0	10.50	0.50	4.8
1.8	10.93	0.93	8.5
3.5	11.74	1.74	14.8
4.5	11.99	1.99	16.6
5.8	12.08	2.08	17.2

висимость адсорбции Ni(II) от массовой доли TSC в растворе модификатора.

Как видно из представленных данных, для модифицированного продукта AS–HCl–TSC отсутствует корреляция между степенью модификации алюмосиликата и адсорбцией ионов никеля(II) (рис. 1). Наибольшее значение величины адсорбции 165.7 мг/г соответствует образцу, обработанному раствором, содержащим 1% TSC. Последующее повышение концентрации модификатора приводит к снижению величины адсорбции. Можно предположить, что с увеличением концентрации модификатора, поверхность носителя покрывается более плотным слоем TSC, препятствующем диффузии ионов металла внутрь зерна. При этом внутренняя поверхность носителя не участвует в обменных процессах, что в свою очередь способствует снижению величины адсорбции при увеличении концентрации модификатора.

На рис. 2 представлены кинетические кривые адсорбции ионов никеля(II) адсорбентом AS–HCl–TSC, полученные при разных концентрациях модификатора TSC.

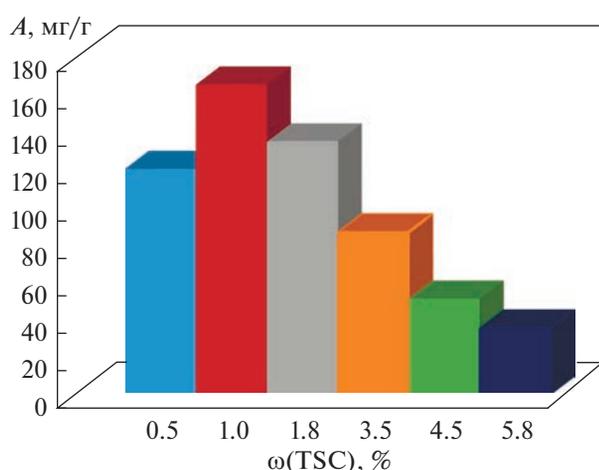


Рис 1. Зависимости адсорбции ионов никеля(II) от концентрации модификатора TSC.

Адсорбционное равновесие, отвечающее постоянству составу концентраций ионов металлов в системе адсорбат–алюмосиликат AS–HCl–TSC, составило 90 мин (рис. 2). Полученные результаты по кинетике адсорбции ионов никеля(II) были соотнесены с аналогичными результатами для адсорбентов AS [27] и AS–HCl [24] и AS–TSC [17]. В табл. 2 приведены данные по времени достижения адсорбционного равновесия и адсорбционной способности для природных и модифицированных алюмосиликатов по отношению к ионам ионом никеля(II).

Как видно из представленных данных (табл. 2) модификация алюмосиликатов кремнийорганическим аппретом TSC, предварительно активированных HCl, приводит к повышению адсорбционной активности полученных адсорбентов AS–HCl–TSC по отношению к ионам Ni(II) в 28 раз в сравнении с природными образцами AS; в 14 раз в сравнении с адсорбентами, активированными AS–HCl и 10 раз в сравнении с модифицированными образцами AS–TSC. Для образцов AS, AS–HCl, AS–TSC и AS–HCl–TSC адсорбции

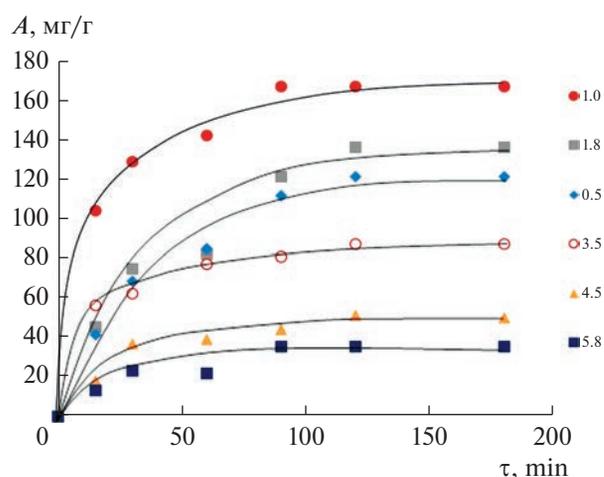


Рис 2. Кинетические кривые адсорбции ионов никеля(II) адсорбентом AS–HCl–TSC (0.5; 1.0; 1.8; 3.5; 4.5; 5.8% – концентрация модификатора TSC).

онная емкость составила 5.9 мг/г (0.10 ммоль/г), 11.6 мг/г (0.20 ммоль/г), 16.6 мг/г (0.28 ммоль/г) и 165.7 мг/г (2.8 ммоль/г) соответственно.

Полученные кинетические кривые адсорбции ионов никеля(II) адсорбентом AS–HCl–TSC обработаны с применением уравнения псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Кинетику адсорбции обычно описывают уравнением псевдо-первого порядка [28]:

$$\lg(A - A_t) = \lg A - k\tau/2.303, \quad (3)$$

где A – адсорбция, ммоль/г; A_t – адсорбция за время τ , ммоль/г; k – константа скорости адсорбции псевдо-первого порядка, мин^{-1} .

Для определения константы скорости адсорбции k и коэффициента детерминации R^2 использованы линейные зависимости $\lg(A - A_t) = f(\tau)$ (рис. 3).

По тангенсу угла наклона, представленных зависимостей (рис. 3) получены значения констант скоростей адсорбции никеля(II) в зависимости от концентрации модификатора TSC 0.5; 1.0; 1.8; 3.5; 4.5; 5.8%. Определены коэффициенты детерминации R^2 (табл. 3).

Максимальное значение константы скорости адсорбции ионов никеля(II) соответствует 0.030 мин^{-1} при этом концентрация модификатора TSC составила 1%. Значения коэффициентов детерминации в интервале от 0.94 до 0.96 (табл. 3) свидетельствует о том, что кинетика адсорбции ионов никеля(II) рассматриваемыми алюмосиликатами адекватно описывается уравнением псевдо-второго порядка.

Уравнение адсорбции псевдо-второго порядка имеет вид [29]:

$$\tau/A_t = 1/h + \tau/A, \quad (4)$$

где A – адсорбция, ммоль/г; A_t – адсорбция за время τ , ммоль/г; h – начальная скорость адсорбции при $\tau \rightarrow 0$ $h = kA^2$, ммоль/(г мин); k – константа скорости адсорбции псевдо-второго порядка, г/(ммоль мин).

По величине отрезков, полученных при пересечении представленных прямых с осью ординат (рис. 4), определены значения начальной скорости адсорбции и константы скорости псевдо-второго порядка для ионов никеля(II). Получены коэффициенты детерминации R^2 (табл. 4).

Начальная скорость адсорбции ионов никеля(II) составила $0.121 \text{ ммоль}/(\text{г мин})$ при концентрации модификатора TSC равной 1%. При этом значение константы скорости адсорбции – $0.082 \text{ г}/(\text{ммоль мин})$. Значения коэффициентов детерминации составляет 0.98–0.99 (табл. 4). Отсюда можно сделать заключение, что адсорбция ионов никеля(II) алюмосиликатом AS–HCl–TSC может быть описана уравнением псевдо-второго

Таблица 2. Величина адсорбции и время адсорбционного равновесия

Адсорбент	Время достижения равновесия, мин	A , мг/г
AS [29]	120	5.9
AS–HCl [26]	90	11.6
AS–TSC [17]	120	16.6
AS–HCl–TSC	90	165.7

Таблица 3. Константы скорости уравнения псевдо-первого порядка

Концентрация модификатора, %	k , мин^{-1}	R^2
0.5	0.026	0.96
1.0	0.030	0.95
1.8	0.022	0.94
3.5	0.028	0.94
4.5	0.027	0.95
5.8	0.026	0.96

порядка. Это предполагает лимитирование процесса адсорбции химической реакцией ионов никеля(II) с поверхностными функциональными группами алюмосиликата.

Совокупность полученных результатов, а также анализ кинетических кривых адсорбции ионов никеля(II) и данные ИК спектроскопии [17] позволяют предположить, что адсорбция ионов никеля(II) на поверхности модифицированных алюмосиликатов сопровождается образованием хелатных комплексов (состава 1 : 1) за счет донор-

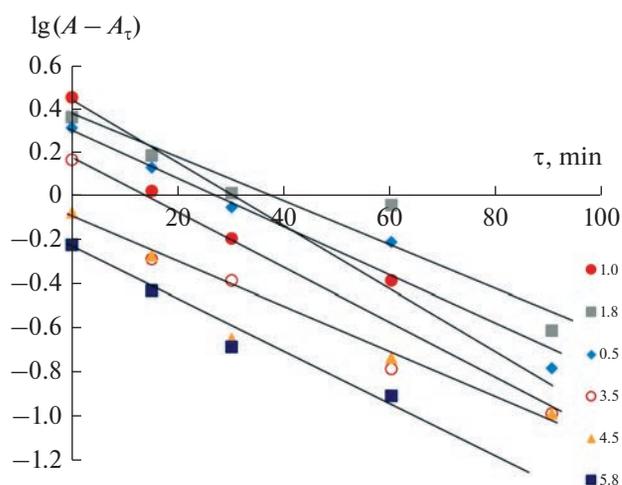


Рис. 3. Кинетические кривые адсорбции ионов никеля(II) псевдо-первого порядка (0.5; 1.0; 1.8; 3.5; 4.5; 5.8% – концентрация модификатора TSC).

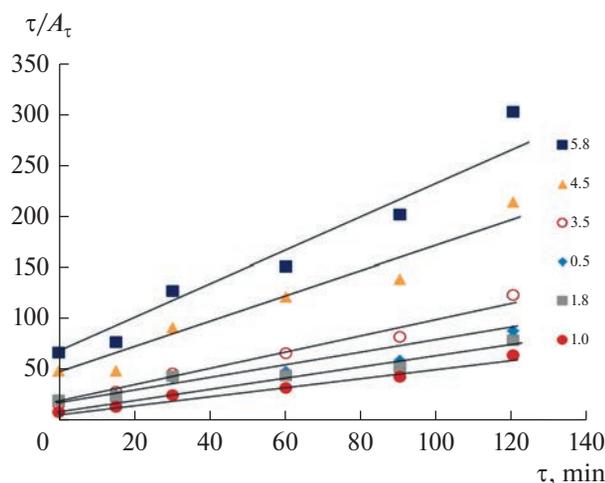


Рис. 4. Кинетические кривые адсорбции ионов никеля(II) псевдо-второго порядка (0.5; 1.0; 1.8; 3.5; 4.5; 5.8% – концентрация модификатора TSC).

но-акцепторного взаимодействия ионов металла с атомами азота и серы тиосемикарбазидного фрагмента (схема 2).

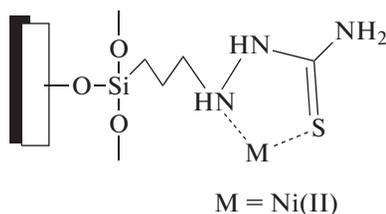


Схема 2. Строение хелатных комплексов ионов никеля(II) на поверхности AS–TSC.

Выше сказано, что при активации алюмосиликатов HCl происходит удаление ионов алюминия, из бесконечного тетраэдрического каркаса сорбента, образованного AlO_4 и SiO_4 . Это приводит к разрушению основного компонента гейландита и уплотнению силикатного слоя сорбента, а, следовательно, и увеличению адсорбционной способности. Вероятно, наложение двух составляющих таких как предварительная активация HCl и иммобилизация TSC на поверхности алюмосиликатов AS приводит к значительному увеличению

сорбционной способности полученных адсорбентов AS–HCl–TSC.

Полученные результаты исследований подтверждают высокую эффективность использования полученных адсорбентов AS–HCl–TSC пригодных для извлечения ИТМ, в частности ионов никеля(II) из концентрированных водных растворов.

ВЫВОДЫ

1. Иммобилизацией 1-(3-триэтоксисилилпропил)тиосемикарбазида (TSC) на поверхности природного алюмосиликата, предварительно активированного HCl, получены модифицированные адсорбенты AS–HCl–TSC. Модифицированные алюмосиликаты демонстрируют существенное повышение адсорбционной активности по отношению к ионам никеля(II). Для образцов AS–HCl–TSC, полученных при концентрации модификатора TSC 1%, адсорбция ионов никеля(II) составила 165.7 мг/г (2.8 ммоль/г), что в 28 раз выше аналогичного показателя исходного алюмосиликата AS.

2. Исследована кинетика адсорбции ионов никеля(II) адсорбентом AS–HCl–TSC. Получены кинетические уравнения псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Значения коэффициентов детерминации (0.98–0.99) указывают на то, что адсорбция ионов никеля(II) адсорбентом AS–HCl–TSC может быть описана уравнением псевдо-второго порядка. При концентрации модификатора TSC 1% начальная скорость адсорбции ионов никеля(II) составила 0.121 ммоль/(г мин). При этом значение константы скорости адсорбции – 0.082 г/(ммоль мин).

3. Адсорбция ионов никеля(II) на поверхности модифицированных алюмосиликатов AS–HCl–TSC сопровождается образованием хелатных комплексов (состава 1 : 1) за счет донорно-акцепторного взаимодействия ионов металлов с атомами азота и серы тиосемикарбазидного фрагмента.

Таблица 4. Константы скорости уравнения псевдо-второго порядка

Концентрация модификатора, %	$1/h$	h , ммоль/(г мин)	k , г/(ммоль мин)	R^2
0.5	20.51	0.049	0.133	0.99
1.0	8.27	0.121	0.082	0.98
1.8	20.59	0.049	0.085	0.99
3.5	16.4	0.061	0.581	0.99
4.5	41.14	0.024	2.273	0.98
5.8	56.69	0.018	6.336	0.98

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang S., Peng Y. // *Chemical Engineering Journal*. 2010. V. 156. № 1. P. 11–24.
2. Irannajad M., Kamran Haghghi H. // *Environmental Processes*. 2020. V. 8. № 1. P. 1–29.
3. Malamis S., Katsou E. // *J. hazardous materials*. 2013. V. 252. P. 428–461.
4. Bacakova L., Vandrovцова M., Kopova I., Jirka I. // *Biomaterials Science*. 2018. V. 6. P. 974–989.
5. Jiang N., Shang R., Heijman S.G.J., Rietveld L.K. // *Water Research*. 2018. V. 144. P. 145–161.
6. Ghasemi Z., Sourinejad I., Kazemian H., Rohani S. // *Reviews in Aquaculture*. 2018. V. 10. № 1. P. 75–95.
7. Reeve P.J., Fallowfield H.J. // *J. Environmental Management*. 2018. V. 205. P. 253–261.
8. Corda N., Srinivas Kini M. // *Separation Science and Technology*. 2020. V. 55. № 15. P. 2679–2698.
9. Yuna Z. // *Environmental Engineering Science*. 2016. V. 33. № 7. P. 443–454.
10. Prabhu P.P., Prabhu B.A. // *International Conference on Research in Mechanical Engineering Sciences*. 2018. V. 144. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201814402021>
11. Vengris T., Binkiene R., Sveikauskaite A. // *Applied Clay Science*. 2001. V. 18. № 3–4. P. 183–190.
12. Wahono S.K., Stalin J., Addai-Mensah J., Skinner W., Vinu A., Vasilev K. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020. V. 294. P. 109871.
13. Binabaj M., Nowee S.M., Ramezani N. // *International J. Environmental Science and Technology*. 2017. V. 15. № 7. P. 1509–1520.
14. Wamba A.G.N., Kofa G.P., Koungou S.N., Thue P.S., Lieta E.C., Dos Reis G.S., Kayem J.G. // *J. Environmental Chemical Engineering*. 2018. V. 6. № 2. P. 3192–3203.
15. Филатова Е.Г., Помазкина О.И., Пожидаев Ю.Н. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2017. Т. 53. № 6. С. 596–601.
16. Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н., Помазкина О.И. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2016. Т. 52. № 3. С. 285–289.
17. Adamovich S.N., Filatova E.G., Pozhidaev Yu.N., Ushakov I.A., AlChugunov A.D., Oborina E.N., Rozentsweig I.B., Verpoort F. // *J. Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2021. V. 129. P. 396–409.
18. Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н., Помазкина О.И. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2020. Т. 56. № 5. С. 479–484.
19. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 782 с.
20. Власова Н.Н., Оборина Е.Н., Белоусова Л.И., Ларина Л.И. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2018. Т. 54. № 1. С. 78–84.
21. Хальченко И.Г., Шапкин Н.П., Свистунова И.В., Токарь Э.А. // *Бутлеровские сообщения*. 2015. Т. 41. № 1. С. 74–82.
22. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. *Химический анализ производственных сточных вод*. М.: Химия, 1974. 336 с.
23. Марченко. З. *Фотометрическое определение элементов*. М.: Мир, 1971. 502 с.
24. Филатова Е.Г., Помазкина О.И., Пожидаев Ю.Н. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2017. Т. 53. № 6. С. 596–601.
25. Kantiranis N., Sikalidis K., Godelitsas A., Squires C., Papastergios G., Filippidis A. // *J. Environ. Manag.* 2011. V. 92. P. 1569–1576.
26. Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н., Помазкина О.И. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2016. Т. 52. № 3. С. 285–289.
27. Помазкина О.И., Филатова Е.Г., Пожидаев Ю.Н. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014. Т. 50. № 3. С. 262–267.
28. Shirzadi H., Nezamzadeh-Ejhih A. // *J. Molecular Liquids*. 2017. V. 230. P. 221–229.
29. Anari-Anaraki M., Nezamzadeh-Ejhih A. // *J. Colloid and Interface Science*. 2015. V. 440. P. 272–281.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА МЕТАНА НА МИКРОПОРИСТОМ
АКТИВНОМ УГЛЕ В СИСТЕМЕ ОБЪЕМНОГО ХРАНЕНИЯ

© 2023 г. А. А. Прибылов^{а, *}, А. А. Фомкин^а, А. В. Школин^а, И. Е. Меньщиков^а

^аФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, стр. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: pribylov_34@mail.ru

Поступила в редакцию 11.05.2022 г.

После доработки 18.05.2022 г.

Принята к публикации 23.05.2022 г.

Методом термохимической активации отходов обработки древесины в H_3PO_4 при 1173 К получен микропористый углеродный адсорбент ЕС-103(1) с удельным объемом микропор $W_0 = 0.80 \text{ см}^3/\text{г}$ и шириной микропор $X_0 = 1.32 \text{ нм}$. Удельная поверхность адсорбента по БЭТ составляет $S_{\text{БЭТ}} = 2115 \text{ м}^2/\text{г}$. При 303 К и 20 МПа адсорбционная активность адсорбента достигает $\sim 22 \text{ мас. \%}$ по метану. Дифференциальные мольные изостерические теплоты адсорбции метана в основной области заполнения микропор плавно падают с ~ 16 до 12 кДж/моль. Для увеличения адсорбции метана необходимо использовать структуры, позволяющие дополнительно увеличить энергию адсорбции за счет энергии ассоциирования адсорбата в микропорах. Объемная плотность адсорбированного метана на компактированном адсорбенте ЕС-103(1) со связующим при давлении 10 МПа достигает $200 \text{ нм}^3/\text{м}^3$.

Ключевые слова: адсорбция, углеродный микропористый адсорбент, метан, адсорбция природного газа, высокие давления, термодинамика адсорбции, ТОЗМ

DOI: 10.31857/S0044185622700073, **EDN:** PSYTGS

ВВЕДЕНИЕ

Системы объемного хранения природного газа в адсорбированном состоянии могут быть перспективными в разных отраслях промышленности, использующих природный газ. В частности такие системы перспективны для создания газовых автомобильных аккумуляторов, мобильных систем транспортировки газа к удаленным потребителям, локальных хранилищ природного газа у потребителей с неравномерным (сезонным) потреблением природного газа и т.д. Главным недостатком газообразного природного газа при нормальном давлении, является его малая плотность [1]. Поэтому при транспортировке природного газа широко используется метод трубной транспортировки в сжиженном виде [2] и транспортировки в сжиженном состоянии (СПГ) [3]. Кроме того, в существующих технологиях используется сжиженный природный газ (КПГ) в баллонных системах [2].

Однако эти технологии имеют свои недостатки. Хранение газа в сжиженном состоянии (СПГ) при криогенных температурах и давлении близко к атмосферному, реализуется только с применением специальных технологий. Этот способ наиболее эффективен и широко применяется при

хранении и транспортировке газа в сверхбольших объемах, но в сфере малых потребителей газа он недостаточно эффективен из-за технологических сложностей и высоких требований по безопасности [1].

Технология КПГ сопряжена с высокими энергетическими затратами при сжатии газа. Газ находится в тяжелых, металлоемких или дорогих сосудах из композитных материалов, высоки риски пожара и взрывоопасности. Трубная транспортировка сопряжена с ограничениями в логистике и высокими затратами на подключение к газовой системе.

Использование природного газа метана имеет существенные экологические преимущества по сравнению с традиционными видами топлива на основе нефтепродуктов. В частности природный газ метан, в качестве моторного топлива не требует присадок на основе свинца или иных тяжелых металлов для увеличения октанового числа, что приводит к отсутствию их выброса в атмосферу. Кроме того в выхлопных газах отсутствуют твердые частицы от присадок и сажи, приводящих к развитию респираторных и сердечнососудистых заболеваний у населения. К тому же в выхлопных газах и отходящих газах тепловых электростанций отсутствуют соединения серы и как след-

Таблица 1. Элементный химический состав поверхности пробы углеродного адсорбента ЕС-103(1)

Элемент	wt %	at %
С	88.99	91.69
О	10.47	8.10
Р	0.54	0.22

стве, отсутствует эмиссия двуокиси серы, типичного компонента выхлопных газов [4].

Широкое применение газового топлива для удаленных потребителей сдерживается отсутствием эффективных, пожаро- и взрывобезопасных систем хранения и транспортировки природного газа, с увеличенной плотностью. В связи с этим в настоящее время во всем мире интенсивно ведутся работы по созданию конкурентоспособных адсорбционных систем хранения природного газа [5–9].

К адсорбентам, перспективным для систем объемного хранения метана, помимо адсорбционных требований, предъявляются также требования объемной плотности аккумулированного газа при 298 К и 35 бар – не менее 263 nm^3/m^3 [10]¹.

Важно, при этом, чтобы адсорбент имел высокую адсорбционную активность по метану, обладал высоким объемом микропор, характерной энергией адсорбции, был гидрофобен. Анализ литературных данных по адсорбции метана на углеродных адсорбентах показал, что перспективными адсорбентами могут быть адсорбенты с удельной поверхностью по БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$), около 1500–2000 $\text{m}^2/\text{г}$ [11].

Наиболее подходящими адсорбентами для решения этой задачи могут быть микропористые углеродные адсорбенты. В связи с этим, важными и актуальными являются проблема синтеза адсорбентов с оптимальной пористой структурой и исследование термодинамических свойств систем, обеспечивающих высокую адсорбционную активность по метану.

ОБЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Адсорбент

Углеродный микропористый адсорбент ЕС-103(1) синтезировали путем карбонизации отходов деревопереработки при 673–1073 К и последующей химической активации при 1273°C в присутствии H_3PO_4 . Структурно-энергетические характеристики адсорбента исследовали на установке *Autosorb iQ* (фирма Quantachrome) по изотерме адсорбции азота при 77 К с использованием Теории

объемного заполнения микропор (ТОЗМ) М.М. Дубинина [12], уравнений БЭТ и Кельвина [13].

Изотерма адсорбции-десорбции азота на адсорбенте ЕС-103(1) в области заполнения микропор, обратима, но при высоких заполнениях имеет петлю гистерезиса, что свидетельствует о наличии в структуре адсорбента микро- и мезопор. Структурно-энергетические характеристики полученного адсорбента таковы: Удельный объем микропор $W_0 = 0.80 \text{ cm}^3/\text{г}$; характеристическая энергия адсорбции по азоту, $E = 5.5 \text{ кДж/моль}$; характеристическая энергия адсорбции по стандартному пару бензолу, $E_0 = 16.67 \text{ кДж/моль}$; ширина микропор $X_0 = 1.32 \text{ nm}$; удельная поверхность адсорбента по БЭТ, $S_{\text{БЭТ}} = 2115 \text{ m}^2/\text{г}$; удельная поверхность мезопор, $S_{\text{me}} = 353.0 \text{ m}^2/\text{г}$; объем сорбирующих пор, $W_{0s} = 1.055 \text{ cm}^3/\text{г}$ [14], общий объем пор, $W_s = 1.50 \text{ cm}^3/\text{г}$; насыпная плотность адсорбента $d = 350 \text{ г/дм}^3$. По [12] связь между характеристическими энергиями азота и бензола вводится путем использования коэффициента подобия $\beta_{\text{N}_2} = E_{\text{N}_2}/E_0 = 0.33$. Эффективную ширину (диаметр) микропор рассчитывали по формуле $X_0 = 24/E_0$ (нм). Коэффициент подобия для метана рассчитали по отношению параксенов метана и бензола через инкременты Сагдена $\beta_{\text{CH}_4} = 0.35$. Удельную поверхность $S_{\text{БЭТ}}$ определяли по начальной части изотермы адсорбции азота при относительных давлениях до $p/p_s = 0.3$.

Оценки адсорбции метана на модельных шелевидных углеродных адсорбентах методом численного моделирования Молекулярной Динамики в [15] показано, что на зависимости плотности от ширины микропор имеются три характерных максимума, соответствующих ширине пор I (~0.7–0.9) нм, II (~1.0–1.1) и III (~1.4–1.5) нм при которых образуются адсорбционные ассоциаты метана в микропорах. При таких параметрах пористой структуры, энергия взаимодействия “адсорбент–адсорбат” достигает максимума, вследствие образования адсорбционных ассоциатов в порах и к дополнительному увеличению адсорбции метана. Из этого следует, что синтезированный микропористый адсорбент ЕС-103(1) обладает микропористой структурой близкой структуре типа III.

Как следует из табл. 1 активный уголь ЕС-103(1) состоит в основном из углерода С ~ 91.69 ат. % и небольших примесей: О ~ 8.10 ат. %; Р ~ 0.22 ат. % и др. Таким образом адсорбция метана в основном определяется взаимодействием в поле, создаваемом поверхностью углерода.

Адсорбат

В работе использовали метан (CH_4) марки О.СЧ., обладавшем чистой 99.999%. Его физико-

¹ * nm^3/m^3 – количество метана в m^3 при нормальной температуре 293 К и давлении 101 кПа, отнесенное к кубическому метру объема системы хранения.

химические характеристики по [16]: молекулярная масса: $\mu = 16.0426$ г/моль; нормальная температура кипения $T_0 = 111.66$ К; критическая температура $T_c = 190.77$ К; критическое давление $p_c = 4.626$ МПа.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы адсорбции

В работе измерение адсорбции метана при температурах 303, 313, 323, 333 К и давлениях до 40 МПа проводили объемно-весовым методом [17].

Адсорбцию метана определяли, как полное содержание вещества в адсорбционном поле адсорбента.

$$a = (N - (V - W)\rho_g) / m_0. \quad (1)$$

Здесь N – общее количество газа, введенного в измерительный объем; V – общий объем системы; $W = W_{He} + W_{os}$ – объем адсорбента, включающий объем адсорбента, определенный калибровкой по гелию W_{He} и объемом сорбирующих пор W_{os} ; ρ_g – плотность газовой фазы при заданном давлении p и температуре T ; m_0 – масса регенерированного адсорбента. Погрешности измерений составили: давления ± 0.015 МПа, температуры ± 0.3 К, адсорбции $\pm 4 \times 10^{-4}$ г.

На рис. 1 представлены зависимости адсорбции метана на углеродном микропористом адсорбенте от давления при температурах 303, 313, 323 и 333 К.

Из данных, представленных на рис. 1, следует, что адсорбция метана на адсорбенте ЕС-103(1) обратима, быстро растет при давлениях до ~ 10 МПа, и далее проявляется тенденция к насыщению. При температуре 303 К и давлении 20 МПа адсорбция составляет ~ 13.9 ммоль/г (~ 22.0 мас. %). С ростом температуры адсорбция падает.

Объемная плотность адсорбционной системы

Емкость адсорбционной системы хранения складывается из объемов газа в адсорбированном и газообразном состояниях при заданных давлениях и температурах. Для характеристики эффективности адсорбционного аккумулирования газа используют показатель удельной объемной емкости аккумулирования газа $w_{уд}$ [м³(н.т.д.)/м³], как количество газа в кубическом метре системы, заполненной адсорбентом

$$w_{уд} = w_{адс}(P, T) + w_g(P, T). \quad (2)$$

В (2) $w_{адс}$ и w_g – удельные объемы газа в адсорбированном и газообразном состояниях. Удельный объем газа в адсорбированном состоянии $w_{адс}$ зависит от насыпной плотности адсорбента d ,

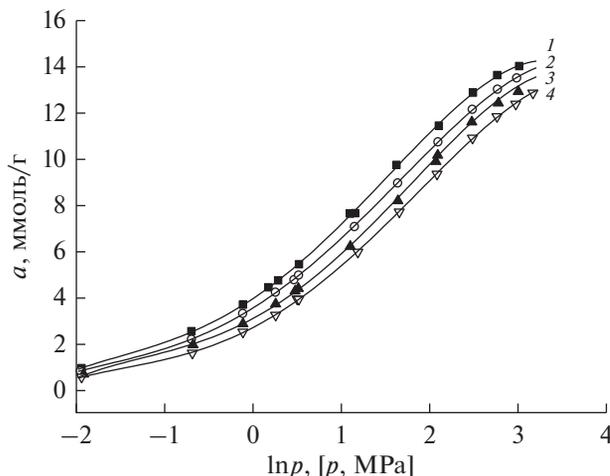


Рис. 1. Изотермы адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте ЕС-103(1) при температурах, К: 1 – 303, 2 – 313, 3 – 323, 4 – 333 К. Символы – экспериментальные данные; линии – аппроксимация.

его удельного объема с учетом объема сорбирующих пор W_{os} , массы адсорбента m_0 , адсорбции, давления и температуры. Удельный объем газа в газообразном состоянии w_g зависит от порозности, т.е. объема между зернами адсорбента, p и T . Из (2) следует, что удельная объемная емкость аккумулирования метана существенно зависит от насыпной плотности адсорбента d . На рис. 2 представлены зависимости удельных объемных плотностей аккумулирования метана на адсорбенте ЕС-103(1) от давления при температурах 303, 313, 323, 333 К для компактированного активного угля со связующим с плотностью $d = 600$ г/дм³ [5].

Как следует из рис. 2 удельная объемная плотность метана в системе с адсорбентом достигает ~ 200 нм³/м³.

Изостеры адсорбции

По экспериментальным изотермам построили изостеры адсорбции метана (рис. 3).

Из рис. 3 следует, что изостеры адсорбции метана в микропористом углеродном адсорбенте ЕС-103(1) во всем диапазоне исследованных температур и давлений хорошо аппроксимируются прямыми линиями, что свидетельствует об отсутствии энергетических переходов в адсорбционной системе “адсорбент–адсорбат” [18].

Изостерическая теплота адсорбции

На основе полученных данных рассчитали зависимости дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции q_{st} метана от величины адсорбции. По определению теплота адсорбции есть разность между мольной

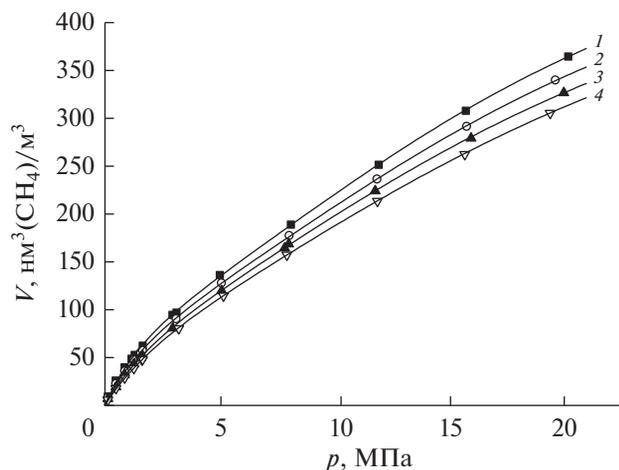


Рис. 2. Зависимость удельной объемной плотности аккумулирования метана на адсорбенте EC-103(1) от давления при температурах, K : 303, 313, 323, 333 К. Значки – экспериментальные данные, сплошные линии – аппроксимация.

энтальпией газовой фазы h_g и дифференциальной мольной энтальпией адсорбционной системы “адсорбент–адсорбат” h_a

$$q_{st} = h_g - h_a. \quad (3)$$

Энтальпию газообразного метана h_g рассчитывали по [16]. Для расчета теплоты адсорбции использовали общее уравнение [18, 19] учитывающее неидеальность газовой фазы при высоких давлениях $Z(p, v_g, T) \neq 1$ и неинертность адсорбента при адсорбции, т.е. зависимость $V = V(a, T)$.

$$q_{st} = -RZ \left(\frac{\partial(\ln p)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} \right)_a \left\{ 1 - \left(\frac{\partial V(a)}{\partial a} \right)_T / v_g \right\} - \left(\frac{\partial p}{\partial a} \right)_T \left[V(a, T) - T \left(\frac{\partial V(a)}{\partial T} \right)_a \right]. \quad (4)$$

В [20] было показано, что вклад деформации адсорбента в теплоту адсорбции метана в области температур 303–333 К не превышает 1%. Поэтому расчет теплоты адсорбции метана на адсорбенте EC-103(1) проводили по уравнению

$$q_{st} = -RZ \left(\frac{\partial(\ln P)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} \right)_a - \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)_a V, \quad (5)$$

где $Z = pv_g/RT$ – коэффициент сжимаемости равновесной газовой фазы при давлении p , температуре T ; v_g – удельный объем газовой фазы; R – универсальная газовая постоянная; W – объем адсорбента, включающий объем сорбирующих пор W_{0s} . Теплота адсорбции метана в начальной

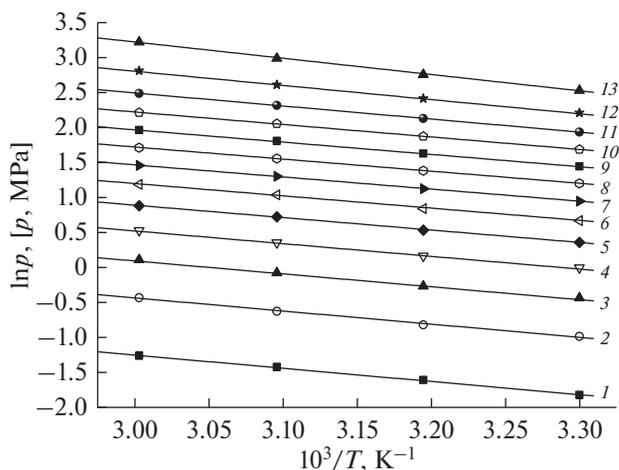


Рис. 3. Изостеры адсорбции метана в микропористом углеродном адсорбенте EC-103(1) при адсорбции, a , ммоль/г: 1 – 1.0; 2 – 2.0; 3 – 3.0; 4 – 4.0; 5 – 5.0; 6 – 6.0; 7 – 7.0; 8 – 8.0; 9 – 9.0; 10 – 10.0; 11 – 11.0; 12 – 12.0; 13 – 13.0. Символы – экспериментальные данные; сплошные линии – аппроксимация.

области заполнения микропор (до ~ 0.5 ммоль/г) составила $q_{st}^0 = 15.7$ кДж/моль.

На рис. 4 представлена зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана от величины адсорбции на адсорбенте EC-103(1).

Изостерическая теплота адсорбции, как следует из (5), определяется наклоном изостер адсорбции, неидеальностью газовой фазы (Z) и кривизной изотерм адсорбции $(dp/da)_T$. Из рис. 4 следует, что изостерическая теплота адсорбции слабо падает от 15.7 до ~ 12 кДж/моль по мере роста адсорбции до 10 ммоль/г. При больших величинах адсорбции, начинает сказываться неидеальность газовой фазы $Z \neq 1$ и фактор интенсивности адсорбции $(dp/da)_T$, что приводит к появлению вее-ра температурных кривых теплоты адсорбции. При температуре 303 К и адсорбции метана до ~ 10 –12 ммоль/г, замедление падения теплоты адсорбции, вероятно связано с заполнением объема микропор, сопровождающимся межмолекулярным притяжением между адсорбированными молекулами метана и образованием ассоциатов метана в микропорах. Последующее резкое падение теплоты адсорбции при ~ 12.0 –14.5 ммоль/г, обусловлено нарастанием энергии отталкивания между адсорбированными молекулами и стенками микропор на малых расстояниях [18] и уменьшением коэффициента сжимаемости Z с ростом давления [16].

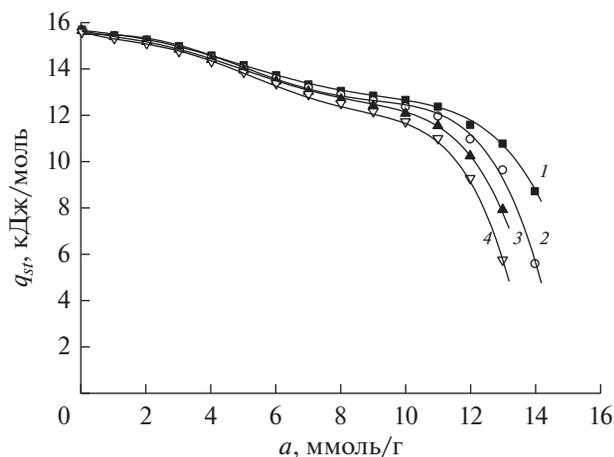


Рис. 4. Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте ЕС-103(1) при температурах, T , К: 1 – 303; 2 – 313; 3 – 323; 4 – 333. Символы – экспериментальные данные; линии – аппроксимация.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом термохимической активации отходов обработки древесины в H_3PO_4 при 1173 К получен микропористый углеродный адсорбент ЕС-103(1) с удельным объемом микропор $W_0 = 0.80 \text{ см}^3/\text{г}$ и шириной микропор $X_0 = 1.32 \text{ нм}$, определенными по Теории объемного заполнения микропор Дубинина. Удельная поверхность адсорбента по БЭТ составляет $S_{\text{БЭТ}} = 2115 \text{ м}^2/\text{г}$. Удельная поверхность мезопор $S_{\text{ме}} = 353.0 \text{ м}^2/\text{г}$; при 303 К и 20 МПа адсорбционная активность адсорбента достигает ~22 мас. % по метану. Дифференциальные мольные изостерические теплоты адсорбции метана в основной области заполнения микропор плавно падают с ~15.7 до ~12 кДж/моль. Сделан вывод, что для увеличения адсорбции метана необходимо использовать структуры, позволяющие дополнительно увеличить энергию адсорбции за счет энергии ассоциирования адсорбата в микропорах. Объемная плотность адсорбированного метана на компактированном адсорбенте ЕС-103(1) со связующим при давлении 10 МПа достигает $200 \text{ нм}^3/\text{м}^3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лавренченко Г.К. // Технические газы. 2006. № 5. С. 2.
2. Васильев Ю.Н., Гриценко А.И., Чуриков К.Ю. Газо-заправка транспорта. М.: "Недра", 1995.
3. Майорец М., Симонов К. Сжиженный газ – будущее мировой энергетики. М.: Альпина Паблишер, 2013.
4. Защита атмосферы от промышленных загрязнений. Справочник / Под ред. Калверта А.С., Инглунда Г.М. М.: Металлургия, 1988.
5. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Хозина Е.В., Грачев В.А. // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 10. С. 950.
6. Shkolin A.V., Fomkin A.A., Tsivadze A.Yu., Anuchin K.M., Men'shchikov I.E., Pulin A.L. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2016. V. 52. № 6. P. 955.
7. Goetz V., Pupier O., Guillot A. // Adsorption. 2006. № 12. P. 55.
8. Стриженов Е.М., Фомкин А.А., Жердев А.А., Прибылов А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 6. С. 521.
9. Rios R.B., Silva F.W.M., Torres A.E.B., Azevedo D.C.S. et al. // Adsorption. 2009. V.15. № 3. P. 271.
10. MOVE: Methane Opportunities for Vehicular Energy. Advanced Research Projects Agency – Energy, U.S. Department of Energy: Washington, DC, 2012.
11. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Яковлев В.Ю., Хозина Е.В. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2018. Т. 67. № 10. С. 1814.
12. Dubinin M.M. // Progress Surface Membrane Sci. 1975. V. 9. P. 1–70.
13. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
14. Якубов Т.С., Шеховцова Л.Г., Прибылов А.А. // Изв. АН Сер. хим. 1995. № 12. С. 2381.
15. Толмачев А.М., Анучин К.М., Крюченкова Н.Г., Фомкин А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 2. С. 124.
16. Сычев В.В., Вассерман А.А., Загорученко В.А., Козлов А.Д., Спиридонов Г.А., Цымарный В.А. Термодинамические свойства метана М.: Издательство стандартов, 1979.
17. Прибылов А.А., Калашников С.М., Серпинский В.В. // Изв. АН СССР Сер. хим. 1990. № 6. С. 1233.
18. Fomkin A.A. // Adsorption. 2005. V. 11. № 3–4. P. 425.
19. Бакаев В.А. // Изв. АН СССР Сер. хим. 1971. № 2. С. 2648.
20. Школин А.В., Фомкин А.А. // Коллоидный журн. 2009. Т. 71. № 1. С. 116.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 533.583.2:544.478.32

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ И ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПОРОШКА АСД-4 ПРОПИТАННОГО ФОРМИАТОМ МЕДИ В РАЗНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ

© 2023 г. А. В. Рябина¹*, В. Г. Шевченко¹, В. Н. Красильников¹

¹ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН,
ГСП-145, Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: anna-ryabina@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.11.2021 г.

После доработки 29.05.2022 г.

Принята к публикации 06.06.2022 г.

Методом низкотемпературной адсорбции при температуре 78 К, изучена адсорбция азота на порошке алюминия марки АСД-4, а также на синтезированном порошке: АСД-4 модифицированным формиатом меди в концентрациях 1, 2, 3, 5 мас. %. Изучены структурные свойства: морфология, фазовый состав продуктов взаимодействия, рассчитана удельная поверхность и пористость. Показано что при концентрации формиата меди в 1 и 2 мас. % адсорбционные характеристики полученных порошков существенно не меняются, что представляет интерес для создания защитного барьерного слоя на поверхности частиц алюминия, при этом, существенно не меняя его структурообразующие свойства. Введение модификатора в концентрации 3, 5 мас. % существенно повлияло на адсорбционные характеристики продуктов взаимодействия. Так удельная поверхность для АСД-4 + 3% Cu составила 12 м²/г, для АСД-4 + 5% 19 м²/г, тогда как удельная поверхность порошка АСД-4 составляла всего 0.7728 м²/г.

Ключевые слова: удельная поверхность, пористость, гистерезис

DOI: 10.31857/S0044185622050217, EDN: BVAJQN

ВВЕДЕНИЕ

Медь и ее соединения широко используются в различных отраслях техники. С помощью нанесенных на поверхность активных систем на основе меди можно стабилизировать их в определенной химической форме и использовать в различных технологических процессах. Так, в работе [1] изучены медьсодержащие катализаторы на поверхности оксидов SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, MgO, ZnO и установлена высокая каталитическая активность при увеличении площади поверхности. В [2] найдена оптимальная концентрация меди (5 мас. %) в процессе синтеза формальдегида. Известно также использование наноразмерных порошков оксидов и металлической меди для увеличения скорости горения микронных порошков алюминия, используемого в качестве металлического горючего в смесевых составах ракетных топлив [3] и разложения энергетических материалов [4, 5].

Для получения порошков меди или медных покрытий на поверхности металлов и оксидов могут быть использованы формиаты меди. При их термическом разложении образуется металлическая медь при температурах 220–250°C [6]. Был разработан способ получения формиата меди(II)

[7], который позволяет использовать Cu(HCOO)₂ для нанесения покрытия на поверхность частиц алюминия микронных размеров путем использования гелей различной природы [8]. Такие порошки, благодаря высокой теплоте образования Al₂O₃ (–1675.7 кДж/моль Al₂O₃ или 31 кДж/г алюминия), представляют интерес при использовании в качестве перспективных энергетических материалов для твердых топлив, взрывчатых составов и термитов [9].

Известно, что алюминий в чистом виде имеет низкие прочностные характеристики и используется в качестве основы конструкционных материалов в виде сплавов с другими металлами. В частности, с добавлением меди свойства алюминия значительно меняются: повышается прочность, сохраняется пластичность [10].

Последние десятилетия все более широкое применение находят технологии 3D печати изделий различного назначения [11, 12], поскольку в этом случае появляется возможность создания изделий сложной геометрии и оптимизации макроструктуры. В [13, 14] рассмотрены условия формирования высокопрочных Al–Cu сплавов в процессе лазерного сплавления. Так, в [13] для печати был использован порошок сплава Al–Cu.

Применение гелей содержащих переходные металлы, для модификации алюминия путем нанесения покрытий на поверхность дисперсного металла расширяет возможности управления процессом консолидации частиц при 3D печати. В этом случае, в процессе нагрева модифицированных частиц гели оказывают воздействие не только на оксидный слой порошков, но и на металлическую матрицу за счет продуктов разложения и термитной реакции с металлическим алюминием.

В литературе по 3D печати отмечается, что эффективность селективного лазерного сплавления (СЛС), как одного из методов прототипирования, и качество материалов являются функцией как выбора параметров процесса, и типа лазера, так и свойств материалов в порошке [15].

В настоящей работе приведен сравнительный анализ адсорбционных свойств и текстурные характеристики частиц исходного порошка АСД-4 и модифицированного формиатом меди в концентрациях 1, 2, 3, 5 мас. % металлической меди. Следует также отметить, что адсорбционные свойства порошков и пористая структура являются важными параметрами в процессе отработки технологических режимов их практического применения.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В эксперименте использован порошок алюминия марки АСД-4, полученный методом распыления расплавленного металла азотом. Содержание активного металла составило $98.7 \pm 0.5\%$. А также порошок АСД-4 пропитанный формиатом меди в концентрации 1, 2, 3, 5 мас. % металлической меди. Способ модификации подробно описан в работе [16]. Адсорбционные измерения проводили на адсорбционном анализаторе Gemini VII 2390 (США) при температуре жидкого азота. Средние адсорбционный и десорбционный диаметры пор, дифференциальное распределение объема мезопор по диаметрам рассчитывали методом Барретта–Джойнера–Халенды (ВЖН). Морфологию частиц анализировали на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6390LA с энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDS). Фазовый состав исследуемых образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD-6000, “Shimadzu” Япония (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) с использованием банка картотеки стандартов JCPDS. Диапазон углов сканирования составлял от 1° до 100° , скорость – 1 град/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены результаты электронно-микроскопических исследований исходного порошка АСД-4 в сравнении с модифицированным формиатом меди в концентрации 1, 2, 3, 5 мас. % по-

сле термообработки на воздухе при нагреве до 300°C . В подрисуночной подписи и далее по тексту концентрация указана в массовых процентах в пересчете на металлическую медь. Из рисунка следует, что совмещение исходного порошка с формиатом в виде геля после термообработки приводит к образованию агрегатов из мелких фракций АСД-4 и прилипанию отдельных мелких частиц исходного порошка к более крупным. С увеличением количества модифицирующей (пропитывающей) добавки наблюдается появление сферических частиц малого размера и областей с отличающимися контрастами на изображениях с растрового микроскопа.

Энергодисперсионный анализ (рис. 2) показал, что наиболее светлые области на изображениях модифицированных порошков соответствуют составу продуктов разложения формиата меди. Рентгеновским фазовым анализом продуктов разложения установлено, что они представлены оксидами меди CuO и Cu_2O . При этом на рентгенограммах модифицированных порошков эти оксиды появляются после увеличения содержания модификатора до трех и более процентов. Следует также отметить, что исходя из результатов энергодисперсионного анализа на поверхности частиц размером близким к среднему характерному для АСД-4, содержание металлической меди не превышает полутора процентов.

На основании адсорбционных данных были построены изотермы адсорбции исследуемых объектов.

Изотермы адсорбции образцов АСД-4, АСД-4 – 1, 2% Cu принадлежат ко 2 типу по классификации БДДТ согласно рекомендациям Международного союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC) [17, 18], что соответствует непористому или макропористому телу, этот тип изотерм представляет свободную моно-полислойную адсорбцию. Форма изотерм согласуется с представлением о системе рыхло упакованных непористых частиц с размерами порядка нескольких микрон. Образец АСД-4 – 3% Cu, принадлежит к типу 2 с элементами 4 типа. В процессах адсорбции макропоры играют роль крупных транспортных каналов адсорбируемых молекул. В макропорах может осажаться часть каталитических и хемосорбционных добавок, однако величина адсорбции в них крайне мала и обычно ее не учитывают при оценке адсорбционных свойств. На присутствие макропор указывает вертикальный ход изотермы в области $P/P_0 = 1$. На изотерме образца АСД-4 – 3% Cu также наблюдается гистерезис. Как известно [17–23], каждый тип петли гистерезиса связан с определенным типом пористой структуры. Форма гистерезисной петли согласно классификации де Бюра соответствует типу H3 – это нежесткие агрегаты пластинчатых частиц, либо поры, состоящие из макропор которые не полностью заполнены конден-

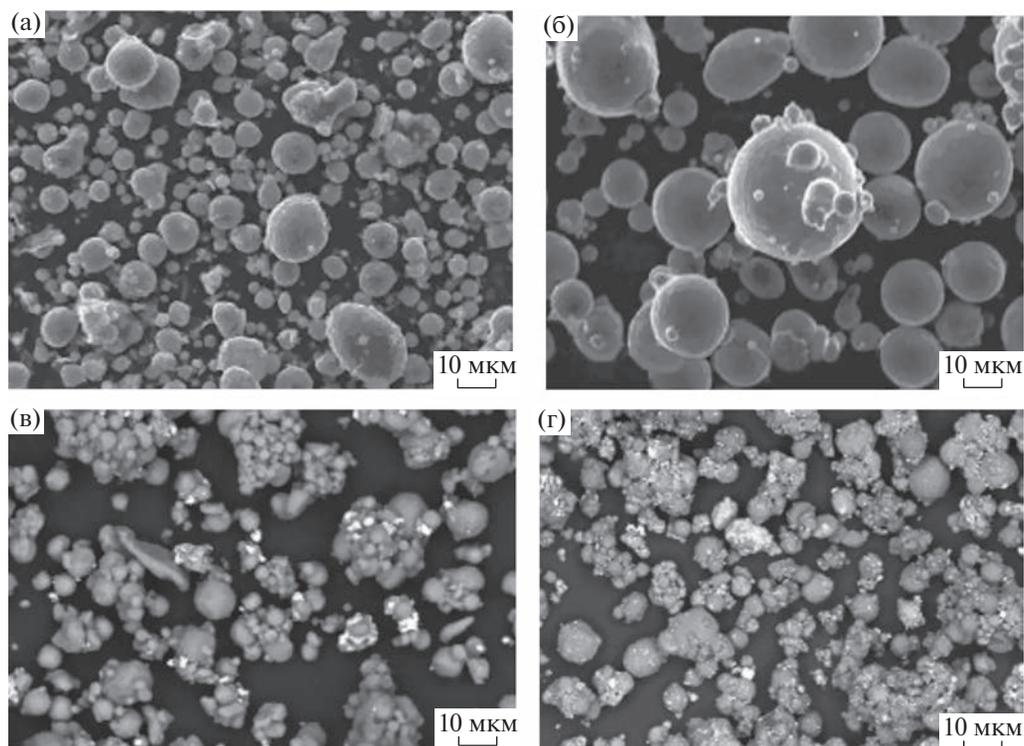


Рис. 1. Морфология частиц порошка АСД-4 (а), АСД-4 + 2% Cu (б), АСД-4 + 3% Cu (в), АСД-4 + 5% Cu (г).

сатом. Этот тип пористости характеризуется резким понижением скорости десорбции в узком диапазоне адсорбции $P/P_0 = 0.4-0.5$ для азота при 77 К. Ступенчатая форма петли гистерезиса с точкой замыкания в диапазоне от $P/P_0 \approx 0.49$ до ≈ 0.47 может указывать также на кавитационное испарение адсорбата из каналов пор.

Для образца АСД-4 – 5% Cu изотерма адсорбции принадлежит к 4 типу, с капиллярной конденсацией в мезопорах. Механизм капиллярной конденсации и его варианты подробно рассмотрены в работах [24–29]. Удельная поверхность была оценена методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) [17, 18].

На основании данных полученных из изотерм адсорбции можно проследить как меняется энергия адсорбции образцов сравнив величины констант C уравнения БЭТ. Величина энергетической константы C возрастает по мере увеличения % добавки формиата меди. Так если для образца АСД-4 – 2% Cu константа C составила 50, то для образца АСД-4 – 5% Cu 117.

Удельная поверхность образцов составила $0.7728 \text{ м}^2/\text{г}$ для АСД-4, $0.85 \text{ м}^2/\text{г}$ для АСД-4 + 1% Cu, 1.99 для АСД-4 + 2% Cu, 12 для АСД-4 + 3% Cu, 19 для АСД-4 + 5% Cu. Как видно из полученных данных модификация приводит к увеличению удельной поверхности. На графике рис. 4 показан характер влияния концентрации модификатора в

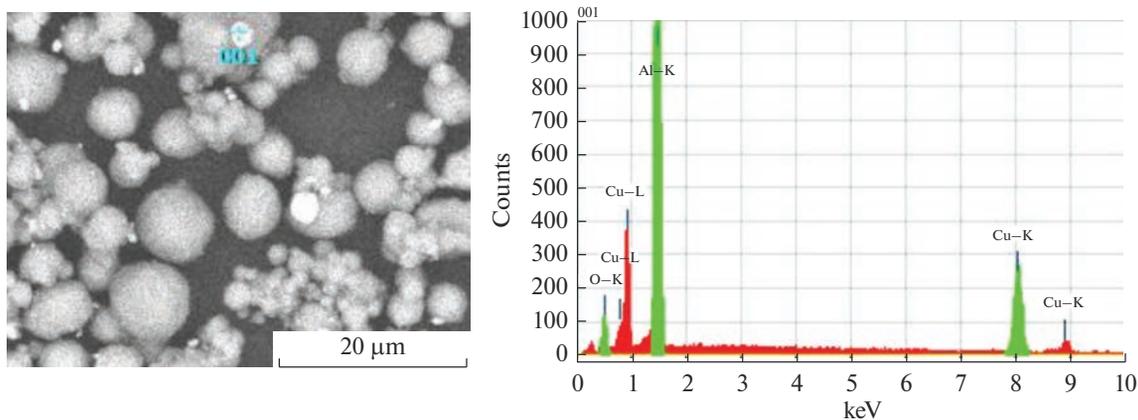
порошке АСД-4 на изменение удельной поверхности.

Расчет пористости образцов осуществлялся методом БДХ [17–19, 22]. Согласно полученным данным увеличение концентрации формиата меди приводит к увеличению объема пор и уменьшению размера пор. Так размер пор составил для АСД-4 – 671 \AA , АСД-4 – 1% Cu 246 \AA , АСД-4 – 2% Cu – 96 \AA , АСД-4 – 3% Cu – 72 \AA , АСД-4 – 5% Cu – 62 \AA . Объем пор составил $0.0042 \text{ см}^3/\text{г}$ (АСД-4), $0.0044 \text{ см}^3/\text{г}$ (1%), $0.006 \text{ см}^3/\text{г}$ (2%), $0.021 \text{ см}^3/\text{г}$ (3%), $0.050 \text{ см}^3/\text{г}$ (5%).

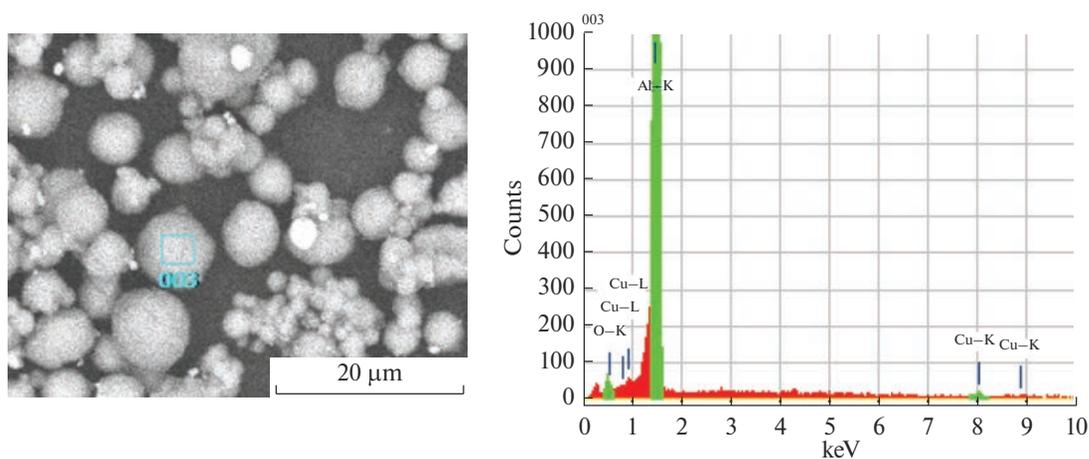
Также, согласно данным электронной микроскопии, частицы порошка АСД-4 – 5% Cu имеют шероховатую поверхность, вероятно, это также приводит к увеличению пористости.

По результатам эксперимента были построены дифференциальные кривые распределения объема пор по их эффективным диаметрам (рис. 5). Для образца АСД-4 поры в образце практически отсутствуют.

Интересно отметить, что возрастание объема пор коррелирует с увеличением величины удельной поверхности. Как видно из полученных данных модификация (с ростом процента формиата в образце) приводит к увеличению удельной поверхности, увеличению объема пор и уменьшению размера пор. Система пор образца АСД-4 – 5% Cu представлена, по всей видимости, комбинацией пор – цилиндрическими и щелевидными порами которые сформированы агломератами глобул.



Точка 1. Алюминий (мас. %) 56.24; медь (мас. %) 38.38; кислород (мас. %) 5.37



Точка 3. Алюминий (мас. %) 96.25; медь (мас. %) 1.53; кислород (мас. %) 2.23

Рис. 2. Стандартный количественный анализ образца АСД-4 + 5% Cu.

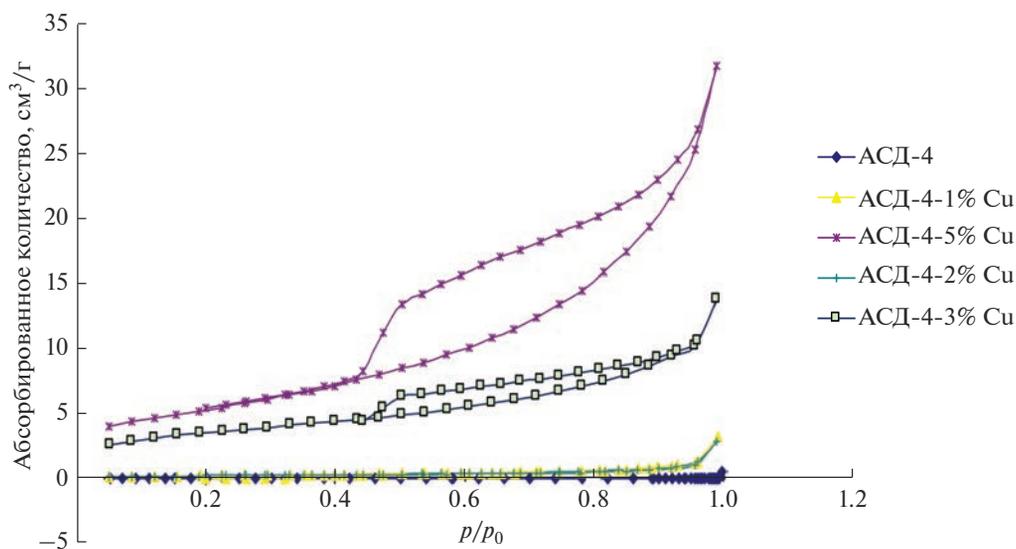


Рис. 3. Изотермы адсорбции образцов АСД-4, АСД-4 – 1% Cu, АСД-4 – 2% Cu, АСД-4 – 3% Cu, АСД-4 – 5% Cu.

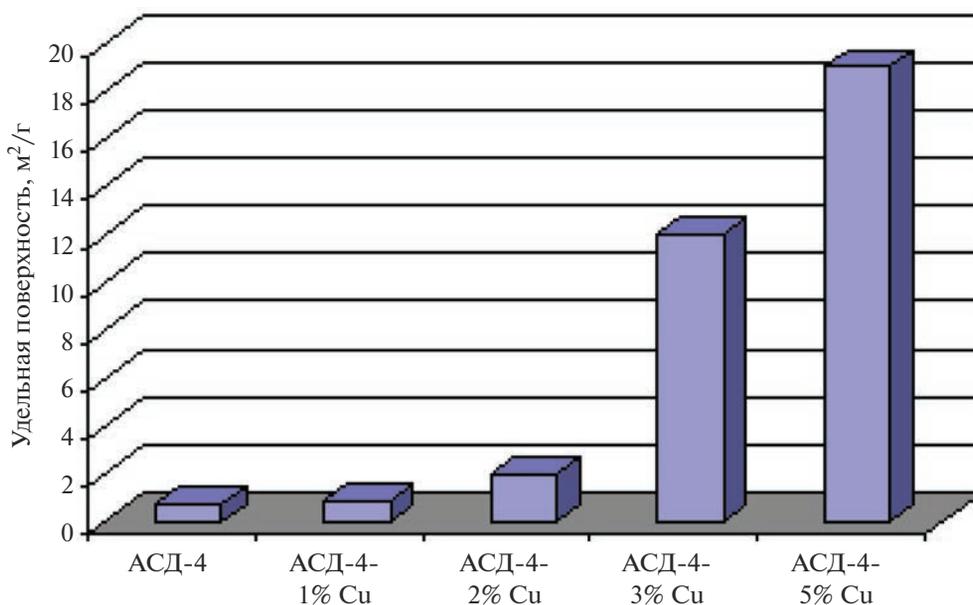


Рис. 4. Гистограмма распределения данных по удельной поверхности в зависимости от концентрации модификатора введенного в порошок АСД-4.

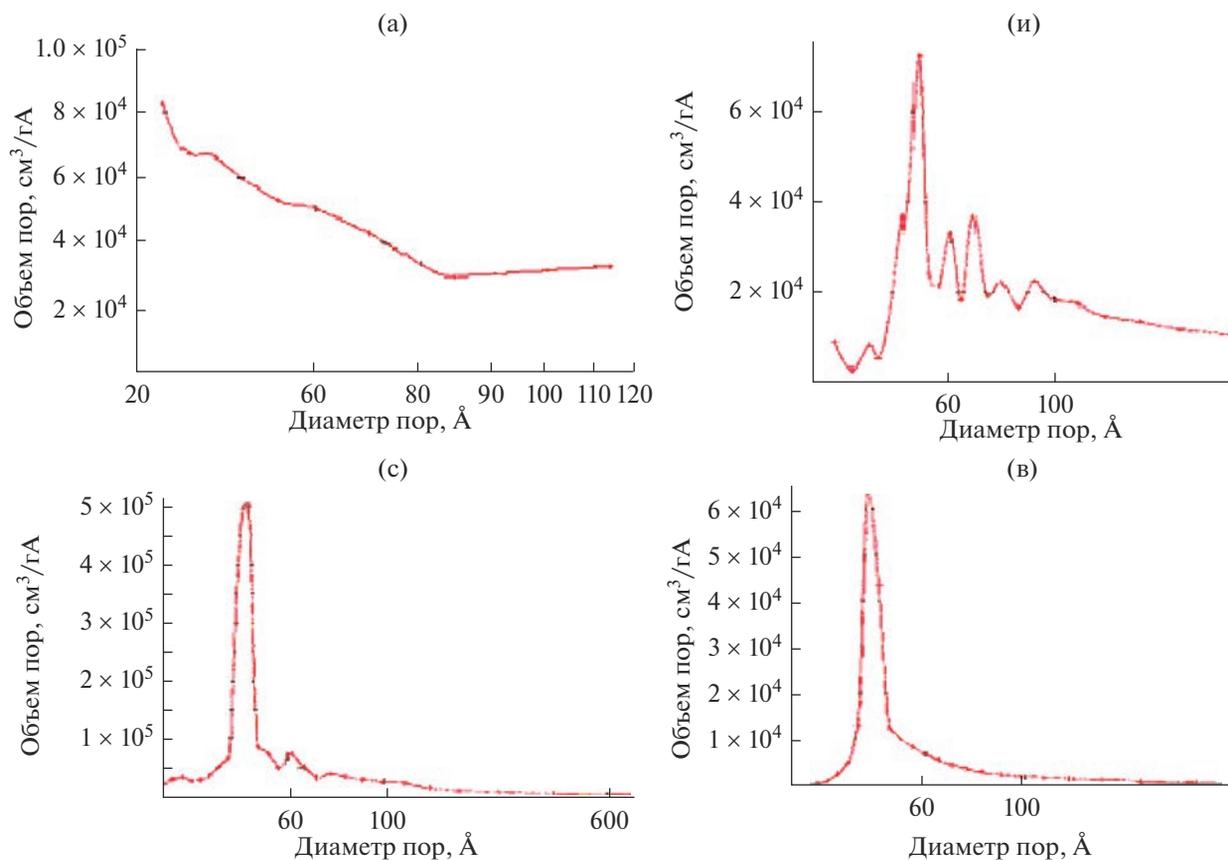


Рис. 5. Дифференциальные кривые распределения объема пор по их эффективным диаметрам АСД-4 (а), АСД-4 – 1% Cu (б), АСД-4 – 2% Cu (в), АСД-4 – 5% Cu (г).

Для образца АСД-4 характерна рыхлая структура с большими расстояниями между частицами – возможно, этому способствует электростатическое взаимодействие между частицами, препятствующее более плотной усадке порошкообразных частиц. Из рис. 5 видно, что АСД-4 + 1% Cu имеет неоднородную пористую структуру, бимодальное распределение с хвостом на графике – с уширением в сторону пор больших размеров. К относительно монодисперсным системам согласно дифференциальным кривым можно отнести образцы АСД-4 – 3% Cu, АСД-4 – 5% Cu.

ВЫВОДЫ

На образцах АСД-4, АСД-4 – 1, 2% и формиата меди с широкими порами диффузия протекает быстро, но поверхность образцов невелика, и активность их также мала. Малая удельная поверхность продуктов разложения формиата меди ($0.7 \text{ м}^2/\text{г}$) связана с их агломерацией в этом процессе. При концентрации формиата менее полутора процентов по меди удается реализовать защитный слой на поверхности АСД-4 без значительного увеличения агломерации частиц порошка. Увеличение удельной поверхности модифицированных порошков с ростом концентрации формиата вызвано образованием мелких фракций продуктов разложения в условиях разобшения (разбавления) продуктов разложения частицами АСД-4. Полученные результаты представляют интерес при поиске оптимальных режимов использования модифицированных медью порошков на основе алюминия.

Работа выполнена в соответствии с гос. заданием АААА-А19-119031890028-0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iwasa N.* // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1991. № 64. P. 2619–2623.
2. *Kanoun N.* // Applied Catalysis. 1991. V. 70. Is. 1. P. 225–236.
3. *Yan Q.-L., Zhao F.-Q., Kuo K.K., Zhang X.-H., Zeman S., De Luca L.T.* // Progress in Energy and Combustion Science. 2016. V. 57. P. 75–136.
4. *Gromov A., Strokova Y., Kabardin A., Vorozhtsov A., Teipel U.* // Propellants Explos. Pyrotech. 2009. V. 34. P. 506–512.
5. *Gromov A., De Luca L.T., Ilin A.P., Teipel U., Petrova A., Prokopiev D.* // Int. J. Energ. Mater. Chem. Propulsion. 2014. V. 13. P. 399–419.
6. *Rosenband V., Gany A.* // J. Materials Proc. Technol. 2004. P. 1058–1061.
7. *Красильников В.Н., Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Конюкова А.В. и др.* Способ получения формиата меди (II) Заявка № 2019118417 бюллетень № 19 патент RU 2702227 С1.
8. *Shevchenko V.G., Krasilnikov V.N., Eselevich D.A., Konyukova A.V.* Oxidation of ASD-4 powder modified by formiate Mn, Fe, Co, Ni, Cu Сборник тезисов докладов XIV Международной конференции “Забабихинские научные чтения”. Снежинск. 18–22 марта 2019 г., С. 81.
9. *Wang J., Hu A., Persic J., Wen J.Z., Zhou Y.N.* // J. Phys. and Chemistry of Solids. 2011. V. 72(6). P. 620–625.
10. *Золоторевский В.С., Белов Н.А.* // Технология легких сплавов. 1997. № 4. С. 20–24.
11. *Olacanni E.O., Cohrane R.F., Dalgarno K.W.* // Progress in Materials Science. 2015. V. 74. P. 401–477.
12. *Todd I.* // Nature. 2017. V. 549(7672). P. 342–343. <https://doi.org/10.1038/549342a>
13. *Ahuja B., Karg M., Nagulin K.Yu., Schmidt M.* // Physics Procedia. 2014. V. 56. P. 135–146.
14. *Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Попов Н.А., Кузнецов М.В., Конюкова А.В., Меркушев А.Г.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 4. С. 362–368.
15. *Зленко М.А.* Аддитивные технологии в машиностроении // М.В. Нагайцев, В.М. Довбыш // Пособие для инженеров. М.: ГНЦ РФ ФГУП “НАМИ”, 2015. 220 с.
16. *Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А., Конюкова А.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 1. С. 25–32.
17. *Грег С., Синг К.* // Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. – пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.
18. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., James P.Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W.* // Pure and Applied Chemistry. 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051–1069.
19. *Карнаухов А.П., Киселев А.В.* // Журн. физической химии. 1957. Т. 31. Вып. 12.
20. *Rouquerol J., Rouquerol F., Sing K.S.W., Llewellyn P., Maurin G.* // Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, 2nd Ed., Academic Press, London, 2014.
21. *Lowell S., Shields J., Thomas M.A., Thommes M.*, Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area. *Porosity and Density*, Springer, 2004.
22. *De Boer J.H.* The structure and properties of porous Materials. Butterworth, London, 1958.
23. *Thommes M., Cychosz K.A.* // Adsorption. 2014. V. 20. P. 233–250.
24. *Fisher L.R., Israelachvili J.N.* // J. Colloid Interface Sci. 1981. V. 80. P. 528–541.
25. *Thommes M.* // Chemie Ingenieur Technik. 2010. V. 82. № 7. P. 1059–1073.
26. *Monson P.A.* // Langmuir. 2008. V. 24. P. 12295–12302.
27. *Ball P.C., Evans R.* // Langmuir. 1989. V. 5. P. 714–723.
28. *Evans R.* // Phys. Condens. Matter. 1990. V. 2. P. 8989–9009.
29. *Ravikovitch P.I., Neimark A.V.* // Langmuir. 2000. V. 16. P. 2419–2423.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 628.1:546.723

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СВЕЖЕОСАЖДЕННОГО ГИДРОКСИДА
ЖЕЛЕЗА(III) В ОТНОШЕНИИ ИОНОВ НИКЕЛЯ.
ЧАСТЬ 2. СТРУКТУРА И СОСТАВ ОСАДКОВ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА(III)

© 2023 г. О. Д. Линников^{1,*}, И. В. Родина¹, Г. С. Захарова¹, К. Н. Михалев², И. В. Бакланова¹,
Ю. В. Кузнецова¹, А. Ю. Гермов², Б. Ю. Голобородский², А. П. Тютюнник¹, З. А. Фаттахова¹

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

²ФГБУН Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН (ИФМ УрО РАН),
ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: linnikov@mail.ru

Поступила в редакцию 22.11.2021 г.

После доработки 02.12.2021 г.

Принята к публикации 22.12.2021 г.

Проведен сравнительный анализ состава и структуры свежесоздаваемых осадков гидроксида железа(III), полученных из раствора сульфата натрия (400 мг/л) при pH 7 и 8 до и после сорбции на них ионов никеля. Методами ИК-, КР- и мессбауэровской спектроскопии, а также рентгенофазового и термического анализов показано, что осадки, полученные из раствора хлорида железа(III) представляют собой двухлинейчатый ферригидрит с брутто-формулой $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$. Установлено, что сорбция на этих осадках ионов никеля не сопровождается хемосорбцией, т.е. образованием смешанных соединений между железом и никелем. Не происходит также их легирование ионами никеля. Найдено, что дзета-потенциал частиц осадков ферригидрита при pH < 5.4 имеет положительное значение, а при pH > 5.4 становится отрицательным. Точка нулевого заряда частиц осадков соответствует pH 5.4.

Ключевые слова: гидроксид железа(III), ферригидрит, хлорид железа(III), никель, ИК-, КР- и мессбауэровская спектроскопия, рентгенофазовый и термический методы анализа, дзета-потенциал

DOI: 10.31857/S0044185622060110, **EDN:** BVRRSP

ВВЕДЕНИЕ

Для очистки природных и сточных вод от нежелательных примесей в качестве сорбентов могут быть использованы гидроксиды ряда металлов и, в том числе, гидроксиды железа(III) [1–5]. Получение последних возможно как в результате гидролиза солей трехвалентного железа:



Так и при подщелачивании их растворов щелочами:



Реакция (1) обычно протекает при небольших концентрациях ионов железа(III) в растворе, когда соли трехвалентного железа используются в качестве коагулянтов при очистке природных и сточных вод от нерастворимых грубодисперсных и коллоидных примесей [1]. Реакция (2) применяется для осаждения гидроксида железа(III) из концентрированных растворов соответствующих

солей. В обоих случаях процесс образования осадка гидроксида железа(III) сопровождается интенсивной коагуляцией его частиц. По литературным данным размер образующихся по обеим реакциям хлопьев осадка $Fe(OH)_3$ составляет десятки микрон и они представляют собой агрегаты из более мелких первичных аморфных частиц нанометрового размера, химический состав и структура которых не всегда соответствует формуле $Fe(OH)_3$ [2–14]. Поэтому используемый в литературе термин “гидроксид железа(III)” является достаточно условным и не отражает реальный состав и структуру этого соединения. Вместо него часто употребляют другие термины: “гидратированный оксид железа(III)”, “оксигидрат железа(III)”, “ферригидрит”, “феррогель” и т.п.

Ранее было показано, что гидроксид железа(III), осажденный из раствора хлорида железа(III) в присутствии сульфата натрия (400 мг/л) при pH 7 и 8, является прекрасным сорбентом для ионов

двухвалентного никеля с высокой сорбционной емкостью по этим ионам [15]. Однако структура и состав образовавшихся осадков гидроксида железа(III) не были исследованы. Поэтому представляет значительный интерес вопрос о том, что же является в данном случае сорбентом, какую структуру и брутто-формулу имеют эти осадки, их свойства. Как уже отмечалось выше, в данном вопросе нет полной ясности, имеющиеся литературные данные очень противоречивы.

Кроме того, в ходе сорбционных экспериментов было обнаружено, что при проведении процесса при pH 7 адсорбционная емкость осадков гидроксида железа(III) падает с ростом начальной концентрации ионов железа(III) в растворе, а при сорбции при pH 8 напротив остается постоянной и не зависит от начальной концентрации ионов железа(III) в растворе [15]. Было предположено, что эти отличия обусловлены различиями в протекании процесса коагуляции (агрегации) частиц осадка гидроксида железа(III) при pH 7 и 8. Однако почему это происходит, не было выяснено. Возможно, их причиной являются отличия в свойствах осадков гидроксида железа(III), осажденных при pH 7 и 8.

В первой части данной работы было также показано, что удаление ионов никеля из раствора осадком гидроксида железа(III) при pH 7 и 8 с удовлетворительной точностью описывается классическими изотермами адсорбции Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина–Радушкевича [15]. При этом свободная энергия адсорбции не превышает 8 кДж/моль, что свидетельствует о физической природе адсорбции и исключает ионообменное взаимодействие ионов никеля с гидроксидом железа(III). Тем не менее, строго говоря, это не исключает того, что при сорбции ионов никеля гидроксидом железа(III) наряду с физической адсорбцией может одновременно протекать хемосорбционный процесс, как это имеет место, например, при сорбции ионов хрома(VI) магнетитом [16]. При этом, если вклад хемосорбции в общий процесс поглощения ионов никеля осадком гидроксида железа(III) является небольшим, то изотерма сорбции будет также с удовлетворительной точностью описываться классическими изотермами адсорбции, как и в случае сорбции ионов хрома(VI) магнетитом [16]. Возможно также легирование осадка гидроксида железа(III) ионами двухвалентного никеля. Подобное наблюдалось в работе [17], где при осаждении гидроксида железа(III) в присутствии ионов кобальта в растворе было обнаружено легирование последними образующегося осадка ферригидри-

та. Целью этой части работы является попытка прояснить все эти неясные моменты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как и ранее [15], исследования проводили в лабораторных условиях при комнатной 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 и 8 при начальной концентрации ионов железа(III) в растворе 85.3 мг/л. Для этого в заданный объем модельного раствора (400 мг/л Na_2SO_4), при непрерывном его перемешивании магнитной мешалкой, добавляли расчетное количество концентрированного раствора FeCl_3 (21.3 г/л). После ввода щелочи раствор с образующимся в нем осадком гидроксида железа(III) перемешивали при pH 7 и 8 в течение 1–3-х ч. Затем полученную суспензию фильтровали под вакуумом через плотный стеклянный фильтр марки ПОР 4 (Россия), промывали на фильтре дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. В ходе осаждения гидроксида железа(III) из растворов с помощью пипетки с фильтрующей насадкой отбирали пробы и в них определяли содержание железа. Эти анализы показали, что уже через 1 мин после ввода щелочи в модельный раствор с хлоридом железа(III) концентрация ионов железа в нем не превышала 0.1 мг/л. Следовательно, снятие пересыщения в растворе при образовании осадка гидроксида железа(III) происходило очень быстро.

Осадки гидроксида железа(III) после сорбции на них ионов никеля были получены в сорбционных экспериментах, методика которых была описана ранее [15]. Эти опыты были проведены при начальной концентрации ионов никеля в модельном растворе 30 мг/л.

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.

Содержание ионов железа(III) в растворе определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой OPTIMA 8000 фирмы Perkin Elmer (USA-Canada).

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.

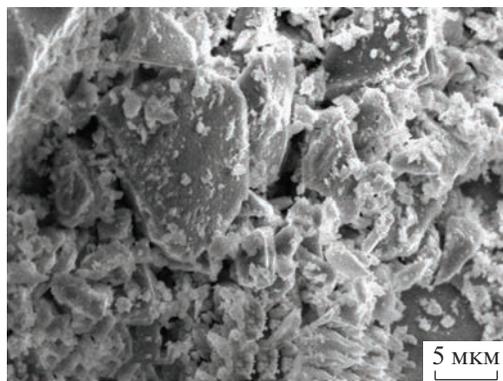


Рис. 1. Микрофотография осадка гидроксида железа(III), осажденного из модельного раствора при pH 7.

Дзета-потенциал частиц осадка гидроксида железа(III) определяли методом электрофоретического рассеяния света с помощью прибора Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical Ltd.). Для этого в заданный объем модельного раствора при непрерывном его перемешивании на магнитной мешалке вводили требуемое количество раствора FeCl_3 (21.3 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).

ИК спектр поглощения осадков гидроксида железа(III) в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ 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 $3200\text{--}50\text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре на рамановском дисперсионном спектрометре InVia Reflex RENISHAW (длина волны $\lambda = 532\text{ нм}$, мощность лазера $P = 0.1\text{--}5\text{ мВт}$).

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 $10^\circ/\text{мин}$ (ТГ-ДСК-МС).

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

Мессбауэровские спектры снимались с использованием спектрометра MC-2201 электродинамического типа в геометрии поглощения с помощью резонансного детектора при температуре 295 К. Источником γ -излучения служил изотоп ^{57}Co с активностью 25 мКи. Математическая

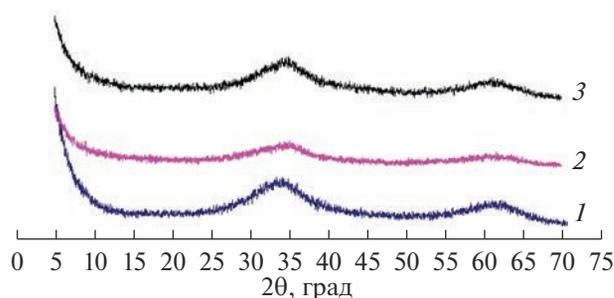


Рис. 2. Дифрактограммы осадков гидроксида железа(III) после сушки на воздухе при комнатной температуре ($25 \pm 2^\circ\text{C}$): 1 – осаждение при pH 7; 2 – осаждение при pH 8; 3 – осаждение при pH 8 в присутствии ионов никеля (30 мг/л) в растворе.

обработка экспериментальных спектров осуществлялась с использованием программного обеспечения Univem MS. Калибровка сдвигов гамма-резонансных линий проводилась относительно карбонильного α -железа. Подготовка пленок для мессбауэровской спектроскопии проводилась путем осаждения образцов в растворе полистирола (150 мг) в толуоле (600 мкл) с последующим испарением растворителя и полимеризацией полистирола в пленке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пример СЭМ изображения одного из осадков гидроксида железа(III) представлен на рис. 1. Как видно, осадок состоит из очень маленьких агрегированных частиц. Все остальные осадки гидроксида железа(III) имели похожий вид. Внешне это были рыхлые образования темно-коричневого цвета. После фильтрации под вакуумом, промывки дистиллированной водой и сушки на воздухе при комнатной температуре они уплотнялись, становились достаточно твердыми и в несколько раз уменьшались в объеме.

Типичные дифрактограммы осадков приведены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что дифрактограммы всех трех осадков гидроксида железа(III), независимо от условий их получения, близки между собой. Сорбция ионов никеля на образовавшемся осадке гидроксида железа(III) не оказывает влияния на вид соответствующей дифрактограммы (кривая 3 на рис. 2). На всех дифрактограммах имеются два пика при $33^\circ\text{--}37^\circ$ и $61^\circ\text{--}64^\circ$, характерных для двухлинейчатого ферригидрита [4, 5, 9, 10, 14, 17]. Широкий размытый вид этих пиков указывает на нанометровый размер частиц осадков и их слабую окристаллизованность. Положение данных пиков

практически совпадает для всех полученных осадков, а также согласуется с результатами работ [5, 4, 9, 10, 17]. Следует отметить, что по литературным данным положение этих широких пиков может меняться в зависимости от условий получения осадка ферригидрита, и в ряде случаев вместо двухлинейчатого ферригидрита может образовываться шестилинейчатый, имеющий не два, а шесть размытых пиков [9, 13, 14]. Химический состав ферригидрита также может сильно различаться: $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_5(\text{O}_4\text{H}_3)_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$ и $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [2, 5, 7–14]. Часто данное соединение описывают общей формулой $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n > 1$) и называют феррогелем, аморфным или гидратированным оксидом железа(III), гидроксидом железа(III) и т.п. [5–14]. На наш взгляд, последнее название является более правильным и обобщающим, так как обозначает малорастворимый осадок, выпадающий при подщелачивании растворов солей железа(III), а также при подщелачивании и аэрации воздухом (окислении) растворов солей железа(II). Внешне все образующиеся осадки выглядят практически одинаково, и только детальные исследования могут выявить различия в их химическом составе и структуре. В нашем случае выпадающий осадок гидроксида железа(III) представляет собой двухлинейчатый ферригидрит.

На рис. 3 показаны результаты термического анализа образовавшихся осадков гидроксида железа(III) (двухлинейчатого ферригидрита), которые были получены осаждением в модельном

растворе как без ионов никеля (рис. 3а), так и при их присутствии в нем (30 мг/л, рис. 3б).

Как видно, при нагревании в интервале температур 80–400 °С для обоих образцов наблюдается убыль массы примерно на 25%, которая обусловлена, как показала масс спектроскопия, одновременным удалением воды (МС-кривая $m/z = 18$ а. е. м.) и диоксида углерода (МС-кривая $m/z = 44$ а. е. м.). Убыль массы происходит одноступенчато, без ярко выраженных скачков и описывается эндоэффектами при температурах 144 и 140 °С (ДСК-кривые для pH 7 и 8 соответственно). Наблюдаемое выделение углекислого газа обусловлено, по-видимому, с одной стороны, его десорбцией с образцов, а с другой – термическим разложением возможной небольшой примеси гидрокарбоната железа(III) FeOHCO_3 . Это соединение могло образоваться в процессе осаждения гидроксида железа(III) раствором NaOH, так как последний в качестве примеси всегда обычно содержит соду Na_2CO_3 , а также в результате поглощения раствором углекислого газа из воздуха в ходе эксперимента. Экзоэффекты, наблюдаемые при температурах 453 и 542 °С, соответствуют процессу кристаллизации гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что подтверждено рентгенофазовым анализом осадков после термоанализа. Учитывая величину убыли массы (~25%), полученным осадкам можно приписать две возможные брутто-формулы: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Однако характер изменения ТГ-кривых свидетельствует о том, что наиболее вероятной брутто-формулой является, видимо, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В противном случае образование и последующее

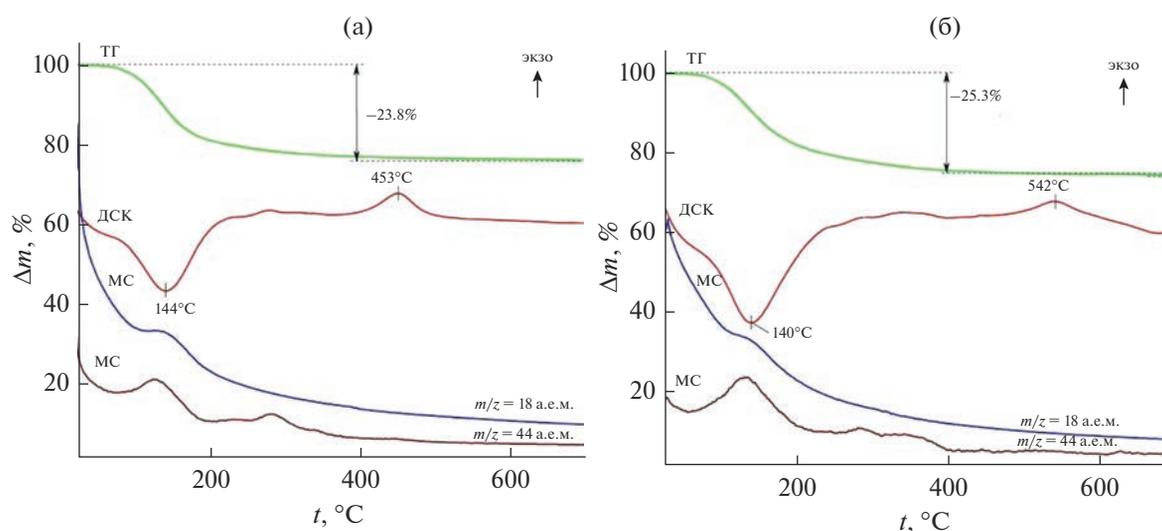


Рис. 3. ТГ-, ДСК- и МС-кривые осадков гидроксида железа(III), осажденных из модельного раствора: (а) при pH 7, без ионов никеля в растворе и (б) при pH 8, в присутствии ионов никеля (30 мг/л). Δm – изменение массы осадка; t – температура, °С.

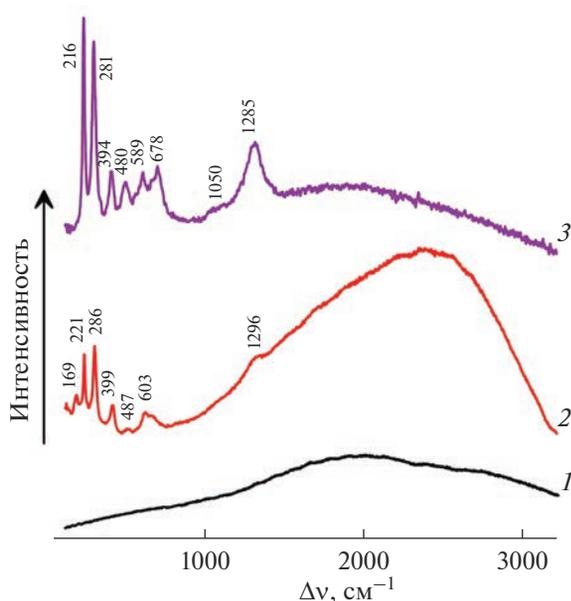


Рис. 4. КР спектры осадка гидроксида железа(III), полученного при pH 8: 1 – съемка при $P = 0.1$ мВт (продолжительность съемки – 120 с); 2 – съемка при $P = 1$ мВт (продолжительность съемки – 10 с); 3 – съемка при $P = 5$ мВт (продолжительность съемки – 10 с).

выделение воды из OH-групп при дегидратации $\text{Fe}(\text{OH})_3$ происходило бы при более высоких температурах и должно было сопровождаться ступенчатым изменением массы осадков. Чтобы проверить это предположение, было дополнительно проведено исследование осадков с использованием КР- и ИК-спектроскопии (рис. 4 и 5).

На рис. 4 показан КР спектр осадка гидроксида железа(III), снятый при разной мощности облучающего лазера. Видно, что с увеличением мощности лазера (P) наблюдается изменение вида получаемого КР спектра. Если при $P = 0.1$ мВт спектр представляет собой кривую, на которой не фиксируется ни одной линии (рис. 4, кривая 1), то при мощности лазера 1 и 5 мВт (рис. 4, кривые 2 и 3) вид спектра меняется. Так, при $P = 1$ мВт в КР спектре появляются линии, которые соответствуют гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$): 221 и 487 cm^{-1} (A_{1g}), 286, 399, и 603 cm^{-1} (E_g), 1296 cm^{-1} (вторая гармоника). Наблюдаемый при этом подъем фона в диапазоне волновых чисел 1500–2700 cm^{-1} скорее всего связан с колебаниями CO_3^{2-} и их обертонами. Отметим, что результаты термоанализа (см. выше) также показали наличие в составе осадков небольших количеств карбонатов (рис. 3).

При дальнейшем увеличении мощности лазера до 5 мВт (рис. 4, кривая 3) в КР спектре уже более четко наблюдаются линии, которые относятся к

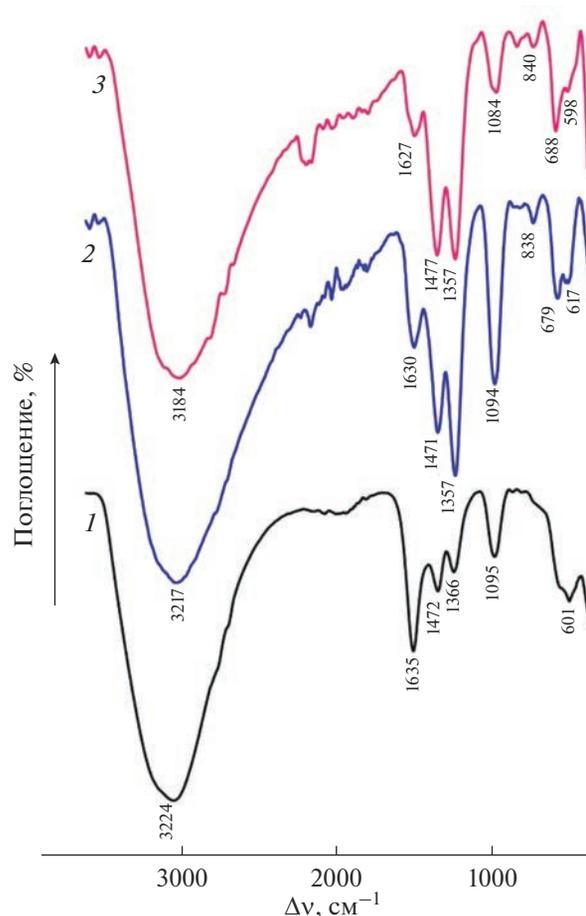


Рис. 5. ИК спектры осадков гидроксида железа(III): 1 – влажный осадок, осажденный при pH 7; 2 и 3 – образцы после сушки на воздухе при комнатной температуре ($25 \pm 2^\circ\text{C}$): 2 – осадок, осажденный при pH 8, после сорбции на нем ионов никеля (30 мг/л); 3 – осадок, осажденный при pH 8.

гематиту: 216 и 480 cm^{-1} (A_{1g}), 281, 394 и 589 cm^{-1} , 1285 cm^{-1} (вторая гармоника). Кроме того, появляется мода при 678 cm^{-1} . Можно предположить, что эта линия соответствует колебанию A_{1g} оксида $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггемит). Таким образом, съемка КР спектра при малой мощности лазера (0.1 мВт) не зафиксировала линии, характерные для OH-групп, которые должны входить в состав осадка, если он соответствует брутто формуле $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Добавим, что разложение ферригидрита с ростом мощности лазера при снятии КР спектров ранее обнаружили в [18], а в работе [19] показано, что с увеличением мощности лазера при снятии КР спектров порошков магнетита происходит его трансформация в маггемит и гематит.

ИК спектры полученных осадков гидроксида железа(III) показаны на рис. 5.

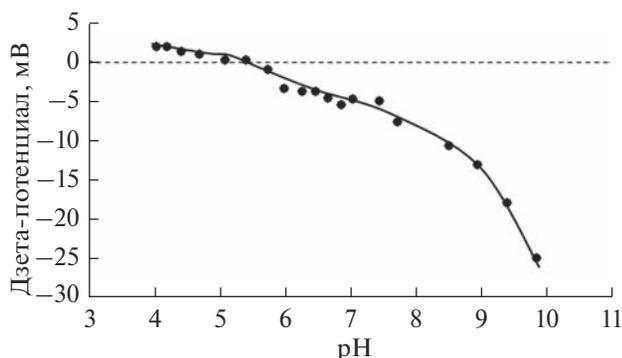


Рис. 6. Зависимость дзета-потенциала частиц гидроксида железа(III) от pH модельного раствора.

Из рис. 5 видно, что ИК спектры осадков гидроксида железа(III), полученных в разных условиях, близки между собой. В ИК спектре влажного образца (кривая 1 на рис. 5) не наблюдается существенных отличий от спектров сухих образцов (кривые 2 и 3 на рис. 5). Сорбция ионов никеля на осадке гидроксида железа(III) не оказывает существенного влияния на форму спектров. Так, на всех трех спектрах имеются широкие полосы при $3184\text{--}3224\text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к валентным колебаниям молекул воды $\nu(\text{H}_2\text{O})$. При $1627\text{--}1635\text{ см}^{-1}$ регистрируются деформационные моды молекул воды $\delta(\text{H}_2\text{O})$. Валентные асимметричные и симметричные колебания $\nu(\text{CO}_3^{2-})$ проявляются в виде полос при $1471\text{--}1477$, $1357\text{--}1359$ и $1084\text{--}1095\text{ см}^{-1}$, а деформационные колебания $\delta(\text{CO}_3^{2-})$ — при $838\text{--}840\text{ см}^{-1}$ соответственно. Ни в одном из спектров не обнаружено интенсивной узкой полосы в районе $3600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, принадлежащей валентным колебаниям ОН-группы, не входящей в состав молекул воды. Таким образом, на основании данных термического анализа, КР- и ИК спектроскопии можно заключить, что образующийся в наших экспериментах осадок гидроксида железа(III) имеет брутто-формулу $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Чтобы не было путаницы, ниже в тексте мы будем по-прежнему называть образовавшийся в наших экспериментах осадок гидроксидом железа(III), имея в виду, что он представляет собой двухлинейчатый ферригидрит и имеет брутто-формулу $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Зависимость дзета-потенциала частиц осадка гидроксида железа(III) от pH раствора показана на рис. 6.

Как видно из рис. 6, дзета-потенциал частиц осадка гидроксида железа(III), образовавшихся в наших экспериментах при $\text{pH} < 5.4$ имеет поло-

жительное значение, а при $\text{pH} > 5.4$ становится отрицательным. Точка нулевого заряда соответствует $\text{pH} 5.4$, что значительно отличается от данных работ [13, 20], где pH точки нулевого заряда для частиц ферригидрита был равен 8.4 и 8.8 соответственно. Наблюдаемое расхождение мы связываем с присутствием сульфат-ионов в модельном растворе.

Рост по абсолютному значению величины отрицательного заряда частиц осадка гидроксида железа(III) при $\text{pH} > 5.4$ позволяет объяснить обнаруженное ранее в [15] при $\text{pH} 7$ снижение адсорбционной емкости осадков гидроксида железа(III) с ростом начальной концентрации ионов железа(III) в растворе и напротив ее постоянство при $\text{pH} 8$. Как уже упоминалось выше, оно, возможно, связано с тем, что процесс коагуляции частиц осадка гидроксида железа(III) при $\text{pH} 7$ и 8 протекает по-разному. Так, из теории коагуляции Смолуховского следует, что чем больше начальная концентрация частиц осадка в растворе (что в нашем случае эквивалентно повышению начальной концентрации ионов железа(III) в модельном растворе), тем сильнее они коагулируют и, очевидно, тем меньше удельная поверхность осадка после завершения процесса коагуляции (из-за внутреннего перекрытия поверхностей частиц, составляющих осадок). Известно также, что высокий дзета-потенциал частиц твердой фазы препятствует их коагуляции. Следовательно, вследствие того, что дзета-потенциал частиц при $\text{pH} 7$ по абсолютной величине меньше, чем при $\text{pH} 8$, процесс коагуляции частиц осадка гидроксида железа(III) при $\text{pH} 7$ будет протекать более интенсивно, чем при $\text{pH} 8$. Это, в свою очередь, приведет к тому, что осадок гидроксида железа(III), полученный при $\text{pH} 7$ будет более агрегированным по сравнению с осадком, осажденным при $\text{pH} 8$, и его удельная поверхность будет падать с ростом начальной концентрации ионов железа(III) в модельном растворе. Осадок же гидроксида железа(III), осажденный при $\text{pH} 8$, из-за высокого значения дзета-потенциала его частиц, коагулирует слабо и поэтому его удельная поверхность практически не меняется с изменением начальной концентрации ионов железа(III) в растворе.

Как уже упоминалось, полученные в первой части данной работы экспериментальные данные пока не позволяют полностью исключить возможность протекания хемосорбционного процесса при сорбции ионов никеля осадком гидроксида железа(III). Этот процесс может привести, например, к образованию некоторых количеств феррита никеля в осадке или к частичному заме-

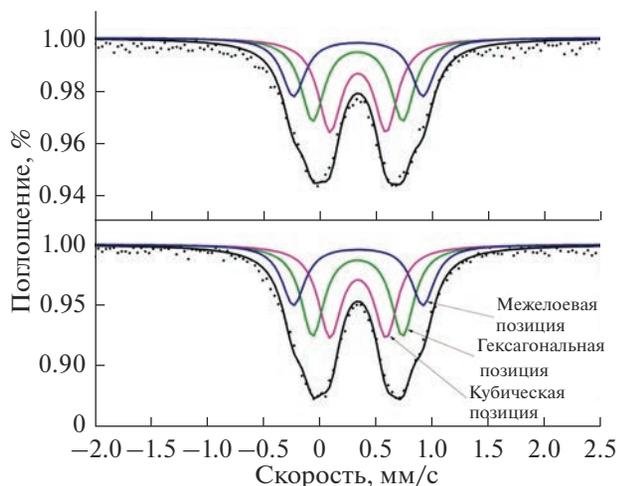


Рис. 7. Мессбауэровские спектры ^{57}Fe в гидроксиде железа(III): (а) сорбция при pH 8 в присутствии ионов никеля (30 мг/л) в растворе; (б) осаждение при pH 8.

щению ионов железа(III) ионами никеля в структуре гидроксида железа(III). Возможно также образование твердого раствора за счет внедрения части ионов никеля в структуру осадка. Так, при сорбции ионов хрома(VI) магнетитом одновременно протекают два процесса: обычная адсорбция и хемосорбция [16]. Последняя сопровождается окислением железа(II) в магнетите до железа(III) и восстановлением ионов хрома(VI) до хрома(III) с образованием в поверхностном слое (или на его поверхности) маггемита и ряда других соединений, в том числе смешанных соединений хрома(III) с железом [16]. Нечто подобное может иметь место и в нашем случае. Например, при соосаждении ионов кобальта с гидроксидом железа(III) при подщелачивании раствора хлорида железа(III) методом мессбауэровской спектроскопии было обнаружено легирование ионами кобальта частиц образующего двухлинейчатого ферригидрита, аналогичного нашему [17]. По-видимому, этот метод анализа наиболее чувствителен к небольшим изменениям структуры осадка гидроксида железа(III) при внедрении в него посторонних ионов. В связи с этим, полученные в работе образцы осадков гидроксида железа(III) были исследованы также данным методом. Измерения были сделаны при комнатной температуре (рис. 7).

Из рис. 7 видно, что оба спектра осадков практически совпадают между собой. У них не обнаружено никаких отличий. На обоих мессбауэровских спектрах ^{57}Fe каждый расчетный дублет (цветные линии) соответствует одной из позиций атомов железа: кубической, гексагональной или

межслоевой. Сплошная линия, проходящая через экспериментальные точки, — расчетный спектр, представляющий суперпозицию трех дублетов. Полученные спектры количественно и качественно согласуются с данными [17] для чистого двухлинейчатого ферригидрита (см. рис. За работы [17]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполненные физико-химические исследования с использованием ИК-, КР- и мессбауэровской спектроскопии, а также рентгенофазового и термического методов анализа показали, что осаждающиеся из раствора хлорида железа(III) в присутствии сульфата натрия (400 мг/л) при pH 7 и 8 осадки гидроксида железа(III) представляют собой двухлинейчатый ферригидрит с брутто-формулой $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Сорбция ионов никеля на этих осадках не сопровождается хемосорбцией, т.е. образованием смешанных соединений между железом и никелем. Не происходит также их легирование ионами никеля.

Дзета-потенциал частиц осадков гидроксида железа(III), осажденных из раствора хлорида железа(III) в присутствии сульфата натрия (400 мг/л), при pH < 5.4 имеет положительное значение, а при pH > 5.4 становится отрицательным. Точка нулевого заряда частиц осадков соответствует pH 5.4.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ (темы № АААА-А19-119031890025-9 и АААА-А19-119031890029-7) и ИФМ им. М.Н. Михеева УрО РАН (тема “Функция” № АААА-А19-119012990095-0), а также при финансовой поддержке Правительства Свердловской области и Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 20-48-660038.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бабенков Е.Д.* Очистка воды коагулянтами. М.: Наука, 1977. 356 с.
2. *Егоров Ю.В.* Статистика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. М.: Атомиздат. 1975. 200 с.
3. *Печенюк С.И.* // Успехи химии. 1992. Т. 61. В. 4. С. 711–733.
4. *Yang R., Tao J., Huang Q., Tie B., Lei M., Yang Y., Du H.* // J. Soil and Sediments. 2019. V. 19. P. 1319–1327. <https://doi.org/10.1007/s11368-018-2140-y>
5. *Liu J., Zhu R., Ma L., Fu H., Lin X., Parker S.C., Molinari M.* // Geoderma. 2021. V. 383. P. 114799. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114799>
6. *Мелихов И.В., Комаров В.Ф., Назирмадов Б.* // Журн. физической химии. 1986. Т. 60. № 7. С. 1653–1657.
7. *Чалый В.П.* Гидроокиси металлов. Киев: Наукова думка, 1972. 158 с.

8. *Клещев Д.Г., Шейкман А.И., Плетнев Р.Н.* Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах. Свердловск. УрО АН СССР. 1990. 246 с.
9. *Jambor J.L., Dutrizac J.E.* // Chem. Rev. 1998. V. 98. № 7. P. 2549–2585.
10. *Печенюк С.И., Рогачев Д.Л., Касиков А.Г., Попова Р.А., Залкинд О.А., Кузьмич Л.Ф.* // Журн. неорганической химии. 1985. Т. 30. № 2. С. 311–316.
11. *Cornell R.M., Giovanoli R., Schneider W.* // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1989. V. 46. № 2. P. 115–134.
12. *Чухров Ф.В., Звягин Б.Б., Гориков А.И., Пермилова Л.П., Балашова В.В.* // Известия Академии наук СССР. Серия геологическая. 1973. № 4. С. 23–33.
13. *Masina C.J., Neethling J.H., Oliver E.J., Ferg E., Manzini S., Lodya L., Mohlala P., Ngobeni M.W.* // Thermo-chimica Acta. 2015. V. 599. P. 73–83.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.11.018>
14. *Drits V.A., Sakharov B.A., Salyn A.L., Manceau A.* // Clay Miner. 1993. V. 28. P. 185–207.
15. *Линников О.Д., Родина И.В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т.58. N 6. С. 574–582.
16. *Линников О.Д.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 2. С. 115–140.
<https://doi.org/10.31857/S0044185621020078>
17. *Столяр С.В., Ярославцев Р.Н., Исхаков Р.С., Баюков О.А., Балаев Д.А., Дубровский А.А., Красиков А.А., Ладыгина В.П., Воротинов А.М., Волочаев М.Н.* // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. В. 3. С. 538–545.
18. *Hanesch M.* // Geophysical Journal International. 2009. V. 177. P. 941–948.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2009.04122.x>
19. *de Faria D.L., Venâncio Silva S., and de Oliveira M.T.* // Journal of raman spectroscopy. 1997. V. 28. P. 873–878.
20. *Villalobos M., Antelo J.* // Re. Int. Contam. Ambie. 2011. V. 27. № 2. P. 139–151.

УДК 544.654.2

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ “Al–Ni” ИЗ СУСПЕНЗИИ АЛЮМИНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ ГЛУБОКО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

© 2023 г. А. Б. Дровосеков^а, *, А. И. Малкин^а, О. А. Степанова^б

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, к. 4, Москва, 119071 Россия

^бРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская площадь, 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: drovosekov_andr@mail.ru

Поступила в редакцию 20.02.2020 г.

После доработки 28.02.2020 г.

Принята к публикации 09.03.2020 г.

Исследована возможность электрохимического формирования композиционных покрытий Al–Ni из суспензии алюминия в электролите на основе глубоко эвтектического растворителя. Предложен состав электролита, исследовано влияние содержания алюминия на состав, структуру и морфологию покрытия.

Ключевые слова: электрохимическое формирование, Al–Ni, глубоко эвтектический растворитель

DOI: 10.31857/S0044185622700036, **EDN:** PUCRZT

ВВЕДЕНИЕ

СВС-композиции “Al–Ni” находят применение при решении разнообразных прикладных задач, таких, как синтез никелидов алюминия, изготовление малогазовых пиротехнических составов и т.п. [1, 2]. Особый интерес представляет использование композиционных покрытий “Al–Ni” для изготовления каталитических элементов. Такие покрытия должны обладать хорошей адгезией к металлам, достаточной для реализации устойчивого СВС-процесса толщиной, однородной структурой и, кроме того, не содержать в значительном количестве нежелательных фаз. Технология нанесения должна обеспечивать возможность формирования покрытий на профилированных поверхностях, в частности, на внутренней поверхности труб малого диаметра. Однако применение известных методов формирования композиционных покрытий – магнетронного напыления, многократной прокатки пакета чередующихся фольг алюминия и никеля на металлических подложках, электрохимического соосаждения компонентов из суспензий алюминия в водных электролитах никелирования [3], – сталкивается с принципиальными трудностями.

Применение методов магнетронного напыления и многократной прокатки для формирования композиционных покрытий с требуемыми свойствами технологически сложно. Кроме того, ис-

пользование магнетронного напыления при интенсивном охлаждении подложки приводит к появлению высоких внутренних напряжений, следствием которых является возникновение гофрировочной неустойчивости, локальное отслоение и растрескивание покрытия при относительно малых толщинах. При умеренных же температурах подложки чрезмерно высоким оказывается содержание интерметаллидов в покрытии. Повышенным содержанием интерметаллидов отличаются и ламинированные покрытия, изготовленные путем прокатки.

Наиболее простым и технологичным методом формирования композиционных покрытий представляется электрохимическое соосаждение компонентов. Процесс реализуется при невысокой температуре, что исключает возможность образования заметного количества интерметаллидов. Вместе с тем, содержание примесных фаз и эффективность способа в целом существенно зависят от состава электролита. Электрохимическое осаждение композиционных покрытий можно было бы, в принципе, осуществлять из суспензий алюминия в широко применяемых водных растворах никелирования [3]. Этому препятствует, однако, высокая скорость окисления алюминия в водных электролитах. Замещение значительной доли металлического алюминия его гидроксидом влечет за собой резкое снижение качества покрытия.

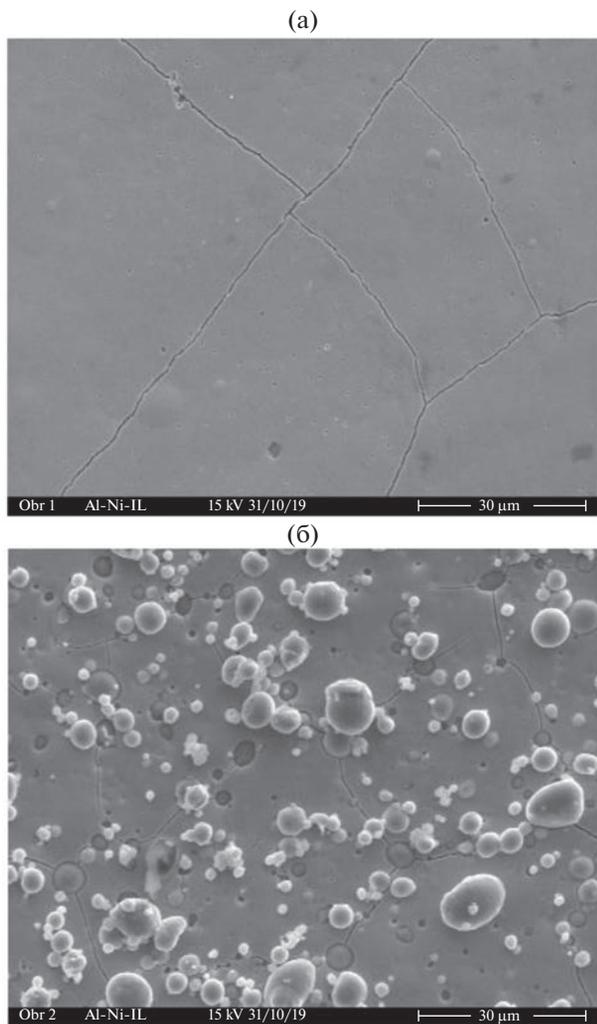


Рис. 1. Фотографии поверхности покрытий никелем (а) и Al–Ni (б), полученного из электролита с содержанием АСД-4 40 г/л. Увеличение снимков $\times 1000$.

В недавних публикациях [4–10] были предложены электролиты никелирования на основе глубоко эвтектических растворителей (deep eutectic solvents, DES). Преимуществом их является предельно низкая концентрация воды: в состав этих электролитов входит фактически только кристаллизационная вода, содержащаяся в гидратах солей никеля. Перспективы применения электролитов на основе DES для формирования композиционных покрытий “Al–Ni” очевидны и обусловлены возможностью радикального снижения скорости окисления алюминиевой компоненты.

Целью настоящей работы является исследование возможности электрохимического формирования композиционных покрытий “Al–Ni” из суспензии алюминия в электролите на основе DES холина хлорид – мочевины. Предложен состав электролита, исследовано влияние количе-

ства алюминия в суспензии на состав, структуру и морфологию покрытия.

МЕТОДИКА

В экспериментах использовался электролит состава (г/л): холина хлорид – 560; мочевины – 480; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 286; $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 150; 2-бутин-1,4-диол – 3; алюминиевый порошок АСД-4 – от 0 до 40. Осаждение покрытий Al–Ni проводилось в гальваностатическом режиме при катодной плотности тока 0.5 А/дм^2 и постоянном перемешивании электролита с помощью магнитной мешалки. Температура электролита поддерживалась равной $60 \pm 0.5^\circ\text{C}$. В качестве катодов использовались пластины из медной фольги с площадью поверхности 2 см^2 . Анодом служила никелевая фольга чистотой 99.95%. Толщина осаждаемых покрытий Al–Ni составляла 15–20 мкм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поверхность никеля при осаждении в отсутствие алюминия в электролите (рис. 1а) выглядит гладкой. Такой микрорельеф поверхности обусловлен, по-видимому, действием выравнивающей добавки – 2-бутин-1,4-диола. Покрытие Al–Ni также характеризуется сглаженным микрорельефом. Исключение составляют участки, содержащие частицы алюминия на поверхности (рис. 1б). И для никелевого покрытия, и для покрытий Al–Ni характерно наличие на поверхности сетки микротрещин.

Никелевое покрытие и покрытия Al–Ni содержат небольшие (несколько атомных процентов) включения углерода и кислорода, причем зависимость содержания этих элементов в покрытиях от содержания АСД-4 в электролите отсутствует (кривые 3 и 4 на рис. 2). По данным РФЭС углерод включен в покрытие в виде фрагментов органических молекул $(\text{CH}_3\text{C}\cdot\text{H}_2)_2\text{O}$, $-\text{CH}_2-$ и карбида никеля Ni_3C , а кислород содержат включения $(\text{CH}_3\text{C}\cdot\text{H}_2)_2\text{O}$, NiO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Al_2O_3 .

Сравнительно небольшая добавка порошка АСД-4 (5 г/л) заметно обогащает покрытия Al–Ni алюминием (рис. 2, кривая 1). С увеличением содержания в электролите алюминиевого порошка его содержание в покрытиях возрастает, достигая максимальных значений при содержании АСД-4 30 и 40 г/л. Судя по низкому содержанию кислорода в покрытиях Al–Ni, алюминий входит в состав покрытий преимущественно в металлическом состоянии.

По данным рентгенофазового анализа интерметаллические соединения никеля и алюминия в покрытиях отсутствуют. Оба металла содержатся в покрытиях преимущественно в элементарном состоянии. Пик малой интенсивности, наблюда-

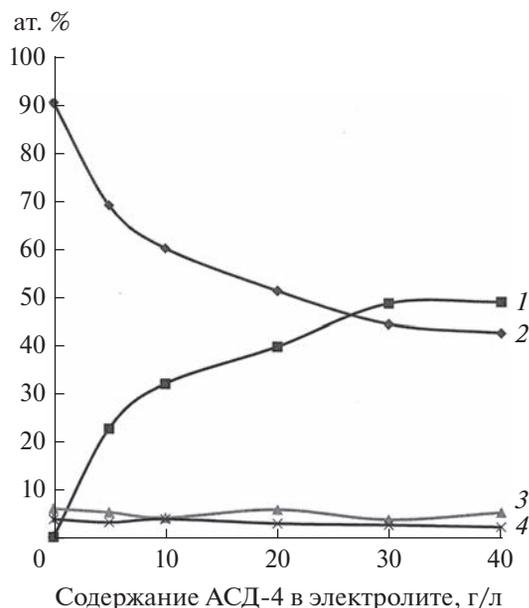


Рис. 2. Зависимость содержания элементов в покрытиях от содержания АСД-4 в электролите.

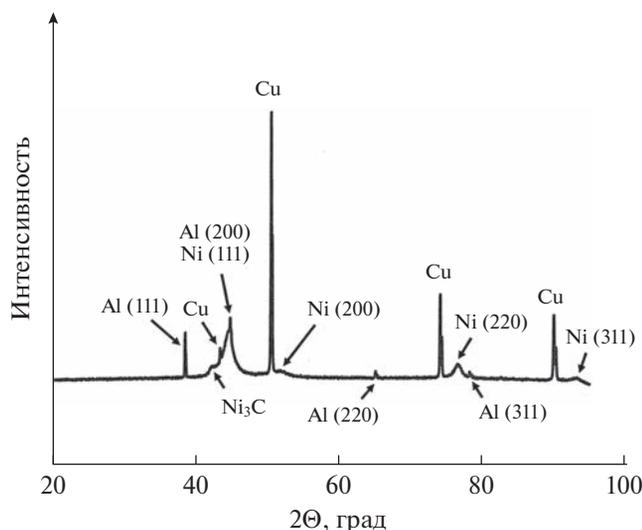


Рис. 3. Рентгенограмма от покрытия Al–Ni, полученного из электролита с содержанием АСД-4 40 г/л.

емый при $2\theta \approx 42^\circ$, предположительно можно отнести к карбиду никеля Ni_3C с сильно сжатой кристаллической решеткой. Никель в покрытии находится наноструктурированном состоянии (характерный размер ОКР составляет около 8 нм). Характерный размер ОКР для включенных в покрытие частиц алюминия на порядок выше – 75 нм. Пики меди на рентгенограмме объясняются относительно небольшой толщиной покрытия на медной подложке.

Поскольку основной проблемой формирования покрытий Al–Ni из водных электролитов яв-

ляется окисление порошка алюминия в растворе, необходимо было оценить стабильность порошка АСД-4 при длительной выдержке в электролите на основе DES с высоким содержанием АСД-4 (40 г/л). Установлено, что после выдержки такого электролита в течение 50 суток при комнатной температуре покрытия Al–Ni осаждаются с таким же содержанием кислорода, как и из свежеприготовленного электролита, т.е. устойчивость частиц алюминия к окислению в электролите на основе DES достаточно высока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлена возможность формирования покрытий Al–Ni из электролита на основе DES холина хлорид – мочевина. Порошок алюминия АСД-4 в этом электролите устойчив к окислению, что обеспечивает стабильность состава покрытий Al–Ni. Данные об элементном и фазовом составе электрохимических покрытий Al–Ni свидетельствуют о перспективности их использования в качестве СВС-композиций.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН за помощь в проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рогачев А.С., Мукасьян А.С.* Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокине-тику. М.: Физматлит, 2013. 400 с.
2. *Мельников В.Э.* Современная пиротехника. М.: На-ука, 2014. 480 с.
3. *Arghavanian R., Bostani B., Parvini-Ahmadi N.* // Surface Engineering. 2015. V. 31. № 3. P. 189–193.
4. *Abbott A.P., Ballantyne A., Harrisa R.C., Juma J.A., Ryder K.S., Forrest G.* // Electrochimica Acta. 2015. V. 176. P. 718–726.
5. *Дьяченко Д.И.* / Дис. ... к-та техн. наук: 02.00.05. Волгоград: Волгоградский государственный уни-верситет, 2016. 137 с.
6. *Wang S., Zou X., Lu Y., Rao S., Xie X., Pang Z., Lu X., Xu Q., Zhou Z.* // International J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 33. P. 15673–15686.
7. *Данилов Ф.И., Кутыка А.А., Шайдеров Д.А., Богданов Д.А., Корний С.А., Проценко В.С.* // Электронная обработка материалов. 2018. Т. 54. № 3. С. 21–33.
8. *Lukaczynska M., Mernissi Cherigui E.A., Ceglie A., Van Der Bergh K., Strycker J.D., Terryn H., Ustarroz J.* // Electrochimica Acta. 2019. V. 319. P. 690–704.
9. *Rao S., Zou X., Wang S., Lu Y., Shi T., Hsu H.-Y., Xu Q., Lu X.* // Materials Chemistry and Physics. 2019. V. 232. P. 6–15.
10. *Protsenko V.S., Bogdanov D.A., Korniy S.A., Kityk A.A., Baskevich A.S., Danilov F.I.* // International J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 24604–24616.

УДК 621.357.77

ВЛИЯНИЕ ПОРОШКОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МЕДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

© 2023 г. И. Р. Волкова^{а, *}, Л. Е. Тырышкина^{а, b}, М. Н. Волочаев^а,
А. Н. Залогов^б, К. А. Шабанова^{а, c}, А. В. Овчинников^с, А. И. Лямкин^{а, b}

^аФИЦ Красноярский научный центр СО РАН, Академгородок, 50, Красноярск, 660036 Россия

^бСибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

^сСибирский государственный университет им. М.Ф. Решетнева,
пр-т. им. газеты “Красноярский рабочий”, 31, Красноярск, 660037 Россия

*e-mail: Iriny_24@mail.ru

Поступила в редакцию 25.05.2022 г.

После доработки 01.06.2022 г.

Принята к публикации 08.06.2022 г.

В ходе работы были получены композиционные медные гальванические покрытия, содержащие два вида порошков оксида алюминия различной дисперсности (глинозем – Al_2O_3-1 и электровзрывной нанопорошок оксида алюминия – Al_2O_3-2). Исследования показали, что введение порошков привело к изменению микроструктуры композитов и изменению принципов роста зерен при формировании покрытий. Произошло измельчение и упорядочение зерновой структуры покрытий, образовались двойниковые дефекты и текстура. Изменение в формировании микроструктуры композитов привело к изменению некоторых эксплуатационных характеристик: увеличению микротвердости (на 10% у композитов с добавкой глинозема и более чем на 30% у покрытий с электровзрывным оксидом алюминия) и предела прочности на разрыв (на 20% у композитов с Al_2O_3-1 и почти в 1.5 раза у образцов с Al_2O_3-2).

Ключевые слова: медные гальванические композиционные покрытия, нанопорошок оксида алюминия, глинозем, микроструктура, микротвердость, предел прочности

DOI: 10.31857/S0044185622700024, **EDN:** PUGQJC

ВВЕДЕНИЕ

Несомненные достоинства меди: высокая электро- и теплопроводность, пластичность, стойкость к коррозии, нашли широкое применение в промышленности. Большое внимание уделяется возможности улучшения эксплуатационных характеристик медных композиционных гальванических покрытий (КГП), в том числе и прочностных. Чаще всего для этого используют высокодисперсные добавки, которые вводят в покрытие в процессе его получения, что позволяет значительно влиять на его микроструктуру, размер зерен и, соответственно, на свойства покрытия. В [1] введение мультислойных нанотрубок уменьшило размеры кристаллитов и изменило принцип формирования медных композиционных покрытий, что привело к возрастанию их коррозионной стойкости и увеличению микротвердости на 30%. В [2] введение 0.2 г/л графена в ванну сульфатного электролита привело к увеличению микротвердости композиционных медных

покрытий примерно на 21%. По мнению авторов, это связано с заметным изменением размеров кристаллитов и с уменьшением размеров зерен композиционных покрытий. Отмечено также увеличение шероховатости поверхности с увеличением содержания графена в электролитической ванне. В [3] также отмечено влияние высокодисперсных добавок на микроструктуру получаемых медных композиционных покрытий и, как следствие, возрастание твердости композитов на основе меди и нитрида кремния. Анализ литературы показал, что количество работ, посвященных композитам на основе гальванической меди достаточно велико. Однако, очень мало исследований, посвященных медным КГП, содержащим в качестве дисперсной фазы порошки оксида алюминия. Целью данной работы было получение и исследование структуры и некоторых характеристик медных композиционных покрытий с добавкой порошков оксида алюминия различной дисперсности.

ПРИБОРЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения покрытий использовался сульфатный электролит меднения следующего состава: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 220 г/л, H_2SO_4 – 60 г/л, pH 1. Согласно [4], электролит подобного состава служит для нанесения медных покрытий на сталь с подслоем меди или никеля, медные сплавы. Покрытия наносились на латунные и стальные пластины, плотность тока составила 3.2–3.4 А/дм², время нанесения $t = 20$ мин при температуре $T = 293$ – 297 К. При этих же условиях были получены композиционные покрытия. В качестве дисперсной добавки в электролит вводились порошки двух видов:

1. Al_2O_3 -1 – порошок глинозема, представляет собой аморфную высокодефектную фазу χ - Al_2O_3 со средним медианным диаметром частиц 5.2 мкм;
2. Al_2O_3 -2 – электровзрывной нанопорошок оксида алюминия (производство ООО “Томские нанопорошки”) с фазовым составом γ - и δ - Al_2O_3 , среднечисловой размер частиц нанометрового диапазона 40–60 нм.

Порошки вводились в виде водной суспензии в количестве, достаточном для достижения концентрации их в электролите 13 г/л.

Определение пористости, толщины и адгезии покрытий проводилось согласно ГОСТ 9.302-88 “ЕСЗКС”. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля”. Толщину покрытий определяли гравиметрическим методом, пористость покрытий – методом наложения фильтровальной бумаги, адгезию – нанесением сетки царапин.

Содержание дисперсной фазы в композиционных покрытиях определяли гравиметрически после избирательного травления матрицы покрытия в разбавленной азотной кислоте.

Исследование микроструктуры поверхности покрытий проводилось на растровом электронном микроскопе Hitachi TM4000 с приставкой для энергодисперсионного анализа фирмы Bruker. Структуру торцевого среза исследовали при помощи системы фокусируемого ионного пучка (Hitachi FB-2100) при ускоряющем напряжении 40 кВ. Исследование внутреннего строения кристаллитов покрытий проводилось на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) HT7700 (Hitachi).

Микротвердость определяли по методу Викерса на микротвердомере ПМТ-3М при нагрузке 0.02 кг. Предел прочности образцов определялся с использованием испытательной машины РЭМ.1-5-У-А-1-2 путем растяжения до разрыва, скорость растяжения 1 мм/мин.

Рентгеноструктурный анализ проводился в стандартных условиях: $\text{CuK}\alpha$ -излучение, $U = 40$ кВ, $I = 40$ мА. Обработка результатов проводилась по методу Ритвельда с использованием программы TOPAS 4.2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе работы были получены гальванические медные покрытия светло-розового цвета, матовые. Средняя толщина всех покрытий составила 20 мкм. При определении пористости образцов выяснилось, что все полученные покрытия практически не имеют сквозных пор. Все образцы продемонстрировали хорошую адгезию на латунных подложках.

В среднем содержание Al_2O_3 -1 в медных композициях составило 0.4 мас. %, а содержание Al_2O_3 -2 – 0.1 мас. %.

На микрофотографиях поверхности полученных покрытий (рис. 1) видна значительная разница их морфологии. Покрытия без добавок (рис. 1а) имеют выраженную глобулоподобную структуру зерен и их агрегатов, четкие границы между ними. Композиционные же покрытия отличаются сглаженностью межзеренных границ и границ между агрегатами. Форма зерен изменилась, потеряла округлость, но все же у композитов с Al_2O_3 -2 в качестве добавки (рис. 1в) зерновая структура более оформленная, чем у композитов с Al_2O_3 -1 (рис. 1б).

Анализ энергодисперсионных спектров (рис. 2) показал, что все образцы представляют собой чистую медь, что естественно с учетом количества содержания дисперсной фазы в композиционных образцах. Незначительное присутствие углерода и кислорода на поверхности образцов связано с открытой системой прибора.

На микрофотографиях торцевого среза образцов (рис. 3) видно изменение принципа роста композиционных покрытий в процессе их формирования. При получении медных покрытий без добавок (рис. 3а) образуется неориентированная зерновая структура [5]. В композициях, содержащих Al_2O_3 -1 (рис. 3б), можно отметить полиориентированный кустисто-волоконистый вертикальный рост и измельчение размеров зерен. По мере роста покрытия также наблюдается как разрастание имеющихся зерен, так и образования новых зародышей. В композиционных покрытиях с Al_2O_3 -2 (рис. 3в) видна направленная по нормали к подложке более упорядоченная измельченная узко-столбчатая структура, размер зерен композиционных образцов увеличивается с расстоянием от подложки. Также стоит отметить, что

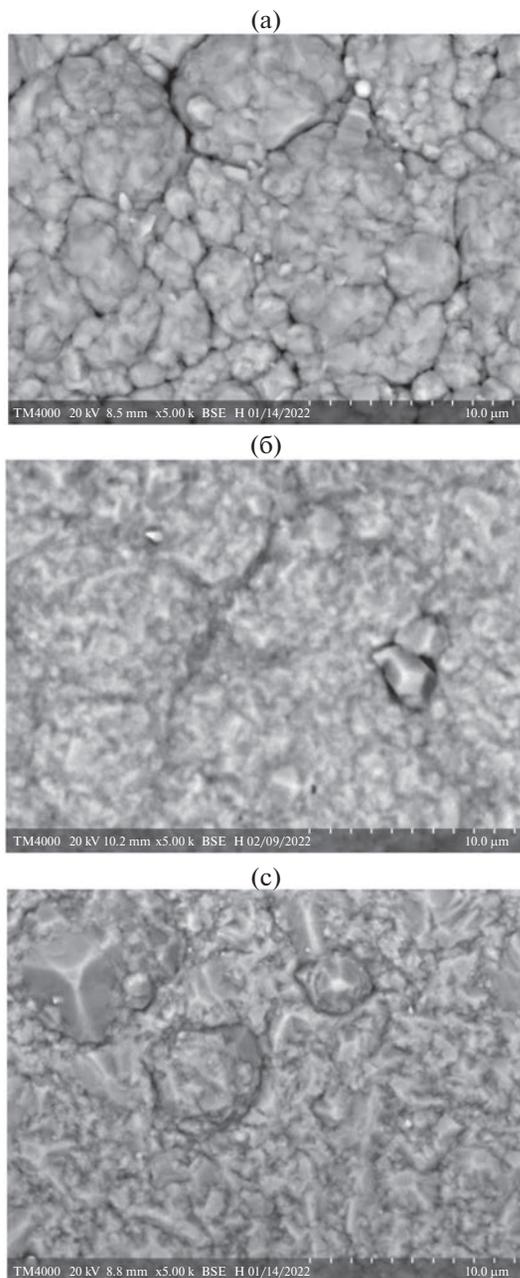


Рис. 1. Микрофотографии поверхности покрытий: (а) медное покрытие без добавок; (б) композиционное покрытие с Al_2O_3 -1; (в) композиционное покрытие с Al_2O_3 -2.

в процессе формирования зерен покрытия происходит образование кристаллических двойников, причем, их количество значительно больше в композиционных покрытиях. Такой же эффект от внедрения в гальваническое покрытие дисперсной фазы был отмечен в [6], где рассматривалось влияние порошков оксида алюминия на свойства и структуру никелевых электрохимических покрытий.

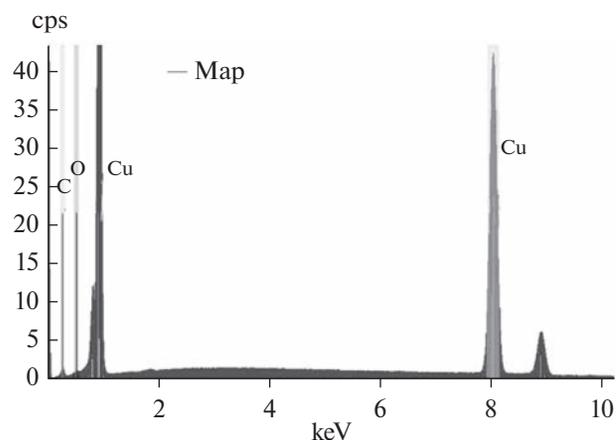


Рис. 2. Энергодисперсионный спектр медных гальванических покрытий.

Микрофотографии, выполненные на ПЭМ (рис. 4), подтверждают, что в процессе формирования покрытий образуются двойниковые дефекты. Кристаллы формируются по механизму слоистого роста. Двойникование проходит, по всей вероятности, по механизму Вогана, при котором двойники возникают путем некогерентного зародышеобразования на фронте слоев роста [5]. Образование двойников происходит по плоскости $\{111\}$, что характерно для кристаллов с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой.

Рентгеноструктурный анализ образцов (рис. 5) показал наличие характерных для меди с гранцентрированной кубической решеткой плоскостей отражения (111), (200), (220), (311). Однако, заметна разница: дифрактограмма покрытий без добавок (рис. 5а) имеет типичный для меди вид и сопоставима с дифрактограммой полностью разупорядоченной порошковой меди; дифрактограмма композита с Al_2O_3 -1 (рис. 5б) также содержит пики, соответствующие меди, однако произошло перераспределение интенсивностей пиков, значительно снизилась интенсивность пиков (111) и (200), внедрение частиц Al_2O_3 -1 привело к появлению смешанной преимущественной ориентации кристаллитов меди по осям (111) и (220); на дифрактограмме композита с Al_2O_3 -2 видно значительное увеличение относительной интенсивности пика (111), по сравнению с двумя другими образцами, т.е. присутствует ярко выраженный преимущественный рост кристаллитов вдоль плоскости (111). У всех образцов отмечается формирование крупных кристаллитов.

Параметры решетки у всех образцов одинаковы и составили 3.615 \AA , что говорит о практическом отсутствии точечных дефектов, связанных с искажениями кристаллической решетки меди.

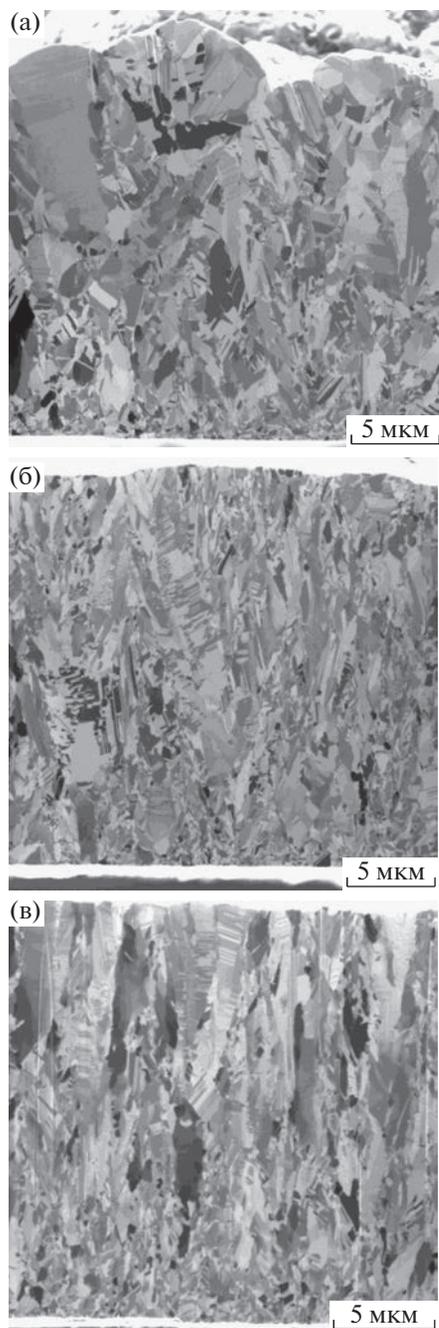


Рис. 3. Микрофотографии торцевого среза: (а) медное покрытие без добавок; (б) композиционное покрытие с Al_2O_3 -1; (в) композиционное покрытие с Al_2O_3 -2.

Таким образом, введение дисперсных добавок способствуют появлению преимущественного роста покрытий вдоль основных кристаллографических плоскостей, что приводит к появлению анизотропии свойств покрытий. Известно, что та или иная текстура влияет на эксплуатационные характеристики электроосажденной меди [7]. Результаты РФА, микрофотографии поверхности

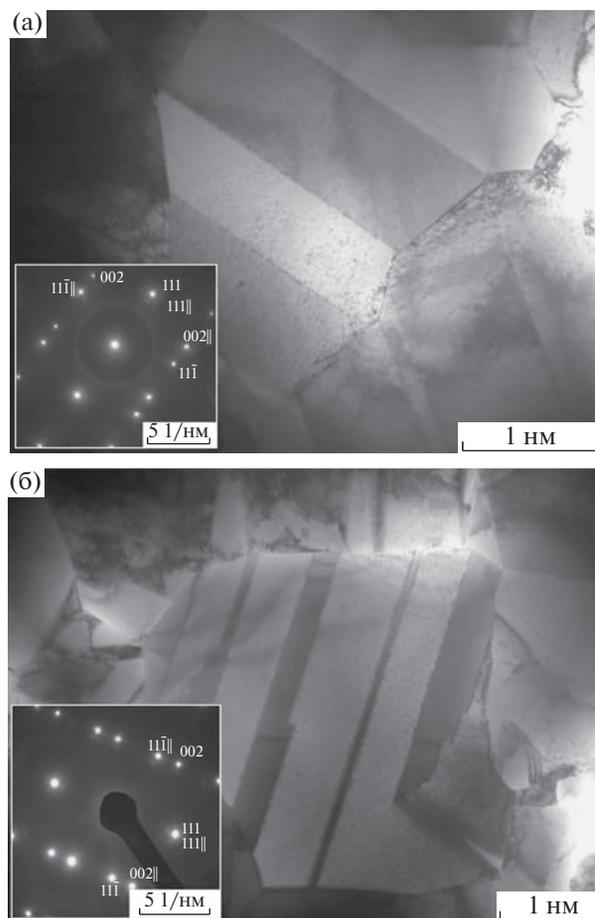


Рис. 4. Двойниковые дефекты в зернах и микроэлектронограммы: (а) композиционных покрытий с Al_2O_3 -1; (б) композиционных покрытий с Al_2O_3 -2.

образцов и снимки, полученные с помощью системы ФИП, вполне согласуются: форма зерен композитных покрытий и образование столбчатой полиориентированной (композиты с Al_2O_3 -1) и ориентированной структуры, направленной перпендикулярно подложке (композиты с Al_2O_3 -2), сопровождается наличием преимущественного роста кристаллитов (текстурированием) [8].

На рис. 6 показана характерная диаграмма растяжения образца медного покрытия.

Результаты определения микротвердости и предела прочности на разрыв покрытий представлены в табл. 1.

Несмотря на то, что содержание частиц Al_2O_3 -2 в покрытиях составило 0.1 масс. %, микротвердость таких образцов увеличилась более чем на 30%, а предел прочности — почти в 1.5 раза, в то же время микротвердость и предел прочности композитов с Al_2O_3 -1 изменились не так значительно, на 10 и 20% соответственно (табл. 1). Это связано с различным влиянием добавок на микроструктуру

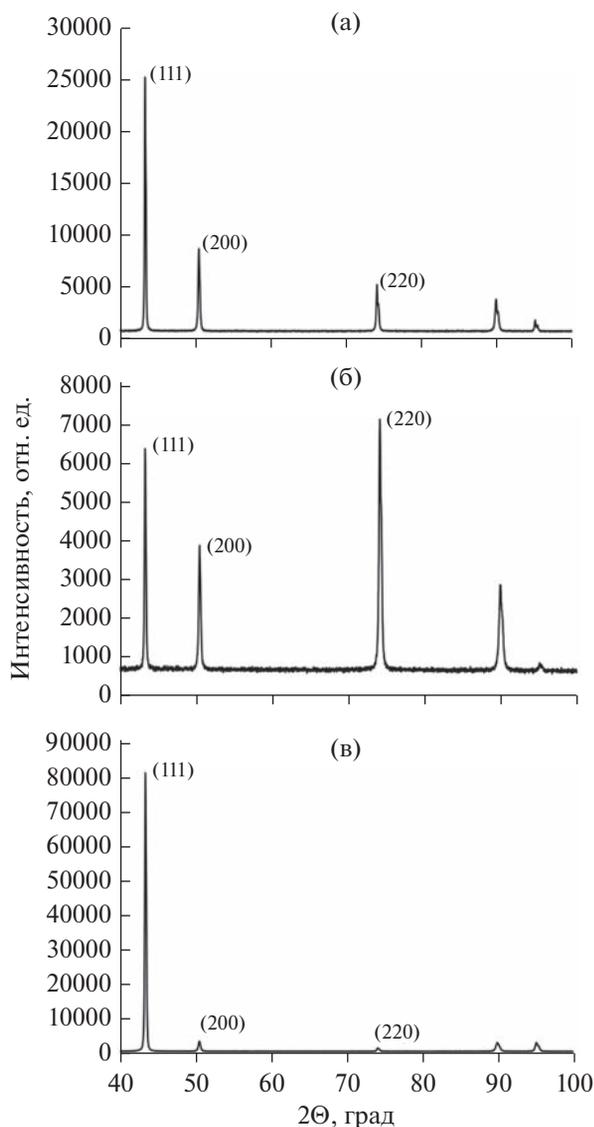


Рис. 5. Рентгенограммы покрытий: (а) медное покрытие без добавок; (б) композиционное покрытие с Al₂O₃-1; (в) композиционное покрытие с Al₂O₃-2.

полученных композитов: более совершенная текстура в композитах с Al₂O₃-2, более упорядоченный рост зерен в них. Так как, скорее всего, внедрение частиц порошков в процессе формирова-

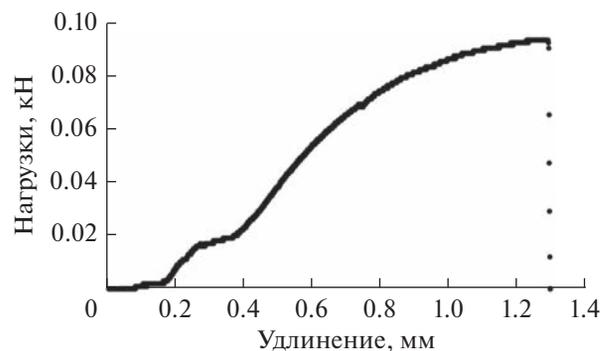


Рис. 6. Диаграмма растяжения образца медного покрытия.

ния покрытий происходит по границам зерен, то незначительное увеличение микротвердости в композитах с добавкой Al₂O₃-1 можно связать также с тем, что внедряясь в межзеренные границы, частицы Al₂O₃-1 делают их более “рыхлыми”, по сравнению с композитами с Al₂O₃-2. Согласно [9] осадки меди с текстурой {111} обладают высокой прочностью на разрыв. Так же наличие двойниковых дефектов в покрытии способствует повышению прочностных характеристик покрытий [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение порошковых добавок оксида алюминия различной дисперсности в гальванические медные покрытия по-разному влияет на их микроструктуру, принцип формирования и на некоторые характеристики. Внедрение Al₂O₃-1 в медную матрицу привело к полиориентированному росту зерен, появлению смешанной преимущественной ориентации роста кристаллитов по осям (111) и (220). Однако, это незначительно повлияло на микротвердость и предел прочности на разрыв образцов данного вида покрытий. В то же время, введение Al₂O₃-2 в медные покрытия привело к формированию ориентированной упорядоченной узко-столбчатой зерновой структуры, проявился сильнейший преимущественный рост

Таблица 1. Микротвердость и предел прочности покрытий

Вид покрытия	Предел прочности, МПа	Микротвердость, МПа
Cu	362.1 ± 45.3	487.6 ± 27.3
Cu + Al ₂ O ₃ -1	439.7 ± 27.6	539.8 ± 15.8
Cu + Al ₂ O ₃ -2	533.3 ± 59.7	645.3 ± 31.9

кристаллитов меди вдоль оси (111), что привело к изменению прочностных характеристик этих покрытий: так, микротвердость возросла более чем на 30% по сравнению с покрытиями без добавок, предел прочности на разрыв – в 1.5 раза. В обоих случаях при формировании покрытий проявились двойниковые дефекты, которые также оказывают влияние на свойства покрытий.

Электронно-микроскопические исследования выполнены на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ramalingam S., Balakrishnan K., Shanmugasamy S. et al.* // *Surface Engineering*. 2017. V. 33. № 5. P. 369–374.
2. *Akanksha R. Shelke, J. Balwada, S. Sharma et al.* // *Materials Today: Proceedings*. 2020. № 28. P. 2090–2095.
3. *Eslami M., Saghafiana H., Golestani-fard F.* // *Applied Surface Science*. 2014. V. 300. P. 129–140.
4. ГОСТ 9.305-84. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. Введ. 1986-01-01.
5. *Ковенский И.М.* *Металловедение покрытий. Учебник для ВУЗов / Ковенский В.В., Поветкин В.В. М.: СП “Интермет Инжиниринг”. 1999 г. 296 с.*
6. *Goral A.* // *Surface & Coatings Technology*. 2017. V. 319. P. 23–32.
7. *Imaz N., Garcí'a-Lecina E., Sua' rez C. et al.* // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 2009. V. 87. № 2. P. 64–71.
8. *Гамбург Ю.Д.* *Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Гамбург Ю.Д. М.: Янус-К. 1997 г. 384 с. с илл.*
9. *Брусницына Л.А., Степановских Е.И., Алексеева Т.А.* // *Бутлеровские сообщения*. 2021. Т. 67. № 7. С. 39–46.

УДК 620.18

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ Ti–C–Ni–Al, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ HIPIMS© 2023 г. М. А. Засыпкин^а, А. Д. Сытченко^а, *, Ф. В. Кирюханцев-Корнеев^а^аНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Ленинский проспект, 4с1, Москва, 119049 Россия*e-mail: alina-sytchenko@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 08.06.2022 г.

Принята к публикации 15.06.2022 г.

Проведены испытания покрытий, полученных методом высокоомощного импульсного магнетронного распыления (HIPIMS) с использованием мишени 64% Ti–16% C–14% Ni–6% Al (42.5 ат. % Ti, 42.5 ат. % C, 7.5 ат. % Ni, 7.5 ат. % Al). Микроструктуру и состав покрытий изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии, оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда и рентгенофазового анализа. Покрытия были исследованы с точки зрения их твердости, модуля упругости, упругого восстановления, стойкости к упругой деформации разрушения, сопротивления пластической деформации, коэффициента трения и износостойкости при трении-скольжения, стойкости к ударно-динамическому нагружению, а также жаростойкости. Были проведены натурные испытания покрытий на режущем инструменте. Проведено сравнение свойств покрытий, полученных на постоянном токе и при высокоомощном импульсном режиме. Результаты показали, что покрытия Ti–C–Ni–Al обладали плотной однородной структурой, характеризовались твердостью 12–26 ГПа, модулем упругости 143–194 ГПа, упругим восстановлением 66–90%, низким коэффициентом трения 0.24–0.4, а также высокой жаростойкостью при 800°C. Покрытие, осажденное по оптимальному режиму, подтвердило высокую практическую эффективность в ходе натуральных испытаний, снизив износ режущего инструмента на ~25%.

DOI: 10.31857/S0044185622700048, EDN: PUAKGS

ВВЕДЕНИЕ

Избыточное трение и износ режущего инструмента ведут к снижению производительности металлорежущего оборудования и влекут за собой финансовые убытки, поэтому разработка новых видов эффективных износостойких покрытий является важной задачей в области инженерии поверхностей. Металлические покрытия отличаются высокой пластичностью, трещиностойкостью и прочностью, но их показатели твердости ниже, чем у керамических материалов. Керамические покрытия обладают высокой твердостью, износостойкостью, стойкостью к окислению и коррозии, но также и высокой хрупкостью, что ограничивает их область применения для нагруженных механизмов. Преимущества обоих классов материалов могут быть скомбинированы в композитных металлокерамических покрытиях.

Широкое распространение в промышленности получили покрытия на основе систем Ti–C, Ti–N, Ti–C–N [1]. Карбид титана Ti–C сочетает в себе высокие твердость (до 27 ГПа), прочность при высоких температурах и износостойкость [2, 3]. Введение азота в покрытия Ti–C положитель-

но влияет на жаро- и коррозионную стойкость [4]. Покрытия в системе Ti–C–Fe сочетают в себе высокую износостойкость карбида титана и низкую стоимость железа. Эти покрытия отличаются большей пластичностью и меньшей твердостью (9 ГПа) [5]. При добавлении алюминия в состав покрытия Ti–C, начиная с определенной его критической концентрации, резко возрастает коррозионная стойкость, что обусловлено образованием тонкой оксидной пленки на поверхности покрытия [6]. В то же время исследования покрытий на основе Ti–C–Al показали, что увеличение содержания алюминия отрицательно сказывается на твердости и модуле Юнга, что связано с падением уровня внутренних напряжений [7]. Также применяются покрытия на основе Ti–C–Ni [8, 9]. Нанокompозитные покрытия на основе Ti–C–Ni, полученные методами магнетронного и катодного распыления, имеют значения твердости на уровне 27 ГПа, низкий коэффициент трения 0.20 и высокую термическую стабильность при температурах до 900°C [9]. Для совмещения положительных характеристик покрытий Ti–C–Al и Ti–C–Ni ранее нами была разработана и исследо-

вана система Ti–C–Ni–Al [10, 11]. Покрытия данной системы сочетают в себе высокие механические характеристики (твердость 29 ГПа) и стойкость к окислению при температуре до 800°C.

Металлокерамические покрытия на основе системы Ti–C–Ni обычно получают такими методами, как электродуговая наплавка [12], вакуумно-плазменное напыление [13], высокоскоростное газопламенное напыление [14], электроискровое легирование [10], а также лазерная наплавка [15] и магнетронное распыление постоянного тока (DCMS) [9, 16]. К основным преимуществам метода магнетронного распыления относится возможность нанесения покрытия необходимого состава на подложки из разных материалов, в число которых входят металлы и их сплавы, композитные материалы и керамики, полимеры и волокнистые материалы [17, 18]. Осаждение покрытий методом магнетронного распыления не вносит изменений в рельеф поверхности подложки и ее шероховатость [16]. Кроме того, покрытия, полученные этим методом, отличаются низкой концентрацией дефектов и плотной однородной структурой с равномерным химическим составом по всей толщине [19]. Также важным преимуществом магнетронного распыления является невысокая температура процесса, позволяющая наносить покрытия на материалы, не обладающие высокой термостойкостью [20]. В частности, это имеет значение для нанесения покрытий на инструменты из закаленных быстрорежущих сталей, избыточный нагрев которых приводит к их отпуску и последующему снижению твердости. Главным недостатком метода DCMS является низкая адгезионная прочность получаемых покрытий. Высокая степень адгезии может быть достигнута при помощи увеличения степени ионизации атомов в потоке распыляемого вещества с помощью высокоэнергетического импульсного магнетронного распыления (HIPIMS) [21, 22]. Технология HIPIMS основана на применении коротких импульсов высокой мощности для распыления мишени, что значительно увеличивает плотность плазмы в камере магнетрона (до 10^{19} м^{-3}) и степень ионизации распыляемого материала [23]. Увеличение этих параметров, в свою очередь, приводит к росту плотности и однородности покрытия [24].

Целью настоящей работы являлось исследование структуры и свойств покрытий Ti–C–Ni–Al, полученных методом HIPIMS при варьировании мощности, определение наиболее оптимального режима осаждения, а также проведение сравнительных натурных испытаний режущего инструмента с покрытием и без него.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Мишень для магнетронного напыления была получена методом СВС-компактирования. Мишень 64% Ti–16% C–14% Ni–6% Al (42.5 ат. % Ti, 42.5 ат. % C, 7.5 ат. % Ni, 7.5 ат. % Al) была вырезана из заготовки при помощи аппарата электроэрозионной резки. В качестве подложек для определения структуры покрытия использовались кремниевые пластины. Для исследования трибологических свойств покрытий использовались цилиндрические подложки из твердого сплава марки ВК6-М. Для исследования жаростойкости покрытий в качестве подложек использовались диски из никелевого сплава ХН65ВМТЮ. Все подложки перед осаждением покрытий были отполированы и очищены при помощи ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т.

Покрытия были получены методом высокоэнергетического импульсного магнетронного распыления HIPIMS в атмосфере чистого Ag с использованием вакуумной установки УВН-2М, принципиальная схема которой показана в работе [25]. Общее давление поддерживалось на уровне 0.2 Па. Длительность импульсов составляла 200 мкс, частота – 150 Гц, пиковая мощность зависела от режима осаждения и составляла от 60 до 120 кВт (табл. 1). Длительность цикла напыления составляла 40 мин. Перед нанесением покрытия подложки прошли дополнительную очистку в вакуумной камере ионами Ag⁺ со средней энергией ~2 кэВ в течение 20 мин с использованием источника ионов щелевого типа. Расстояния от мишени и источника ионов до подложки составляли 9 и 13 см соответственно.

Микроструктуру покрытий исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа Hitachi S-3400N, оснащенного спектрометром Thermo Scientific Noran 7. Фазовый состав определялся с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Advance (Bruker) с монохроматическим излучением $\text{CuK}\alpha$ в диапазоне $2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$ в стандартной геометрии Брэгга–Брентано. Профили распределения элементов по глубине по-

Таблица 1. Режимы осаждения покрытий

Параметр	Образец		
	1	2	3
<i>DC U, В</i>	1000	1000	1000
<i>DC I, А</i>	1.5	2.5	3.5
<i>v, Гц</i>	150	150	150
<i>t, мкс</i>	200	200	200
<i>I_{пик}, А</i>	100	200	157
<i>P_{пик}, кВт</i>	60	90	120

крытий были получены методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) с использованием прибора PROFILER 2 (Horiba Jobin Yvon). Покрытия были охарактеризованы с точки зрения их твердости, модуля Юнга и упругого восстановления с помощью нанотвердомера (CSM Instruments), оснащенного наконечником с алмазным индентором Берковича, при приложенной нагрузке 8 мН. Твердость и модуль Юнга были рассчитаны по методу Оливера–Фарра. Для оценки трибологических характеристик покрытий использовалась машина трения Tribometer (CSM Instruments). В качестве контртела использовался шарик диаметром 6 мм из стали 440С. Линейная скорость составляла 10 см/с, нормальная нагрузка – 1 Н. Стойкость к циклическому ударно-динамическому воздействию покрытий была изучена с помощью пневматического импакт-тестера (Semcon). Образцы подвергались ударам с постоянной частотой 50 Гц в течение 10^5 циклов с использованием шарика из твердого сплава диаметром 5 мм. Нагрузка при этом составляла 500 Н. Для исследования морфологии дорожек износа, отпечатков после ударно-динамических и абразивных испытаний использовались оптический профилометр WYKO-NT1100 и оптический микроскоп Axiovert. Стойкость покрытий к окислению определялась при комнатной влажности (<30%). Образцы загружались в предварительно нагретую печь (SNOL 7.2/1200 (UMEGA)) и отжигались на воздухе при температурах 500, 600, 700 и 800°C с изотермической выдержкой в течение 1 часа при каждой температуре. После термической обработки образцы охлаждались на воздухе со средней скоростью 10°C/мин, после чего исследовались методами СЭМ и ОЭСТР.

Для проведения натуральных испытаний покрытие было нанесено на сверло из стали Р6М5 диаметром 8.5 мм. Во время нанесения покрытия инструмент был закреплен во вращающемся патроне под углом 45° к плоскости магнетрона. В ходе испытаний проводилось сверление образца из отожженной стали У8А в сверлильном станке при 500 об./мин с измерением усилия подачи, необходимого для эффективного сверления. Изменение соответствующего усилия в зависимости от глубины сверления характеризовало износ режущей кромки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлено характерное изображение поперечного излома покрытий. Видно, что покрытия характеризуются плотной однородной структурой и отсутствием столбчатых зерен. Отметим, что наличие столбчатой структуры, как правило, неблагоприятно влияет на механические свойства покрытий, а также на их жаростойкость из-за интенсивной диффузии кислорода от

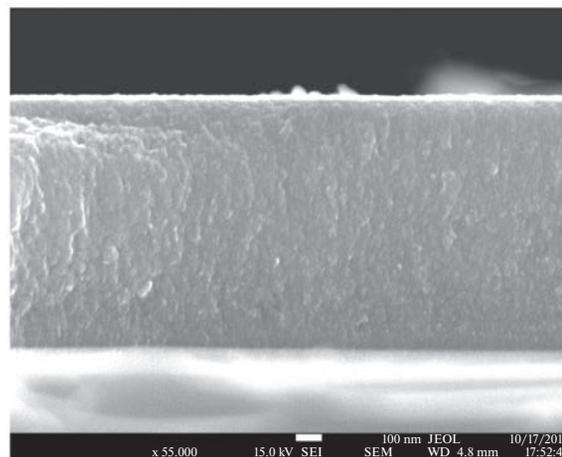


Рис. 1. Типичное СЭМ-изображение поперечного излома покрытия 1.

поверхности вглубь материала по границам столбчатых зерен [26].

Согласно полученным элементным профилям (рис. 2), основные элементы были равномерно распределены по толщине покрытий. Толщины покрытий 1, 2 и 3, согласно данным ОЭСТР, составляли 1.3, 2.2, и 1.0 мкм соответственно. Скорость роста покрытия 1 составляла 32 нм/мин, покрытия 2 – 55 нм/мин, покрытия 3 – 25 нм/мин. Минимальная скорость роста покрытия 3 может быть связана с максимальной пиковой мощностью, которая приводит к увеличению скорости ионизации и плотности плазмы, при этом абсолютное количество ионов, не достигающих подложки, увеличивается [27]. Таким образом, максимальная скорость роста достигается при оптимальном значении пиковой мощности 90 кВт.

Усредненные по глубине значения концентраций элементов представлены в табл. 2. В составе покрытия 1 наблюдается максимальное содержание кислорода (30 ат. % против 17 ат. % для покрытия 2 и 20 ат. % для покрытия 3) и минимальное содержание углерода (25 ат. % против 43 ат. % для покрытия 2 и 39 ат. % для покрытия 3). Высокая концентрация кислорода, а также присутствие азота в составе покрытий могут быть связаны с проникновением этих газов из состава защитной среды вследствие низкой скорости осаждения в режиме HIPIMS [11]. Наименьшее содержание кислорода наблюдается для покрытия 2, обладающего максимальной скоростью роста 55 нм/мин. Соотношение титана к углероду для покрытия 1 близко к стехиометрическому $Ti : C = 1 : 1$ (табл. 2). Концентрации никеля и алюминия были максимальными и составили 7 и 7 ат. % соответственно. В случае покрытия 2 наблюдается отклонение от стехиометрического состава $Ti : C = 1 : 1.8$, что может положительно влиять на меха-

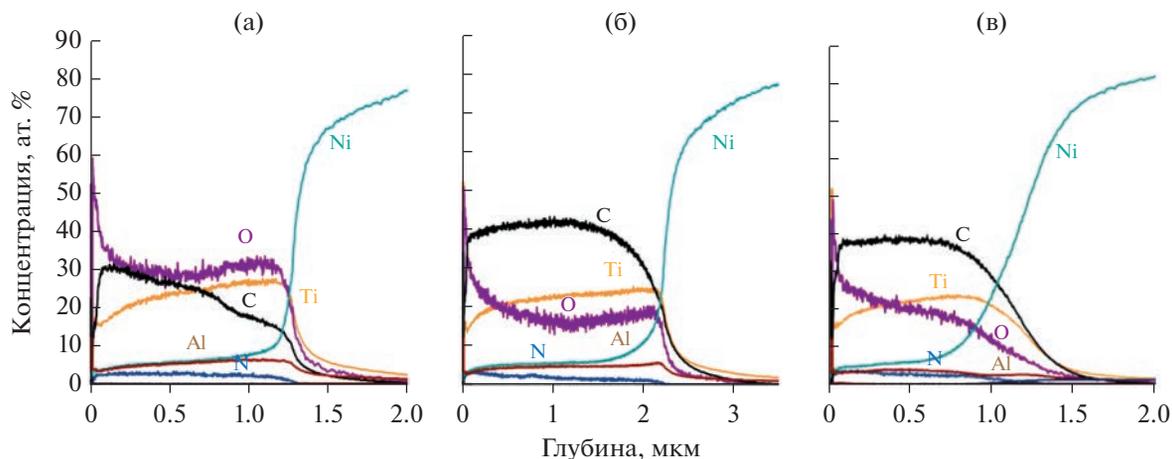


Рис. 2. Элементные профили покрытий 1 (а), 2 (б) и 3 (в).

нические свойства [5, 18]. Концентрация Ni и Al составляет 6 и 5 ат. % соответственно. Для покрытия 3 соотношение Ti : C = 1 : 1.6. Содержание Ni и Al составляет 7 и 4 ат. % соответственно.

На рентгенограмме покрытия 1 (рис. 3) наблюдается пик низкой интенсивности в положении 36° , соответствующий фазе карбида титана (PDF 89-3828). Уширенный пик в положении $2\theta = 41^\circ\text{--}46^\circ$, вероятно, обусловлен наложением фаз TiC (42°) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (43.5°) (PDF 75-1865). Пик высокой интенсивности, наблюдаемый в диапазоне $= 54^\circ\text{--}57^\circ$, может быть связан с перекрытием фаз TiO_2 (54° , 56.5°) (PDF 86-0147) и NiAl (55°) (PDF 65-0420) [28]. Широкий пик в диапазоне $2\theta = 60^\circ\text{--}64^\circ$ соответствует фазам TiC (61°) и TiO_2 (62.5°). Отметим, что оксидные и интерметаллидные фазы выявляются исключительно на рентгенограмме покрытия 1, что может быть связано с максимальным содержанием кислорода, никеля и алюминия в его составе. На рентгенограмме покрытия 2 наблюдаются пики в положениях 36° , 42° и 61° , соответствующие ГЦК-фазе TiC (PDF 89-3828). Рентгенограмма покрытия 3 аналогична рентгенограмме покрытия 2, и отличается от нее

пониженной интенсивностью пиков TiC в положениях 36° и 42° , и отсутствием пика в положении 61° . Такой эффект может быть связан с минимальной толщиной покрытия 3. Размер зерна TiC, определенный при помощи формулы Шеррера при индексе интерференции (111), составляет: 3.5 нм для покрытия 1, 3 нм для покрытия 2 и 3.5 нм для покрытия 3. Параметр решетки a покрытия 1 составляет 0.428 нм, покрытия 2 – 0.432 нм, покрытия 3 – 0.431 нм. Снижение параметра a в случае покрытия 1 может быть связано с частичным растворением кислорода в решетке TiC и отклонением от стехиометрического состава, а также с высоким уровнем остаточных растягивающих напряжений [10]. Параметр a для покрытий 2 и 3 близок к стандартному параметру решетки TiC 0.432 нм.

Твердость (H), модуль упругости (E) и упругое восстановление (W), а также стойкость к упругой деформации разрушения (H/E) и сопротивление пластической деформации (H^3/E^2), определенные для покрытий, предоставлены в табл. 3. Покрытие 1, осажденное при минимальной пиковой мощности 60 кВт, обладало минимальными твер-

Таблица 2. Элементный состав покрытий до и после отжига

Элемент, ат. %	Температура отжига, $^\circ\text{C}$														
	Покрытие 1					Покрытие 2					Покрытие 3				
	Исх.	500	600	700	800	Исх.	500	600	700	800	Исх.	500	600	700	800
Ti	25	28	24	26	35	24	24	25	24	—	25	22	28	16	—
C	25	27	27	26	18	43	44	43	4	—	39	38	3	19	—
Ni	7	9	8	10	16	6	7	6	10	—	7	7	8	6	—
Al	7	7	7	4	7	5	6	4	6	—	4	4	4	4	—
O	30	26	30	30	17	17	16	18	52	—	20	22	55	52	—
N	6	3	4	4	7	5	4	4	4	—	5	7	2	3	—

достью 12 ГПа, упругим восстановлением 66%, модулем упругости 143 ГПа и параметрами $H/E = 0.084$ и $H^3/E^2 = 0.085$ ГПа. Покрытие 2 характеризовалось максимальными значениями $H = 26$ ГПа, $W = 90\%$, $E = 194$ ГПа, $H/E = 0.134$ и $H^3/E^2 = 0.467$ ГПа, что может быть связано с увеличенным содержанием углерода [5]. Также высокая скорость осаждения и большая толщина покрытия 2 способствует возникновению высоких внутренних напряжений, что в свою очередь положительно влияет на твердость покрытия. Увеличение пиковой мощности с 90 до 120 кВт привело к снижению H покрытия 3 в 1.6 раз, W и E в 1.2 раза, H/E в 1.4 раза и H^3/E^2 в 3.2 раза. Таким образом, наблюдалась экстремальная зависимость механических характеристик от пиковой мощности, при этом максимум достигался при $P_{\text{пик}} = 90$ кВт. Подобные значения твердости (27 ГПа) наблюдались в покрытиях Ti–Ni–C [15] и Ti–Al–C [29]. Отметим, что покрытие Ti–C–Ni–Al, полученное методом HIPIMS при $P_{\text{пик}} = 90$ кВт, характеризуется экстремально высокими упругопластическими свойствами $W = 90\%$, $H/E = 0.134$ и $H^3/E^2 = 0.467$ ГПа, по сравнению с значениями $W = 74\%$, $H/E = 0.106$ и $H^3/E^2 = 0.384$ ГПа для покрытия аналогичного состава, полученного в режиме DCMS [11].

Зависимости коэффициента трения (μ) от дистанции, пройденной контртелом по поверхности покрытий, представлены на рис. 4. Предварительные испытания с применением контртел твердого сплава WC–Co, стали 100Cr6, оксида алюминия и стали 440C показали, что минимальный коэффициент трения (0.2) покрытия 2 наблюдался в контакте с шариком 440C (рис. 4а). Дальнейшие испытания для всех покрытий проводились с использованием контртела из стали 440C. Средние значения коэффициента трения представлены в табл. 3. Покрытие 1, полученное при минимальной $P_{\text{пик}} = 60$ кВт, обладает максимальным коэффициентом трения 0.4 на дистанции 0–250 м. На участке 250–450 м коэффициент трения плавно возрастает до ~ 1.0 . Минимальным коэффициентом трения 0.24 характеризуется покрытие 2, полученное при пиковой мощной мощности 90 кВт. Образец 3 характеризовался $\mu = 0.28$. Отметим, что покрытие Ti–C–Ni–Al, полученное при пиковой мощной мощности 90 кВт, обладает более низким коэффициентом трения, по сравнению с значениями 0.3 и 0.25 для покрытий Ti–C–Ni [30] и Ti–C–Al [31] соответственно.

Трехмерные профили канавок износа представлены на рис. 5, зона износа контртела на рис. 6. Дорожки износа покрытий 1 и 2 были равномерными. Глубина дорожки износа покрытия 1 составила ~ 1.2 мкм при толщине покрытия 1.2 мкм, что говорит о полном износе покрытия в процессе трения. Покрытие 2, напротив, показало высо-

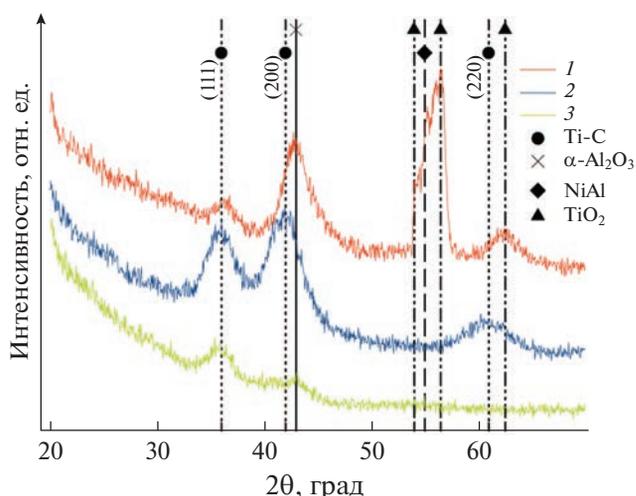


Рис. 3. Рентгенограммы покрытий 1–3.

кую износостойкость, канавка износа имела наименьшую глубину (0.3 мкм). Покрытие 3 изнашивалось неравномерно, в ходе испытаний наблюдалось частичное отслоение покрытия. При этом глубина дорожки износа была сравнительно низкой и составила 0.4 мкм. Отслоение покрытия 3 может быть связано с низкой адгезией к поверхности. Приведенный износ V_w покрытий представлен в табл. 3. Лучшую износостойкость продемонстрировало покрытие 2 при значении приведенного износа 1.0×10^{-5} мм³/(Н м) против 4.0×10^{-5} мм³/(Н м) для покрытий 1 и 3.

Трехмерные профили кратеров после ударно-динамических испытаний представлены на рис. 7. Для покрытий 1 и 2 отслоения от подложки и растрескивания не наблюдается, объемы кратеров при этом составляют $V = 3.9 \times 10^{-4}$ и 1.4×10^{-4} мм³ соответственно. В ходе ударно-динамических испытаний покрытия 3 наблюдаются участки отслоения, при этом $V = 4.8 \times 10^{-4}$ мм³.

Таблица 3. Механические и трибологические свойства покрытий

Параметр	1	2	3
Механические свойства			
H , ГПа	12	26	16
W , %	66	90	77
E , ГПа	143	194	167
H/E	0.084	0.134	0.096
H^3/E^2 , ГПа	0.085	0.467	0.147
Трибологические свойства			
V_w , мм ³ /(Н м)	4.0×10^{-5}	1.0×10^{-5}	4.0×10^{-5}
μ	0.4	0.24	0.28

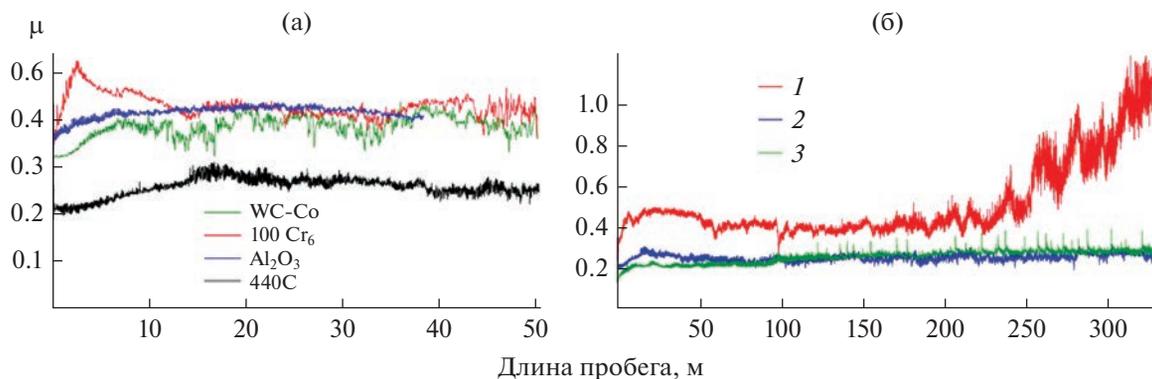


Рис. 4. Значения коэффициентов трения, полученные в ходе испытаний с разными контртелами (а) и на разных покрытиях с контртелом из 440С (б).

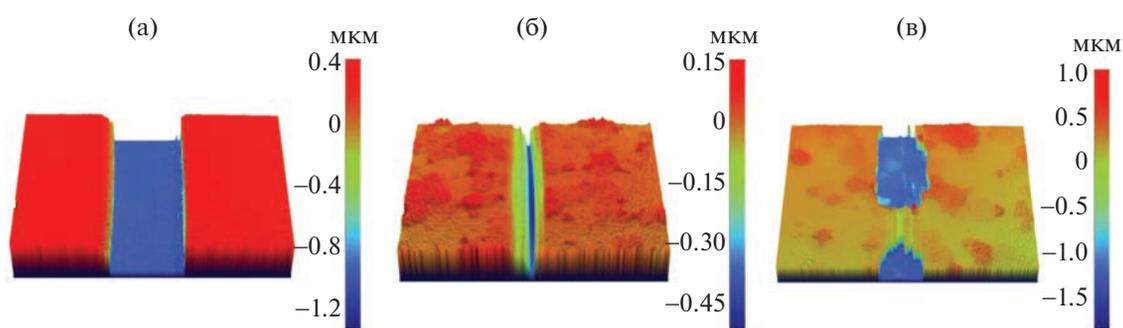


Рис. 5. 3D-профили дорожек износа покрытий 1 (а), 2 (б) и 3 (в).

Таким образом, можно сделать вывод, что низким коэффициентом трения, лучшими износостойкостью и стойкостью к ударно-динамическому нагружению обладает покрытие, полученное при оптимальной пиковой мощности 90 кВт.

Элементные профили покрытий после отжига при температурах 500–800°C представлены на рис. 8, усредненная концентрация элементов в неокисленном слое – в табл. 2. Значения толщины окисленного и неокисленного слоя покрытий после проведения испытаний на жаростойкость приведены на рис. 9. Все покрытия успешно со-

противлялись окислению при температуре 500°C, толщина оксидного слоя всех образцов не превышала 0.3 мкм. После отжига при 600°C толщина оксидного слоя покрытия 1 составила 0.52 мкм. Минимальная толщина оксида 0.3 мкм наблюдалась для покрытия 2, в то время как покрытие 3 окислилось на глубину 0.7 мкм. При повышении температуры отжига до 700°C покрытие 1 характеризуется минимальной толщиной оксидного слоя 0.78 мкм, в то время как покрытия 2 и 3 окислились на глубину 1.9 и 1.6 мкм соответственно. Было установлено, что жаростойкость

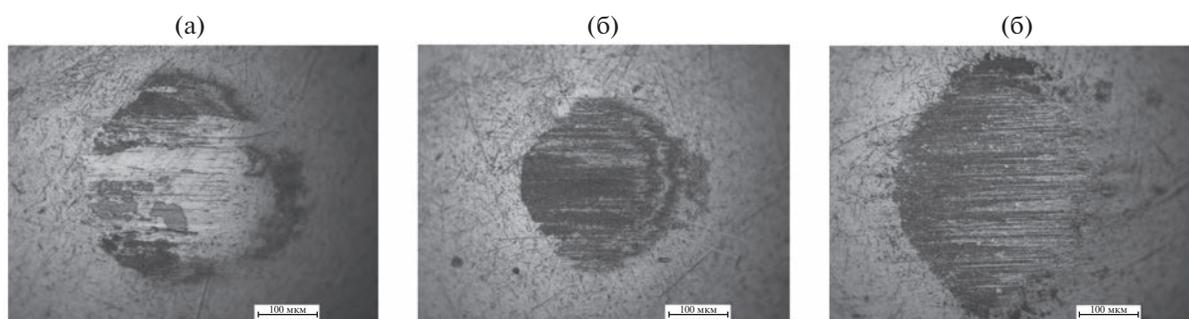


Рис. 6. Зона износа контртела после испытаний на трение-скольжения покрытий 1 (а), 2 (б) и 3 (в).

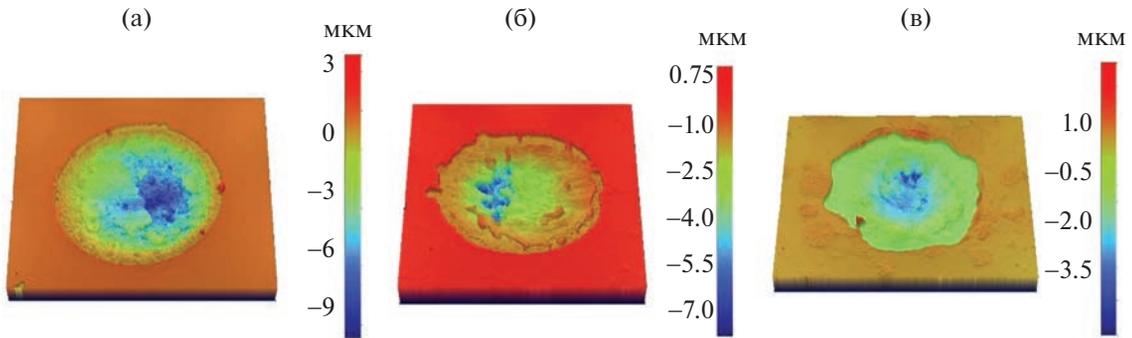


Рис. 7. 3D-профили кратеров после ударно-динамических испытаний покрытий 1 (а), 2 (б) и 3 (в).

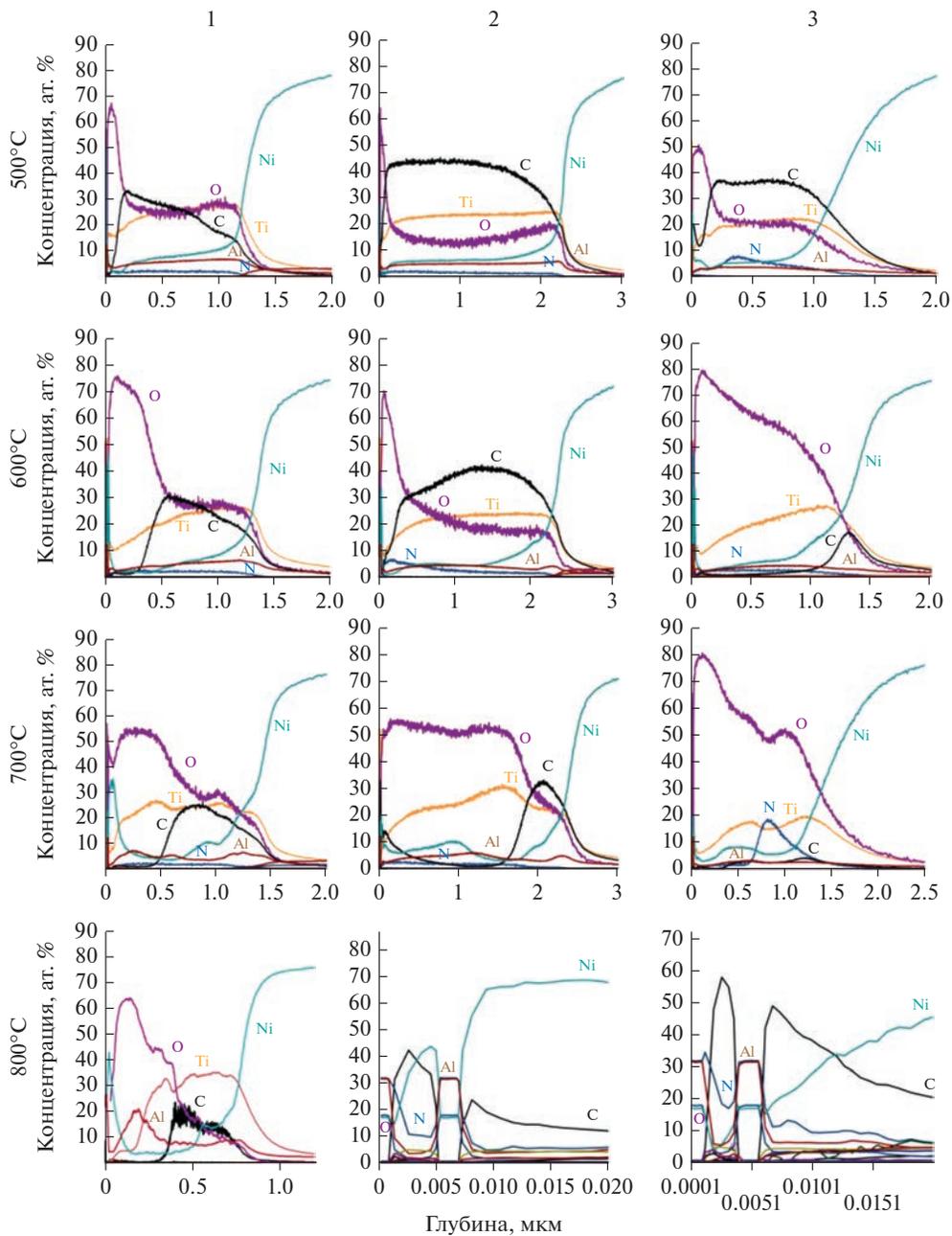


Рис. 8. Элементные профили осажденных покрытий после отжига.

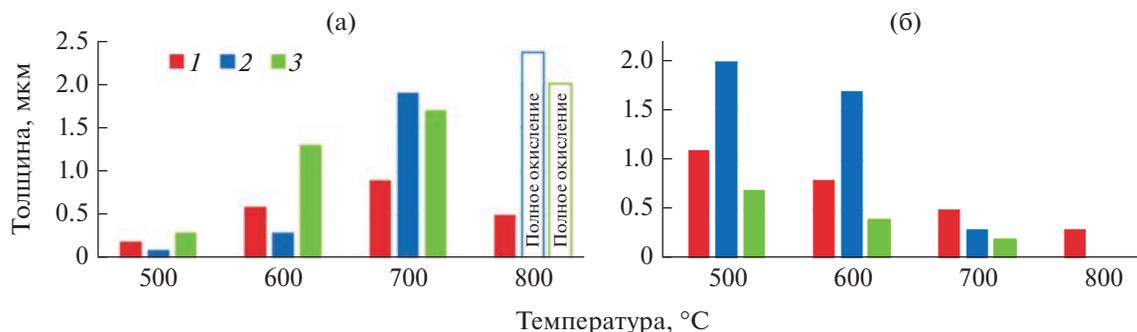


Рис. 9. Толщина окисленных (а) и неокисленных (б) слоев покрытий после отжига.

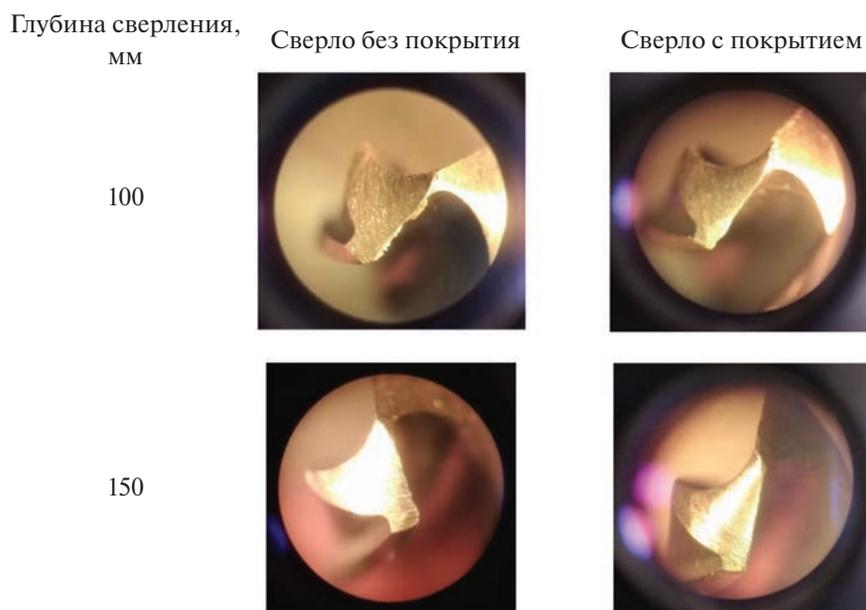


Рис. 10. Фотографии режущей кромки сверла после испытаний.

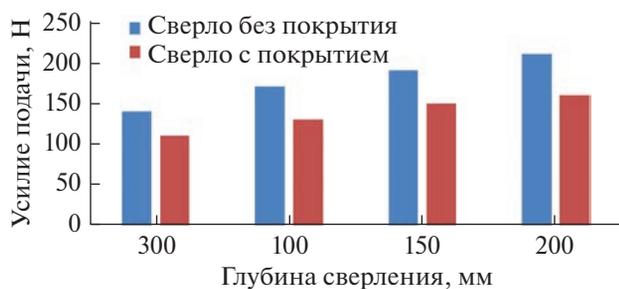


Рис. 11. Зависимость усилия сверления от глубины.

покрытий при 800°C возрастает в ряду покрытие 3 \rightarrow покрытие 2 \rightarrow покрытие 1. Максимальная жаростойкость покрытия 1 может быть связана с высоким содержанием в его составе кислорода, никеля и алюминия, создающих защитный оксидный слой. Также высокая жаростойкость

может быть объяснена низким содержанием углерода в составе покрытия 1. Стоит отметить, что все покрытия Ti–C–Ni–Al, полученные методом HIPIMS, обладают хорошей жаростойкостью вплоть до 800°C , в то время как покрытие, осажденное методом DCMS, полностью окисляется при температуре 700°C [11].

Исходя из полученных данных, из-за более высоких механических и трибологических характеристик, а также отличной жаростойкости, для проведения натурных испытаний на режущем инструменте было выбрано покрытие 2.

Фотографии режущей кромки испытуемого инструмента на разных этапах натурных испытаний представлены на рис. 10. Зависимость усилия подачи пиноли для эффективного сверления от глубины сверления представлена на рис. 11. На непокрытом сверле наблюдалось значительное налипание стружки на режущую кромку и выкрашивание кромки после глубины сверления 100 мм.

Покрытый режущий инструмент продемонстрировал значительно меньший износ и меньшее налипание продуктов сверления. Усилие сверления возрастало пропорционально износу режущих кромок для обоих испытываемых сверл, но его значение для сверла с покрытием было меньше на 20–25% для каждой контрольной точки.

ВЫВОДЫ

В работе были исследованы покрытия системы Ti–C–Ni–Al, полученные методом HIPIMS при разной пиковой мощности 60, 90 и 120 кВт. Исследование методом СЭМ продемонстрировало плотную однородную структуру для всех покрытий. Скорость роста покрытий снижалась с ростом пиковой мощности. Данные рентгенофазового анализа позволили обнаружить соединение TiC в составах всех покрытий, а также интерметаллид NiAl и оксиды титана и алюминия в составе покрытия, полученного при пиковой мощности 60 кВт. Покрытие, нанесенное при $P_{\text{пик}} = 60$ кВт, также отличалось высоким содержанием кислорода (30 ат. %), низким содержанием углерода (25 ат. %). Зависимость механических и трибологических характеристик от пиковой мощности носила экстремальный характер, максимальные значения были зафиксированы для покрытия, полученного при $P_{\text{пик}} = 90$ кВт: $H = 26$ ГПа, $W = 90\%$, $E = 194$ ГПа, $H/E = 0.134$ и $H^3/E^2 = 0.467$ ГПа, $\mu = 0.24$, $V_w = 1.0 \times 10^{-5}$ мм³/(Н м). Лучшей жаростойкостью обладало покрытие, осажденное при минимальной пиковой мощности 60 кВт и содержащее максимальную концентрацию кислорода. Натурные испытания подтвердили эффективность покрытия, полученного по оптимальному режиму (90 кВт) в реальных рабочих условиях и его перспективность. Было зафиксировано снижение износа режущего инструмента, защищенного этим покрытием, на ~25%.

Покрытие, осажденное по оптимальному режиму HIPIMS, характеризуется более высокими упругопластическими характеристиками и жаростойкостью по сравнению с покрытием, полученным в режиме DCMS.

Исследования методом РФА проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Материаловедение и металлургия” (соглашение № 075-15-2021-696). Авторы выражают благодарность Н.В. Андрееву за помощь в проведении структурных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fukui H. // SEI technical review. 2016. V. 82. P. 39–45.
2. Mahboobeh A., Aghdam S.R., Ahangarani A. et al. // Advanced Materials Research. 2014. M. 829. № 476.
3. Chen L., Wang S.Q., Zhou S.Z. et al. // International J. Refractory Metals and Hard Materials. 2008. V. 26. P. 456–460.
4. Akinribide O.J., Obadele B.A., Akinwamide S.O. et al. // Ceramics International. 2019. V. 45. P. 21077–21090.
5. Xiao M., Zhang Y., Wu Y. et al. // International J. Refractory Metals and Hard Materials. 2021. V. 101. № 105672.
6. Shmorgun V.G., Bogdanov A.I., Kulevich V.P. et al. // Materials Today: Proceedings. 2021. V. 38. P. 1627–1630.
7. Chaliyawala H.A., Gupta G., Kumar P. et al. // Surface and Coatings Technology. 2015. V. 276. P. 431–439.
8. Ma M., Sun W.-C., Zhang Y.-G. et al. // Materials Research. 2019. V. 22. № e20190530.
9. Grandin M., Nedfors N., Sundberg J. et al. // Surface and Coatings Technology. 2015. V. 276. P. 210–218.
10. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Shvindina N.V. et al. // Ceramics International. 2018. V. 44. P. 7637–7646.
11. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Vorotilo S.A., Levashov E.A. // Ceramics International. 2020. V. 46. P. 1775–1783.
12. Bao Y., Huang L., An Q. et al. // J. European Ceramic Society. 2020. V. 40. P. 4381–4395.
13. Kryszina O.V., Ivanov Yu.F., Koval N.N. et al. // Surface and Coatings Technology, 2021. V. 416. № 127153.
14. Amudha A., Nagaraja H.S., Shashikala H.D. // Physica B: Condensed Matter. 2021. V. 602. № 412409.
15. Bolelli G., Colella A., Lusvarghi L. et al. // Wear. 2020. V. 450–451. № 203273.
16. Abegunde O., Akinlabi E., Oladipo P. // Materials Today: Proceedings. 2021. V. 44. P. 1221–1226.
17. Chen Y., Wu G., He J. // Materials Science and Engineering: C. 2015. V. 48. P. 41–47.
18. Singh A., Schipmann S., Mathur A. et al. // Applied Surface Science. 2017. V. 414. P. 114–123.
19. Abegunde O.O., Akinlabi E.T., Oladipo O.P. // Applied Surface Science. 2020. V. 520. № 146323.
20. Tudose I.V., Sucheai M.P. // Functional Nanostructured Interfaces for Environmental and Biomedical Applications. 2019. P. 15–26.
21. Baghriche O., Zertal A., Ehasarian A.P. et al. // Thin Solid Films. 2012. V. 520. P. 3567–3573.
22. Sytchenko A.D., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2064. № 012062.
23. Souček P., Hnilica J., Klein P. et al. // Surface and Coatings Technology. 2021. V. 423. № 127624.
24. Helmersson U., Lattemann M., Bohlmark J. et al. // Thin Solid Films. 2006. V. 513. P. 1–24.
25. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Sviridova T.A. et al. // Surface and Coatings Technology. 2022. № 128141.
26. Musil J., Zeman P. // Solid State Phenomena. 2007. V. 4. P. S6–S10.
27. Papa F., Gerdes H., Bandorf R. et al. // Thin Solid Films. 2011. V. 520. P. 1559–1563.
28. Шевцова Л.И. Дис. к-та техн. наук: 05.16.09. НГТУ. 2015. 200 с.
29. Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N. et al. // Surface and Coatings Technology. 2009. V. 203. P. 3595–3609.
30. André B., Lewin E., Jansson U., Wiklund U. // Wear. 2011. V. 270. P. 555–566.
31. Pang X., Shi L., Wang P. et al. // Surface and Coatings Technology. 2009. V. 203. P. 1537–1543.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 620.197.6

ПОЛУЧЕНИЕ БИОПОКРЫТИЙ ХИТОЗАН-ГРАФИТООБРАЗНЫЙ НИТРИД УГЛЕРОДА НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ AZ91

© 2023 г. А. А. Касач^{а, *}, А. В. Поспелов^б, М. А. Осипенко^с, Г. И. Лазоренко^д,
Е. О. Богдан^с, А. С. Каспржицкий^д, Н. Э. Колчанова^е, И. И. Курило^с

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

^бБелорусский государственный технологический университет, центр физико-химических методов исследования, Минск, 220006 Беларусь

^сБелорусский государственный технологический университет, кафедра физической, коллоидной и аналитической химии, Минск, 220006 Беларусь

^дРостовский государственный университет путей сообщения,
Ростов-на-Дону, 344038 Россия

^еВитебский государственный ордена Дружбы Народов медицинский университет,
кафедра терапевтической стоматологии, Витебск, 210009 Беларусь

*e-mail: kasach2018@bk.ru

Поступила в редакцию 28.03.2022 г.

После доработки 04.04.2022 г.

Принята к публикации 11.04.2022 г.

В данной работе на магниевом сплаве AZ91 получены хитозановые покрытия, модифицированные наночастицами $g-C_3N_4$. Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа изучена микроструктура покрытий хитозан– $g-C_3N_4$ в зависимости от концентрации частиц модифицирующей фазы в растворе хитозана. Установлено, что покрытия, полученные при нанесении в суспензии хитозана, содержащей свыше 30 г/дм^3 $g-C_3N_4$, характеризуются полной смачиваемостью раствором натрий-фосфатного буфера. Методом конфокальной микроскопии установлена степень ингибирования биопленкообразования *E. coli* на поверхности полученных покрытий. Методами линейной вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии установлено, что модификация хитозана частицами $g-C_3N_4$ приводит к увеличению защитных свойств покрытий.

Ключевые слова: хитозан, магниевые сплавы, коррозия, биодegradация, графитообразный нитрид углерода, антибактериальные свойства

DOI: 10.31857/S0044185622100047, **EDN:** BWAMOB

ВВЕДЕНИЕ

Магний относится к группе биорезорбируемых металлов, т.к. продукты его биоразложения не токсичны для организма человека [1]. Благодаря этому, а также высоким значениям удельной прочности и низкой плотности магниевые сплавы получили широкое применение в качестве материалов для изготовления биодegradируемых имплантатов [2, 3]. Однако быстрая и неравномерная коррозия сплавов магния в физиологических средах сопровождается образованием макроструктурных дефектов и неконтролируемым выделением водорода, что может снижать механические характеристики имплантатов и препятствовать формированию костной ткани [4, 5].

Для повышения коррозионной устойчивости магния и его сплавов проводят лазерную [6, 7] и

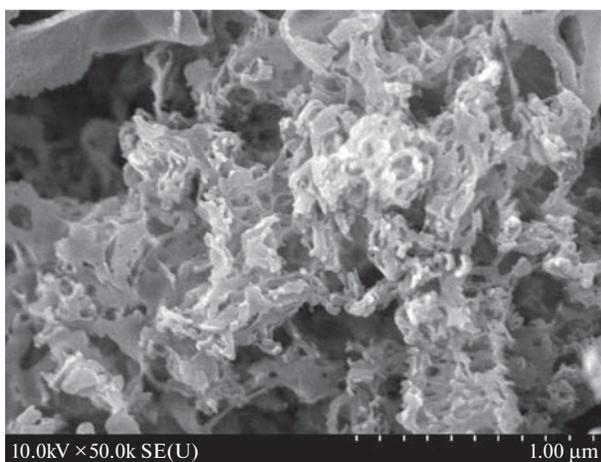
электролитно-плазменную [6, 8] обработку их поверхности, а также наносят покрытия на основе биосовместимых материалов [9–12]. Использование биополимеров в качестве функциональных покрытий на имплантатах является перспективным направлением в области создания биосовместимых материалов с антибактериальными свойствами. Хитозан является природным полисахаридом, обладающим высокой биосовместимостью, а также ранозаживляющими и антибактериальными свойствами. Покрытия на основе хитозана замедляют коррозию нержавеющей стали [13], титановых [14] и магниевых [15, 16] сплавов в физиологических средах. Для получения покрытий на основе хитозана используют физические [17] и электрохимические способы осаждения [18, 19]. Для улучшения функциональных свойств хитозановые пленки дополнительно армируются раз-

Таблица 1. Элементный состав сплава AZ91 согласно ГОСТ 2856-79

Содержание в сплаве, мас. %							
Al	Zn	Mn	Si	Cu	Fe	Ni	Mg
8.3–9.7	0.3–1.0	0.2	0.1	0.03	0.005	0.002	Баланс

личными материалами [20]. Модификации хитозана частицами углеродных наноматериалов [21–23], а также оксидами переходных металлов [24, 25] позволяет улучшить физико-механические и антикоррозионные свойства формируемых покрытий. Модификация хитозановой матрицы частицами биостекла [15] и гидроксиапатита [26] позволяет существенно увеличить биосовместимость покрытий, а также их антикоррозионные свойства. В работе [27] отмечено, что армирование хитозана наночастицами графитообразного нитрида углерода ($g-C_3N_4$) способствует улучшению биоцидных и барьерных свойств полимерной пленки. Наночастицы $g-C_3N_4$ нетоксичны, химически инертны, а также обладают антибактериальными свойствами, что может обеспечить их использование в качестве модифицирующей фазы композиционных покрытий [28]. На данный момент в литературе отсутствуют исследования, посвященные изучению защитных свойств хитозановых покрытий, модифицированных наночастицами $g-C_3N_4$, на биodeградируемых сплавах магния.

Цель работы – получение на поверхности магниевого сплава AZ91 хитозановых покрытий, модифицированных частицами $g-C_3N_4$, а также исследование их антибактериальных, гидрофильных и антикоррозионных свойств.

**Рис. 1.** СЭМ изображение $g-C_3N_4$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия на основе хитозана наносились на подложки, изготовленные из магниевого сплава марки AZ91, номинальный состав которого представлен в табл. 1.

Используемый сплав нарезали на заготовки размером $30 \times 20 \times 5$ мм³, которые подвергали механической шлифовке наждачной бумагой P1000 и P2000 в среде этанола. Химическую обработку образцов перед нанесением покрытий осуществляли согласно ГОСТ 9.305–84.

Синтез наночастиц $g-C_3N_4$. В качестве прекурсора для синтеза наночастиц $g-C_3N_4$ методом пиролиза [29, 30] использовали карбамид (Serva, ч. д. а.). Синтез проводили по следующей методике: 20 г высушенного порошка карбамида помещали в закрытый тигель и нагревали в муфельной печи до 540°C (скорость нагрева 10°C/мин). Время синтеза составляло 4 ч. На рис. 1 представлено СЭМ изображение синтезированных частиц $g-C_3N_4$.

Приготовление суспензий для нанесения покрытий. Для приготовления раствора хитозана использовали порошок хитозана (99.9%) (NANOSHEL) с молекулярной массой (50–190 кДа), ледяную уксусную кислоту, этанол (99.9%), а также деионизированную воду с удельным сопротивлением не менее 18 МОм см. Для приготовления раствора 5 мл этанола разбавляли 15 мл воды, затем к полученному раствору при перемешивании добавляли 0.5 г порошка хитозана и вводили 0.2 мл ледяной уксусной кислоты. Для получения суспензий для нанесения композиционных покрытий в раствор хитозана вводили 10; 20; 30; 40 или 50 г/дм³ частиц $g-C_3N_4$. Полученную суспензию перемешивали до получения однородного состояния, а затем диспергировали при помощи ультразвукового гомогенизатора UP200Ht.

Композиционные конверсионные покрытия хитозан– $g-C_3N_4$ наносили методом двукратного вертикального погружения предварительно подготовленных образцов сплава магния AZ91 в суспензию хитозана с наночастицами $g-C_3N_4$ на 10–15 с, после чего в течение 5 мин давали стечь лишним остаткам суспензии. После этого образец снова погружали в суспензию и повторяли всю последовательность операций. Сушку образцов проводили в вертикальном положении в течение 2 ч при комнатной температуре, а затем в течение

2 ч при 50°C в сушильном шкафу. Образцы сплава с покрытиями, полученными из хитозановых суспензий, содержащих 0; 10; 20; 30; 40; 50 г/дм³ частиц g-C₃N₄, в тексте статьи обозначаются соответственно, как chit, 10C₃N₄, 20C₃N₄, 30C₃N₄, 40C₃N₄ и 50C₃N₄.

Микроструктуру поверхности полученных покрытий исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV (Jeol Ltd.). Рентгенофазовый анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker AXS. Для измерения краевого угла смачивания использовали оптический гониометр ЛК-1 (ООО «НПК Открытая Наука»).

Оценку защитных свойств полученных покрытий приводили в натрий-фосфатном буфере (НФБ, pH 7.4) следующего состава, г/дм³: NaCl – 8; KCl – 0.2; Na₂HPO₄ – 1.44; KH₂PO₄ – 0.24. Электрохимические исследования проводили на потенциостате/гальваностате Autolab PGST 302N, оснащенный модулем импедансной спектроскопии FRA 32N, в трехэлектродной ячейке с боковым креплением электрода. Геометрическая площадь рабочего электрода – 1 см². В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, а противоиэлектрода – платиновую сетку. Поляризационные кривые снимали в диапазоне потенциалов от –200 до +200 мВ относительно бестокового потенциала при линейной скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Спектры импеданса снимали при значении бестокового потенциала в диапазоне частот измерения от 10⁵ до 10^{–2} Гц, амплитуда колебаний – 10 мВ, количество точек на декаду колебаний – 7. Время установления бестокового потенциала – 30 мин. Анализ спектров, подбор эквивалентных схем и расчет параметров их элементов проводили с использованием ПО «ZView 3.2».

Формирование био пленки на поверхности сплавов проводили с использованием АТСС штамма *Escherichia coli*. В чашках Петри на поверхности плотной питательной среды Мюллера-Хинтона фиксировали образцы сплавов. Вносили по 10 мл жидкой среды Мюллера-Хинтона, полностью покрывая поверхность стандартизированных металлических пластин и добавляли по 1 мл суспензии микроорганизмов с оптической плотностью 0.5 единиц (с использованием денситометра или сравнивали со стандартом оптической плотности 0.5 МакФарланда), что соответствует конечной концентрации 1.5 × 10⁸ КОЕ/мл. Инкубировали при 37°C в течение 24 ч. Учет результатов проводили с применением конфокальной лазерной сканирующей микроскопии. Для этого использовали микроскоп Leica TCS SPE с программным обеспечением LAS AF. Металлические пластины фиксировали на стекле, окраску препаратов проводили раствором DAPI 0.02 мкг/мл.

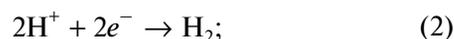
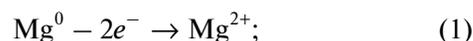
Сканирование производили в пяти точках по всей толщине препарата.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

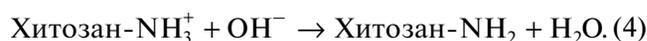
Исследование микроструктуры, элементного и фазового состава образцов

На рис. 2 представлены микрофотографии поверхности отполированного сплава AZ91 и образцов с нанесенными покрытиями на основе хитозана. Поверхность сплава AZ91 представляет собой гетерогенную структуру, состоящую из α-Mg матрицы сплава с равномерно распределенными частицами интерметаллидов Mg₁₇Al₁₂. Покрытие chit представляет собой однородную пленку полимера с единичными дефектами в виде глобул, размер которых варьируется от 30 до 50 мкм.

Раствор хитозана имеет pH 4. Так как магний обладает низкой коррозионной устойчивостью в слабокислых средах [30, 31], при погружении сплава AZ91 в суспензию для нанесения покрытий происходит ионизация магния с водородной депольризацией по реакциям:



В результате локального подщелачивания аминокруппа хитозана (при pH свыше 6.3) депротонируется [32] и находящийся в растворе хитозан переходит в нерастворимую форму, что приводит к образованию тонкой пленки хитозана на поверхности металлической подложки:



Кроме того, в процессе получения покрытий ионы магния(II) могут образовывать хелатные комплексные соединения с протонированным хитозаном [33]. Использование второго цикла осаждения позволяет формировать более однородные покрытия на основе хитозана, т.к. предварительное осажденный слой полимера препятствует активному выделению водорода металлической подложкой.

Незначительное количество дефектов сферической формы в структуре покрытия может быть вызвано выделением водорода. Пузырьки образующегося газа задерживаются плотной хитозановой пленкой, что в процессе сушки приводит к возникновению дефектов покрытия. Введение в раствор хитозана частиц g-C₃N₄ в количестве 10 г/дм³ приводит к образованию на поверхности покрытий агрегатов неправильной формы, размер которых варьируется от 10 до 50 мкм. По мере роста концентрации частиц g-C₃N₄ в суспензии

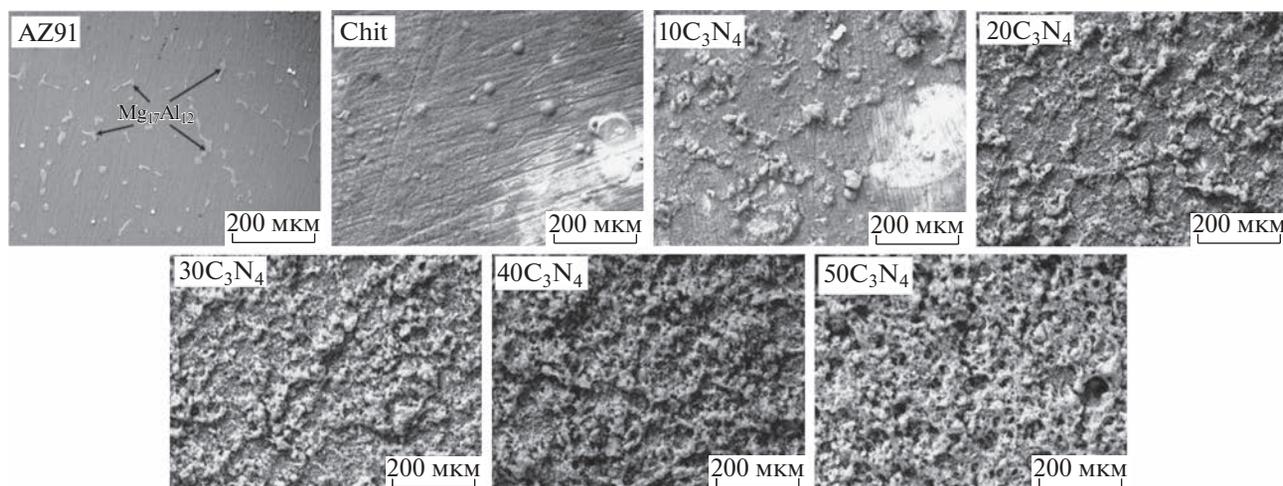


Рис. 2. СЭМ изображения поверхности исходного образца сплава AZ91 и нанесенных на него покрытий на основе хитозана.

от 10 до 50 г/дм³ происходит увеличение количества образующихся агрегатов. Поверхность покрытий 40C₃N₄ и 50C₃N₄ представляет собой пористую структуру с высокой удельной поверхностью.

На рис. 3 представлены дифрактограммы исследуемых образцов. На всех полученных дифрактограммах можно выделить рефлексы, ха-

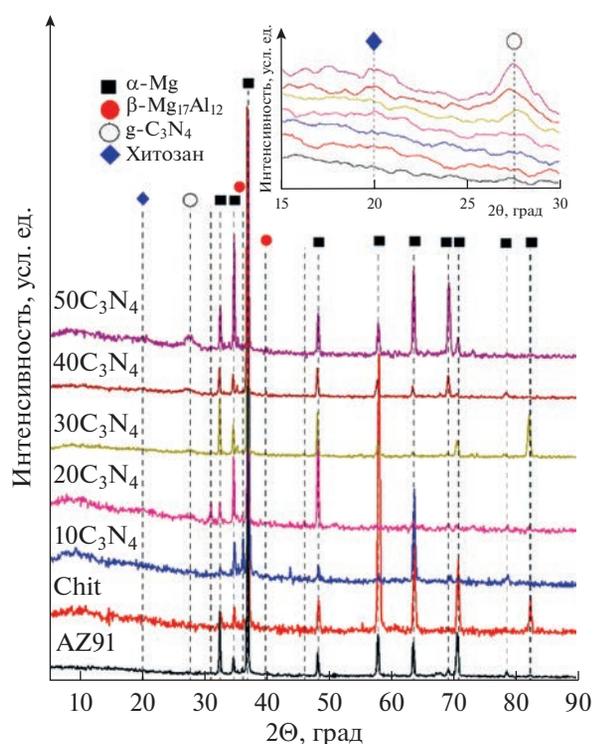


Рис. 3. Дифрактограммы сплава AZ91 и образцов с нанесенными покрытиями на основе хитозана.

рактерные для α -Mg и интерметаллических частиц Mg₁₇Al₁₁ [34, 35].

На дифрактограммах образцов 30C₃N₄–50C₃N₄ присутствует рефлекс при 27.4 град, который соответствует кристаллографической ориентации (002) нитрида углерода [36]. По мере повышения концентрации частиц модифицирующей фазы в суспензии от 30 до 50 г/дм³ наблюдается увеличение интенсивности рефлекса, соответствующего фазе g-C₃N₄, указывающее на увеличение содержания g-C₃N₄ в составе покрытия. На дифрактограммах образцов с нанесенными покрытиями отсутствуют рефлексы при 10 и 20 град, характерные для кристаллического хитозана [37], что может быть обусловлено его рентгеноаморфностью [38].

Исследование гидрофильных свойств

Смачиваемость поверхности является важной характеристикой имплантационных материалов, т.к. влияет на адгезию (остеобластов) и рост клеток организма на поверхности имплантата [39]. На рис. 4 представлены результаты исследования гидрофильных свойств полученных покрытий. Угол смачивания покрытия chit раствором НБФ составляет 82°. Модификация хитозана частицами g-C₃N₄ приводит к увеличению смачиваемости его поверхности. Для покрытий 10C₃N₄ и 20C₃N₄ угол смачивания раствором НБФ равен 58° и 43°, соответственно. При содержании частиц g-C₃N₄ в суспензии свыше 30 г/дм³ формируются покрытия, поверхность которых полностью смачивается исследуемым раствором.

Как известно [40], мезопористый g-C₃N₄ обладает ярко выраженными гидрофильными свойствами, наличие которого и обуславливает до-

статочную высокую смачиваемость поверхности композиционных покрытий физиологическими средами. Необходимо отметить, что на гидрофильные свойства поверхности также может оказывать влияние текстура формируемых покрытий, т.к. увеличение шероховатости как правило приводит к увеличению смачиваемости поверхности. Таким образом, полученные композиционные покрытия хитозан- $g-C_3N_4$ обладают ярко выраженными гидрофильными свойствами, обеспечивающими благоприятные условия для адгезии остеобластов.

Антибактериальные свойства

На рис. 5 представлены результаты исследования биоопленкообразования бактерий *E. coli* на поверхности полученных образцов. На поверхности сплава AZ91 образуется плотная и однородная биоопленка толщиной 63 мкм. Согласно данным рис. 6, полученные покрытия на основе хитозана обладают ярко выраженным бактериостатическим действием.

Образованные на поверхности хитозансодержащих покрытий биоопленки характеризуются более низкой плотностью (рис. 6б), по сравнению с биоопленками, образующимися на поверхности необработанного сплава AZ91 (рис. 6а).

Образец chit характеризуется наименьшей толщиной (21 мкм) образующейся биоопленки *E. coli*. Модификация хитозана частицами $g-C_3N_4$ приводит к уменьшению степени ингибирования роста биоопленки в 1.5–2.7, что может быть обусловлено более неровной поверхностью композиционного покрытия хитозан- $g-C_3N_4$, которая за счет более низкой гидрофобности и пористости способствует закреплению бактерий и формированию матрикса биоопленки.

Коррозионные исследования

Защитные свойства полученных покрытий оценены при помощи методов линейной вольт-амперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии.

На рис. 7 представлены поляризационные кривые исследуемых образцов в растворе НФБ. В табл. 2 представлены электрохимические параметры коррозии, рассчитанные по данным потенциодинамической поляризации. Потенциал коррозии сплава AZ91 в исследуемой среде составил -1.45 В, а плотность тока коррозии сплава AZ91 в исследуемой среде составила 1.93×10^{-5} А/см². Потенциал коррозии образцов с нанесенными покрытиями на основе хитозана смещен в более электроотрицательную область на 10–70 мВ по сравнению с образцом AZ91. Покрытие Chit способствует снижению скорости коррозии в

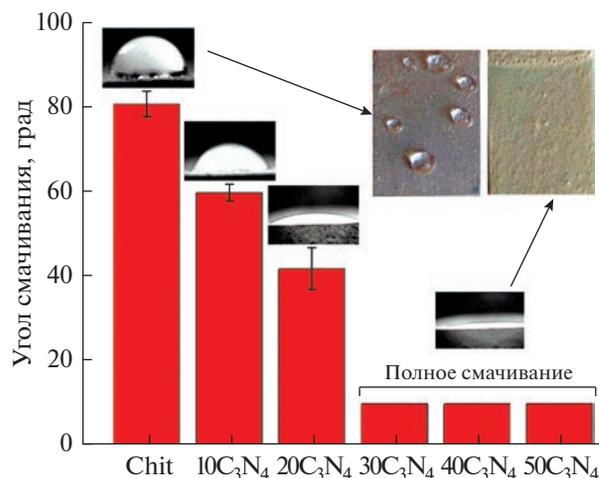


Рис. 4. Смачивание поверхности покрытий на основе хитозана раствором НБФ.

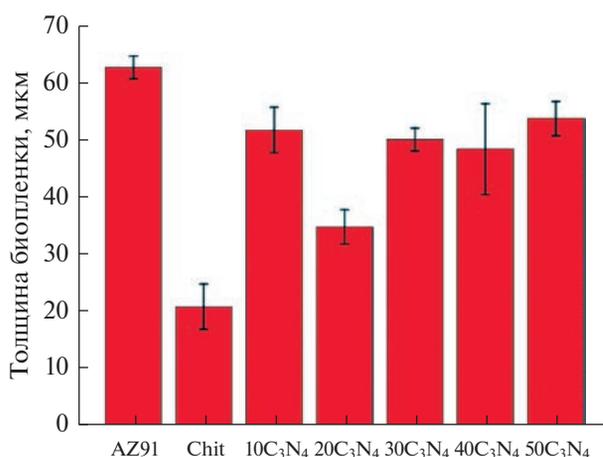


Рис. 5. Толщина биоопленок *E. coli* на поверхности исследуемых образцов после 24 ч инкубации.

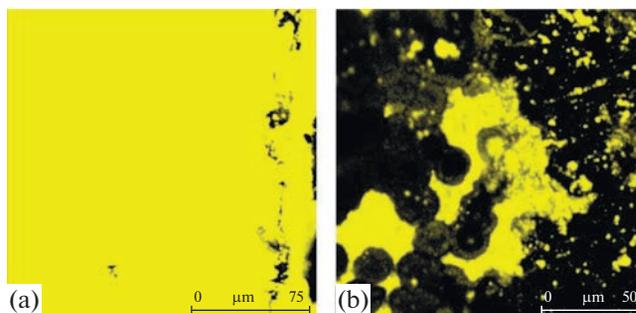


Рис. 6. Изображение биоопленок на поверхности образцов AZ91 (а) и 40C₃N₄ (б).

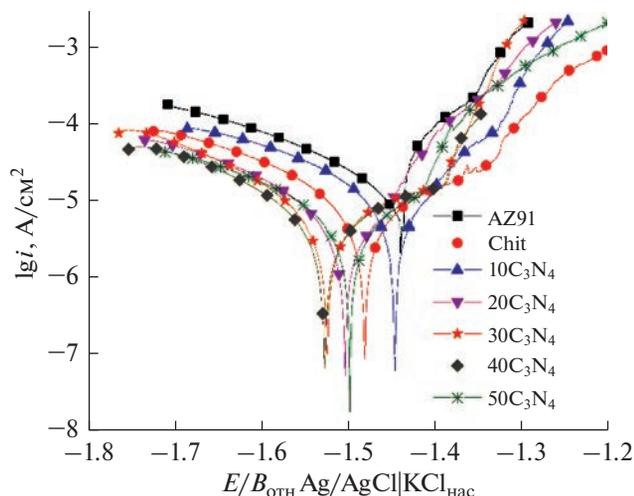


Рис. 7. Поляризационные кривые исследуемых образцов в растворе НФБ.

2.6 раза. Модификация хитозана наночастицами $g\text{-C}_3\text{N}_4$ приводит к увеличению защитных свойств формируемых покрытий на 20–35%. Увеличение концентрации частиц $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в растворе хитозана свыше 30 г/дм^3 не приводит к дальнейшему увеличению защитных свойств формируемых покрытий.

Для более точной оценки защитных свойств полученных покрытий использовали метод электрохимической импедансной спектроскопии. На рис. 8 представлены спектры импеданса в виде диаграмм Найквиста для исследуемых образцов в растворе НФБ. На полученных годографах импеданса можно выделить две временные константы – емкостные полуокружности в области высоких и низких частот. Емкостная полуокружность в области высоких частот характеризует процесс переноса заряда через слой продуктов коррозии. Полуокружность в области низких частот отражает релаксационные процессы массопереноса в твердой фазе, а также сопротивление переноса заряда в двойном электрическом слое. На спектрах импеданса образцов AZ91, chit и

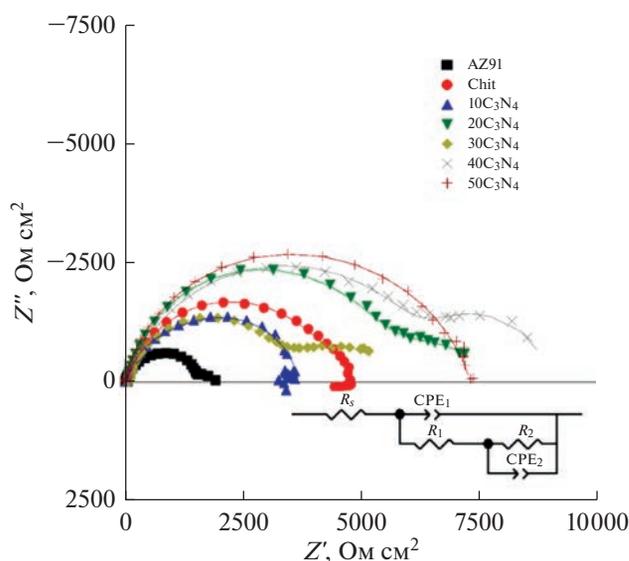


Рис. 8. Спектры импеданса в виде диаграмм Найквиста в растворе НФБ для образцов сплава AZ91 и нанесенных на него покрытий на основе хитозана.

$10\text{C}_3\text{N}_4$ в области низких частот присутствует индукционная составляющая, указывающая на процессы ионизации магниевой подложки.

Для количественного описания полученных спектров импеданса использовалась эквивалентная схема, представленная на вставке рис. 8. В предложенной схеме R_s соответствует сопротивлению электролита; R_1 – сопротивлению слоя продуктов коррозии; CPE_1 – емкостному отклику слоя продуктов коррозии; R_2 – сопротивлению переноса заряда; CPE_2 – емкостному отклику двойного электрического слоя. Для количественного описания спектров импеданса образцов AZ91, chit и $10\text{C}_3\text{N}_4$ индукционные процессы не учитывались, ввиду их малой составляющей. Результаты подбора спектров импеданса согласно предложенной схеме представлены в табл. 3.

Нанесение хитозанового покрытия chit на поверхность сплава AZ91 приводит к увеличению

Таблица 2. Электрохимические параметры процесса коррозии исследуемых образцов

Образец	$b_k, \text{В}$	$a_k, \text{В}$	$b_a, \text{В}$	$a_a, \text{В}$	$E_{\text{кор}}, \text{В}$	$i_{\text{кор}}, 10^{-5} \text{А/см}^2$
AZ91	-0.23 ± 0.01	-2.50 ± 0.04	0.07 ± 0.01	-1.11 ± 0.01	-1.45 ± 0.04	1.93 ± 0.34
Chit	-0.25 ± 0.01	-2.71 ± 0.03	0.22 ± 0.01	-0.32 ± 0.03	-1.46 ± 0.01	0.73 ± 0.08
$10\text{C}_3\text{N}_4$	-0.22 ± 0.01	-2.64 ± 0.09	0.19 ± 0.02	-0.42 ± 0.05	-1.42 ± 0.01	0.58 ± 0.28
$20\text{C}_3\text{N}_4$	-0.21 ± 0.01	-2.54 ± 0.01	0.11 ± 0.01	-0.89 ± 0.05	-1.44 ± 0.02	0.55 ± 0.05
$30\text{C}_3\text{N}_4$	-0.17 ± 0.02	-2.4 ± 0.01	0.31 ± 0.01	-0.09 ± 0.02	-1.51 ± 0.02	0.59 ± 0.09
$40\text{C}_3\text{N}_4$	-0.18 ± 0.01	-2.48 ± 0.03	0.26 ± 0.01	-0.19 ± 0.01	-1.52 ± 0.03	0.57 ± 0.096
$50\text{C}_3\text{N}_4$	-0.21 ± 0.02	-2.59 ± 0.02	0.17 ± 0.02	-0.577 ± 0.03	-1.48 ± 0.02	0.58 ± 0.23

Таблица 3. Результаты подбора параметров эквивалентных схем полученных спектров импеданса

Образец	R_s , Ом см ²	$CPE1$, 10^{-5} Ом ⁻¹ см ⁻² с ^{<i>n</i>}	n_1	R_1 , Ом см ²	R_2 , Ом см ²	$CPE2$, Ом ⁻¹ см ⁻² с ^{<i>n</i>}	n_2	R_p , Ом см ²
AZ91	52.24	1.98	0.86	1483	466	4.07×10^{-3}	0.64	1949
Chit	64.7	1.30	0.85	4279	453	1.03×10^{-3}	0.88	4732
10C ₃ N ₄	53.16	1.11	0.92	2165	1445	4.16×10^{-5}	0.90	3610
20C ₃ N ₄	58.55	1.22	0.90	5448	2347	8.90×10^{-4}	0.63	7795
30C ₃ N ₄	56.2	1.55	0.88	3193	2433	9.30×10^{-4}	0.66	5626
40C ₃ N ₄	56.45	1.56	0.81	6593	2305	1.10×10^{-3}	0.95	8898
50C ₃ N ₄	51.3	1.09	0.88	5693	1594	1.08×10^{-4}	0.72	7728

Таблица 4. Результаты точечного EDX анализа исследуемых образцов (точки анализа поверхности изображены на рис. 10)

Точка	Элементный состав, мас. %								
	C	N	O	Na	Mg	Al	Cl	Ca	P
1	15.5	39.0	19.2	1.6	18.4	0.7	0.9	0.3	4.4
2	10.7	18.2	35.6	0.1	35.1	–	0.3	–	–
3	13.4	21.8	22.2	4.4	30.8	1.7	3.7	0.1	1.9

поляризационного сопротивления R_p от 1949 до 4732 Ом см². Образец 10C₃N₄ обладает более низким поляризационным сопротивлением, что, вероятно, обусловлено микродефектами покрытия. Дальнейшее увеличение содержание частиц g-C₃N₄ приводит к увеличению R_p . Данная тенденция обусловлена тем, что по мере увеличения концентрации частиц модифицирующей фазы происходит практически полное заполнение поверхности покрытия агломератами частиц g-C₃N₄. Согласно данным табл. 3, наибольшей коррозионной устойчивостью характеризуется образец 40C₃N₄.

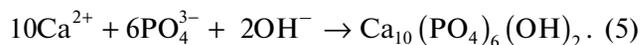
При помощи метода СЭМ оценена биодegradация полученных образцов после 24 и 168 ч экспозиции в НФБ (рис. 9). После 24 ч испытаний на поверхности сплава AZ91 присутствуют видимые очаги локальной коррозии. Увеличение длительности эксперимента до 168 ч приводит к заметному коррозионному повреждению исследуемого образца. Для оценки глубины протекания коррозионных процессов сплава AZ91 получены СЭМ изображения шлифов исследуемых образцов после 168 ч коррозионных испытаний (рис. 10). Коррозионные разрушения сплава AZ91 после 168 ч испытаний имеют ярко выраженный язвенный характер (рис. 11). После 24 ч испытаний поверхность исследуемых образцов с нанесенными покрытиями на основе хитозана не претерпевает существенных структурно-морфологических изменений. Увеличение длительности экспозиции

до 168 ч приводит к образованию на поверхности образца chit игольчатых орторомбических кристаллов длиной от 20 до 50 мкм. После 168 ч коррозионных испытаний, на поверхности образцов с нанесенными композиционными покрытиями хитозан-g-C₃N₄ отсутствуют ярко выраженные участки локальной коррозии.

В табл. 4 представлены результаты точечного EDX анализа поверхности покрытий chit и 10C₃N₄ после 168 ч испытаний в коррозионной среде. Элементный анализ образца chit показал наличие фосфора в его структуре, что может указывать на образование однородного слоя малорастворимых фосфатов кальция и магния. Образец g-C₃N₄ характеризуется более низким содержанием фосфора в структуре покрытия.

Коррозия сплава AZ91 в исследуемом растворе НФБ (рН ≈ 7.3) протекает с водородной деполяризацией по реакциям (1) и (3).

Процесс восстановления воды сопровождается приповерхностным увеличением рН, приводящим к образованию малорастворимого слоя гидроксидата кальция по реакции [41]:



Хитозановые покрытия обладают высокой водопроницаемостью, что, в свою очередь, приводит к образованию однородного слоя малорастворимых фосфатов на поверхности магниевой подложки. Модификация покрытия частицами g-C₃N₄ приводит к уменьшению его водопрони-

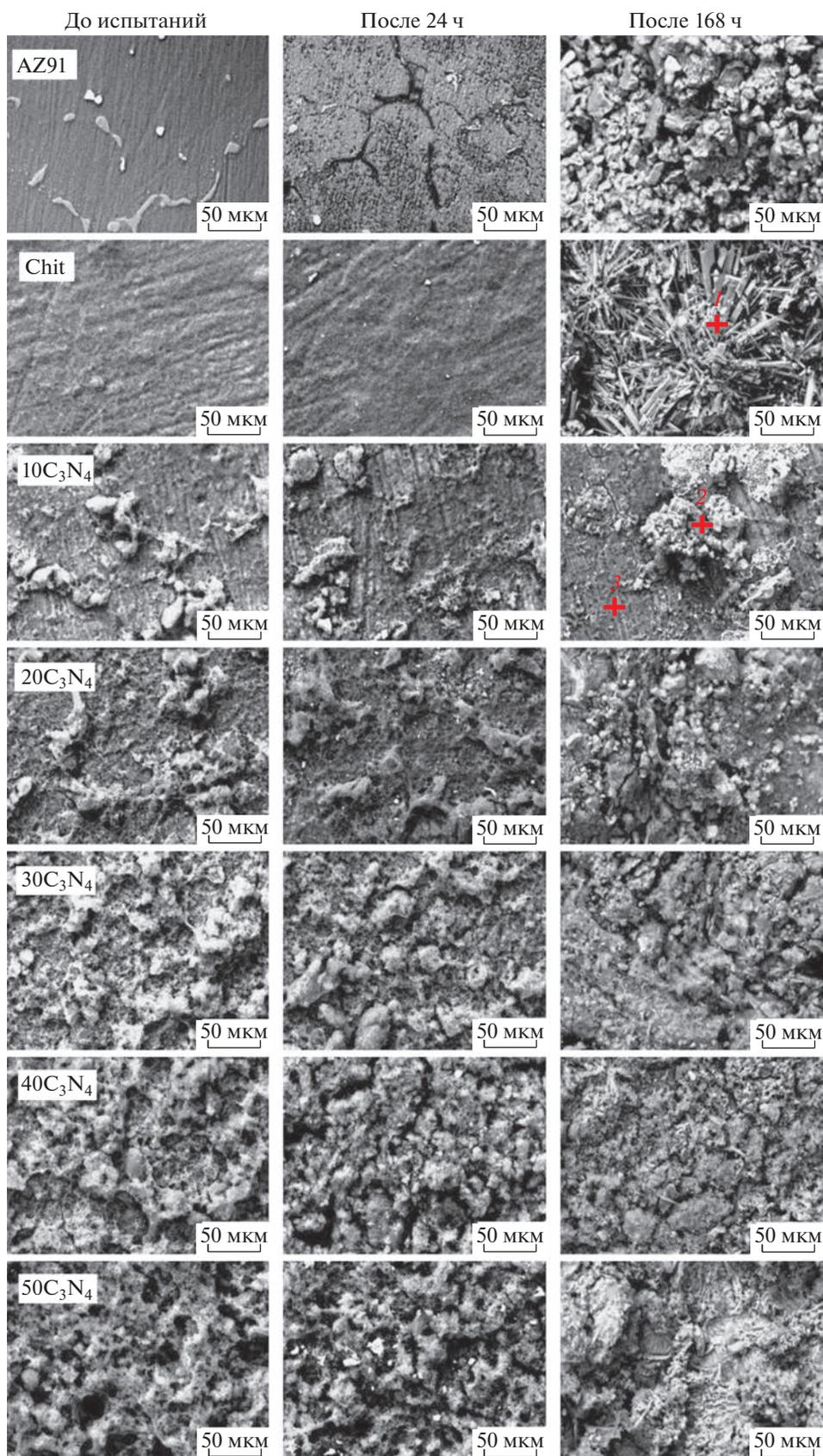


Рис. 9. СЭМ изображения поверхности образцов сплава AZ91 и нанесенных на него покрытий на основе хитозана до и после коррозионных испытаний в растворе НФБ.

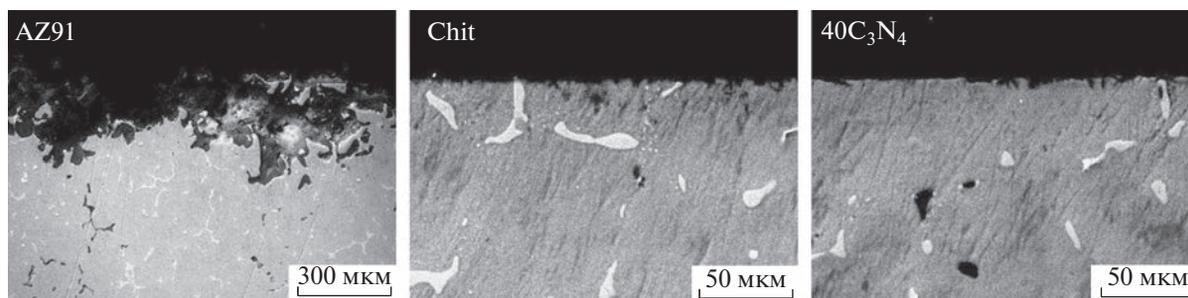


Рис. 10. СЭМ изображения шлифов образцов сплава AZ91 и нанесенных на него покрытий на основе хитозана после 168 ч испытаний в растворе НФБ.

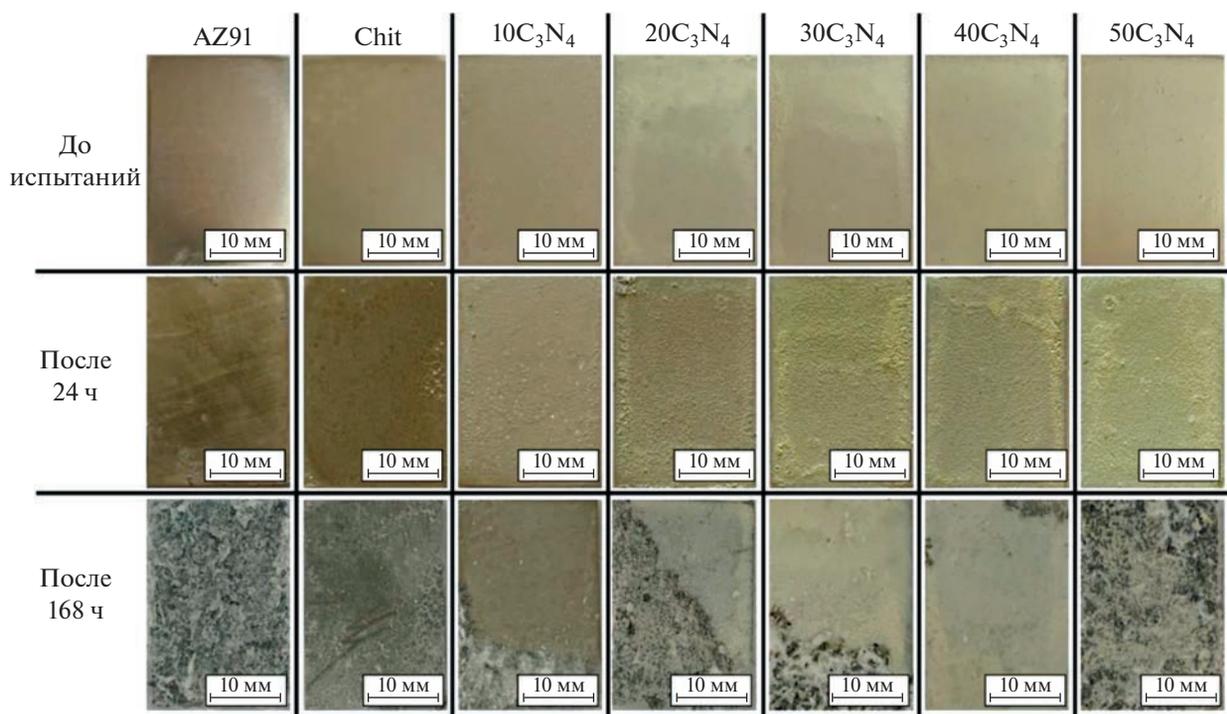


Рис. 11. Фотографии образцов сплава AZ91 и нанесенных на него покрытий на основе хитозана после коррозионных испытаний в растворе НФБ.

цаемости, экранированию активной поверхности сплава частицами $g-C_3N_4$, а также уплотнению слоя продуктов коррозии сплава, что приводит к снижению скорости его коррозии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследование микроструктуры и фазового состава показало, что осажденный на первом цикле слой полимера препятствует активному выделению водорода металлической подложкой и позволяет на втором цикле осаждения сформировать более однородные и равномерные покрытия на основе хитозана с малым количеством дефектов. Введение в раствор хитозана частиц $g-C_3N_4$ приводит к образованию на поверхности покрытий агрегатов неправильной формы, раз-

мер которых варьируется от 10 до 50 мкм. По мере роста концентрации частиц $g-C_3N_4$ в суспензии от 10 до 50 г/дм³ наблюдается увеличение содержания нитрида углерода в покрытии и, соответственно, увеличение количества образующихся на поверхности агрегатов.

2. Покрытия на основе хитозана обладают выраженным бактериостатическим действием и характеризуются более низкой плотностью образованных биопленок бактериями *E. coli* по сравнению образцом сплава AZ91. Модификация хитозана частицами $g-C_3N_4$ приводит к увеличению гидрофильности покрытия, что может оказывать благоприятное воздействие на адгезию остеобластов и рост клеток организма.

3. Электрохимические исследования показали, что покрытие хитозаном способствует снижению скорости коррозии в 2,6 раза. Модификация хитозана наночастицами $g-C_3N_4$ приводит к увеличению защитных свойств формируемых покрытий на 20–35%. Увеличение концентрации частиц $g-C_3N_4$ в суспензии хитозана более 30 г/дм³ не приводит к дальнейшему увеличению защитных свойств формируемых покрытий.

4. Сравнительная оценка степени биодegradации образцов в растворе натрий-фосфатного (рН 7,4) показала, что после 24 ч испытаний на поверхности сплава AZ91 присутствуют видимые очаги локальной коррозии, а после 168 ч – вся поверхность подвержена коррозионному разрушению. Образцы сплава с хитозановым покрытием после 24 ч испытаний не претерпевают существенных структурно-морфологических изменений, а после 168 ч на поверхности присутствуют единичные очаги локальной коррозии.

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.

БЛАГОДАРНОСТИ

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, а также при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант “Биорезорбируемые композиционные покрытия полилактид – инкапсулированные нанотрубки галлузита на сплавах магния с контролируемой скоростью биодegradации и антибактериальными свойствами” № гос. регистрации 20213135.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maguire M.E., Cowan J.A. Magnesium chemistry and biochemistry // *BioMetals*. 2002. V. 15. № 3. P. 203–210.
2. Kharitonov D.S. et al. // *Corros. Sci.* 2021. V. 190. P. 140175.
3. Nowak P. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2020. V. 167. № 13. P. 131504.
4. Zheng Y.F., Gu X.N., Witte F. // *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 2014. V. 77. P. 1–34.
5. Esmaily M. et al. // *Prog. Mater. Sci.* 2017. V. 89. P. 92–193.
6. Wu T. et al. // *J. Magnes. Alloy*. 2021. V. 9. № 5. P. 1725–1740.
7. Zhang D. et al. // *Surf. Coatings Technol.* 2019. V. 363. № 200. P. 87–94.
8. Gnedenkov A.S. et al. // *Corros. Sci.* 2021. V. 182. P. 109254.
9. Chu J.H. et al. // *Carbon*. 2020. V. 161. P. 577–589.
10. Aydemir T. et al. // *Thin Solid Films*. 2021. V. 732. P. 138780.
11. Rahimi M. et al. // *Surf. Coatings Technol.* 2021. V. 405. P. 126627.
12. Rahman M., Li Y., Wen C. // *J. Magnes. Alloy*. 2020. V. 8. № 3. P. 929–943.
13. Fekry A.M., Azab S.M. // *Nano-Structures and Nano-Objects*. 2020. V. 21. P. 100411.
14. Karimi N., Kharaziha M., Raeissi K. // *Mater. Sci. Eng.* 2019. V. 98. № May 2018. P. 140–152.
15. Witecka A. et al. // *Surf. Coatings Technol.* 2021. V. 418. P. 127232.
16. Fekry A.M., Ghoneim A.A., Ameer M.A. // *Surf. Coatings Technol.* 2014. V. 238. P. 126–132.
17. Bakhsheshirad H.R. et al. // *Materials*. 2021. V. 14. № 8. P. 1930.
18. Kharitonov D.S. et al. // *Materials*. 2021. V. 14. № 11. P. 2754.
19. Pantović Pavlović M.R. et al. // *Mater. Lett.* 2020. V. 261. P. 1–4.
20. Mujtaba M. et al. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2019. V. 121. P. 889–904.
21. Francis A.A., Abdel-Gawad S.A., Shoeib M.A. // *J. Coatings Technol.* 2021. V. 18. № 4. P. 971–988.
22. Ahangari M., Johar M.H., Saremi M. // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 3. P. 3529–3539.
23. Askarnia R. et al. // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 19. P. 27071–27081.
24. John S. et al. // *Prog. Org. Coatings*. 2019. V. 129. P. 254–259.
25. Eduok U., Jossou E., Szpunar J. // *J. Mol. Liq.* 2017. V. 241. P. 684–693.
26. Shi Y.Y. et al. // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2016. V. 27. № 3. P. 1–13.
27. Ni Y. et al. // *Food Chem.* 2021. V. 362. № May. P. 130201.
28. Kang S. et al. // *J. Colloid Interface Sci.* 2020. V. 563. P. 336–346.
29. Xiao P. et al. // *Mater. Lett.* 2018. V. 212. P. 111–113.
30. Budevski E., Staikov G., Lorenz W.J. // *Diam. Relat. Mater.* 2016. V. 66. P. 16–22.
31. Atrens A. et al. // *Adv. Eng. Mater.* 2015. V. 17. № 4. P. 400–453.
32. Kong M. et al. // *Int. J. Food Microbiol.* 2010. V. 144. № 1. P. 51–63.
33. Francis A., Yang Y., Boccaccini A.R. // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 466. P. 854–862.
34. Pan F., Yang M., Chen X. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2016. V. 32. № 12. P. 1211–1221.
35. Osipenko M.A. et al. // *Electrochim. Acta*. 2022. V. 414. P. 140175.
36. Zhao X. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 537. P. 147891.
37. Kumar S., Koh J. // *Int. J. Mol. Sci.* 2012. V. 13. № 5. P. 6103–6116.
38. Ma F. et al. // *Int. J. Mol. Sci.* 2012. V. 13. № 6. P. 7788–7797.
39. Rosales-Leal J.I. et al. // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2010. V. 365. № 1–3. P. 222–229.
40. Wang Y. et al. // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. № 1. P. 1–8.
41. Lotfipour M. et al. // *J. Magnes. Alloy*. 2021. V. 9. № 6. P. 2078–2096.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.77.023.52

МОРФОЛОГИЯ ЧАСТИЦ И ДИСПЕРСНЫЙ СОСТАВ СУЛЬФИРОВАННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

© 2023 г. О. А. Княжева^а, *, О. А. Кохановская^а, М. В. Тренихин^а, В. А. Дроздов^а,
О. Н. Бакланова^а, А. Б. Арбузов^а, А. В. Сырьева^а, Н. Н. Леонтьева^а, А. В. Лавренов^а

^аЦентр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040 Россия

*e-mail: knyazheva@ihcp.ru

Поступила в редакцию 08.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Проведено модифицирование поверхности технического углерода (ТУ) марки N326 обработкой в водном растворе сульфаниловой кислоты с добавлением нитрита натрия. Показано, что закрепление на углеродной поверхности сульфогрупп в количестве от 0.25 до 2.62 мкмоль/м² не приводит к существенному изменению удельной поверхности (84–85 м²/г) и пространственной структуры агрегатов технического углерода (абсорбция дибутилфталата 70–76 см³/100 г). Образец ТУ с плотностью покрытия сульфоновыми группами 2.62 мкмоль/м² отличается мономодальным распределением углеродных частиц по размерам при среднем диаметре около 250 нм и позволяет формировать высокоустойчивые водные суспензии.

Ключевые слова: технический углерод, сульфирование, размер частиц, агрегаты, водная суспензия

DOI: 10.31857/S0044185622600095, **EDN:** PULNLM

1. ВВЕДЕНИЕ

Технический углерод (ТУ) широко используется в качестве усиливающего, красящего и электропроводного материала в различных областях промышленности [1–3]. Использование ТУ существенно зависит от формы и размера его частиц [4]. Морфологической особенностью ТУ является срастание первичных наночастиц (глобул) углерода с образованием разветвленных цепочек, формирующих вторичные частицы (агрегаты) неправильной формы [4–6]. В зависимости от способа получения ТУ средний диаметр его глобул и агрегатов варьируется в широких пределах от 10 до 100 нм и от 200 до 1000 нм, соответственно. Широкое распределение агрегатов по размерам приводит к существенному ухудшению красящих свойств ТУ [7, 8], негативно влияет на качество наполнения резиновых смесей и пластических масс [9–11].

Особый интерес представляет формирование устойчивых суспензий ТУ в водных и неводных средах, что позволяет создавать краски и чернила широкого назначения. Для получения ТУ, способного давать устойчивые водные суспензии, может использоваться модифицирование его поверхности, основанное на взаимодействии с внутрикомплексными солями ароматических диазосоединений с анионной группой в п-положе-

нии [12, 13]. В частности, для закрепления сульфогрупп за счет протекания реакции диазотирования достаточно ввести порошок ТУ в раствор сульфаниловой кислоты с последующим добавлением нитрита натрия. Возникающий в результате гидрофильный покров при контакте с молекулами воды приобретает положительный заряд, который обеспечивает как эффект самодиспергирования ТУ в водной среде, так и высокую агрегативную устойчивость формирующейся суспензии.

Независимо от технологии печати, для повышения устойчивости ТУ в чернилах на водной основе дополнительно добавляют соразтворитель, поверхностно-активные вещества (ПАВ) в количестве 10–12 и 1–3 мас. % соответственно, что может привести к увеличению времени высыхания, к повышению вязкости суспензии, а также к уменьшению оптической плотности т.д. [14–17]. Решением данной проблемы является использование марок ТУ, обладающих низкими показателями абсорбции дибутилфталата, что позволяет в несколько раз сократить количество вводимых ПАВ и соразтворителя в чернилах. Известно [15, 17], что в полиграфической промышленности для высокой и офсетной печати обычно создают чернила на основе печного низкоструктурного ТУ с абсорбцией дибутилфталата менее 100 см³/100 г и

средним размером глобул 20–40 нм. В связи с этим в данной работе в качестве объекта исследования была выбрана печная марка ТУ N326, обладающая низким показателем абсорбции дибутилфталата 70 см³/100 г и средним размером глобул 35 нм.

В рамках данной работы впервые на примере технического углерода марки N326 дана оценка влияния количества закрепленных на углеродной поверхности сульфоновых групп на морфологию, размер и распределение частиц ТУ по размерам на трех уровнях его структурной организации (наноглобулы, агрегаты и агломераты).

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходного материала был использован ТУ марки N326 производства ООО “Омсктехуглерод”. Модифицирование ТУ марки N326 осуществляли по аналогии с методикой [18]. Использовали серию водных растворов с содержанием сульфаниловой кислоты 0.1–0.8 мас. % и 10-кратный массовый избыток раствора по отношению к образцу ТУ. Смесь раствора и ТУ с добавлением нитрита натрия нагревали до 80°C и выдерживали при перемешивании в течении нескольких часов. Отфильтрованный ТУ сушили на воздухе до сыпучего состояния при температуре 85°C.

ИК-спектры образцов ТУ регистрировали на ИК Фурье-спектрометре IR Prestige-21 фирмы “Shimadzu” с разрешением 4 см⁻¹ и числом накопления спектров 50. Удельную поверхность ($S_{уд}$) определяли методом низкотемпературной адсорбции азота при 77.4 К на приборе “СОРБОМЕТР” (ООО “Катакон”, Россия). Определение абсорбции дибутилфталата (ДБФ) проводили по ASTM D 2414.

Определение количества сульфоновых групп на поверхности ТУ проводили методом кислотно-основного титрования [19]. pH водных суспензий определяли с помощью pH-метра Mettler Toledo SevenEasy согласно ГОСТ 25699.6. 1991 г.

Исследование размера глобул и агрегатов ТУ проводили методом ПЭМ с использованием просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения JEM 2100 “JEOL” (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по кристаллической решетке 0.14 нм) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INKA-250 “Oxford Instruments”. Перед измерением получали спиртовую суспензию порошка ТУ, наносили ее на медную сеточку, высушивали при комнатной температуре и затем помещали в камеру микроскопа.

Исследование распределения по размерам агрегатов и агломератов ТУ проводили методом СЭМ с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-6610LV “JEOL” с энерго-

дисперсионным спектрометром INKA_{Act-X}. Перед измерением образец ТУ в виде порошка равномерно наносили тонким слоем на алюминиевую подложку и помещали в камеру микроскопа.

Исследование распределения частиц (агрегатов и агломератов) по размерам проводили на лазерном анализаторе SALD-2101 “Shimadzu” с диапазоном измерения 300–10⁶ нм. Водные суспензии с содержанием ТУ 0.02 мас. % готовили путем диспергирования образцов в отсутствие поверхностно-активных веществ (ПАВ) при перемешивании в течение 60 мин. Исследование распределения частиц (агрегатов и агломератов) ТУ по размерам в водной суспензии проводили методом (в отсутствие ПАВ) турбидиметрии на спектрофотометре ЮНИКО-1201 “United Products & Instruments”. Водные суспензии с содержанием ТУ 0.0001 мас. % готовили путем диспергирования с последующей ультразвуковой обработкой в течение 90 мин. Затем из приготовленной водной суспензии отбирали аликвоты и пропускали через систему фильтров “Нуклепор” с ячейками с диаметром 50, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 и 1000 нм. На спектрофотометре измеряли оптическую плотность фильтратов в кювете толщиной 1 см относительно дистиллированной воды при длине волны 390 нм.

Размер частиц (агрегатов и агломератов) ТУ (Δd_i) и их количество ТУ (N) рассчитывали по формулам (1) и (2) соответственно:

$$\Delta d_i = \frac{d_{i+1} + d_i}{2}, \quad (1)$$

$$N_i = \left(\frac{d_i \Delta A_i}{D} \right) \times 100\%, \quad (2)$$

где d_{i+1} и d_i – соответствующие размеры ячеек фильтра “Нуклепор”; ΔA_i – приращение относительной оптической плотности, рассчитанное $\Delta A_i = A_i - A_{i+1}$, A_i – относительная оптическая плотность, рассчитанное $A_i = \frac{A_{abc i}}{A_{abc, max}}$, $A_{abc i}$ – измеренное значение оптической плотности водной суспензии ТУ, пропущенной через фильтр “Нуклепор” с размером ячейки d_i , $A_{abc, max}$ – измеренное значение оптической плотности водной суспензии ТУ, пропущенной через фильтр “Нуклепор” с размером ячейки 10³ нм; D – средний размер частиц (агрегатов, агломератов), рассчитанный из формулы $D = \sum(d_i \Delta A_i)$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из табл. 1 модифицирование исходного ТУ N326 позволяет закреплять на его поверхности сульфоновые группы в количестве от

Таблица 1. Физико-химические свойства образцов ТУ

Показатель	N326	N326-1	N326-2	N326-3
Количество сульфоновых групп, мкмоль/м ²	0.00	0.25	0.55	2.62
Абсорбция ДБФ, см ³ /100 г	70	70	72	76
Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г	84	85	85	85
pH водной суспензии	7.3	5.4	5.4	5.4

0.25 до 2.62 мкмоль/м², обеспечивая снижение pH водной суспензии с 7.3 (исходный ТУ N326) до 5.4.

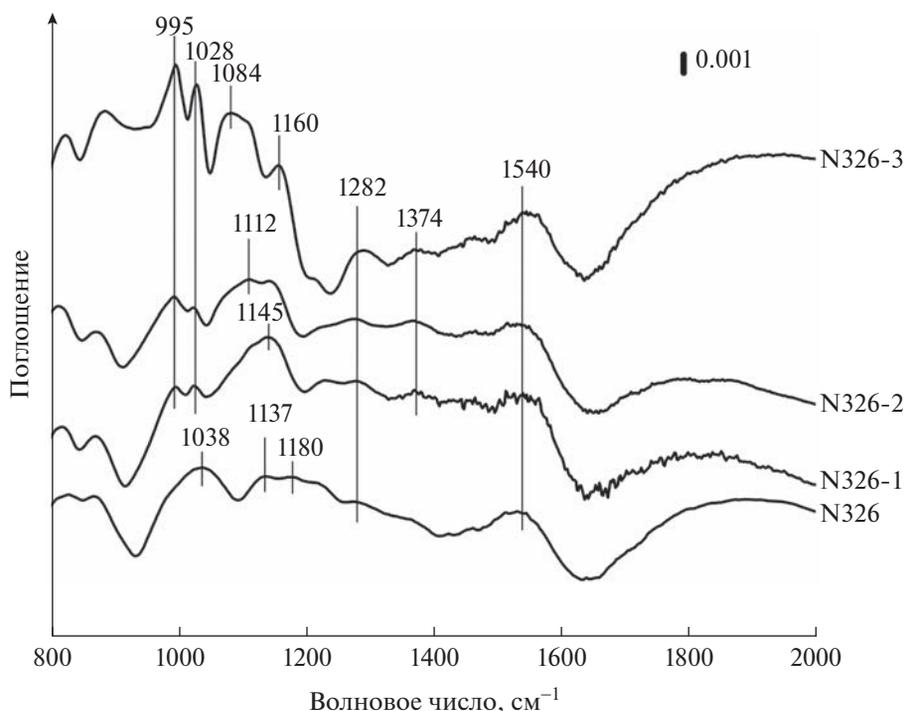
Однако как показано в табл. 1 с увеличением количества сульфоновых групп показатели удельной поверхности (84–85 м²/г), абсорбции ДБФ (70–76 см³/100 г) остаются на уровне исходного ТУ N326.

В ИК-спектре исходного образца ТУ N326 (рис. 1, спектр N326) в области 1000–1200 см⁻¹ проявляются полосы поглощения (п.п.), соответствующие валентным колебаниям связей С–О в спиртовых и фенольных структурах [20]. В спектральной области 1200–1300 см⁻¹ регистрируется п.п., соответствующая валентным колебаниям связей С–О в эфирных и лактонных структурах [21]. Наблюдаемая п.п. в спектральной области 1500–1590 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям связей С=C в ароматических кольцах [22].

Для модифицированных образцов N326-1, N326-2, N326-3 наблюдаются изменения в спек-

тральной области 1000–1200 см⁻¹. Как показано на рис. 1 в ИК-спектрах образцов N326-1, N326-2, N326-3 с увеличением количества сульфоновых групп с 0.26 до 2.6 мкмоль/м² постепенно исчезают п.п. при 1180; 1137 и 1038 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связей С–О в спиртах и фенолах. При этом появляются новые п.п. при 1028 и 1374 см⁻¹, отвечающие соответственно симметричным и асимметричным валентным колебаниям связей S=O сульфоновых групп (R–SO₂–OH и R₁–SO₂–OR₂) [23]. Кроме того, в ИК-спектрах также наблюдали увеличение интенсивности п.п. при 995 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям связей сульфоновых групп [24].

Как видно из рис. 2б глобулы ТУ N326 имеют классическую турбостратную структуру, характерную для печного ТУ. Глобулы состоят из коротких графеновых слоев (сегментов) размером 0.5–2.0 нм. Упорядоченные участки слоев объединены в пакеты (нанокристаллиты), располо-

**Рис. 1.** ИК-спектры образцов ТУ.

женные концентрически, но, при этом, радиально взаимно разориентированные на небольшие углы. Пакеты включают в себя 3–4 параллельно ориентированных графеновых слоя. Слои, наблюдаемые в центральной части глобул менее упорядочены и существенно короче в сравнении со слоями, находящимися снаружи. Диаметры глобул находятся в диапазоне 30–60 нм. Скопления глобул образуют агрегаты произвольной формы с размерами 200–300 нм (рис. 2а).

Для модифицированного образца N326-3 изменений в структуре первичных глобул (рис. 2г) и агрегатов (рис. 2в) не наблюдается. Сохраняются все структурные особенности, описанные для исходного образца ТУ N326.

По данным энергодисперсионной спектроскопии содержание серы для образцов ТУ N326 и N326-3 составляет 0.5 мас. % как “биографической” примеси и 2.0 мас. % после модифицирования ТУ сульфоновыми группами, что подтверждает их присутствие на поверхности углерода (рис. 2д, 2е).

На рис. 3а–3г приведены электронные микроскопические изображения агломератов и агрегатов, а также распределение агрегатов ТУ по размерам для ТУ N326 (рис. 3а, 3в) и модифицированного образца N326-3 (рис. 3б, 3г), полученные по результатам СЭМ.

Исследования размерных характеристик исходного ТУ N326 и модифицированного образца N326-3 методом СЭМ показывают, что средний размер частиц, наблюдаемых в образце N326, составляет 530 нм, тогда как для образца N326-3 эта величина составляет 220 нм (рис. 3а, 3б). В обоих случаях распределения агрегатов по размерам имеют мономодальный характер (рис. 3в, 3г). Следовательно, можно видеть, что в случае исходного ТУ N326 частицы диспергируются до размеров характерных для агломератов. В то время как модифицирование ТУ приводит к разрушению агломератов на отдельные агрегаты.

Таким образом, можно заключить, что проведение химического модифицирования ТУ N326, то есть введение сульфоновых групп в количестве 2.62 мкмоль/м^2 приводит к разрушению крупных агрегатов, а тем более агломератов на отдельные более мелкие агрегаты со средним размером 200–300 нм и выраженным мономодальным распределением. При этом структура глобул (первичные частицы) не меняется.

На рис. 4 приведены данные о стабильности во времени полученных водных суспензий без ПАВ исходного и модифицированных образцов N326-1, N326-2, N326-3. Время выдержки пробы в измерительной ячейке прибора варьировали от 3 до 180 мин.

Из рис. 4а, 4б видно, что диспергирование ТУ N326 в воде в отсутствие ПАВ приводит к поли-

модальному распределению частиц по размерам. Данные частицы в исходной суспензии преимущественно соответствуют агломератам со средним размером (D_{cp}) 2.5×10^5 нм, но имеется доля агломератов с максимальными размерами D_{max} более 10^6 нм. Через 180 мин для суспензии ТУ N326 дифференциальная функция распределения принимает бимодальный вид и смещается в сторону более высоких значений размеров агломератов, для которых средний размер агломератов (D_{cp}) увеличивается с 2.5×10^5 до 4.2×10^5 нм.

Как показано на рис. 4в, 4г при диспергировании в воде модифицированного образца N326-1, содержащего в своем составе сульфоновых групп в количестве 0.25 мкмоль/м^2 , наблюдается мономодальное распределение агломератов с размерами от 1.1×10^5 до 5.0×10^5 нм, при этом средний размер агломератов (D_{cp}) 2.4×10^5 нм остается на уровне исходного ТУ N326. Водная суспензия модифицированного образца N326-1 не обладает агрегативной устойчивостью, поскольку по истечению 180 мин в диапазоне размеров частиц более 5.0×10^5 нм начинает появляться дополнительный интенсивный второй пик, отвечающий за агломераты частиц, при этом средний размер частиц (D_{cp}) увеличивается с 2.5×10^5 до 3.2×10^5 нм. Низкая агрегативная устойчивость водной суспензии модифицированного образца N326-1, вероятно, связана с малым количеством сульфоновых групп на поверхности, что способствует укрупнению частиц при протекании процесса агломерации.

При увеличении количества сульфоновых групп с 0.25 до 2.62 мкмоль/м^2 эффективность диспергирования модифицированных образцов N326-2 и N326-3 в воде повышается. По данным лазерной дифракции в водных суспензиях образцов N326-2 и N326-3 появляются частицы с размерами менее 10^4 нм (рис. 4д, 4ж), а распределение частиц по размерам приобретает мономодальный вид. Наиболее эффективно происходит диспергирование в воде образца N326-3, которое приводит к появлению агрегатов с размерами от 300 до 10^3 нм, при этом средний размер (D_{cp}) имеет значения 500 нм. Можно говорить, что в водных суспензиях образцов N326-2 и N326-3 одновременно присутствуют как агрегаты с размерами 300 нм, так и агломераты, размер которых не превышает 10^4 нм, что хорошо согласуется с данными ПЭМ и СЭМ для высушенных образцов ТУ в виде порошков. Наиболее устойчива во времени водная суспензия модифицированного N326-3 (рис. 4ж, 4з). Это обусловлено наибольшим содержанием на углеродной поверхности ароматических сульфоновых групп ($-\text{Ar}-\text{SO}_3^-$), оказывающих стабили-

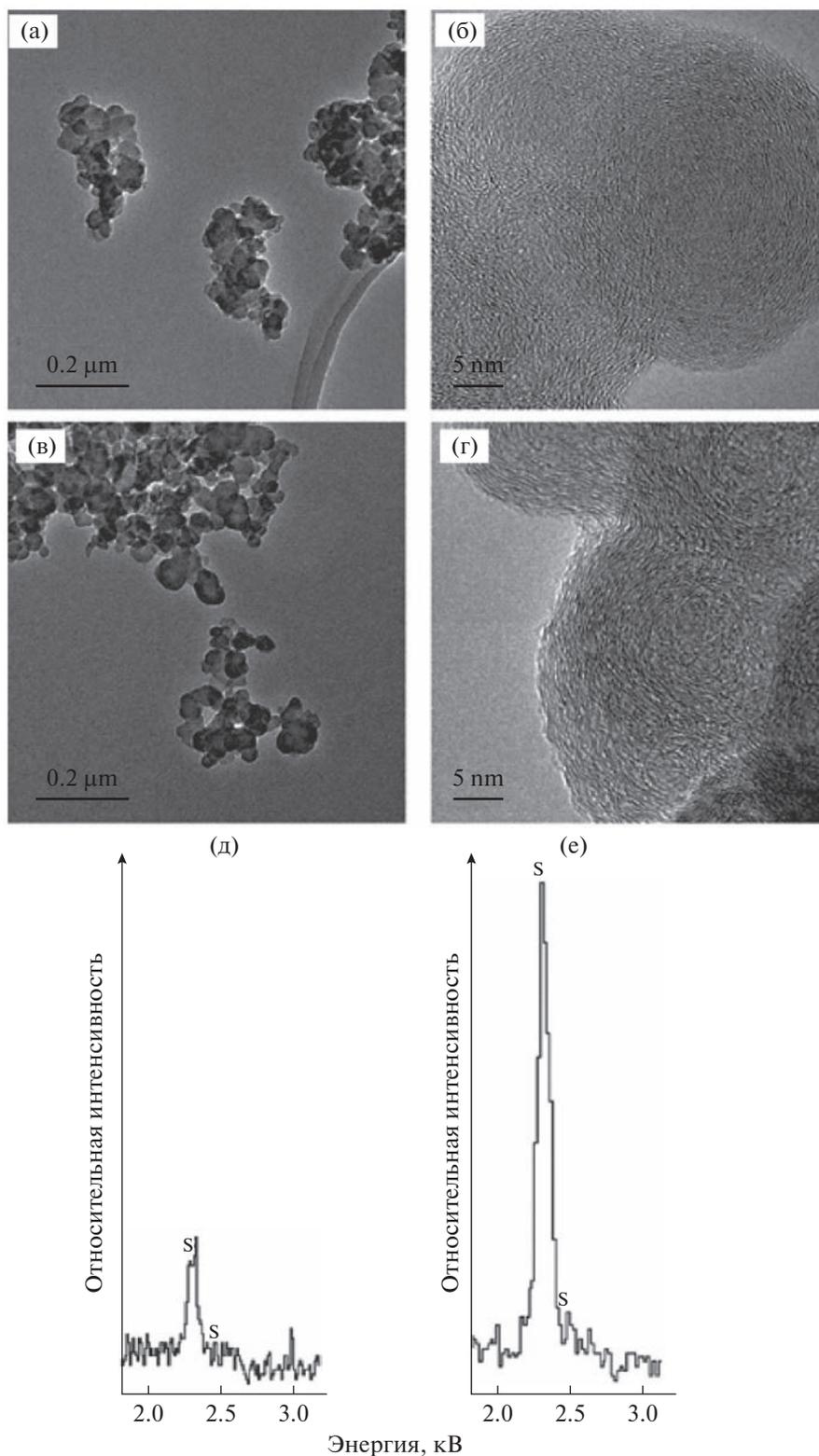


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения образцов ТУ, а также рентгеновские спектры серы в образцах ТУ N326 (а, б, д) и N326-3 (в, г, е), полученные методом ПЭМ с применением энергодисперсионной спектроскопии.

зующее действие за счет сил электростатического отталкивания.

Дополнительная информация об изменении размеров агрегатов и агломератов ТУ в процессе его химической модификации была получена ме-

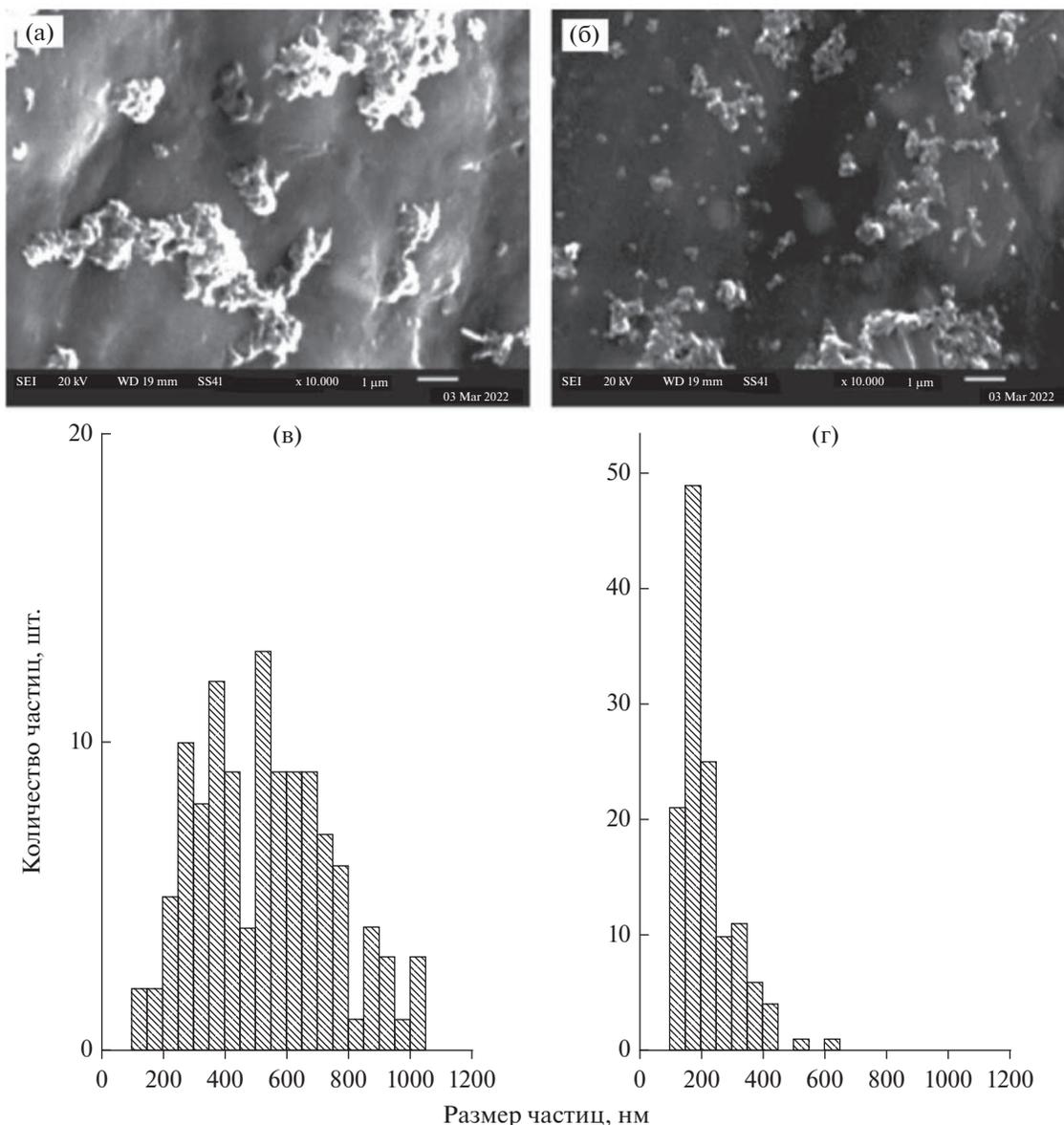


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения образцов ТУ, а также гистограммы распределения агрегатов и агломератов по размерам, полученные методом СЭМ: исходный образец ТУ N326 (а, в), модифицированный образец ТУ N326-3 (б, г).

тодом турбидиметрии в комплексе с ситовым методом. Для этого исходный ТУ и модифицированные образцы N326-1, N326-2, N326-3 были диспергированы в отсутствие ПАВ в воде с последующим пропусканием через фильтр с тарированными ячейками в диапазоне от 50 до 10^3 нм. На рис. 5 представлены гистограммы распределения частиц по размерам ТУ N326 и модифицированных образцов N326-1, N326-2, N326-3 в воде.

Как показано на рис. 5, гистограммы распределения частиц углерода в исследуемых водных суспензиях ТУ и, соответственно, их дисперсность существенно отличаются в зависимости от

количества введенных в ТУ ароматических сульфоновых групп. Суспензия ТУ N326 в воде характеризуется полимодальным распределением частиц по размерам, что связано с агломерацией агрегатов в воде в более крупные. Доля агрегатов составляет менее 5%.

Как видно из рис. 5 увеличение количества сульфоновых групп с 0.25 до 2.62 мкмоль/м² способствует смещению размеров частиц ТУ в сторону более низких значений размеров, соответствующих размерам агрегатов. Доля частиц 65% модифицированного образца N326-3, содержащего 2.62 мкмоль/м² сульфоновых групп, распределя-

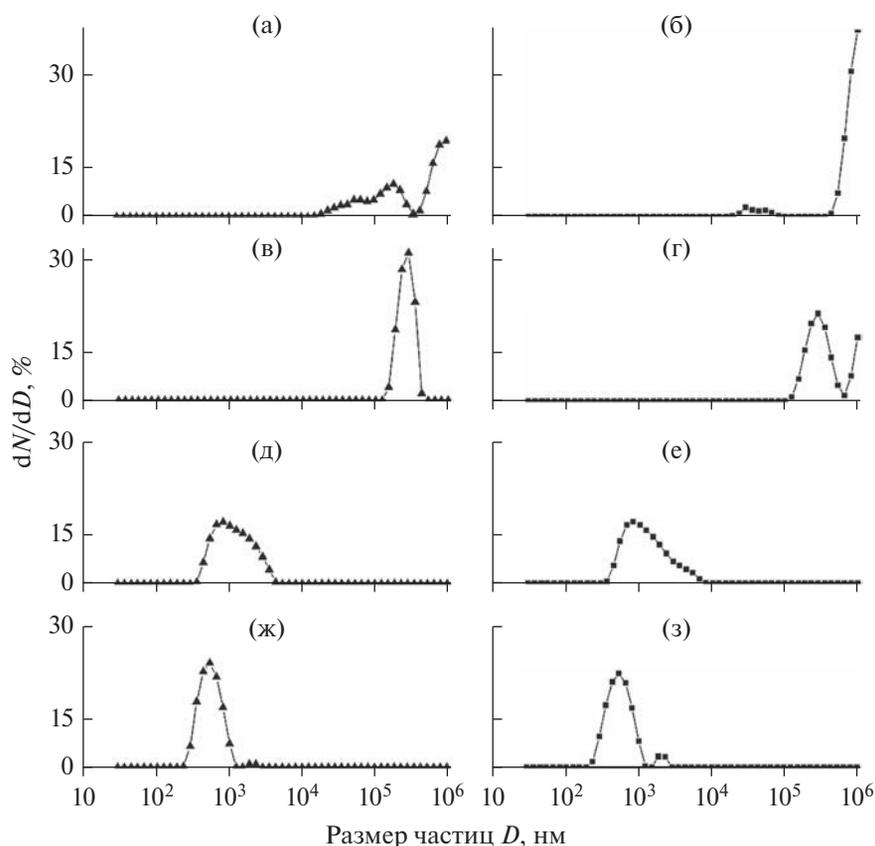


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам для исходного ТУ N326 и модифицированных образцов N326-1, N326-2, N326-3, где (а, в, д, ж) – после выдержки в течение 3 мин; (б, г, е, з) – после выдержки – в течение 180 мин.

ются в воде в виде частиц с размером до 300 нм, что сопоставимо с размерами агрегатов ТУ N326, установленными методами ПЭМ и СЭМ. Таким образом, можно утверждать, что модификация ТУ сульфоновыми группами препятствует агломерации агрегатов с размерами 200–300 нм.

В табл. 2 представлены средние значения частиц (агрегатов, агломератов) ТУ, полученные различными методами: СЭМ, лазерной дифракции и турбидиметрией.

Как показано в табл. 2 увеличение сульфоновых групп на поверхности ТУ от 0.0 (N326) до

2.62 мкмоль/м² (N326-3) способствует снижению среднего размера частиц (агрегатов и агломератов) независимо от выбранного метода анализа. Так, средний размер агрегатов снижается с 489 до 236 нм и с 530 до 220 нм по данным методов турбидиметрии и СЭМ соответственно. Данное явление связано с присутствием на углеродной поверхности сульфоновых групп, оказывающих стабилизирующее действие за счет сил электростатического отталкивания между модифицированными частицами ТУ. Как видно из табл. 2 значения среднего размера частиц ТУ, полученные ме-

Таблица 2. Средние значения частиц (агрегатов, агломератов) ТУ по данным различных методов

Наименование показателя	N326	N326-1	N326-2	N326-3
Количество сульфоновых групп, мкмоль/м ²	0	0.25	0.55	2.62
Средний размер частиц, полученный методом турбидиметрии, нм	489	393	338	236
Средний размер частиц, полученный методом СЭМ, нм	530	–	–	220
Средний размер частиц, полученный методом лазерной дифракции, нм	2.5×10^5	2.4×10^5	103	500

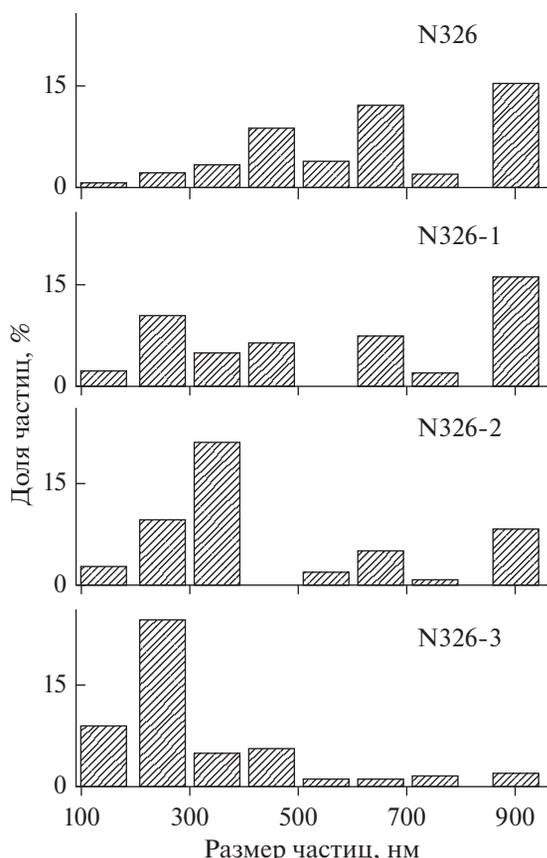


Рис. 5. Гистограммы распределения частиц по размерам исходного ТУ N326 и модифицированных образцов N326-1, N326-2, N326-3 в воде (ПАВ отсутствует).

тодом турбидиметрии, сопоставимы с данными СЭМ.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при модифицировании ТУ на углеродной поверхности образуются сульфоновые группы в количестве 0.25–2.62 мкмоль/м². При этом показатели удельной поверхности и абсорбции ДБФ остаются на уровне исходного ТУ 84–85 м²/г и 70–76 мл/100 г соответственно. По данным ПЭМ в процессе модифицирования изменений в структуре глобул не наблюдается.

Методом СЭМ установлено, что порошки исходного ТУ состоят из частиц (агрегатов и агломератов), имеющих средний размер 530 нм. Однако, модифицирование образцов ТУ сульфоновыми группами приводит к уменьшению агломерирования частиц. При этом средний размер частиц, наблюдаемых методом СЭМ, становится равным 220 нм.

Установлено, что увеличение количества сульфоновых групп на поверхности ТУ приводит к смещению распределения частиц (агрегатов и аг-

ломератов) в сторону более низких значений размеров ($D_{cp} = 200–500$ нм). Данный эффект связан с тем, что ароматические сульфоновые группы, привитые к поверхности глобул ТУ, оказывают диспергирующее действие на частицы углерода за счет сил электростатического отталкивания, способствуя тем самым агрегативной устойчивости суспензий ТУ в воде. Методом турбидиметрии показано, что концентрация сульфоновых групп 2.62 мкмоль/м² на поверхности исходного ТУ способствует моодисперстному распределению его агрегатов со средним размером 200–300 нм.

Практическая значимость данной работы заключается в том, что приведенные результаты по влиянию количества закрепленных на углеродной поверхности сульфоновых групп на распределение частиц (агрегатов, агломератов) ТУ по размерам могут быть использованы для оценки агрегативной устойчивости водных суспензий модифицированного ТУ. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение влияния количества сульфоновых групп на поверхности ТУ и концентрации модифицированного ТУ в суспензии на показатель электрокинетического потенциала, а также будут получены зависимости между агрегативной устойчивостью и электрокинетическим потенциалом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890076-8).

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП “Национальный центр исследования катализаторов” Института катализа СО РАН и Омского регионального ЦКП СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Min-Joo K., Young-Jung H., Fan-Long J., Soo-Jin P.* // Carbon Lett. 2016. V. 18. P. 1–10.
2. *Al-Ghamdi A.A., Al-Hartomy O.A., Al-Solamy F.R., Dishovskyc N., Malinova P., Atanasova G., Atanasov N.* // Composites Part B. 2016. V. 96. P. 231–241.
3. *Woonjung Kima, Jihyun Baea, Chul Hun Eumb, Jongjin Junga, Seungho Leea* // Microchemical J. 2018. V. 142. P. 167–174.
4. *Gulke E.A., Rice S.B., Xiong J.Ch., Yamamoto K., Yoon T.H., Thomson K., Saffaripour M., Smallwood G.J., Lambert J.W., Stromberg A.J., Macy R., Briot N.J., Qian D.* // Carbon. 2018. V. 130. P. 822–833.
5. *Lockwood F.C., Van Niekerk J.E.* // Combust. Flame. 1995. V. 103. P. 76–90.
6. *Medalia A.I.* // J. Colloid Interface Sci. 1967. V. 24. P. 393–404.
7. *Donnet, J.-B., Bansal R.G., Wang M.-J.* Carbon Black: Science and Technology. J- 2nd Revised Edition. N.Y., 1993.
8. *Раздьяконова Г.И.* // Каучук и резина. 2013. № 4. С. 36–39.

9. Гришин Б.С., Воронов В.С., Ельшевская Е.А., Санпронов В.А. // Каучук и резина. 1980. № 10. С. 24–27.
10. Nakajima N., Harrell E.R. // Rubb. Chem. Technol. 1983. V. 56. P. 197–209.
11. Topcir B. // Rubb. Age. 1973. V. 105. P. 25–33.
12. Speranza G. // Journal of Carbon Research. 2019. V. 5. P. 84.
13. Xinyu Yang, Zhaolun Wang, Mingchu Pan // Advanced Materials Research. 2011. V. 189–193. P. 3836.
14. Anton W.L., Wolfe M.S., Kluth A.W. // Patent WO2016100009A1. 2014.
15. Hideto Yamazaki // Patent JPH07331141A. 1994.
16. Nagasawa, Toshiyuki Yawata-shi, Kyoto-fu, Kihara, Tetsuji Takatsuki-shi, Osaka-fu, Itoh, Sohko Neyagawa-shi, Osaka-fu // EP 0 778 325 B1. 2001.
17. Vuxbaum Gunter. Industrial inorganic pigments. Wiley-VCH, 1998. 307 p.
18. Adams C.E., Belmont J.A. // Patent 5707432 US. 1996.
19. Boehm H.P. // Carbon. 1994. V. 32. P. 759–769.
20. Bansal R.C., Goyal M. Activated carbon Adsorption. – Boca Raton: Taylor and Francis Group, 2005. 498 p.
21. Ishizaki C., Marti I. // Carbon. 1981. V. 19. P. 409–412.
22. Shin S., Jang J., Yoon S.-H., Mochida I. // Carbon. 1997. V. 35. P. 1739–1743.
23. Ying Zhao, Bo Sun, Yizhuang Xu, Dujin Wang, Shifu Weng, Jinguang Wu, Duanfu Xu, Guangxian Xu // Journal of Molecular Structure. 2001. V. 560. P. 115–120.
24. Оаэ С. Химия органических соединений серы / Пер. с япон. Бин Я.Ю., Нефедов Б.К. под ред. Прилежаевой Е.Н. М.: Химия, 1975. 512 с.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 620.193.01

ФОРМИРОВАНИЕ ПРОДОЛЬНОГО ГРАДИЕНТА ДЕФЕКТНОСТИ
МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ ГЕТЕРОСЛОЕВ ПРИ ЭЛЕКТРОКОНТАКТНОМ
АКТИВИРОВАНИИ ПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ
СПЛАВА СИСТЕМЫ Fe–Cr

© 2023 г. В. А. Котенев*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия*

**e-mail: m-protect@mail.ru*

Поступила в редакцию 12.06.2022 г.

После доработки 20.10.2022 г.

Принята к публикации 27.10.2022 г.

Исследовано продольное (вдоль направления тока) перераспределение химического состава и дефектной структуры неоднородных оксидных слоев при окислении пленок на основе сплава системы Fe–Cr в условиях контактного наложения на пленку окисляющегося сплава электрического тока. Зарегистрировано активирующее действие внешнего электрического тока на окисление сплава. Оно проявляется (по сравнению с обычным термическим окислением) в росте средней скорости окисления, в неравномерном вдоль поверхности проводника перераспределении толщины, химического состава и дефектности поверхностного оксида. При смещении от отрицательного к положительному контакту наблюдается падение концентрации кислородных вакансий, упорядочение структуры и обогащение оксидного слоя хромом. При наложении внешнего тока концентрация хрома на межфазной границе металл-оксид постоянно возобновляется, что поддерживает интеркаляцию хрома из электродиффузионной зоны сплава в структуру межфазного оксида (предположительно железо-хромистой шпинели). При достижении предельной концентрации хрома в структуре шпинели, на границе раздела металл-оксид происходит выделение полукристаллической фазы Cr_2O_3 в виде индивидуальной фазы.

DOI: 10.31857/S004418562270005X, EDN: PTZRTV

ВВЕДЕНИЕ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ.

Химический и фазовый состав а также структура сложных металл-оксидных слоев и гетероструктур в определяющей степени зависят от состава оксидируемого металла (сплава), рабочей среды и температуры окисления. Особый интерес для синтеза новых функциональных металл-оксидных гетероструктур представляет многослойный тип сложного оксида. Сформировать такую гетероструктуру можно при окислении многокомпонентных сплавов при невысоких температурах и при пониженных давлениях окислителя [1]. Например, в состав оксидного слоя при окислении сплавов на основе железа и хрома входит железо-хромистая шпинель с формулой $Fe(Fe_{2-x}Cr_x)O_4$ или твердый раствор $Fe_{2-x}Cr_xO_4$ ($0 < x < 2$), а также окислы железа [2, 3]; последовательность слоев в окалине, образованной на воздухе, следующая: Fe–Cr/шпинель/ Fe_3O_4 / Fe_2O_3 . Согласно данным [4], ниже 500–600°C на сплавах аналогичного состава образуется оксидный слой, основную часть которой составляет твердый рас-

твор $Fe_{2-x}Cr_xO_3$ ($0 < x < 2$), т.е. полупроводник переменного состава, где x меняется в зависимости от температуры и времени окисления. В зависимости от величины x ромбоэдрический Fe–Cr оксид способен проявлять как n -, так и p -тип проводимости [5]. Внешний тонкий слой защитного оксида составляет α - Fe_2O_3 – оксид n -типа с незначительным отклонением от стехиометрии, доминирующими дефектами которого являются анионные вакансии [6].

К сожалению, печной нагрев при разных температурах и давлениях окислителя предоставляет недостаточно возможностей для мягкого (низкотемпературного) управления составом (напрямую, управление x по глубине оксида), структурой и дефектностью многослойного оксида. В этой связи использование метода управления процессом окисления при наложении внешнего тангенциального поля на металл может предоставить новые возможности.

Ранее в работе [7] было показано, что при электроконтактном (10^4 – 10^5 А/см²) низкотемпе-

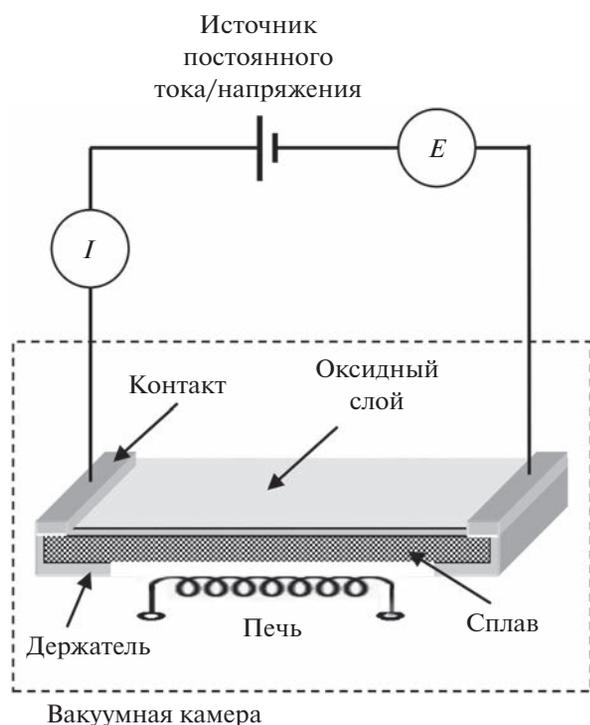


Рис. 1. Геометрия эксперимента.

ратурном (при 300°C) окислении на поверхности сплавов и сталей на основе Fe–18Cr формируется насыщенный атомами хрома оксидный слой со скоростью, выше, чем при аналогичном, но печном нагреве без наложения поля. Такое электроактивирование оксидирования объясняется в [7] формированием в поверхностном слое сплава электродиффузионной зоны. По сравнению с печным нагревом, где лимитирующим фактором процесса оксидирования обычно является перенос атомов металла из металлической матрицы в оксидную с обеднение металлической матрицы, при электроконтактном нагреве и приповерхностном тангенциальном электропереносе средняя концентрация вакансий и атомов металла на границе металл–оксид за счет электродиффузии постоянно возобновляется, что может поддерживать высокую скорость анодного процесса за счет расторможенного выхода катионов металла из электродиффузионной зоны металла в оксидную матрицу. Однако роль и свойства оксидной фазы (состав и дефектность) при этом по существу не рассматривались.

В данной работе с использованием комплекса физических и структурных методов (методов спектральной эллипсометрии, КР-спектроскопии и фотоэлектронной поляризации) исследованы особенности пространственного (тангенциального) перераспределения скорости газового окисления сплава Fe–18Cr при электроконтактном наложении внешнего электрического поля

при вакууме 2×10^{-2} Торр в области активно-пассивного перехода, соответствующего экстремальной средней скорости роста оксида при данной степени вакуумирования.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве подложки для формирования гетероструктуры неоднородного металл-оксидного слоя использовали слой фольги из сплава на основе системы Fe–18Cr содержащего (%) 18.16 Cr, Fe (Bal). Для этого вырезали протяженные ленты одинакового размера длиной 500 мм шириной 10 мм, толщиной 0.1 мм, шлифовали, полировали, промывали дистиллированной водой, протравливали заданное время в 10% H_2SO_4 , промывали повторно в дистиллированной воде и далее в спирте.

После подготовки образец обработанной фольги вносили в вакуумную камеру, снабженную печью сопротивления. На рис. 1 приведена схема эксперимента и электроконтактного наложения электрического поля. К противоположным концам образца подсоединяли электроды, подключенные к источнику напряжения. Для контроля температуры нагрева к образцу присоединяли микроконтактной сваркой термопары. Вакуумную камеру вакуумировали до заданного вакуума 10^{-2} Торр и нагревали образец до 300°C . Средства откочки – безмасляные. Окисляли в этих условиях 1 ч, как при наложении поля, так и в отсутствии поля. После ток и печь отключали и после остывания до комнатной температуры, впусив в камеру воздух, образец извлекали и исследовали.

Исследования распределения толщины и состава оксидного слоя вдоль поверхности образца проводили методом спектральной эллипсометрии [7–9]. Для этого в качестве спектральной базы использовали волоконно-оптический спектрометр Avantes. В качестве поляризационно-оптической базы использовался эллипсометр Gaertner L-119. Угол падения излучения на образец 60° . Компонентный химический состав и толщину поверхностного оксида определяли методом моделирования [10, 11], априорно допуская его состав: полуторный оксид хрома Cr_2O_3 , гематит Fe_2O_3 , магнетит Fe_3O_4 , хромит FeCr_2O_4 , термодинамически обусловленные для выбранных условий оксидирования. Спектры оптических параметров данных оксидов брали из [12–14], сплава – определялись в контрольном эксперименте на исходном отожженном образце в приближении эффективной подложки [9].

Более детально фазовый состав неоднородной металл-оксидной пленки на поверхности сплавов как правило исследуется методами оптической и электронной спектроскопии [15–17]. В нашей ра-

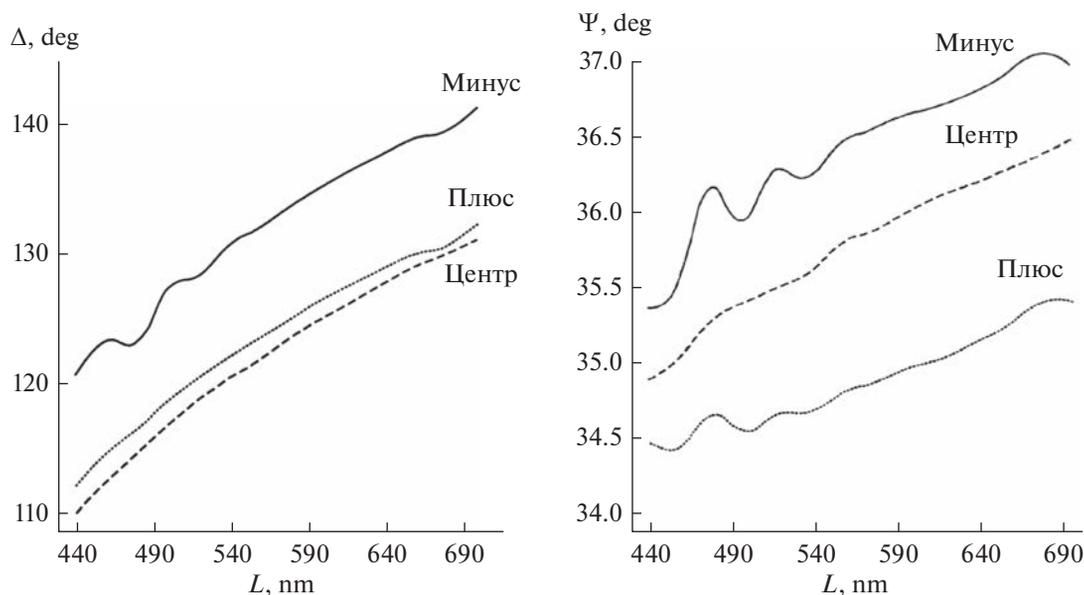


Рис. 2. Спектры эллипсометрических параметров Δ и ψ образцов сплава Fe–18Cr, окисленных при 570 К в течение 1 часа при наложении постоянного тока и степени вакуумирования 0.02 Торр; (а) отрицательный полюс, (б) середина, (в) положительный полюс.

боте состав контролировался с использованием зондовой спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) на модульном спектрометре Ava-Raman-532, снабженном волоконно-оптическим зондом AvaRaman-PRB-FC-532 с возможностью фокусировки возбуждающего излучения. Для этого пластину с закрепленными образцами размещали на микрометрический столик с возможностью фокусирования возбуждающего лазерного излучения Раман-спектрометра на выбранных участках образцов. Спектры регистрировали на длине волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм и мощности лазера 10 мВт в области $200\text{--}1600$ см⁻¹. Идентификация фазового состава пленок велась сравнением полученных КР-спектров с известными и контрольными спектрами КР индивидуальных оксидов и КР-спектрами оксидных пленок.

Дефектность структуры окисла исследовали методом фотоэлектрической поляризации [18] в 0.1 н. р-ре NaOH, который выполнял роль прозрачного электроконтакта. При фотоэлектрических исследованиях использовали штатные ртутно-кварцевый источник освещения с фильтром и обтюратор эллипсометра Gaertner L-119. Величину и знак сигнала фотоэлектрической поляризации (фото-ЭДС), а отсюда тип проводимости оксида на окисированной стали связывали с концентрациями акцепторных и донорных дефектов поверхностного оксида.

Следуя рассмотрению Волькенштейна [19], сигнал фотоэлектрической поляризации $E_{\text{ф}}$ (фото-ЭДС) для тонких оксидных слоев с толщиной меньше длины экранирования (что для нашего

случая железо-хромистых шпинелей с толщиной до 50–100 Å выполняется) имеет вид:

$$E_{\text{ф}} = 4\pi e^2 D(N_a - N_d), \quad (1)$$

где D – толщина оксидного слоя, N_a и N_d – поверхностные концентрации акцепторных и донорных дефектов в оксидном слое, т.е. катионных и анионных вакансий соответственно. В соответствии с уравнением (1) положительная и отрицательная фото-ЭДС отвечают p - и n -типу проводимости полупроводниковой оксидной пленки соответственно.

Поскольку сигнал фото-ЭДС от оксидного тонкого слоя пропорционален его толщине (формула (1)), для оценки характера изменения дефектности и проводимости по длине проводника, данные фото-ЭДС нормировались на толщину D оксидного слоя для соответствующей точки проводника.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены спектры эллипсометрических параметров $\Delta(\lambda)$, $\psi(\lambda)$ полученные на различных участках проводника: ближнем к положительной клемме источника (+), в середине проводника (+/–) и на участке проводника, ближнем к отрицательной клемме (–). Спектры использовались для расчетов общей толщины и состава неоднородного оксида.

На рис. 3 приведена общая толщина D и состав оксида T , образовавшегося на различных участках проводника. Минимальная скорость роста

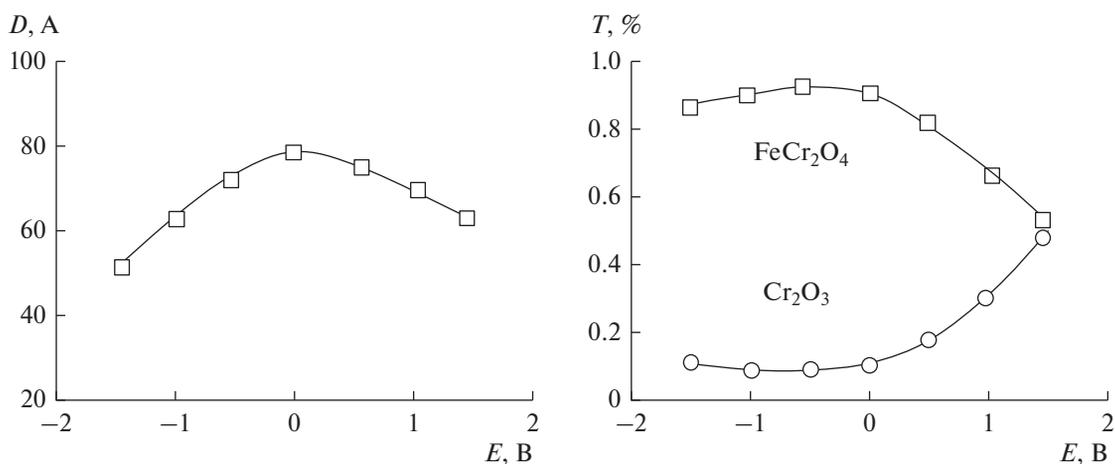


Рис. 3. Толщина D и фазовый состав T поверхностного оксида при окислении сплава Fe–18Cr (1 ч) при 570 К в вакууме 0.02 Торр при наложении тангенциального электрического поля в зависимости от потенциала E по длине проводника.

оксида наблюдается на отрицательном конце образца, а максимальная – в средней его части. На положительном конце образца оксид растет медленнее, чем в середине. Конец образца, подключенный к отрицательному полюсу, покрыт оксидом, состоящим в основном из железо-хромистой шпинели с небольшим количеством Cr_2O_3 и гематита Fe_2O_3 . По мере приближения к центрально-

му участку поверхностный оксид вырастает по толщине почти в 2 раза и обогащается окислами железа с большим количеством железо-хромистой шпинели FeCr_2O_4 . По мере приближения к положительному концу этот оксид падает по толщине и обогащается хромом с последующим выделением полуторной окиси хрома (Cr_2O_3).

Для более детального контроля фазового состава оксидных слоев в работе были исследованы спектры комбинационного рассеяния (КР) образца. На рис. 4 приведены спектры КР от различных участков образца.

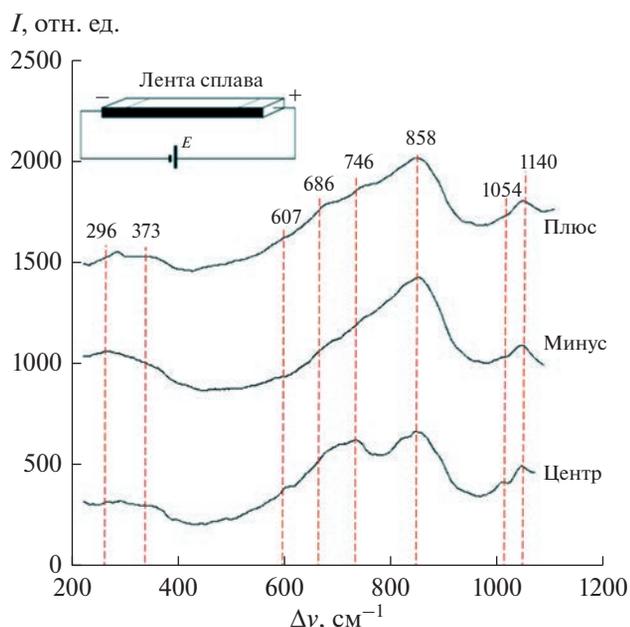


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния от окисированных образцов, полученное при электроконтактном окислении сплава Fe–18Cr, при температуре 300°С при степени вакуумирования 0.02 Торр на различных участках образца-проводника; числа на кривых – положения полос поглощения, cm^{-1} .

Наблюдаемые в спектрах КР полосы в основном соответствуют оксидам железа, хрома и шпинелям [20–22]. Слабые полосы 296, 373 cm^{-1} в низкочастотной области спектра можно отнести к гематитовой фазе. Полосу 607 cm^{-1} можно отнести к гематитовой фазе, а полосу 686 cm^{-1} – как к магнетитовой фазе, так и фазе хромита. Полоса 746 cm^{-1} характерна для фаз $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или Fe_3O_4 , а широкая полоса 858 cm^{-1} ранее сопоставлялась с окисными фазами хрома в валентном состоянии Cr(III)/Cr(VI). Полосы 1054 и 1140 cm^{-1} относятся к фазам полуторной окиси хрома (Cr_2O_3), а широкая полоса 1360 cm^{-1} относится к фазе хромита FeCr_2O_4 .

Спектры КР отрицательной и центральной зон проводника достаточно сходны и соответствуют наличию в оксиде фаз окислов железа (Fe_2O_3 и Fe_3O_4), а также Cr_2O_3 и хромита FeCr_2O_4 . Полосы окислов железа выражены гораздо слабее окислов хрома. При перемещении от отрицательного конца к центру по данным КР происходит некоторое усиление полосы 746 cm^{-1} и ослабление полосы 858 cm^{-1} . Такая комбинация может соответствовать росту содержания в оксиде окис-

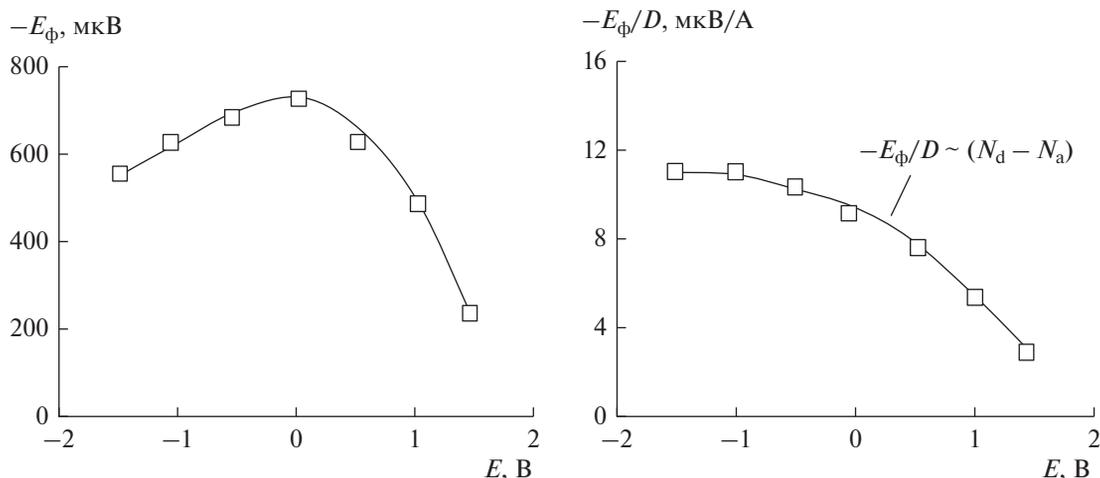


Рис. 5. Структурные параметры (фото-ЭДС E_{ϕ}) поверхностного оксида при окислении сплава Fe–18Cr (1 ч) при 570 К в вакууме 0.02 Торр при наложении тангенциального электрического поля в зависимости от потенциала E по длине проводника; E_{ϕ}/D – отнормированная по толщине фото-ЭДС; N_a и N_d – приповерхностные концентрации акцепторных и донорных дефектов в оксидном слое, т.е. катионных и анионных вакансий соответственно. Монотонное падение отнормированной по толщине отрицательной фото-ЭДС при приближении к положительному концу проводника может быть обусловлено либо монотонным ростом концентрации катионных вакансий (N_d) – акцепторов электронов, либо падением концентрации анионных (N_a) (в данном случае кислородных) вакансий – доноров электронов.

лов железа и падению содержания окисных фаз хрома в различном валентном состоянии [23–25]. В отдельном опыте наблюдался рост полосы хромита 1360 см^{-1} , что, очевидно подтверждает данные рис. 3 о росте в центральной части проводника содержания фазы хромита, содержащей железо и хром в окисленном состоянии.

При перемещении к положительному концу проводника наблюдается ослабление полос окислов железа $296, 373, 607\text{ см}^{-1}$, сопровождаемое усилением полос 858 и 1054 см^{-1} , что соответствует увеличению в оксидном слое на положительном конце содержания полукристаллической окиси хрома Cr_2O_3 . Очевидно при достижении предельной концентрации хрома в структуре хромита на положительном конце проводника на границе раздела металл–оксид происходит выделение полукристаллической окиси хрома Cr_2O_3 в виде индивидуальной фазы.

Полученные результаты позволяют заключить, что скорость окисления и состав оксида вдоль него меняются в связи с перераспределением компонентов в металлической и оксидной фазах. В металле подобный электроперенос рассмотрен в предыдущей статье [7]. Как известно согласно знаку своего эффективного заряда [28, 29], атомы металла при достаточно высокой плотности тока переносятся им так, что на одном конце проводника в решетке металла накапливаются вакансии, а на другом конце растет масса металла.

Что касается оксидной фазы, то катионные вакансии являются основными дефектами в магнетите и шпинели, вовлекаемыми в процесс массо-

переноса при окислении железа и его сплава с хромом [27, 30, 31]. При подаче разности потенциалов на проводник она подается и на поверхностный оксид вдоль проводника. При этом, очевидно, должно произойти связанное с приложенным полем тангенциальное перераспределение концентрации токоносителей и вакансий вдоль поверхности проводника.

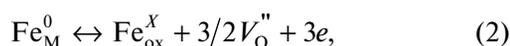
Результаты структурных исследований качественно подтверждают данный вывод. Как видно (рис. 5), после нормировки на толщину, данные по дефектности (E_{ϕ}/D) проявляют уже не экстремальный, а монотонный характер. Кривая фото-ЭДС окисленного сплава Fe–18Cr целиком лежит в отрицательной области, что согласно соотношению (1) говорит об n -типе проводимости поверхностных оксидов при всех исследованных температурах окисления. Иначе говоря, в этих оксидах доминируют дефекты донорного типа (недостаток кислорода). При температуре ниже 300°C отрицательная фото-ЭДС, а значит, и отклонение от стехиометрии, как правило невелики. Согласно теории метода [18] стремление отрицательной фото-ЭДС к нулю на положительном конце проводника означает, что образующаяся оксидная структура стремится к максимальному упорядочению и имеет минимальную концентрацию кислородных вакансий.

Таким образом электроактивирование сплава Fe–18Cr тангенциальным полем ведет к падению отрицательной фото-ЭДС образовавшегося поверхностного оксида при перемещении от отрицательного к положительному электроду (рис. 5).

Учитывая n -тип проводимости оксида (фотоотклик отрицательного знака), согласно формуле (1), монотонное падение от нормированной по толщине отрицательной фото-ЭДС при приближении к положительному концу проводника может быть обусловлен либо монотонным ростом концентрации катионных вакансий – акцепторов электронов, либо падением концентрации анионных (в данном случае кислородных) вакансий – доноров электронов.

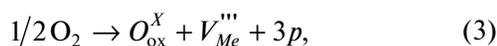
Тангенциальное перераспределение концентрации токоносителей и вакансий вдоль проводника очевидно тесно связано с процессами формирования вакансий.

Зарождение вакансий в оксиде при его формировании происходит, как правило, на границах раздела фаз. На внутренней межфазной границе металл/оксид образуются анионные вакансии по квазихимической реакции:



где Fe_{ox}^X – трехвалентный ион железа в металлической подрешетке оксида; $e = \text{Fe}^{2+}$ – ион-дефект, или электрон, захваченный на d -уровень Fe^{3+} -иона из зоны проводимости оксида; V_O'' – кислородная вакансия в кислородной подрешетке оксида. Кислородные вакансии проявляют донорный характер.

На внешней межфазной границе оксида возможно протекание сопряженной реакции (3):



где O_{ox}^X – анион кислорода в кислородной подрешетке оксида; V_{Me}''' – катионная вакансия трехвалентного иона металла в решетке оксида; p – дырка, образующаяся по условию электронейтральности кристаллической решетки оксида.

При перемещении от положительного к отрицательному электроду наблюдается рост отрицательной фото-ЭДС, связанный очевидно (уравнение (1)) с ростом концентрации кислородных вакансий. При этом процесс (2) начинает доминировать: увеличивается концентрация кислородных вакансий и электронов в оксидной фазе, что ведет к увеличению реакционной способности окисленной поверхности сплава и улучшению транспортных свойств оксида. Повышение концентрации кислородных вакансий, т.е. увеличение кислородной нестехиометрии от положительного к отрицательному электроду свидетельствует также о росте преимущественно катионного (относительно стехиометрии) массопереноса в оксиде [18].

Снижение концентрации кислородных вакансий и упорядочение твердого раствора на поло-

жительном электроде приводит к уменьшению отрицательного сигнала фото-ЭДС. Согласно теории метода [18] стремление отрицательной фото-ЭДС к нулю означает, что образующаяся на положительном конце проводника оксидная структура стремится к максимальному упорядочению и имеет минимальную концентрацию дефектов. Все это приводит к максимальной запасиванности металла на положительном электроде.

Ранее в [7] было показано, что после печного оксидирования поверхность неоднородна и оксид имеет многослойную структуру, что отражает исходную микроструктуру прокатанной ленты сплава. Для отрицательного конца и середины проводника внутренние слои оксидного слоя состоят из фазы шпинели, над которой наблюдаются островковые слои гематита, что является характерным для относительно низкотемпературного оксидирования стали [32]. Металлографическая микроскопия показала, что оксид на участке от отрицательно конца до середины проводника неоднороден, что очевидно связано с увеличенной реакционной способностью окисленной поверхности сплава и улучшению транспортных свойств оксида при повышенной концентрации кислородных вакансий. При переходе к положительному концу проводника оксидный слой становится более однородным, тонким, насыщенным оксидами хрома, что, очевидно, связано с максимальной запасиванностью металла на положительном электроде (минимальная толщина оксида, максимальное упорядочение структуры, минимальная концентрация кислородных вакансий). Очевидно, зарегистрированное торможение скорости окисления при перемещении от середины проводника к положительному концу (рис. 3) может быть связаны с формированием сплошного высокоомного подслоя полуторного оксида хрома на границе металл–оксид, что соответствует данным фазового анализа оксида, данным Раман-спектроскопии.

Очевидно, при перемещении от середины проводника к положительному контакту при зарегистрированном росте содержания хрома в оксиде, достигается граница устойчивости твердого раствора хрома в матричной оксидной фазе. Дальнейшее увеличение содержания хрома в матрице приводит к выделению окиси хрома в виде индивидуальной фазы на положительном конце проводника в соответствии с полученными в работе данными Раман-спектроскопии и спектральной эллипсометрии. Границе устойчивости твердого раствора хрома в матричной оксидной фазе очевидно соответствует максимум эллипсометрической толщины оксида: как известно, границам устойчивости фаз отвечает максимум их реакционной способности.

Таким образом при перемещении от отрицательного к положительному электроду имеют место два выраженных, но связанных эффекта: Падение концентрации кислородных вакансий вдоль оксида сопровождается изменением скорости окисления и ростом содержания хрома в оксиде.

ВЫВОДЫ

1. Электроконтактное наложение на окисляющийся проводник тангенциального электрического поля позволяет управлять типом проводимости, продольным (вдоль поверхности) градиентом дефектности и фазовым составом получаемых металл-оксидных слоев и гетероструктур.

2. Методами спектральной эллипсометрии, Раман-спектроскопии и фотоэлектронной поляризации исследованы особенности низкотемпературного (300°C) газового окисления сплава Fe–18Cr при электроконтактном наложении на окисляющийся проводник тангенциального электрического поля. Зарегистрировано сильное активирующее действие внешнего электрического поля в области степени вакуумирования (0.02 Торр). Оно проявляется в неравномерных по длине проводника росте толщины, химического состава и дефектности поверхностного оксида.

3. При смещении от отрицательного к положительному контакту наблюдается падение концентрации кислородных вакансий, упорядочение структуры, обогащение оксидного слоя хромом с ростом содержания окислов хрома Cr₂O₃ на границе металл-оксид. Все это приводит максимальной пассивированности металла на положительном электроде.

4. Особенностью электроконтактного оксидирования сплава Fe–18Cr является падение содержания в оксиде хромита и сопряженное выделение полуторной окиси хрома на положительном конце проводника, что связано с интенсификацией анодной реакции выхода катионов хрома из электродиффузионной зоны сплава в матрицу оксида и последующей интеркаляцией в структуру железо-хромистой шпинели Fe(Fe_{2-x}Cr_x)O₄. При достижении предельной концентрации хрома в структуре шпинели, на границе раздела металл-оксид происходит выделение полуторной окиси хрома Cr₂O₃ в виде индивидуальной фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Окисление металлов / Под ред. Бенара Ж. М.: Металлургия, 1968. Т. 2. 448 с.
2. *Rahmel A., Schenk W.* Korrosion und Korrosionsschutz von Stahlen. Weinhein, Chemie 1977. P. 214.
3. *Shibagaki S., Koga A., Shirakawa Y. et al.* // Thin Solid Films. 1997. V. 303. P. 101–106.

4. *Haiduga M., Kucera J.* // Korore Mater. 1986. V. 24. № 6. P. 666.
5. *Whittle P.D., Wood G.C.* // J. Electrochem. Soc. 1968. V. 115. № 2. P. 133.
6. *Ettabirov M., Dupre B., Gleitzer C.* // Reactivity of Solids. 1986. V. 1. P. 329.
7. *Kotenev V.A., Vysotskii V.V., Averin A.A., Tsivadze A.Yu.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2016. vol. 52. P. 454–461.
8. *Kotenev V.A., Tsivadze A.Yu.* // Measurement Techniques. 2014. V. 56. P. 10.
9. *Azzam R., Bashara N.* Ellipsometry and Polarized Light. М.: Mir, 1981.
10. *Kotenev V.A.* // Proc. SPIE. 1992. V. 1843. P. 259.
11. *Коменев В.А.* // Защита металлов. 1997. Т. 33. С. 270.
12. *Tanaka T.* // Jap. J. Appl. Phys. 1979. V. 18. P. 1043.
13. *Idczak E., Oleszkiewicz E.* // Thin Solid Films. 1981. V. 77. P. 301.
14. *Винчелл А.Н., Винчелл Г.В.* Оптические свойства искусственных минералов. М.: Мир, 1967. С. 98.
15. Методы анализа поверхностей / Под ред. Зандерны А.Н. М.: Мир, 1979. С. 31.
16. *Jensen C.P., Mitchell D.F., Graham M.J.* // Corros. Sci. 1982. V. 22. № 12. P. 1125.
17. *Allen G.C., Dyke J.M., Harris S.J., Morriss A.* // Oxidation of Metals. 1988. V. 29. № 5/6. P. 391–408.
18. *Oshe E.K.* Soviet Science Review. Amsterdam. Harwood Academic Publishers GmbH, 1987. B. Chem. 8. P. 219.
19. *Волькенштейн Ф.Ф., Малахов В.В.* // ЖФХ. 1975. Т. 49. № 12. С. 3157.
20. *Cvelbar U., Chen Z., Sunkara M.K., Mozetic M.* // Small. 2008. V. 4. P. 1610.
21. *McCarty K.F., Boehme D.R.* // J. Solid State Chemistry. 1989. V. 79. P. 19.
22. *Ningshen S., Kamachi Mudali U., Ramya S., Baldev R.* // Corrosion Sci. 2011. V. 53. P. 64.
23. *Maslar J.E., Hurst W.S., Bowers Jr. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. P. 2532.
24. *Maslar J.E., Hurst W.S., Bowers Jr. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 180. P. 102.
25. *Kim J.H., Hwang I.S.* // Nuclear Engineering and Design. 2005. V. 235. P. 1029.
26. *Lloyd C.O., Sanders S.R.J., Kent B., Fyrsey A.* // Corrosion Sci. 1977. V. 15. P. 269.
27. *Кочетад П.* II Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. М.: Мир, 1975. 396 с.
28. *Lloyd J.R.* // Semicond. Sci. Technol. 1997. V. 4. P. 1177.
29. *д. Эрль Ф., Розенберг Р.* / Электромиграция в тонких пленках./ В сб.:Физика тонких пленок. М.: Мир, 1977. 299 с.
30. *Варшавский М.В., Пащенко В.П., Мень А.Н., Сунцов Н.В., Милославский А.Г.* Дефектность структуры и физико-химические свойства феррошпинелей. М.: Наука, 1988. 244 с.
31. Нестехиометрические соединения / Под ред. Манделькорна Л. М.: Химия, 1971, 608 с.
32. *Tjong S.C.* // Materials Characterization. 1991. V. 26. P. 29.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 667.637.2

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ АКТИВНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ (ИОНИТА КУ 2-8 В НИКЕЛЬ ФОРМЕ) НА ВЛАГОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СЕНСОРНОЙ ПЛЕНКИ

© 2023 г. Н. Н. Петров^{a, b, *}, Д. В. Сизова^b, А. Б. Фурсина^b, Н. Н. Буков^b

^aКомпания “Интеллектуальные композиционные решения”,
ул. Коммунаров, 31/1, Краснодар, 350063 Россия

^bФГБОУ ВО “Кубанский государственный университет”, Факультет химии и высоких технологий,
ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: nikpetrov@intelcor.ru

Поступила в редакцию 13.04.2022 г.

После доработки 20.04.2022 г.

Принята к публикации 27.04.2022 г.

Приведены результаты влияния размера частиц сульфокатионита в никелевой форме, введенного в эпоксидное связующее, на сенсорные характеристики получаемой влагочувствительной системы. Вводимый наполнитель измельчали на планетарной мельнице при изменении частоты вращения стакана (300, 400 и 500 об./мин). Показано, что различия в условиях механообработки наполнителя обуславливают изменения в проницаемости полученных систем, а влагочувствительные характеристики полученных пленок также зависят от фракционного состава. Полученные значения параметров протекания (перколяции) согласуются с теоретическими для сферически перекрывающихся частиц, при этом для систем с более крупными частицами критическая доля проводящей фазы меньше, вследствие раннего формирования путей переноса. Приведенные данные указывают на то, что варьирование размера частиц активного наполнителя в сенсорной системе создает возможность направленного изменения его эксплуатационных характеристик. Размерный фактор может быть использован при создании саморегулируемых защитных покрытий с улучшенной погодозащищенностью и высоким защитным ресурсом.

Ключевые слова: сульфокатионит, гидратация, влагочувствительные композиционные пленки, гистерезис, электрохимическая чувствительность, саморегулируемые защитные покрытия

DOI: 10.31857/S0044185622700061, EDN: PTYLUJ

ВВЕДЕНИЕ

Разрушение материалов под воздействием климатических факторов приводит к авариям на транспорте и производстве. Любая авария, связанная с трубопроводным транспортом, – это не только экономические, но и экологические и социальные последствия. Около четверти аварий на газовых и нефтяных трубопроводах, являющихся основой энергетической инфраструктуры – следствие коррозии [1].

В настоящее время имеется большое количество средств пассивной защиты поверхности металла, повышающих ресурс стальных конструкций. Основным способом пассивной противокоррозионной защиты металлов и конструкций является применение различных полимерных покрытий. Старение полимерных покрытий приводит к существенному уменьшению эффективности их противокоррозионной защиты, и, может вести к таким нежелательным и трудно контроли-

руемым явлениям как подпленочная или нитевидная коррозия [2, 3].

Для получения функциональных защитных систем с увеличенным защитным ресурсом (например, с возможностью самовосстановления адгезии [4]) возрастает интерес к органо-неорганическим системам [5]. Исследования, проводимые нами и другими научными группами, свидетельствуют о высокой перспективности направления ионики гибридных органо-неорганических систем, содержащих иониты/полиэлектролиты (полимеры с микро-фазовым разделением между гидратирующимися ионно-проводящими и электроизолирующими доменами) [6]. Основопологающим свойством таких систем с варьруемым сопротивлением, величина которого зависит от состояния поверхности покрытия, является их ионная проводимость, которая активируется при гидратации [7].

Так, противокоррозионные сэндвич-покрытия на основе сенсорного слоя, содержащего катионит в металлической форме, способны изменять удельное сопротивление при разрушении верхнего изоляционного слоя, тем самым “засвечивая” имеющийся дефект при неразрушающей электрометрической диагностике, и, вследствие появляющейся проводимости пассивировать поверхность защищаемого металла при наличии защитных токов, тем самым исключая явление подпленочной коррозии [8, 9].

Интересным здесь является изучение влияния размерного фактора наполнителя (ионита КУ 2-8 в никель форме) на функциональные характеристики получаемого влагочувствительного противокоррозионного материала.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Используемые материалы. Объектами исследований являлись: сильнокислотный катионит КУ 2-8 (ГОСТ 20298-74) в никелевой форме, оксидное связующее, а также композиционные покрытия на их основе.

Получение полиэлектrolитного наполнителя. Исходный катионит КУ 2-8 в H^+ -форме с размером частиц 1.0–2.5 мм помещали (2-хкратно) в 10 мас. % водный раствор сульфата никеля при объемном соотношении катионит – раствор 1 : 4 и выдерживали при температуре окружающего воздуха 7 сут. Далее полученный катионит отфильтровывали, промывали пятикратным избытком дистиллированной воды до нейтральной реакции по индикаторной бумаге.

Для контроля количественности процесса ионного замещения, после процедуры описанной выше, полученный катионит анализировали на содержание подвижного катиона титриметрическим методом и пересчитывали на содержание в фазе катионита.

Меру количественности процесса замещения (замещенность) определяли по формуле ниже:

$$\omega = \frac{Z \times C_{Cat}}{COE} \times 100\%, \quad (1)$$

где COE – статическая обменная емкость катионита, мг экв/г, Z – заряд подвижного иона, C_{Cat} – найденное содержание катиона, ммоль/г.

Полученное значение замещенности для образца катионита находилось в интервале $98 \pm 4\%$.

Высушенный до постоянной массы при температуре $110^\circ C$ в сушильном шкафу наполнитель (катионит в никель-форме – КУ 2-8– Ni^{2+}) измельчали на планетарной мельнице Fritch в течение 30 мин.

Для измельчения использовали шары из нержавеющей стали с диаметром 10 мм (10 шт.) которые загружали в рабочий стакан мельницы при

соотношении объемов 1 : 2. При получении наполнителя варьировали частоту вращения мельничного ротора (300, 400 и 500 об./мин). Размеры частиц полученного наполнителя были определены на лазерном анализаторе микрочастиц Ласка-2К.

Приготовление изучаемых влагочувствительных композиционных пленок. Для получения оксид-полиэлектrolитных пленок в полимерную композицию на основе оксидной смолы DER 3531 (Olin Epoxy, США) вводили полиэлектrolитный наполнитель при содержании 12 мас. %. После чего в стехиометрическом соотношении добавляли отвердитель, в качестве которого использовали состав на базе оснований Манниха DEN 614 (Olin Epoxy, США) и перемешиванием доводили смесь до однородности. Полученные составы наносили наливом на подготовленные до степени Sa 3 стальные пластины (низкоуглеродистая сталь Ст. 3, Россия), контролируя толщину слоя с помощью толщиномера-гребенки. Отверждение проводили при температуре $25 \pm 5^\circ C$ в эксикаторе в течение 7 сут.

Изучение характеристик полученных сенсорных покрытий. Для изучения динамики гидратации полученных сенсорных пленок использовали гравиметрический метод. Отвержденные пленки (5×5 см) покрытия с толщиной 1000 мкм экспонировали в дистиллированной воде с периодическим контролем их массы до достижения полного влагонасыщения. Величину влагопоглощения (W , %) образцов вычисляли по формуле ниже:

$$W = \frac{m_i - m_0}{m_i} \times 100\%, \quad (2)$$

где m_i – масса экспонируемого образца в i -тый момент времени, г; m_0 – масса образца в воздушно-сухом состоянии, г.

Для изучения электрохимической чувствительности образцов был использован метод спектроскопии импеданса в интервале частот 0.05 Гц–1 МГц с амплитудой переменного тока 200 мВ. Измерения проводили с помощью спектрометра AUTOLAB, а также двухэлектродной ячейки, где в качестве одного из электродов выступала сама сталь с нанесенным сенсорным слоем, а в роли противоэлектрода выступала платиновая пластина. К исследуемому материалу, нанесенному на стальную пластину, прикреплялась стеклянная цилиндрическая емкость радиусом 1.3 см, в которую заливался водный раствор 3%-ного хлорида натрия и погружалась платиновая пластина. Импеданс-спектры снимали через определенные промежутки времени при экспонировании исследуемых пластин в 3%-ном водном растворе хлорида натрия до их полного влагонасыщения. Сопротивление (R) покрытия определялось по активной части импеданса-спектра.

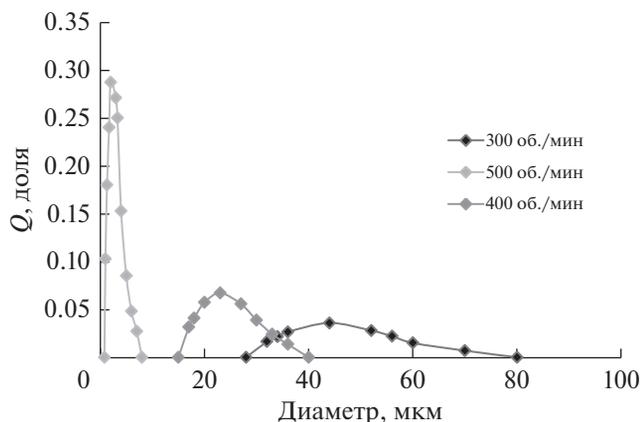


Рис. 1. Распределение частиц наполнителя по размерам в зависимости от условий измельчения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате синтеза получены три образца активного наполнителя с различным распределением размера частиц по размерам зависящих от режима механообработки (рис. 1). Для образца № 1 полученного при перемолоте на 300 об./мин размер более 95% частиц укладывается в диапазон 30–80 мкм, образец № 2 полученный при 400 об./мин – в диапазон 16–40 мкм, образец № 3 (500 об./мин) – в диапазон 1–7 мкм. Средние значения диаметров частиц ионита указаны в табл. 1.

Динамика гидратации изучаемых эпоксидно-ионитных пленок на основе синтезированных образцов активных наполнителей в зависимости от их времени контакта с водно-солевым раствором приведена на рис. 2.

Для изучения проницаемости полученных систем по формуле 3 (ГОСТ 4650-2014. Методы определения водопоглощения) были рассчитаны коэффициенты диффузии влаги в пленках, значения которых приведены в табл. 2.

$$D = \frac{d^2}{\pi^2 \times t_{70}}, \quad (3)$$

где d – толщина пленки, мм, t_{70} – время насыщения пленки влагой до 70% от максимального, сек, D – коэффициент диффузии влаги в пленке, мм²/с.

Полученные зависимости сопротивления изучаемых пленок можно представить от двух параметров: по времени их контакта с влагой и по их влагонасыщению (рис. 3 и 4).

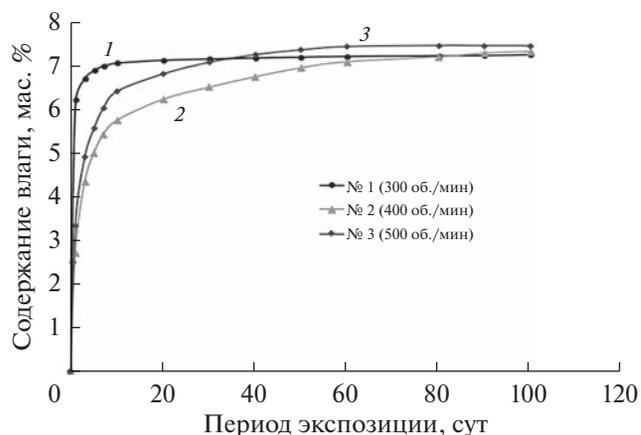


Рис. 2. Влагопоглощение изучаемых пленок при экспозиции в дистиллированной воде. Максимальное влагопоглощение систем: № 1 – 7.27 мас. %, № 2 – 7.34 мас. %, № 3 – 7.49 мас. %.

Проницаемость пленок уменьшается с уменьшением диаметра вводимых частиц, так, относительно системы № 1 с наполнителем, полученным при минимальном числе оборотов стакана в минуту, проницаемость системы № 2 меньше в 7.3 раза, а № 3 в 16 раз. По всей видимости путь переноса влаги в композите короче с крупными частицами размером до 80 мкм, чем с мелкими за счет того, что диффузия внутри зерна ионита протекает очень быстро, а лимитирующей стадией транспорта воды здесь является перенос в полимерном связующем. При этом с уменьшением размеров частиц вводимого катионита наблюдается некоторое повышение максимального сорбционного влагосодержания пленок на 1% у системы № 2 и на 3% у системы № 3 относительно системы № 1, что по всей видимости связано с небольшим изменением результирующих эластических сил, действующих при гидратации [10].

Изучаемые системы (рис. 3 и 4) относятся к сенсорным пороговым системам с различными порогами срабатывания как по влагонасыщению, так и по периоду контакта с водной средой. Максимальное изменение удельного сопротивления изучаемых пленок при контакте с влагой составляет 3–4 порядка. Уменьшение размера частиц приводит к увеличению порогового влагосодержания, то есть влагосодержания при котором, в данном случае, начинает проявляться резистивная реакция пленки. Так для систем № 2 и № 3 пороговое влагосодержание увеличивается в 3.1 и 3.5 раза, наблюдается значительная задержка от-

Таблица 1. Средние размеры частиц наполнителя (КУ 2-8-Ni²⁺), полученные механообработкой

Частота оборотов	300 об./мин	400 об./мин	500 об./мин
Средний диаметр частиц, мкм	45	24	2/9

Таблица 2. Проницаемость изучаемых пленок для воды

Система	№ 1	№ 2	№ 3
Коэффициент диффузии, D , мм ² /с	1.4×10^{-6}	1.9×10^{-7}	2.3×10^{-7}

клика относительно системы № 1 с самыми крупными частицами.

Вид получаемых нами зависимостей “сопротивление – параметр экспозиции” соответствует типу перколяционных [11], что позволяет использовать подходы теории протекания (перколяции) для анализа получаемых данных.

Как известно, теория перколяции была разработана Broadbert и Hammersley (1957) и описывает проводящие свойства системы, представляющей собой смесь расположенных хаотично проводящих и непроводящих компонентов. Согласно теории, материал представляет собой сетку, часть узлов которой сохраняет проводящие свойства (ϕ), а часть заблокирована ($1 - \phi$). При $\phi \ll \phi_c$ имеется сеть изолированных кластеров, в которые объединяются отдельные узлы, при $\phi > \phi_c$ образуется бесконечный кластер, который растет и поглощает более мелкие кластеры. При $\phi = \phi_c$ кластеры начинают объединяться с образованием “бесконечных” кластеров.

Свойства таких систем имеют ступенчатый характер в зависимости от соотношения компонентов (рис. 5). На первом этапе, как правило, происходит монотонный рост, а затем скачкообразное изменение свойства (на 2–4 порядка). Перегиб на

кривой, при котором наблюдается скачок, называется порогом перколяции (протекания) и характеризуется величиной критического содержания проводящего компонента ϕ_c . Участки бесконечного кластера делятся на скелет и мертвые концы, которые не дают вклад в электропроводность системы.

Используя первые производные изменения сопротивления от параметров экспозиции определяли параметры протекания изучаемых пленок и оценивали влияние на них параметров активного наполнителя.

Максимальный отклик сенсорных пленок, установленный из зависимостей скорости изменения сопротивления от времени контакта с водно-солевым раствором (рис. 6), сдвигается по времени для систем № 2 и 3, удлиняясь для них в 7–10 раз.

Гидродатчики могут реагировать не только на первые признаки протечек в виде появления капель воды, микротечей, движения фронта увлажнения по поверхности, с которой соприкасается гидросенсор, но и на изменения относительной влажности воздуха, которые при значительной амплитуде колебаний могут сформировать сравнимое воздействие и стать причинами ложных срабатываний данных систем [12]. Для избежания ложных или преждевременных срабатываний необходимо иметь возможность влиять на критические влагосодержания при которых влажочувствительный элемент переходит в проводящее состояние.

Изменение отклика изучаемых пленок в зависимости от их влагосодержания (рис. 7) полученное для изучаемых систем позволяет заключить о

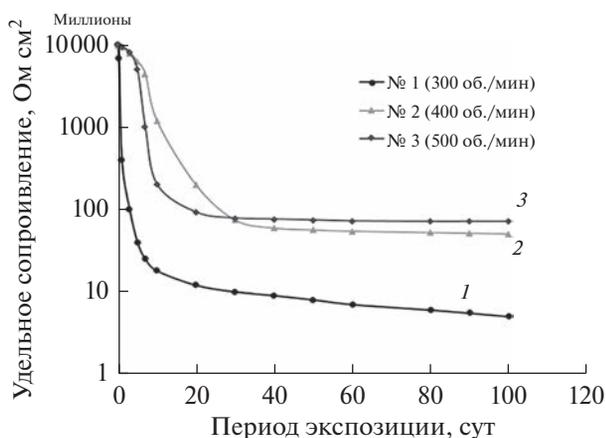


Рис. 3. Зависимость сопротивления изучаемых пленок от времени экспозиции в водно-солевом растворе. Толщина пленок – 500 мкм, экспозиция в 3 мас. % растворе NaCl. Минимальное сопротивление: № 1 – 5×10^6 Ом см², № 2 – 5.1×10^7 Ом см², № 3 – 7.1×10^7 Ом см².

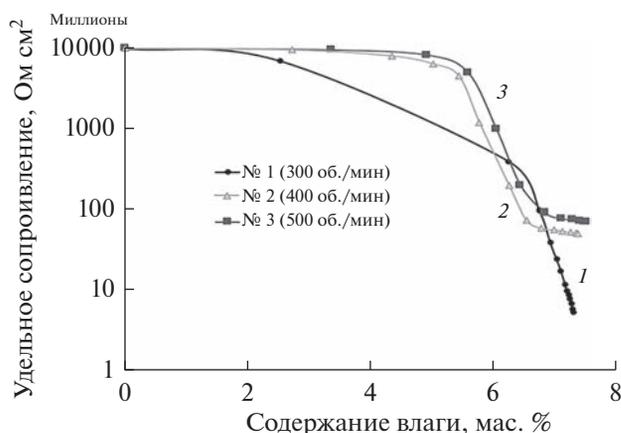


Рис. 4. Зависимость сопротивления изучаемых пленок от их влагосодержания. Толщина пленок – 500 мкм, экспонирование в 3 мас. % растворе NaCl. Пороговое влагосодержание: № 1 – 1.4 мас. %, № 2 – 4.3 мас. %, № 3 – 4.9 мас. %.

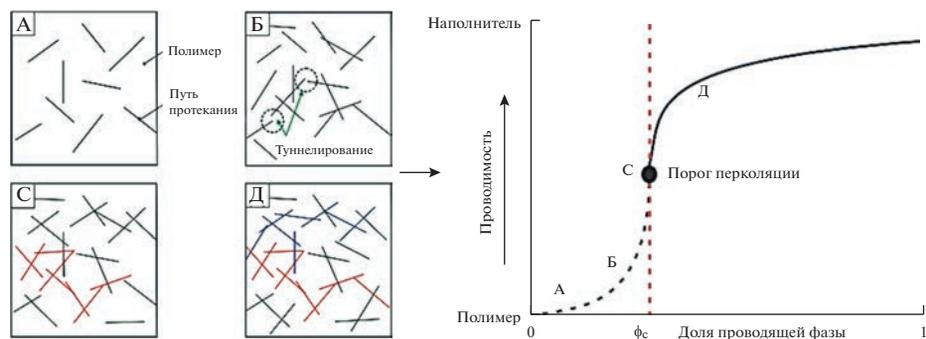


Рис. 5. Перколяционный процесс в наполненных средах. (А – отсутствие путей переноса, отдельные проводящие кластеры, Б – формирование переноса туннелированием, снижение барьерных затруднений, С – формирование путей переноса при достижении пороговых значений доли проводящей фазы, Д – максимизация переноса с ростом доли проводящей фазы).

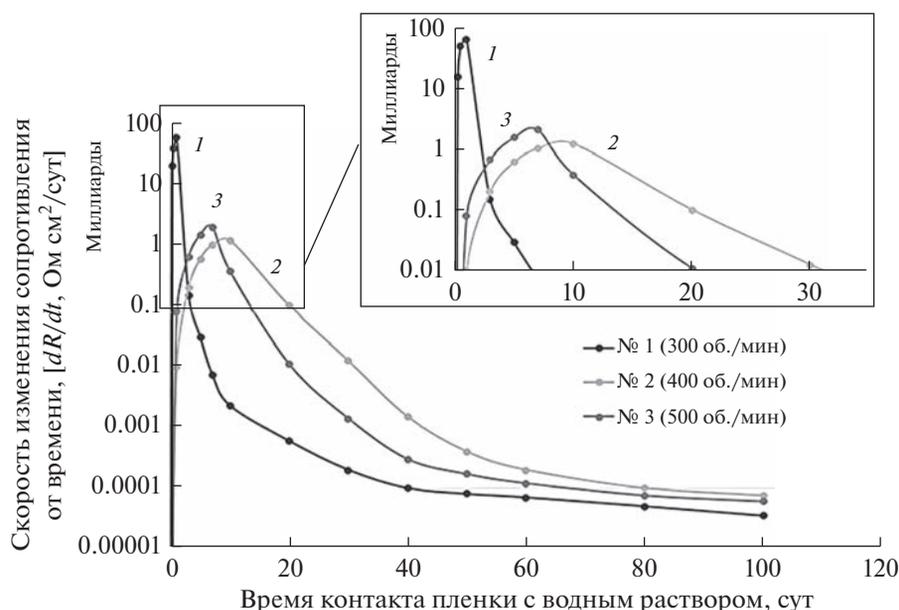


Рис. 6. Изменение отклика изучаемых пленок во времени. Толщина пленки 500 мкм. Максимальный отклик (через): № 1 – 1 сутки, № 2 – 10 суток, № 3 – 7 суток.

значительном влиянии размера активного наполнителя на параметры такого перехода.

Так для системы № 1 с самыми крупными частицами переход в проводящее состояние затянут, и, имеет диапазон от 3.8 до 5.3 мас. % (среднее значение 4.6 мас. %), тогда как для систем № 2 и 3 данный переход более резок и протекает при больших значениях влагосодержания (увеличение влагосодержания протекания для системы № 2 на 24%, для системы № 3 – на 31% относительно системы № 1).

В работе [13], при обработке экспериментальных данных по обменной емкости и влагоемкости в рамках теории перколяции, предложен метод расчета объемной доли проводящей фазы в ионо-

обменных материалах. Для этого использовали следующую формулу:

$$\omega = Q_{\text{dry}} M \omega_{\text{КУ-2}} (1 - W) + W, \quad (4)$$

где W – влагосодержание эпоксидно-полиэлектrolитного композита, $\omega_{\text{КУ-2}}$ – массовая доля смолы КУ-2 в сухом композите, Q_{dry} – обменная емкость смолы в расчете на сухой ионит (ммоль/г_{dry}).

Итоговые сравнительные характеристики изучаемых сенсорных пленок приведены в табл. 3.

Полученные значения критических объемных долей проводящих фаз хорошо согласуются с предсказываемым теорией, а их близкие по величине значения соответствуют равным долям ионита в сухих покрытиях и близким значениям

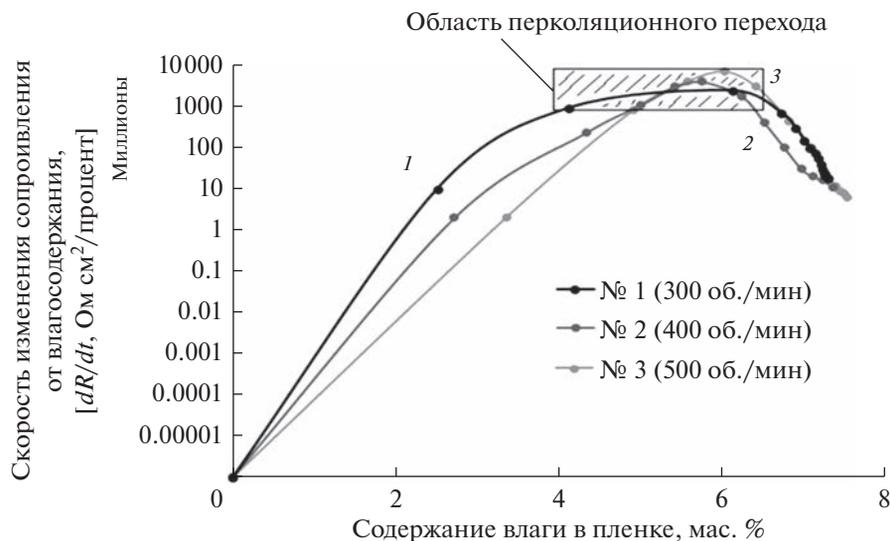


Рис. 7. Изменение отклика изучаемых пленок от влагосодержания (толщина 500 мкм), критическое влагосодержание протекания (перколяции): № 1 – 4.6 мас. %, № 2 – 5.7 мас. %, № 3 – 6.0 мас. %.

Таблица 3. Характеристики полученных влагочувствительных систем

Система	№ 1	№ 2	№ 3
Пороговое влагосодержание срабатывания (мертвая зона), (W , мас. %)	1.4	4.3	4.9
Относительная чувствительность, (S , Ом см ² /процент)	3.5×10^3	6.5×10^2	5.4×10^2
Критическая доля проводящей фазы*, (ϕ_c , о.д.)	0.29	0.32	0.33

* Теоретическое значение критической доли проводящей фазы для порога перколяции составляет 0.33 (для перекрывающихся сферических частиц).

влагосодержания материалов в состоянии полного насыщения. Несколько меньшее значение для системы № 1 обусловлено меньшей дисперсностью наполнителя, что приводит к раннему формированию пути переноса, однако не тождественному более раннему по времени наступления перколяционному переходу.

Таким образом, варьирование размера частиц активного наполнителя в сенсорном покрытии создает возможность направленного изменения их эксплуатационных характеристик, позволяя модулировать как величину мертвой зоны, так и чувствительность сенсорных элементов. Так пленки с меньшей дисперсностью наполнителя могут быть использованы при мониторинге состояния поверхности находящихся в условиях агрессивных влажных атмосфер, тогда как пленки с более дисперсным наполнителем целесообразней использовать для контроля условий формирования подпленочной коррозии в речных, морских или подземных условиях. При этом возможно создание контроллеров, защищенных от ложных срабатываний по причине колебания уровней влаги во внешней среде.

Полученные данные свидетельствуют о влиянии на сенсорные и эксплуатационные характеристики пленок с помощью варьирования размера частиц активного наполнителя-полиэлектролита, от которого зависит гигристорный отклик системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучаемые системы “эпоксид–КУ 2-8–Ni²⁺” являются влагочувствительными элементами перколяционного типа, электрический отклик которых зависит от формирования путей переноса после достижения пороговых значений влагосодержания в их объеме. Показано, что различия в условиях механической обработки (фракционном составе) сульфокатионита обуславливают изменения в динамике гидратации, проницаемости и особенностях сенсорного отклика полученных композиционных пленок. На их основе могут быть созданы гигристорные элементы саморегулируемых покрытий для мониторинга и защиты от факторов окружающей среды объектов технической инфраструктуры с возможностью регулирования периода резистивного отклика.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 19-43-230008 р_а и Администрации Краснодарского края с использованием оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета, уникальный идентификатор RFMEF159317X0008.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mustafin F.M.* // Pipeline corrosion protection. 2007. V. 2. P. 220.
2. *Maocheng Yan, Shuang Yang, Cheng Sun, et al.* // Corrosion Science. 2015. V. 93. P. 27–38.
3. *Momber A.W., Plagemann P., Stenzel V.* // Int. J. Adhes. Adhes. 2016. V. 65. P. 96–101.
4. *Frankfurt: European Federation of Corrosion and The Institute of Materials by Maney Publishing.* Edited by Ferrizzi L., Fürbeth W., Montemor F. // 2011. P. 20–26.
5. *Panyushkin V., Petrov N., Sokolov M. et al.* // Handbook of Ecomaterials. Springer, Cham. 2019. P. 3291–3301. https://doi.org/10.1007/978-3-319-68255-6_58
6. *Петров Н.Н., Коваль Т.В., Шельдешов Н.В. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 1. С. 96–102.
7. *Петров Н.Н., Грицун Д.В., Козинкин А.В. и др.* // Сборник научных трудов XVII Международной конференции. 2020. С. 50–51.
8. *Петров Н.Н., Фалина И.В., Горохов Р.В. и др.* Патент РФ № 2541085. Б. И. 2015.
9. *Петров Н.Н., Фалина И.В., Горохов Р.В. и др.* Патент РФ № 2578243. Б. И. 2016.
10. *Knauth P., Di Vona M. L.* // Energy Research. 2014. V. 2. P. 1–5.
11. *Alamusi, Ning Hu, Hisao Fukunaga, et al.* // Sensors. 2011. V. 11. P. 10691–10723. <https://doi.org/10.3390/s111110691>
12. *Кондратенко В.С., Рогов А.Ю., Андреев Н.М. и др.* // Сборник докладов: Российская научно-техническая конференция с международным участием. Информатика и технологии. Инновационные технологии в промышленности и информатике. 2019. Издательство: МИРЭА - Российский технологический университет (Москва). С. 30–43.
13. *Berezina N.P., Karpenko L.V.* // Colloid J. 2000. V. 62. № 6. P. 749–757.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 538.9544.01544.72

НАГРЕВАНИЕ ЧАСТИЦ С АЛЮМИНИЕВЫМ ЯДРОМ И ГИДРОКСИДНОЙ ОБОЛОЧКОЙ

© 2023 г. Н. С. Шайтура^а *, В. В. Артемов^{а, б}, М. Н. Ларичев^а

^аФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

^бИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Ленинский пр., 38, Москва, 119991 Россия

*e-mail: tesh-s@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.08.2022 г.

После доработки 05.09.2022 г.

Принята к публикации 12.09.2022 г.

Исследованы частицы с алюминиевым ядром и гидроксидной оболочкой, полученные низкотемпературным (до 100°C) окислением водой сферических алюминиевых микронных частиц. Проанализированы процессы, протекающие при нагревании этих частиц до 750°C в контролируемой газовой атмосфере. Исследован состав и количество выделяющихся газофазных продуктов, определена их природа. Рассмотрена трансформация оболочки в результате фазового перехода гидроксида алюминия в оксид. Рассмотрен механизм образования трещин в результате термического расширения ядра и оболочки при нагреве частицы. Отмечены выходы алюминия на поверхность оксидной оболочки после достижения температуры плавления алюминия. Предлагается использовать алюминий, экструдированный на поверхность, для образования связей между частицами при осуществлении 3D-печати.

DOI: 10.31857/S0044185622700103, EDN: CIVUCX

1. ВВЕДЕНИЕ

Благодаря высокой химической активности поверхность алюминия, контактирующая при комнатных температурах с атмосферой, в состав которой входят кислород и/или пары воды, всегда покрыта инертной газонепроницаемой пленкой из смеси оксидов и гидроксидов алюминия толщиной до нескольких нанометров [1]. Такая пленка предотвращает дальнейшее окисление металлического ядра частицы и необходимо прилагать специальные усилия, чтобы контролируемо увеличить ее толщину. Состав и свойства оксидных пленок, покрывающих поверхность ядра, определяются условиями их формирования. Информация о параметрах, характеризующих пленки, об их эволюции при нагревании в нейтральной и в окислительной средах, и о взаимодействии с Al подложкой представляет интерес для фундаментальной и прикладной науки. Она может быть полезна, в частности, при изучении межфазовых взаимодействий оксидов с металлическим алюминием, а так же для объяснения структурных превращений, наблюдаемых в такой металл-оксидной системе, часто являющейся предметом современных исследований [2–4]. Полученные знания могут оказаться востребованными при разработке новых композиционных

материалов с уникальной структурой и свойствами [5], при исследовании процесса окисления алюминиевой поверхности, в частности, низкотемпературного окисления [4], для прогнозирования поведения и определения условий эксплуатации изделий из алюминия и материалов, содержащих алюминий (сплавы, композиты), для прогнозирования поведения диспергированного алюминия при его энергетических применениях [6] и др.

Для увеличения толщины оксидной пленки, покрывающей поверхность Al частиц, может быть рекомендовано низкотемпературное (при температурах, не превышающих температуру кипения воды) окисление алюминиевой поверхности водой с последующим трансформированием образовавшихся поверхностных гидроксидов в оксиды алюминия. Процессы, протекающие при окислении водой микронных частиц алюминия, подробно изучены в [7]. Данный способ позволяет создавать на поверхности Al частиц гидроксидные покрытия контролируемой толщины, т.е. формировать композитные частицы с алюминиевым ядром и гидроксидной оболочкой (АГЧ), которые нагреванием трансформируются в Al частицы, покрытые оболочкой из оксида алюминия (АОЧ).

Полученные данным способом композитные частицы планируется использовать, как прекурсоры для создания керамо-металлических (алюмо-оксидных) композиционных материалов. Предполагается несколько вариантов их возможного применения. В частности, они могут быть использованы:

– в качестве наполнителя в дисперсно-упрочненных композитах с алюминиевой матрицей;

– для 3D печати алюмооксидных изделий методами селективного лазерного плавления (СЛП) и селективного лазерного спекания (СЛС).

В литературе описаны попытки создания алюмо-оксидных материалов с использованием АГЧ и АОЧ. В [8] предложено формировать керамические контакты между АГЧ непосредственно на стадии окисления алюминиевых частиц водой, используя последующее кальцинирование материала. В этом случае на заключительной стадии формирования материала требуется его дополнительная термическая обработка, обеспечивающая “сшивку” частиц керамическими мостиками. Однако, формование из подобного материала изделий, имеющих сложную 3D геометрию, представляется проблематичным. В работе [9] для создания подобных материалов из обсуждаемых АОЧ предлагается использовать метод СЛП. Наиболее равномерное распределение оксида и алюминия в материале удастся создать, если при 3D печати плавится не только алюминий, но и оксидная оболочка АОЧ. В этом случае при выполнении ряда достаточно жестких требований к температурному режиму СЛП можно получить плотные изделия заданной сложной формы, в материале которых металл и оксиды будут равномерно перемешаны, однако полностью исключить поры, образующиеся парами испаряющегося алюминия, вряд ли представляется возможным.

На практике часто требуется формировать дисперсно-упрочненные композиты, в которых алюминиевая матрица наполнена тонкодисперсными АОЧ, оксидная оболочка которых позволяет усилить матрицу композита. В таком материале связь между АОЧ наполнителя и металлом матрицы определяется суммой двух факторов. Во-первых, за счет алюминиевых спаек, соединяющих металл матрицы и металлические ядра АОЧ через сквозные поры и трещины, образовавшиеся в оксидной оболочке при формировании как АОЧ, так и собственно композита. Во-вторых, она реализуется благодаря адгезивным силам, возникающим в местах контакта между металлом матрицы и внешней поверхностью оксидной оболочки АОЧ. При этом величиной удельной поверхности и свойствами оксидной оболочки можно управлять во время окисления поверхности алюминиевой частицы [7] в воде. Отметим, что, изменяя технологические условия формирования АГЧ,

АОЧ и композита в целом, можно изменять величину каждого из этих факторов. Это дает возможность эффективно управлять свойствами формируемого материала.

Приготовленные описанным выше способом АОЧ могут быть использованы для формирования жестких 3D-каркасов, состоящих из связанных металлическим алюминием, поднявшимся на поверхность через сквозные поры и трещины оксидной оболочки при трансформации АГЧ в АОЧ путем их нагревания. Такие каркасы могут быть использованы, например, как самостоятельные конструкции в качестве катализаторов или носителей катализаторов, обеспечивая оптимальные динамические потоки газа или жидкости через занимаемый катализатором объем реактора.

Объектом исследования в настоящей работе выбраны АГЧ, полученные жидкофазным окислением дистиллированной водой микронных Al частиц порошка АСД-4. Окисление проводилось при атмосферном давлении и температурах ниже 100°C. Такой способ позволяет формировать на поверхности частиц гидроксидные покрытия различной толщины, контролируемого фазового и элементного состава. Подобные АГЧ после их трансформации в АОЧ, предлагается использовать для формирования методами СЛС и СЛП 3D деталей из алюминий-оксидных материалов, а так же применять для создания дисперсно-упрочненных композитов. Целью данной работы являлось исследование механизма процессов, протекающих во время нагревания АГЧ в инертной атмосфере аргона и в атмосфере искусственного воздуха, применяемого для трансформации гидроксидных оболочек частиц в оксидные.

2. ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИМЕНЯВШИЕСЯ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходного реагента для получения АГЧ в работе использовался сферический микронный алюминиевый порошок АСД-4 (ТУ 48-5-226-87) со средним размером частиц около 4 мкм из Al чистоты 99.5%. На рис. 1а приведены СЭМ фотографии частиц порошка в состоянии поставки. Частицы контролировано окислялись в дистиллированной воде при температуре ниже 70°C при атмосферном давлении. Окисление частиц проводилось в специально сконструированной и изготовленной установке, подробно описанной в [10]. Степень превращения Al контролировалась по объему выделяющегося водорода. Важным аргументом в пользу выбора данного процесса окисления алюминия для получения АГЧ с заданной толщиной гидроксидной оболочки является возможность быстрой остановки процесса окисления при достижении заданной степени превра-

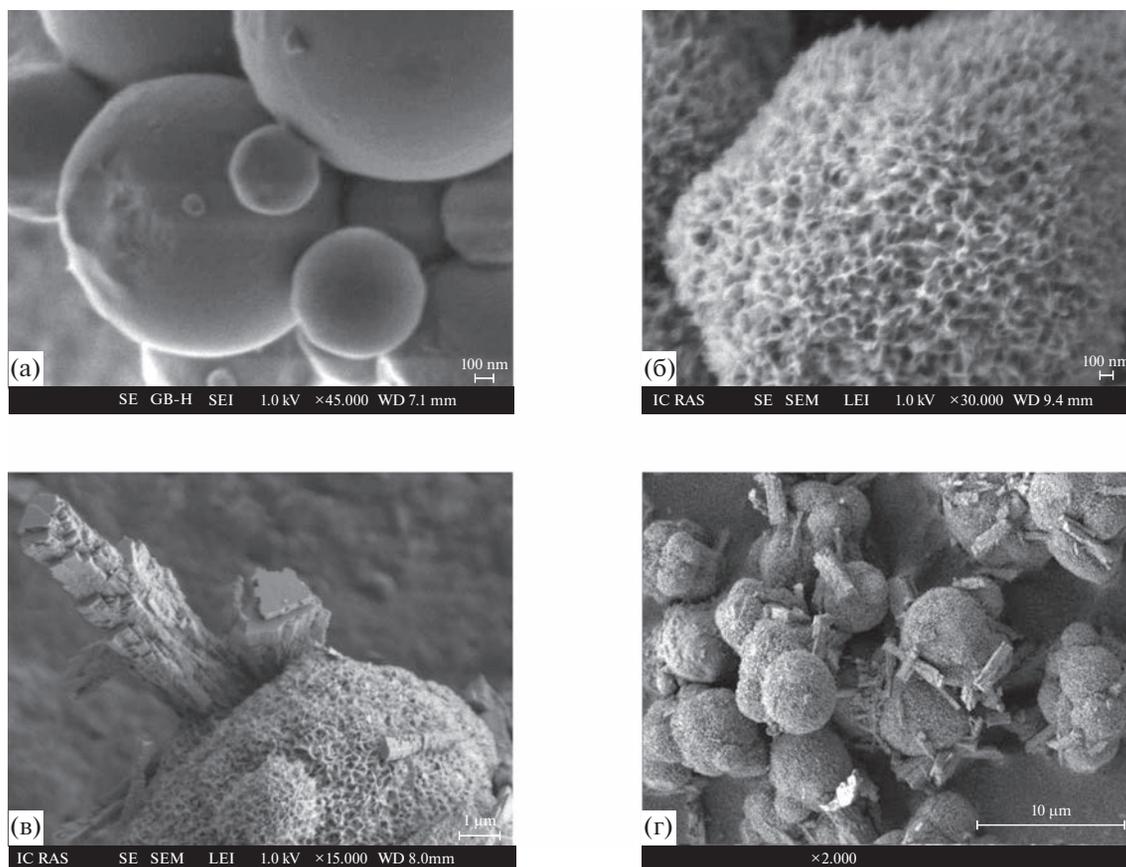


Рис. 1. СЭМ микрофотографии: (а) исходных частиц порошка АСД-4; окисленных водой частиц со степенью превращения металла: (а) 10%; (б) 20%, (в, г) 35%.

шения металла. После остановки окисления и проведения сушки окисленные частицы характеризовались методами РФА и СЭМ.

В настоящей работе исследовались два окисленных в стеклянном реакторе образца со степенью превращения алюминия 10 и 20% (рис. 1а, 1б). Это соответствует средним толщинам окисленного алюминиевого слоя 70 и 150 нм. Также был исследован образец, окисленный в стальном реакторе, со степенью превращения 35%, соответствующей толщине окисленного слоя 270 нм (рис. 1в, 1г).

Как показывает сравнительное исследование образцов методом СЭМ при степени превращения алюминия ~10–20% поверхность микронных алюминиевых частиц равномерно покрыта слоем окисленного алюминия (рис. 1б). Образующийся в виде водонасыщенного геля [7] гидроксид алюминия после высушивания принимает разветвленную структуру, называемую в научной литературе “nanowalls”. Исследование пористой структуры таких АГЧ показывает наличие пор с радиусом ~1 нм. Удельная поверхность АГЧ составляет около 60 м²/г в пересчете на общую массу частицы (металл + гидроксид) [11]. Отметим, что удельная поверхность исходных частиц алю-

миниевого порошка АСД-4 составляет всего (0.35–0.4) м²/г [12], что в (150–170) раз меньше измеренного значения поверхности окисленных частиц. Таким образом, использование окисления поверхности Al частиц водой позволяет многократно контролируемо увеличить их удельную поверхность. Такая возможность представляет собой важный инструмент для управления свойствами формируемых композитов.

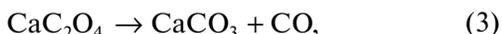
При высоких степенях превращения алюминия (выше 30%) среди частиц обнаруживаются отдельные микронные кристаллы гидроксида алюминия (байерит). Об этом свидетельствуют данные СЭМ и РФА (рис. 1в и 1г). Такие АГЧ уже не всегда могут быть рекомендованы для изготовления изделий методами СЛС и СЛП, поскольку хаотично локализованные микронные кристаллы гидроксида алюминия будут создавать неконтролируемые, хаотично распределенные по объему материала зоны дефектов в формируемых изделиях. По этой причине толщина окисленного слоя ~200 нм, по-видимому, является предельной для микронных АГЧ в случае их использовании для 3D печати.

После низкотемпературного окисления в воде и сушки АГЧ подвергались линейному нагреву со скоростью 20°С/мин до температуры 730°С в контролируемой газовой атмосфере: инертной (Ar) и окислительной (смесь 75% Ar и 25% O₂, газы марки ВЧ). Для нагрева образцов использовался прибор термического анализа STA 449 F1 Jupiter фирмы NETZSCH, оснащенный масс-спектрометром QMS Aeolos 3. Процесс нагрева АГЧ контролировался методами дифференциального термического анализа и одновременно проводился масс-спектральный контроль состава газофазных соединений, выделяющихся в окружающую среду.

Использование масс-спектрометра позволило не только определять состав выделяющихся летучих соединений и температурный режим их формирования, но и характеризовать эти соединения количественно. Для этого была проведена калибровка чувствительности масс-спектрометра к молекулам H₂, H₂O, CO₂, CO. В условиях (скорость и состав газовых потоков, протекающих через печь прибора STA449; размеры тигля; программа нагрева образцов), аналогичных условиям нагрева экспериментальных образцов, было изучено термическое разложение гидрида алюминия (AlH₃) известной массы, которое протекает по уравнению (1):



и разложение оксалата кальция (CaC₂O₄·H₂O), протекающее по схеме (2)–(4):



Интегральное выделение каждого газового компонента в данном температурном диапазоне, регистрируемое масс-спектрометром с учетом поправки на его чувствительность по аргону, контролируемую в каждом опыте, ставилось в соответствие с изменением ТГ-кривой, регистрируемой прибором термического анализа в этом диапазоне. Отметим, что по полученным результатам чувствительность масс-спектрометра к водороду примерно в 30 раз меньше, чем к молекулам H₂O.

АОЧ, сформированные после программируемого нагрева АГЧ в контролируемой газовой среде, подвергались сравнительному исследованию методами СЭМ на приборе JSM-7401F, а также методами РФА на напорошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku Smartlab SE. Элементный анализ поверхности образцов (EDS Elemental Analysis) выполнялся на приборе Quanta 200 3D с энергодисперсионным микроанализом EDAX Genesis. Аналогичными методами были исследованы образцы исходного порошка АСД-4 и АГЧ, полученные его окислением в воде.

3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Во время нагревания покрывающие поверхность алюминиевых частиц оксидные оболочки претерпевают ряд превращений, обусловленных протекающими в них химическими и физическими процессами. Основными из них являются десорбция физ- и хемосорбированных поверхностью химических соединений и выделение летучих соединений в окружающую частицы атмосферу; фазовые переходы между структурами оксидов и гидроксидов, формирующих оболочки; плавление металлического ядра частицы; взаимодействие металла ядра частицы с оксидами оболочки, а также с выделяющимися летучими соединениями и компонентами атмосферы.

3.1. Процессы, протекающие при нагревании исходных алюминиевых частиц

На рис. 2 представлены термоаналитические кривые для исходных алюминиевых частиц, нагревавшихся со скоростью 20 гр/мин в окислительной атмосфере. Поведение ТГ кривой (кривая 1) показывает, что масса образца уменьшается в диапазоне температур от 120 до 430°С. При этом наиболее значительное и быстрое уменьшение массы наблюдается в температурном интервале: 250–300°С. Оно коррелирует с выделением в окружающую атмосферу молекул воды. При температурах ниже 200–220°С источником этой воды является сначала десорбция физсорбированных молекул воды, а при более высоких температурах рекомбинация –ОН групп (хемосорбированная вода), сначала парных, потом одиночных и структурных.

В диапазоне 250–300°С на кривой скорости выделения воды наблюдается ярко выраженный максимум (рис. 2, кривая 3), отвечающий фазовому переходу первого рода, во время которого гидроксид алюминия трансформируется в оксигидроксид и оксид алюминия. В этом температурном диапазоне выделение воды сопровождается образованием и выделением водорода (кривая 5). Этот водород, по-видимому, является продуктом реакции, протекающей между молекулами выделяющейся воды и металлическим алюминием ядра частицы. Оценки, сделанные с использованием описанной в разделе 2 калибровки, показывают, что регистрируемое масс-спектрометром количество (массовое) выделяющейся воды в 10–15 раз превышает количество (массовое) регистрируемого водорода.

Отметим, что факт выделения в окружающую среду водорода однозначно свидетельствует о нарушении сплошности оксидной оболочки, покрывающей частицу.

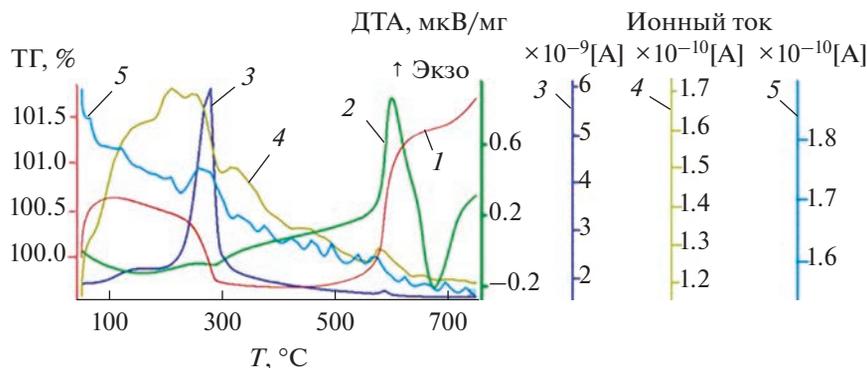


Рис. 2. Нагревание исходного порошка АСД-4 в окислительной атмосфере (75% Ar + 25% O₂) со скоростью 20°C/мин (синхронный термический анализ, совмещенный с масс-спектрометрическим анализом состава газовой выделения образца): кривая 1 – ТГ; кривая 2 – ДТА; кривая 3 – интенсивность линии $m/e = 18$ (H₂O); кривая 4 – интенсивность линии $m/e = 44$ (CO₂); кривая 5 – интенсивность линии $m/e = 2$ (H₂).

Следующий максимум выделения молекул воды, наблюдается при температуре около 580°C. В области этой температуры также происходит нарушение сплошности оксидного покрытия. Оно, с одной стороны, облегчает доступ кислорода к металлическому алюминию ядра АГЧ и при этом окисление металла приводит к выделению тепла и росту массы образца. С другой стороны, происходит выделение в окружающую частицу атмосферу газов, образующихся в объеме оболочки, растворенных в ядре частицы, а также образующихся при фазовых переходах в оксидной оболочке. Природа воды, выделение которой наблюдается при температуре 580°C в окислительной атмосфере может носить различный характер: она могла быть закапсулирована в оксидном покрытии частицы после фазового перехода при 300°C, могла образовываться в результате реакции растворенного в объеме частицы водорода с кислородом окружающей среды. В принципе, она может образоваться в результате фазового перехода в оксидной оболочке, однако, такой переход не регистрировался в настоящих опытах термоаналитическими методами. Более подробно механизм образования воды будет проанализирован в разделе 3.3 при сравнении газовой выделения исходных порошков и АГЧ.

Выделение CO₂ (рис. 2, кривая 4, $m/e = 44$) наблюдается в диапазоне 130–600°C. При температурах ниже 250°C интенсивность выделения CO₂, в основном, коррелирует с интенсивностью выделения физ- и хемосорбированной частицей воды и не зависит от атмосферы, в которой производится нагрев образца. Это свидетельствует, что сорбция (хемосорбция) молекул CO₂ поверхностью оксида алюминия происходит с участием сорбированных молекул воды.

Максимумы газовой выделения CO₂, регистрируемые при температурах 330 и 440°C (рис. 2, кривая 4)

также наблюдаются при нагревании образца в нейтральной атмосфере аргона, что будет обсуждаться ниже. Они не сопровождаются выделением дополнительных газофазных соединений. Это, по-видимому, свидетельствует в пользу существования поверхностных карбонатов алюминия и их разложения при данных температурах.

Максимум выделения CO₂ при температуре 580°C (рис. 2, кривая 4) наблюдается не в каждом эксперименте и не наблюдается при нагревании образцов в нейтральной атмосфере. По-видимому, он связан с образованием углекислого газа при окислении кислородом труднолетучих органических загрязнений.

Газовыделение органических молекул (линии $m/e = 43$, $m/e = 27$) имеет малую интенсивность. Линии регистрируются на уровне шума и наблюдаются в масс-спектрах исследуемых образцов не в каждом эксперименте. Это позволяет сделать заключение, что в случае регистрации органических соединений мы имеем дело со случайными загрязнениями образца.

Отметим, что в опытах по нагреванию порошка АСД-4 в нейтральной атмосфере аргона при температурах ниже 500°C наблюдаются зависимости, аналогичные обсуждавшимся выше для атмосферы, содержащей кислород:

- при температурах ниже 250°C интенсивность выделения CO₂, в основном, коррелирует с интенсивностью выделения воды для образцов 1 и 2, не содержащих кристаллов гидроксида алюминия;

- наблюдаются максимумы газовой выделения $m/e = 44$ при температурах 330 и 440°C, что, по-видимому, подтверждает гипотезу о существовании на поверхности частиц АСД-4 карбонатов алюминия;

- подтверждается вывод, что регистрация органических соединений является результатом

Таблица 1. Температуры, при которых наблюдаются максимумы скорости выделения воды при линейном нагреве образцов, и относительное количество воды, выделяющейся в областях этих максимумов (по данным масс-спектрометрии, рис. 3в)*

Образец 1		Образец 2		Образец 3	
температура в максимуме пика, °С	количество воды в максимуме, отнесенное к общему количеству выделяющейся воды, %	температура в максимуме пика, °С	количество воды в максимуме, отнесенное к общему количеству выделяющейся воды, %	температура в максимуме пика, °С	количество воды в максимуме, отнесенное к общему количеству выделяющейся воды, %
150	42.2	158	29	206	2
280	24	238	1.4	246	9
326	2.3	298	46	305	67
397	30	365	16	370	18
620	1.5	452	5	514	3
		513	0.3	631	1
		618	2.3		

* Для определения интегрального количества воды в каждой температурной области, экспериментальная зависимость моделировалась суммой Гаусовских функций по алгоритму, реализованному в программе Fityk [9].

случайных загрязнений алюминиевых частиц исследуемого образца.

Однако, в температурном интервале 550–630°С в отсутствие кислорода (окислителя), естественно, не наблюдается окисления металлического алюминия в области нарушения сплошности оксидного покрытия. Также не наблюдается выделения H_2O и H_2 , а также выделения CO_2 при 580°С.

3.2. Процессы, протекающие при нагревании АГЧ, полученных окислением сферических Al частиц в воде

Результаты масс-спектрометрического анализа газофазных продуктов, выделяющихся при нагревании АГЧ, показывают, что их состав аналогичен составу, наблюдавшемуся для исходных Al частиц. При этом интенсивность удельного газо-выделения оказывается существенно более высокой. Это демонстрирует сравнение данных, приведенных на рис. 2 и 3, полученных для частиц АСД-4 и для частиц АГЧ с различной степенью превращения алюминия, нагревавшихся в окислительной атмосфере (75% Ar + 25% O_2) до 550°С.

Для образцов АГЧ со степенью превращения алюминия меньше 30%, выделение воды, водорода, углекислого газа наблюдается в тех же температурных диапазонах, что и для исходных частиц (см. предыдущий раздел 3.1). Для АГЧ со степенью превращения алюминия больше 30% наблюдается уменьшение удельного количества выделяющейся физ- и хемосорбированной воды, а также углекислого газа по сравнению с образцами со степенью превращения 10 и 20%.

В табл. 1 приведены значения температур, при которых при линейном нагреве образцов наблю-

даются локальные максимумы скорости выделения воды и относительное количество воды, выделяющейся в окрестностях каждого из этих максимумов (по данным масс-спектрометрии, рис. 3в). Жирным шрифтом выделены максимумы, сопровождающиеся выделением тепла и уменьшением массы образца. Данные табл. 1 показывают, что в температурном диапазоне 100–270°С, где происходит десорбция физсорбированной воды и хемосорбированных –ОН групп, в том числе находящихся в составе гидроксидной оболочки, может выделяться свыше 40% всей содержащейся в образце воды. С увеличением степени превращения алюминия в образцах уменьшается относительное количество этой воды и увеличивается температура, при которой наблюдается максимум ее выделения. Это свидетельствует, что увеличение степени превращения металла уменьшает способную сорбировать воду удельную поверхность образующегося гидроксидного покрытия и одновременно увеличивает энергию связи хемосорбированной воды с поверхностью оксидов. Данный факт, по-видимому, объясняется тем, что с ростом степени превращения металла увеличивается доля образующихся кристаллических форм $Al(OH)_3$.

Следует отметить, что для АГЧ со степенью превращения алюминия меньше 30% также как и для исходных частиц порошка АСД-4 форма зависимости интенсивности выделения CO_2 в обсуждаемом температурном диапазоне коррелирует с формой зависимости выделения воды (рис. 3в, 3г). Это свидетельствует, что сорбция молекул углекислого газа осуществляется с участием сорбированной поверхностью оксида молекул воды.

При температуре около 300°С наблюдается резкое выделение молекул H_2O , сопровождаемое эн-

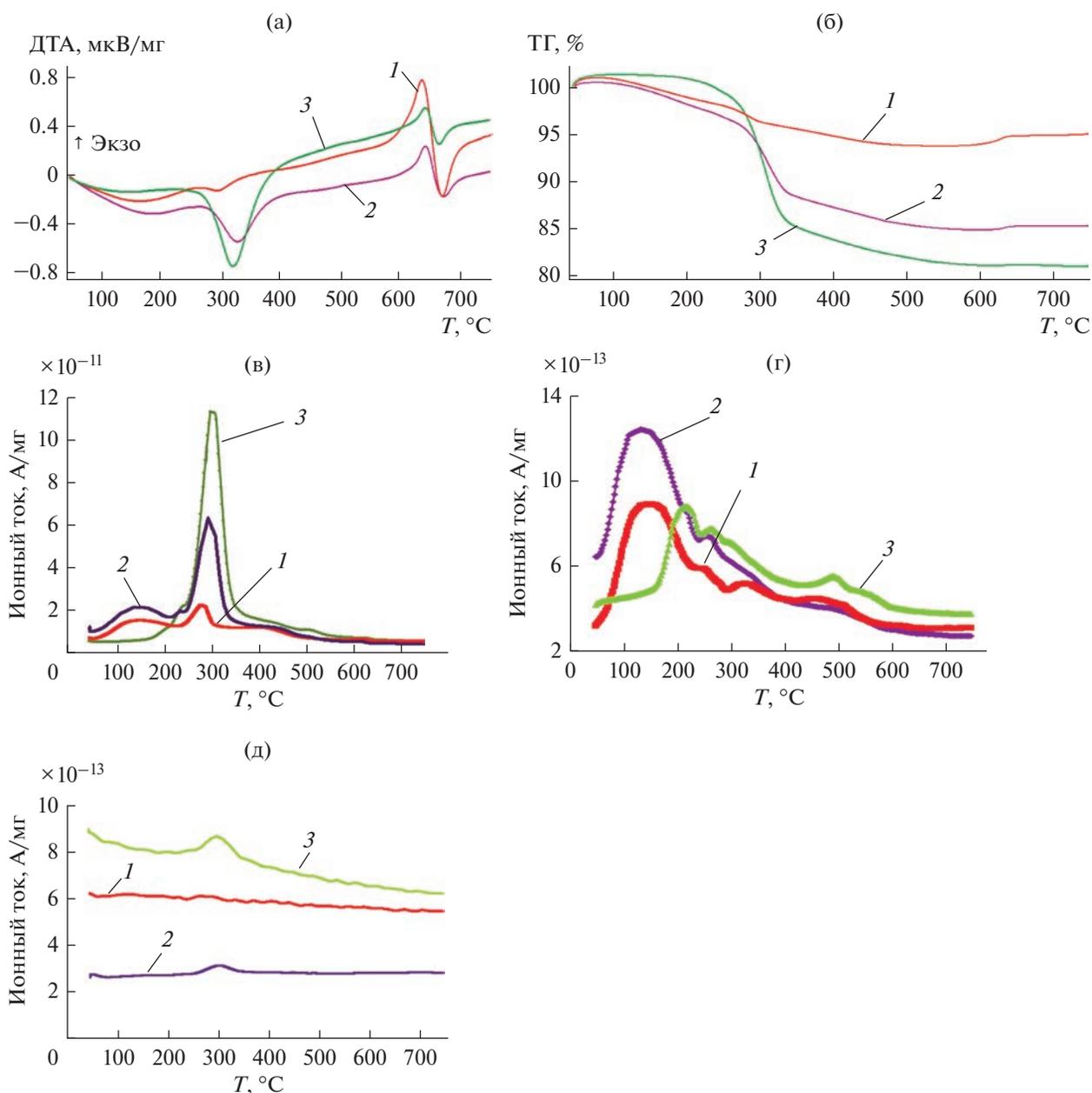


Рис. 3. Нагревание АГЧ с разной степенью превращения алюминия в окислительной атмосфере (75% Ar + 25% O₂) со скоростью 20°С/мин (синхронный термический анализ, совмещенный с масс-спектрометрическим анализом состава газовой выделения образца): (а) ДТА кривая; (б) ТГ кривая; (в) интенсивность м/е 18 (H₂O); (г) интенсивность м/е 44 (CO₂); (д) интенсивность м/е 2 (H₂). Степень превращения алюминия в образцах: 1 – 10%; 2 – 20%; 3 – 35%.

дотермическим эффектом на ДТА кривой (рис. 3а) и вызывающее потерю массы на ТГ кривой (рис. 3б). Эти результаты свидетельствуют о разложении Al(OH)₃ (фазовый переход первого рода).

РФА (рис. 4) показывает, что после окисления в воде АГЧ состоят из металлического ядра (алюминий) и состоящей из гидроксида алюминия оболочки (байерит + гиббсит). Наличие двух модификаций гидроксида алюминия обуславливает расщепление пика ДТА (рис. 3а) на два (295 и

305°С для образца 2 и 301 и 307°С для образца 3). При более низкой температуре происходит разложение менее устойчивой формы – байерита, а затем гиббсита. После нагрева образца до 750°С на рентгенограмме кроме пиков, относящихся к металлическому алюминию, регистрируются только слабые пики, соответствующие Al₂O₃. Таким образом, поскольку других фазовых переходов в исследуемом диапазоне температур по данным синхронного термического анализа не наблюда-

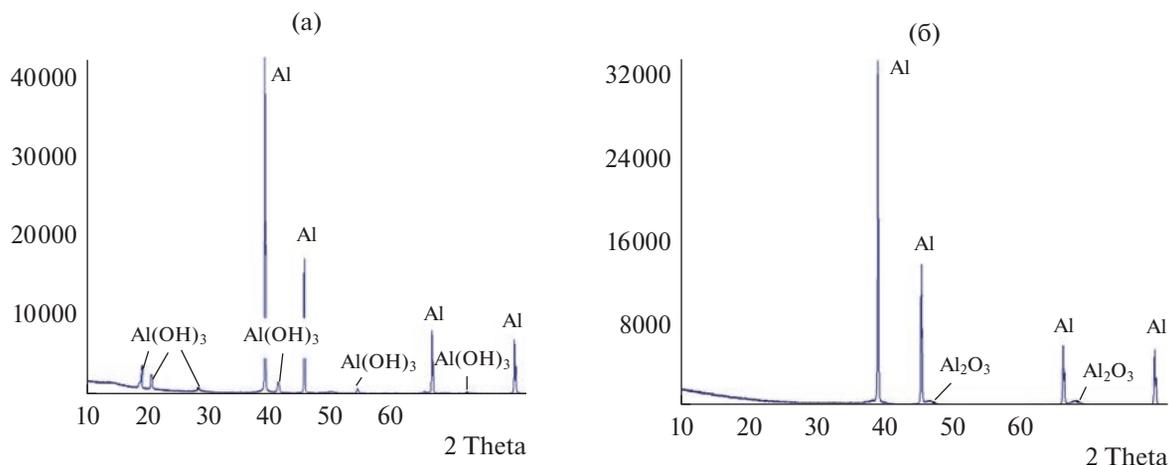


Рис. 4. Рентгенограммы образца 2 до его нагрева (а) и после нагрева в окислительной атмосфере (75% Ar + 25% O₂) до 750°C (б).

ется, то принимая во внимание результаты, демонстрируемые ТГ кривой, можно сделать заключение, что в условиях опыта при температуре около 300°C происходит разложение гидроксида с образованием рентгеноаморфного (наноразмерного) оксида алюминия. Количество воды, выделяющейся при фазовом переходе, увеличивается с уменьшением относительного содержания алюминия в образце (увеличением степени превращения образца). При этом значение температуры, при которой достигается максимум скорости процесса разложения гидроксида, также увеличивается (сдвигается с 280 до 305°C).

Выделяющаяся в результате разложения Al(OH)₃ вода реагирует с алюминием с образованием водорода. Действительно по данным масс-спектрометрии (рис. 3д) выделение H₂ наблюдается при температуре фазового перехода (~300°C). Это связано с тем, что происходящая во время фазового перехода перестройка кристаллической решетки приводит к нарушению сплошности оболочки частицы и, таким образом, облегчает транспорт образующихся молекул воды, как в глубину частицы (к металлическому ядру), так и в окружающую частицу атмосферу. Образующийся водород может выделяться в окружающую среду, проходя через образовавшиеся сквозные поры и трещины оксидного покрытия, а может, оказаться капсулированным под покрытием или растворенным в алюминии ядра частицы. Максимальный объем водорода, которой может образоваться, если вся выделяющаяся при разложении гидроксида алюминия вода прореагирует с алюминием ядра, пропорционально степени превращения образца (толщине Al(OH)₃ оболочки при малых степенях превращения металла). Для образца со степенью превращения 10% оно составляет 7 нсм³/г, 20% – 97 нсм³/г, 35% – 235 нсм³/г.

Экспериментально наблюдаемое количество выделившегося при 300°C водорода определялось с использованием калибровки абсолютной чувствительности масс-спектрометра по разложению AlH₃ описанной в разделе 1. Оно составляет 2.7 нсм³/г для образца 2 и 10 нсм³/г для образца 3, в образце 1 выделение водорода не обнаружено. Таким образом, можно сделать оценку, что с алюминием реагирует до 10% выделяющейся при разложении Al(OH)₃ воды для исследуемых типов АГЧ, что коррелирует со значением аналогичного параметра, полученного при нагревании исходного порошка АСД-4 (не окисленный алюминиевый порошок).

Отметим, что в окислительной атмосфере в области нарушения сплошности оболочки при температуре около 300°C термоаналитическими методами не регистрировалось окисление Al ядра АГЧ кислородом. Это связано с низкой скоростью окисления алюминия в этом диапазоне температур и с наложением экзотермического теплового эффекта окисления на эндотермический эффект потери воды при фазовом переходе. Дальнейшее нагревание АГЧ приводит к появлению на кривой ДТА экзотермического эффекта, наблюдаемого при температуре выше 550°C (рис. 3а). Одновременно с тепловыделением наблюдается рост массы образца, фиксируемый ТГ кривой (рис. 3б). Оба эти эффекта свидетельствуют о происходящем с высокой скоростью окислении Al ядра частицы кислородом окружающей среды и о происходящем при этих температурах нарушении сплошности оксидной оболочки частиц. Отметим, что при нагревании образцов в нейтральной атмосфере аргона обсуждаемые эффекты не наблюдаются.

3.3. Процессы нарушения сплошности оксидной оболочки. Образование трещин

Выше сообщалось, что нарушение сплошности оксидной оболочки при нагревании АГЧ наблюдается дважды: в температурных диапазонах около 300 и 570°C. Об этом, в частности, свидетельствует выделение нагреваемыми АГЧ водорода. При 300°C нарушение сплошности является результатом фазового перехода гидроксидов в оксиды алюминия. Этот факт легко детектируется методами термического анализа по изменениям, наблюдаемым на ТГ и ДТА кривых (рис. 3а и 3б) и в окислительной, и в нейтральной атмосфере. Однако из-за недостаточной чувствительности прибора в этом диапазоне температур не удается наблюдать на ТГ и ДТА кривых эффекты, связанные с окислением Al. Для температур выше 570°C факт нарушения сплошности также устанавливается методами термического анализа благодаря наблюдению эффектов, связанным с окислением алюминия, возникающих при нагревании образцов в окислительной атмосфере. Это становится возможным благодаря возрастанию скорости окисления алюминия кислородом с увеличением температуры. Результаты опытов показывают, что величина наблюдаемого на кривой ДТА теплового эффекта и значения температуры нарушения сплошности оксидного покрытия (начинает наблюдаться окисление Al) зависят от степени превращения образца т.е. толщины оксидной оболочки. Кривые на рис. 5 дают возможность сравнить величины и формы экзотермических эффектов, а также температуры нарушения сплошности оксидного слоя (начало роста ДТА-кривой) для образцов с различной степенью превращения, линейно нагреваемых в кислородсодержащей среде. Видно, что максимальный термический эффект и минимальная температура разрушения покрытия наблюдаются для исходных частиц АСД-4. Увеличение степени превращения образца (толщины оксидного слоя) увеличивает температуру разрушения покрытия и уменьшает термический эффект окисления.

По-видимому, причиной нарушения сплошности оболочек при температурах в области 570°C являются термические напряжения, возникающие в системе ядро–оболочка. Коэффициент термического расширения (КТР) металлического алюминия ($\alpha_{Al} = 23.68 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$) значительно превышает КТР его оксидов ($\alpha_{Al_2O_3} = 9.6 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$) и это приводит к разрушению оболочек при нагревании окисленных частиц.

Для получения оценки значения температуры разрушения оксидных оболочек при нагревании частиц АОЧ и АГЧ могут быть рассмотрены два предельных модельных случая, описывающих взаимодействие оболочки и металлического ядра частицы. В первом случае между оболочкой и яд-

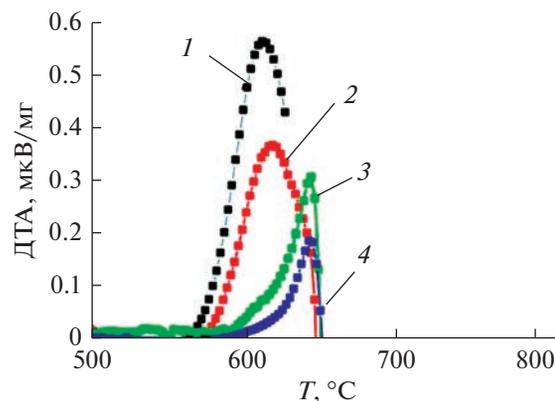


Рис. 5. Зависимость величины термического эффекта и температуры начала процесса окисления алюминия кислородом для АГЧ со степенью превращения алюминия: 1 (черная кривая) – 0% (исходный порошок АСД-4); 2 (красная кривая) – 3%; 3 (зеленая кривая) – 15%; 4 (синяя кривая) – 30%, полученные при нагревании образцов в окислительной атмосфере (70% Ag + 30% O₂).

ром реализуется прочная связь, не разрушающаяся при нагревании частицы. Такая модель рассмотрена в работе [13] и показывает, что разрушение (образование трещин) наиболее устойчивых к разрушению оксидных оболочек происходит при температурах около 400°C. Во втором случае, каждая АОЧ (АГЧ) может моделироваться алюминиевым шаром, помещенным в слабо связанную с ним тонкую сферическую оксидную оболочку. При нагревании рассматриваются независимые объемное расширение шара и линейное расширение покрывающей его оболочки. Поскольку между значениями КТР существует соотношение $\alpha_{Al} > \alpha_{Al_2O_3}$ (примерно в 2.5 раза), то расширяющаяся с повышением температуры оболочка будет дополнительно растягивать нагреваемое внутри алюминиевое ядро. Удлинение оболочки для этой модели будет:

$$dL/2\pi(R_{0Al}) = (\alpha_{Al})dT,$$

где dL – линейное изменение размера оболочки, R_{0Al} – начальный радиус, dT – изменение температуры.

Предел прочности оксида алюминия (сапфира) на разрыв: $F = 1900 \text{ МПа}$ [14]; значение модуля Юнга [15] для оксида алюминия: $E = 380 \text{ ГПа}$. Учитывая, что разрушение оболочки является хрупким, можно оценить, что ее разрушение произойдет при увеличении температуры на:

$$\begin{aligned} dT &= F/E/(\alpha_{Al}) = \\ &= 1900 \times 1000/380/23.68 = 210 \text{ К}. \end{aligned}$$

Таким образом, обе модели демонстрируют, что при нагревании АОЧ разрушения оксидной оболочки можно ожидать в температурном ин-

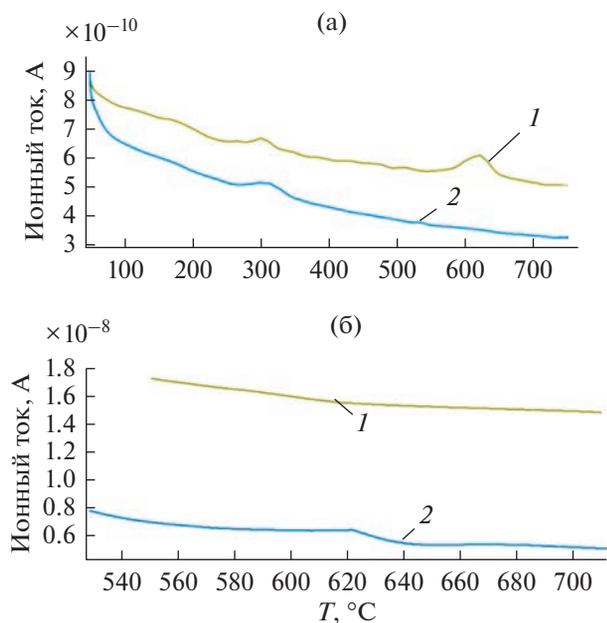


Рис. 6. Температурные зависимости интенсивности выделения: (а) водорода ($m/e = 2$); (б) воды ($m/e = 18$) в атмосферах: аргона – кривая 1; в окислительной атмосфере (75% Ar + 25% O_2) – кривая 2.

тервале несколько сот градусов ($300\text{--}500^{\circ}\text{C}$). Результаты оценки подтверждают экспериментально наблюдаемую величину.

Данные масс-спектрального анализа показывают, что при нагревании образцов АГЧ в инерт-

ной среде (рис. 6) водород наблюдается как при температуре фазового перехода (около 300°C), так и при температуре нарушения сплошности оболочки около 600°C . В первом случае количество выделяемого водорода составляет $2.7 \text{ nm}^3/\text{г}$, что примерно в 4 раза меньше, чем во втором ($11 \text{ nm}^3/\text{г}$). По-видимому, во втором случае в результате растрескивания оксидной оболочки выделяется водород, капсулированный в оксидной оболочке (растворимостью водорода в алюминии можно пренебречь [16]).

При нагревании образцов АГЧ в окислительной атмосфере H_2 вступает в реакцию с O_2 , образуя при высоких температурах H_2O . По этой причине при температуре около 600°C в окислительной атмосфере не наблюдается выделения водорода, но наблюдается выделение воды. Напротив, в инертной среде при высокой температуре выделение воды не наблюдается (рис. 6).

В диапазоне температур выше температуры плавления жидкий Al через возникшие в оксидной оболочке трещины и поры начнет выдавливаться на поверхность частицы (рис. 7). Одновременно он будет усиливать эффективность образования трещин благодаря расклинивающему эффекту, оказываемому расплавом на дефекты структуры оболочки и зародыши образующихся трещин. Ширина трещин составляет, как правило, до нескольких десятых микрон. Вышедший на поверхность частиц через сквозные трещины и поры алюминий может локализоваться в виде капель или растекаться по поверхности. Результат

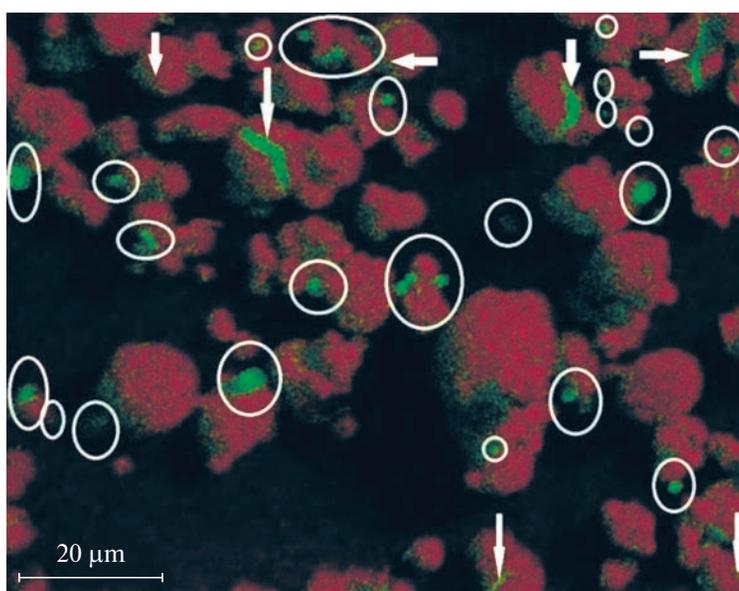


Рис. 7. Распределение элементов (алюминий, кислород) по поверхности частиц образца, со степенью превращения 20% после линейного нагрева со скоростью $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до температуры 750°C в инертной атмосфере. Красный цвет – O, зеленый цвет – Al. Стрелками отмечены сквозные трещины оксидного покрытия, в овалы обведены сквозные поры. Выполнено на приборе Quanta.

определяется условиями, в которых производится нагревание образца. Этот алюминий может быть использован для образования контактов между отдельными АОЧ при формировании из них 3D-структур, в том числе каркасов для композитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были проанализированы процессы, протекающие при линейном нагревании алюминиевых частиц в окислительной и нейтральной средах. Были изучены частицы в состоянии поставки и частицы, окисленные водой со степенью превращения металла до 35%. Показано, что в ходе нагревания (до 750°C) гидроксидные оболочки алюминиевых частиц претерпевают ряд превращений, обусловленных протекающими в них химическими и физическими процессами. В результате протекающих процессов выделяются летучие соединения: вода, углекислый газ, водород, иногда следы органики.

Получено, что выделение молекул воды происходит в результате термической десорбции ее физ- и хемосорбированных форм; при трансформации (фазовых переходах) гидроксидов оболочки в оксиды и при окислении образующегося водорода. Водород является результатом химической реакции выделяющейся воды с металлическим ядром АГЧ и при повышенных температурах может реагировать с кислородом окружающей АГЧ атмосферы, снова образуя воду и выделяя тепло.

Наблюдаемое при температурах ниже 200°C выделение CO₂ коррелирует с десорбцией физ и хемосорбированных форм воды. Это позволяет говорить о существовании совместных с молекулами воды комплексов на поверхности АГЧ. Выделение CO₂, наблюдаемое при более высоких температурах, свидетельствует в пользу существования поверхностных карбонатов.

Нарушение сплошности оксидного покрытия в исследуемом диапазоне температур происходит дважды: при температурах около 300 и 600°C. В первом случае в результате фазового перехода гидроксида Al в оксид происходит перестройка структуры покрытия и о нарушении сплошности свидетельствует выделение воды и водорода. Нарушение сплошности покрытия при температурах около 580°C наблюдается как по данным термического анализа по приросту массы образца и выделению тепла в результате окисления алюминия кислородом в окислительной среде, так и масс-спектрально по выделению капсулированного в покрытии водорода. Образование трещин в оксидной оболочке и выдавливание расплавленного алюминия через трещины, по-видимо-

му, обусловлено различием в термических коэффициентах линейного расширения Al и Al₂O₃ и усиливается благодаря расклинивающему эффекту, оказываемому расплавом алюминия на дефекты структуры оболочки и зародыши образующихся трещин, при температурах выше температуры плавления алюминия.

Высказано предложение об использовании поднявшегося на поверхность частиц алюминия для фиксации 3D конструкций путем образования спаяк между отдельными АГЧ при формировании из них пористой 3D-структуры композитного металло-оксидного материала методом 3D печати.

Полученные результаты, в частности, демонстрируют необходимость предварительного прогрева АГЧ при использовании их для 3D печати с целью их обезгаживания и трансформирования гидроксидов алюминия в оксиды. Такая предварительная дегазация АГЧ позволит избежать образования пор в готовом изделии выделяющимися газами при реализации 3D печати и обеспечит необходимую прочность связи наполнитель-матрица.

Работа выполнена в части РЭМ- и ЭДРА-измерений при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по

Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Министерства образования и науки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fernandez A., Sanchez-Lopez J.C., Caballero A. et al.* // J. Microscopy. 1998. V. 191. P. 212.
2. *Жорин В.А., Киселев М.Р., Ширяев А.А., Котенев В.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 1. С. 45.
3. *Larichev M.N., Shaitura N.S., Artemov V.V.* // Письма в журн. технической физики. 2021. Т. 47. № 8. С. 11.
4. *Eisenreich N., Fietzek H., Juer-Lorenzo M. et al.* // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2004. V. 29. № 3. P. 137.
5. *Ambaryan G.N., Vlaskin M.S., Shkolnikov E.I., Zhuk A.Z.* // J. Physics: Conference Series. 2020. P. 012030.
6. *Larichev M.N., Jigach A.N., Leipunsky I.O., Kuskov M.L.* // NanoTech 2002: At the Edge of Revolution. 2002.
7. *Шайтура Н.С., Ларичева О.О., Ларичев М.Н.* // Химическая физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 9.
8. *Тухов С.Ф., Фенелонов В.Б., Садыков В.А. и др.* // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 6. С. 907.
9. *Nalivaiko A.Yu., Ozherelkov D.Yu., Arnautov A.N. et al.* // Applied Physics A. 2020. V. 126. P. 871.

10. *Larichev M.N.* Metal Nanopowders: Production, Characterization, and Energetic Applications / Wiley CH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. P. 163.
11. *Shaytura N.S., Larichev M.N., Laritcheva O.O., Shkol'nikov E.I.* // Current Applied Physics. 2010. V. 10. P. 66.
12. *Popenko E.M., Il'in A.P., Gromov A.M. et al.* // Combustion, Explosion, and Shock waves. 2002. V. 38. P. 157.
13. *Томило В.А., Паршута А.А., Чекан Н.М.* // Известия национальной академии наук Белоруссии. Серия физико-технических наук. 2015. № 1. С. 22.
14. *White G.K., Roberts R.B.* // High Temperatures-High Pressures. 1983. V. 15. № 3. P. 321.
15. <http://www.virial.ru/materials/95/>.
16. <https://fityk.nieto.pl/>.
17. *Tiryakioglu M.* // Intl. J. Cast. Metals. Res. 2020. V. 32. P. 315.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ
ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК 620.193.21

ПРИМЕНЕНИЕ АЛГОРИТМА “СЛУЧАЙНЫЙ ЛЕС” ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЙ
КОРРОЗИОННЫХ ПОТЕРЬ АЛЮМИНИЯ ЗА ПЕРВЫЙ ГОД
ЭКСПОЗИЦИИ В РАЗЛИЧНЫХ РЕГИОНАХ МИРА© 2023 г. М. А. Гаврюшина^{1, *}, А. И. Маршаков¹, Ю. М. Панченко¹¹Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
Москва, 119071 Россия

*e-mail: maleeva.marina@gmail.com

Поступила в редакцию 17.11.2022 г.

После доработки 22.11.2022 г.

Принята к публикации 09.12.2022 г.

С помощью алгоритма “случайный лес” (RF) получены две модели для предсказаний годовых коррозионных потерь (K_1) алюминия в открытой атмосфере в различных регионах мира. Модель RF1 получена с использованием объединенных баз данных международных программ ISO CORRAG и MICAT и испытаний на территории России и предназначена для оценки K_1 в различных типах атмосферы в различных регионах мира. Модель позволяет предсказать K_1 только в континентальных районах мира. Для всех типов атмосфер проведено сравнение точности прогноза K_1 по модели RF1 и функции “доза–ответ” (ФДО), представленной в стандарте ISO 9223. Для континентальных мест сравнение достоверности прогноза дано по модели RF2 и функциям “доза–ответ”, представленной в стандарте ISO 9223 и новой ФДО. Показано, что достоверность предсказаний по обеим моделям RF существенно лучше, чем с использованием функций “доза–ответ”.

Ключевые слова: атмосферная коррозия, машинное обучение, случайный лес, алюминий

DOI: 10.31857/S0044185623700249, **EDN:** SZJHKA

1. ВВЕДЕНИЕ

Коррозионные потери металлов в атмосфере могут варьироваться в больших интервалах в зависимости от агрессивности окружающей среды. По этой причине оправдан интерес к аналитическим и численным моделям, которые позволяют предсказывать массопотери металлов в различных климатических регионах мира и типах атмосферы. Наличие в атмосфере значительного числа агрессивных агентов, многостадийность, нелинейность и взаимное влияние физико-химических процессов, протекающих в тонком слое электролита на поверхности металла, делают задачу создания предиктивных моделей атмосферной коррозии очень трудной. Вместе с тем, для решения инженерных задач, таких как предсказание коррозионной стойкости материала конструкций, срока их службы, выбора средств антикоррозионной защиты, требуется разработка моделей, которые использовали бы минимальный набор параметров атмосферы. В идеале, для предсказания коррозионных потерь должны использоваться параметры, которые определяются на метеорологических станциях и на станциях, следящих за загрязнением атмосферы, на всей территории Земного шара. В настоящее время этому требова-

нию отвечают функции доза–ответ (ФДО), которые позволяют предсказать массопотери металлов за первый год экспозиции (K_1) в зависимости от ограниченного числа климатических и аэрохимических параметров атмосферы. Величины K_1 необходимы для определения коррозионной агрессивности атмосферы [1] и для предсказаний долговременных коррозионных потерь в различных регионах мира без проведения натуральных испытаний образцов металлов [2–4].

Модели для предсказания величин K_1 типовых металлов, а именно, низкоуглеродистой стали, цинка, меди и алюминия, в различных регионах мира представлены в международном стандарте (ФДО^С) [1]. Новые ФДО (ФДО^Н) для континентальных районов мира даны в [5]. ФДО^С были получены регрессионным анализом баз данных, которые включали экспериментальные коррозионные годовые потери типовых металлов ($K_1^{\text{экв}}$), метеорологические и аэрохимические параметры мест испытаний по программе ISO CORRAG [6], проекту MICAT [7] и результатам российских исследований, проведенных в приморских и континентальных районах Дальнего Востока. При разработке ФДО^Н для стали и цинка использовались

данные программ ЕСЕ ООН [8] и РФ [9], для меди – данные проекта МІСАТ и программ ЕСЕ ООН и РФ, для алюминия – данные проекта МІСАТ и программы РФ.

Предсказание коррозионных потерь алюминия с помощью ФДО является более сложной задачей по сравнению с предсказанием K_1 других типовых металлов. Атмосферная коррозия алюминия имеет ярко выраженный локальный характер с относительно небольшими потерями массы, а образование питтингов, как стохастический процесс, прогнозируется с меньшей точностью в любых коррозионных средах. Поэтому предсказания K_1 алюминия по стандарту [1] имеют больший допустимый интервал неопределенности, то есть, относительную ошибку в пределах от -50% до $+100\%$, по сравнению с другими типовыми металлами, для которых допустимая ошибка предсказаний K_1 находится в пределах от -30% до $+50\%$ [1]. Однако, сопоставление рассчитанных по ФДО^С значений K_1 алюминия с величинами $K_1^{\text{экс}}$, полученными в континентальных местах испытаний проекта МІСАТ и программы РФ, показало, что в значительном числе мест ошибка предсказаний K_1 больше допустимой ошибки [5]. Предсказания K_1 алюминия по ФДО^Н в континентальных районах являются, как правило, более достоверными [5], однако надо учесть, что ФДО^Н была разработана на основе базы данных вышеуказанных испытательных программ. В приморской атмосфере предсказания K_1 алюминия с использованием ФДО^С также имеют ошибку, значительно превышающую допустимый интервал неопределенности согласно стандарта [1], при этом не удалось разработать новую ФДО, применимую в приморских местах всего мира [10].

В связи с этим, представляется необходимым дальнейший поиск моделей для прогноза атмосферной коррозии алюминия. Для этого можно использовать алгоритм случайного леса (RF) – один из популярных методов машинного обучения [11].

Случайный лес состоит из отдельных деревьев – моделей. Дерево решений – это метод представления решающих правил в иерархической структуре, состоящей из элементов двух типов – узлов и листьев. В узлах находятся решающие правила и производится проверка соответствия примеров этому правилу по какому-либо атрибуту обучающего множества. Число деревьев является гиперпараметром модели.

Алгоритм RF использовался для построения предиктивных моделей атмосферной коррозии малолегированных сталей [12, 13]. Скорости коррозии сталей, предсказанные RF моделью, искусственной нейронной сетью, методами регрессии опорных векторов и логистической регрессии,

были сопоставлены с экспериментальными значениями, полученными в 6 местах экспозиции на территории Китая [12]. Оценка достоверности предсказаний скорости коррозии по таким статистическим показателям, как коэффициент детерминации (R^2), средняя абсолютная процентная ошибка (MAPE) и корень из среднеквадратичной ошибки (RMSE), показала преимущество RF модели [13]. RF модель, построенная на основе базы данных, полученной при экспозиции тринадцати видов низколегированной стали в трех местах Японии в открытой атмосфере и под навесом, также показала более точные предсказания скорости коррозии сталей по сравнению с другими методами машинного обучения [13]. В этом случае достоверность моделей оценивалась по величинам R^2 и средней абсолютной ошибке (MAE). Надо отметить, что RF модель, обученная по данным двух мест экспозиции, показала существенно большую ошибку предсказаний в третьем месте экспозиции, данные которого не использовались для обучения этой модели [13].

Алгоритм RF позволяет определить наиболее значимые параметры атмосферы, влияющие на коррозию металлов [12–14]. Это позволяет уменьшить число параметров во входных наборах, которые используются другими методами машинного обучения. Модель, в которой были объединены RF и алгоритм машинного обучения с учителем, была использована для предсказаний скорости коррозии углеродистой стали в 10 местах на территории Китая и показала высокую точность предсказаний [14]. Вместе с тем, достоверность RF моделей [12–14] не была проверена в различных регионах мира, то есть, в местах испытаний, результаты которых не были использованы при разработке этих моделей. Необходимо отметить, что применение в вышеуказанных работах параметра R^2 может приводить к неправильной оценке достоверности предсказанных величин K_1 ($K_1^{\text{пр}}$) в сравнении с $K_1^{\text{экс}}$ [15].

Целью настоящей работы является разработка RF модели на основании результатов годовых коррозионных испытаний алюминия по программам [6, 7, 9], проведенных в различных регионах мира в местах с различным типом атмосферы, а также сопоставление величин K_1 алюминия, предсказанных по RF модели и функциям доза–ответ [1, 5], с экспериментальными данными.

2. МЕТОДИКА РАБОТЫ

2.1. Базы данных натуральных коррозионных испытаний алюминия

Для разработки RF моделей использованы базы данных одногодных экспозиций в каждом месте испытаний по программе ISO CORRAG [6]

Таблица 1. Коды мест испытаний программ, данные которых использованы при разработке RF моделей. * отмечены континентальные места испытаний

Программа	Код мест испытаний
ISO CORRAG [5]	ARG1, ARG2, ARG3, ARG4, AGR5, CND1, CS1, CS2, CS3, D1, E1, E2, E3, E4, F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7, F8, JAP1, JAP2, JAP3, N1, N2, N3, N4, N5, N6, S1, S2, S3, SF1, SF2, SF3, UK1, UK4, US1, US3, US6, SU1, SU2, SU3, SU4
MICAT [6]	A1, A2*, A4*, A5, A6*, B2, B3, B4, B5, B6*, B7, B9, CH1, CH2, CH3, CH4, CO1, CO2*, CR1, CR2, CR3, CR4, CU1, CU2, CU3, E1*, E4*, E7, E8*, EC1*, EC3, EC5, M1*, M2*, M4, PE2, PE3, PE4*, PE5*, PE6*, PO1, PO2, PO3, U1*, U2, U3*, U4, U5, V3, V4, V5
RUS [4, 8]	Армань, Апапельхино, Аян, Чумикан, о. Айон, Оха, Охотск, У-Хайрюзово, П-Камч, о. Байдуков, м. Шмидта, Невельск, м. Чаплина, м. Гамов, Владивосток, ДВКС1, ДВКС2, ДВКС3, СКС1, СКС2, СКС3, Никольское, м. Лопатка, ГЦКИ1, ГЦКИ2, ГЦКИ3, Билибино*, Оймякон*, Усть-Омчуг*, Атка*, Сусуман*, Тында*, Ключи*, Алдан*, Победино*, Яковлевка*, Пограничный*, Комсомольк-на-Амуре*

(далее БД ISO), проекту MICAT [7] (далее БД MICAT) и по российским программам [9] (далее БД RUS).

Из БД ISO использованы 258 наборов данных, полученных в 46 местах за разные одногодные испытания, включающих коррозионные потери алюминия, $K_1^{экс}$ (мкм) и соответствующие этому году среднегодовые значения параметров агрессивности атмосферы: температуры (T , °C) и относительной влажности воздуха (RH , %), концентрации SO_2 в воздухе ($[SO_2]$, мкг/м³) и скорости осаждения хлоридов Cl^- ($[Cl^-]$, мг/(м² сут)). Значения RH в отдельных местах приведены в соответствии с [16, 17]. В случае, если в местах экспозиции отсутствовали данные о концентрации SO_2 и скорости осаждения хлоридов, а $K_1^{экс}$ были небольшие, то были приняты фоновые значения: $[SO_2] = 1$ мкг/м³ и $[Cl^-] = 1$ мг/(м² сут).

Из БД MICAT использовано 129 наборов данных, полученных в 52 местах испытаний. В набор данных входят величины $K_1^{экс}$, T , RH , $[SO_2]$, $[Cl^-]$ и среднегодовое количество атмосферных осадков ($Prec$, мм). В базу данных не включены результаты, полученные в местах испытаний с кодами А3, В1, В10, В11, В12, С03, Е5, М3. Обоснование выбраковки мест испытаний дано в [18].

БД RUS состоит из 38 наборов данных, полученных в 38 местах испытаний. В набор данных входят величины $K_1^{экс}$, T , RH , $[SO_2]$, $[Cl^-]$ и $Prec$.

Для разработки модели RF1 для всех типов атмосфер и сопоставления ее результатов с прогнозом K_1 , сделанным по модели ФДО^С, объединены БД ISO, БД MICAT и БД RUS в общую базу данных (БД INT), которая включает 425 наборов данных. Коды мест испытаний в соответствии с программами представлены в табл. 1.

Для разработки модели RF2 для континентальных мест и сопоставления ее результатов с предсказаниями K_1 , сделанными по модели ФДО^С и ФДО^Н, объединены данные, полученные в континентальных местах испытаний по проекту MICAT и РФ, и сформирована база данных БД CON, которая включает 52 набора данных. Коды мест испытаний, которые попали в БД CON, отмечены в табл. 1 звездочкой.

В табл. 2 приведены интервалы среднегодовых параметров атмосферы и первогодных коррозионных поражений алюминия, для мест испытаний, включенных в БД INT и БД CON.

2.2. Функции доза–ответ

Для прогнозирования коррозионный потерь алюминия за первый год использованы функции доза-ответ, разработанные для двух температурных интервалов.

ФДО^С для атмосфер, содержащих SO_2 и Cl^- , представлены в виде уравнения (1) [1]:

$$\begin{aligned}
 r_{corr} &= 0.0042P_d^{0.73} \times \\
 &\times \exp[0.025RH + 0.009(T - 10)] + \\
 &+ 0.0018S_d^{0.60} \exp(0.02RH + 0.094T), \\
 &\text{при } T \leq 10^\circ\text{C}, \\
 r_{corr} &= 0.0042P_d^{0.73} \times \\
 &\times \exp[0.025RH - 0.043(T - 10)] + \\
 &+ 0.0018S_d^{0.60} \exp(0.02RH + 0.094T), \\
 &\text{при } T > 10^\circ\text{C},
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

где r_{corr} (мкм/год) – скорость коррозии алюминия за первый год экспозиции; T – среднегодовая температура, °C; RH – среднегодовая относитель-

Таблица 2. Параметры атмосферы и коррозионные потери алюминия, их символы, единицы измерения, интервалы среднегодовых значений для мест испытаний, включенных в БД INT и БД CON

Параметр	Символ	Единицы измерения	Интервал	
			БД INT	БД CON
Температура воздуха	T	°C	от -17.1 до +28.2	от -16.6 до +26.9
Относительная влажность воздуха	RH	%	от 33 до 98	от 33 до 98
Количество атмосферных осадков	$Prec$	мм/год	–	от 17 до 1810
Концентрация диоксида серы	$[SO_2]$	мкг/м ³	от 1 до 214.6	от 1 до 67.2
Скорость выпадения хлоридов	$[Cl^-]$	мг/(м ² сут)	от 1 до 1093	–
Первогодовые коррозионные потери Al	$K_1^{экс}$	мкм	от 0.01 до 5.47	от 0.01 до 0.68

ная влажность воздуха, %; P_d и S_d – среднегодовые выпадения SO_2 и Cl^- соответственно, мг/(м²сут).

ФДО^H для атмосфер, содержащих SO_2 , представлены в виде уравнения (2) [5,18]:

$$\begin{aligned}
 K_1^{np} &= 0.01[SO_2]^{0.67} \times \\
 &\times \exp[0.039RH + 0.032(T - 10) - \\
 &- 0.0001Prec], \quad T \leq 10^\circ C, \\
 K_1^{np} &= 0.01[SO_2]^{0.67} \times \\
 &\times \exp[0.039RH - 0.065(T - 10) - \\
 &- 0.0001Prec], \quad T > 10^\circ C,
 \end{aligned}
 \quad (2)$$

где K_1^{np} (г/м²) – коррозионные массопотери алюминия за первый год экспозиции; $[SO_2]$ – среднегодовая концентрация SO_2 в воздухе, мкг/м³; $Prec$ – среднегодовое количество атмосферных осадков, мм/год.

Для пересчета K_1 , выраженной в г/м² (2), в мкм использована плотность алюминия, равная 2.70 г/см³. Для (1) сделан пересчет скорости осаждения SO_2 (P_d , мг/(м²сут)) в концентрацию SO_2 в воздухе ($[SO_2]$, мкг/м³) по соотношению [1]: $P_d = 0.8[SO_2]$.

2.3. Модель “случайный лес”

В машинном обучении принята следующая терминология: каждый набор данных в БД является объектом, что соответствует местам испытаний. Объект характеризуется признаками (входные данные для модели, то есть параметры атмосферы) и величиной прогноза (выходные данные, то есть, величина K_1).

Реализация алгоритма “случайный лес” проводилась при помощи библиотеки scikit-learn [19]. Обучение деревьев проводилось на основе обучающей выборки, которая составляет 70% от всей базы данных. Каждое из деревьев получало на вход свою подвыборку, которая с помощью бутстрапа получалась из исходной обучающей

подвыборки. Бутстрап – один из популярных подходов к построению подвыборок. Он заключается в том, что из обучающей выборки длины L (длина выборки – количество принадлежащих ей объектов) выбирают с возвращением L объектов. При этом новая выборка также будет иметь длину L , но некоторые объекты в ней будут повторяться, а некоторые объекты из исходной выборки в нее не попадут.

Размер выборки был равен размеру обучающей выборки (т.е. часть данных дублировалась). Ветвление производили по случайно выбранным признакам (количество которых является гиперпараметром) до исчерпания данных. Ветвление производилось в согласии с критерием информативности (среднеквадратичной ошибкой) так, чтобы дисперсия значений в листе была минимальной.

В тестовой выборке (30% объектов БД) каждое из деревьев давало величину прогноза на основании признаков каждого объекта из этой выборки. В итоге прогнозом для объекта тестовой выборки становилось среднее значение прогноза по всем деревьям.

Значения глобальных гиперпараметров (число признаков для ветвления и число деревьев в лесу) подбирали с помощью функции GridSearchCV [20]: число деревьев в лесу от 50 до 600 с шагом 50, число признаков: от 1 до 5. Лучший набор соответствовал наименьшему значению средней относительной ошибки MAPE по пяти тестовым выборкам.

Расчет важности признаков, показывающих влияние каждого из признаков на величину прогноза коррозионных потерь, проводился с помощью библиотеки scikit-learn [19].

2.4. Статистические критерии достоверности прогноза

Для оценки достоверности предсказаний моделей использовали следующие статистические критерии

Таблица 3. Гиперпараметры, использованные при построении моделей “случайный лес”

Название модели	База данных	Число объектов		Гиперпараметры	
		обучающая выборка	тестовая выборка	число деревьев	число признаков для ветвления
RF1	БД INT	297	128	50	3
RF2	БД CON	36	16	50	3

(1) Средняя абсолютная процентная ошибка (MAPE):

$$MAPE(x, y) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|x_i - y_i|}{|x_i|} \times 100, \quad (3)$$

где x_i и y_i – экспериментальное и прогнозное значения K_1 , соответственно, N – количество объектов в БД. Чем меньше MAPE, тем меньше модель ошибается в прогнозе.

(2) Симметричная средняя абсолютная процентная ошибка (SMAPE):

$$SMAPE(x, y) = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^n \frac{|x_i - y_i|}{|x_i| + |y_i|} \times 100. \quad (4)$$

Преимущество SMAPE по сравнению с MAPE в том, что SMAPE учитывает возможную погрешность не только прогноза, но и экспериментального значения.

(3) Обобщенный коэффициент детерминации ($R_{\text{нов}}^2$) [15]

$$R_{\text{нов}}^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \frac{(yx)_{\text{cp}}}{(x^2)_{\text{cp}}} x_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - x_i)^2}, \quad (5)$$

где $(yx)_{\text{cp}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i x_i$, $(x^2)_{\text{cp}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2$.

Коэффициент $R_{\text{нов}}^2$ показывает, насколько хорошо распределение точек с координатами x_i и y_i описывается функцией $y = x$. Значения $R_{\text{нов}}^2$ изменяются от 0 до 1; при $R_{\text{нов}}^2 = 0$ все точки $(x_i; y_i)$ попадают на биссектрису, то есть, на прямую $y = x$. Увеличение коэффициента $R_{\text{нов}}^2$ показывает, что точки $(x_i; y_i)$ наилучшим образом описываются прямой $y = ax$, где коэффициент $a \neq 1$.

Необходимость использования коэффициента $R_{\text{нов}}^2$ связана с тем, что стандартный коэффициент детерминации (R^2) не подходит для определения достоверности модели путем сравнения прогнозного и истинного значения [15]. Коэффициент R^2 показывает, насколько хорошо линейная модель вида $y = ax + b$ описывает данные в сравнении с

моделью $y = b$, но при $R^2 = 1$ условие $a = 1$ не обязательно выполняется. Так, например, если прогноз будет всегда вдвое больше, чем ожидаемое значение, коэффициент R^2 будет в точности таким же, как и в случае, когда прогноз совпадает с ожидаемым значением.

(4) Процент удовлетворительных значений у (PSV):

$$PSV = \frac{M}{N} \times 100, \quad (6)$$

где M – число y_i , значения которых находятся в интервале от $0.5x_i$ до $2.0x_i$. На графике с координатами $y = K_1^{\text{пр}}$, $x = K_1^{\text{экс}}$ значения $K_1^{\text{пр}}$ должны находиться между линиями относительных ошибок $K_1^{\text{пр}}$, равных -50% и $+100\%$, соответственно. Этот интервал относительных ошибок прогноза соответствуют интервалу неопределенности расчета годовых коррозионных потерь алюминия по стандарту [1]. Чем ближе PSV к единице, тем большее число $K_1^{\text{пр}}$ лежит между линиями указанных относительных ошибок прогноза, и, следовательно, модель является более достоверной.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Получение моделей “случайный лес” на объединенных базах данных БД INT и БД CON

Базы данных были случайным образом разделены на обучающую (70% объектов БД) и тестовую (30% объектов БД) выборки данных (табл. 3). Величины подобранных гиперпараметров для БД INT и БД CON представлены в табл. 3. Таким образом, на основе объединенных баз данных получены две модели “случайный лес”: RF1 и RF2. В дальнейшем эти модели будут применяться как к объединенным БД, так и к БД различных программ натуральных испытаний.

При обучении моделей были рассчитаны значения важности признаков – параметров атмосферы, которые представлены в табл. 4. Нужно отметить, что этот параметр не характеризует важность признаков для решения задачи, но лишь для настройки конкретной модели: RF1 или RF2. Видно, что в случае RF1 наибольшее влияние на величину коррозионных потерь оказывает относительная влажность воздуха, чуть меньше –

Таблица 4. Важность признаков моделей, полученных на основе алгоритма “случайный лес”

Модель	Значение важности признака				
	[SO ₂]	[Cl ⁻]	<i>T</i>	<i>RH</i>	<i>Prec</i>
RF1	0.240	0.280	0.140	0.340	–
RF2	0.65	–	0.126	0.030	0.194

Таблица 5. Значения статистических критериев достоверности модели RF1 и ФДО^С, полученных на БД INT

Модель	Число объектов	Характер выборки	R_{new}^2	MAPE, %	SMAPE, %	PSV, %
RF1	425	БД INT	0.44	47	32	85
	297	Обучение	0.46	35	23	93
	128	Тест	0.59	76	52	68
ФДО ^С	425	БД INT	0.30	125	70	53
	128	Тест	0.52	101	71	50

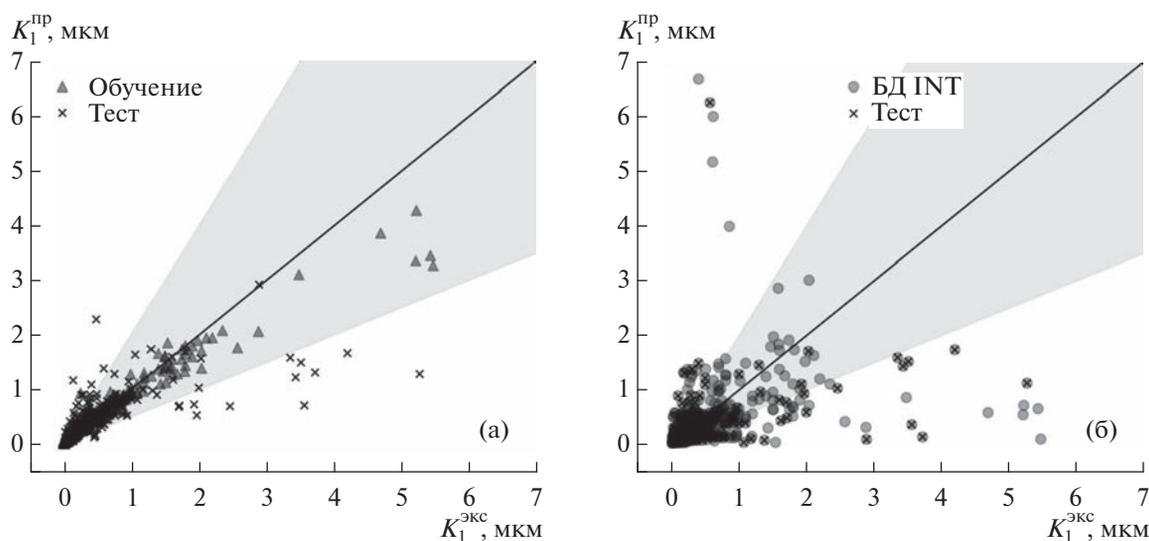
скорость осаждения хлоридов и содержание SO₂, и еще меньше – температура воздуха. В случае RF2 величину коррозионных потерь в первую очередь определяет содержание SO₂ в воздухе, в гораздо меньшей степени влияют количество осадков и температура, и еще меньше – относительная влажность воздуха.

3.2. Сравнение достоверности моделей RF1 и ФДО^С для БД INT

Величины $K_1^{\text{пр}}$ были рассчитаны в соответствии с моделью RF1 и ФДО^С (1), используя БД

INT. Сопоставляя предсказанные величины с экспериментальными значениями $K_1^{\text{экс}}$ (рис. 1), были рассчитаны показатели достоверности этих моделей (табл. 5). Сплошная линия на рис. 1 отвечает условию $K_1^{\text{пр}} = K_1^{\text{экс}}$.

Модель RF1 была получена на 70% объектов БД INT (обучающая выборка), а ее проверка на оставшихся 30% объектов (тестовая выборка) этой базы данных. ФДО^С была получена, используя наборы данных, большая часть которых входит в БД INT. Поэтому для корректного сравнения достоверности моделей RF1 и ФДО^С, значе-

**Рис. 1.** БД INT. Соответствие между экспериментальными и предсказанными значениями K_1 : по RF1 (а) и ФДО^С (б).

Линия соответствует $K_1^{\text{пр}} = K_1^{\text{экс}}$. Выделенная область показывает относительную ошибку предсказаний в интервале от –50% до +100%.

ния $K_1^{пр}$ были рассчитаны по обеим моделям, как для всей базы данных, так и для тестовой выборки. Тестовая выборка, на которой определялись критерии достоверности моделей RF1 и ФДО^С, включала одни и те же объекты.

Полученные результаты (табл. 5) свидетельствуют, что предсказания по модели RF1 для всей БД INT являются более точными, чем для ФДО^С: коэффициенты MAPE и SMAPE имеют меньшие значения, а PSV – большее, величины R_{new}^2 сопоставимы. Применение обеих моделей к тестовым выборкам данных показывает, что RF1 также имеет лучшие значения PSV, MAPE и SMAPE (табл. 5). Величины R_{new}^2 сопоставимы и значительно больше нуля, что можно объяснить несимметричным расположением точек относительно линии $K_1^{экс} = K_1^{пр}$ (рис. 1а).

Модель RF1 дает значения PSV = 85 и 68% для всей базы данных и тестовой выборки, соответственно. Это означает, большая часть значений $K_1^{пр}$ лежит в интервале от $0.5K_1^{экс}$ до $2.0K_1^{экс}$. Функция “доза-ответ” может предсказать не более 50–53% значений $K_1^{пр}$, которые попадают в интервал допустимых ошибок прогноза [1].

3.3. Сравнение достоверности моделей RF2, функций “доза-ответ” ФДО^Н и ФДО^С

Сопоставление рассчитанных по модели RF2 и функциям ФДО^Н и ФДО^С значений годовых коррозионных потерь алюминия в континентальных местах испытаний (БД CON) с соответствующими экспериментальными величинами $K_1^{экс}$ показано на рис. 2. Значения статистических критериев достоверности всех моделей были рассчитаны как для всей БД CON, так и для 30% тестовой выборки объектов этой базы данных (табл. 6). Как видно, в обоих случаях модель RF2 дает более точный прогноз $K_1^{пр}$: низкие значения R_{new}^2 , меньшие значения MAPE, SMAPE и большее значение PSV. При использовании RF2 величина R_{new}^2 близка к нулю, то есть, прогноз $K_1^{пр}$ дает наиболее симметричный разброс точек вокруг линии $K_1^{пр} = K_1^{экс}$ как при малых, так и при больших величинах $K_1^{пр}$. Это означает, что RF2 точнее предсказывает коррозионные потери алюминия, если рассматривать весь диапазон полученных экспериментальных данных (рис. 2а).

Сравнивая достоверность двух функций доза-ответ, можно отметить, что разброс значений $K_1^{пр}$, рассчитанных по ФДО^Н, более симметричен вокруг линии $K_1^{пр} = K_1^{экс}$ по сравнению с разбро-

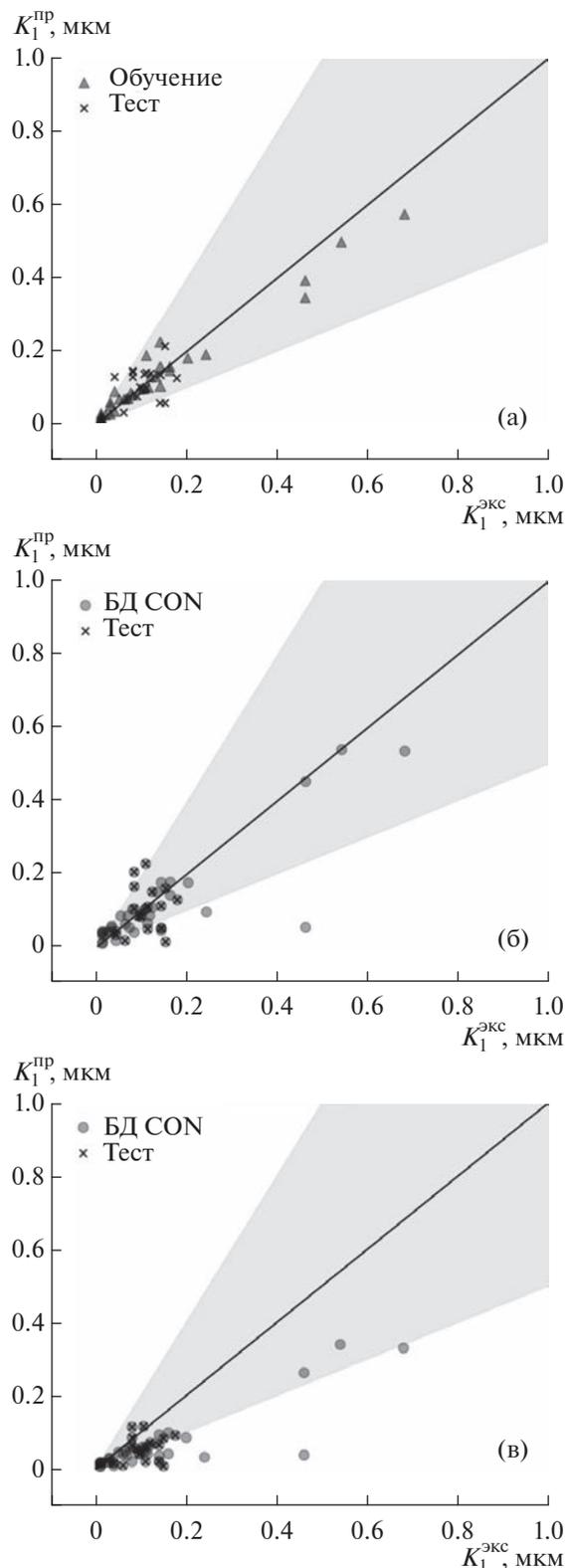


Рис. 2. БД CON. Соответствие между экспериментальными и предсказанными значениями K_1 по RF2 (а), ФДО^Н (б) и ФДО^С (в).

Таблица 6. БД CON. Значения статистических критериев достоверности модели RF2, ФДО^H и ФДО^C

Модель	Число точек	Характер выборки	R_{new}^2	MAPE, %	SMAPE, %	PSV, %
RF2	52	БД CON	0.20	38	30	89
	36	Обучение	0.39	33	25	92
	16	Тест	0.001	49	42	81
ФДО ^H	52	БД CON	0.27	56	48	65
	16	Тест	0.03	51	53	56
ФДО ^C	52	БД CON	0.87	50	69	60
	16	Тест	0.71	51	76	56

Таблица 7. Значения статистических критериев достоверности моделей, примененных к различным базам данных

БД	Модель	Число точек	Признаки	R_{new}^2	MAPE, %	SMAPE, %	PSV, %
ISO	RF1	258	$T, RH, [SO_2], [Cl^-]$	0.0004	44	29	90
	ФДО ^C	258		0.002	156	71	53
MICAT	RF1	129	$T, RH, [SO_2], [Cl^-]$	0.63	57	40	75
	ФДО ^C	129		0.75	85	65	58
	RF2	40	$T, RH, [SO_2], Prec$	0.20	46	36	85
	ФДО ^H	40		0.31	66	56	58
RUS	RF1	38	$T, RH, [SO_2], [Cl^-]$	0.0008	37	25	90
	ФДО ^C	38		0.94	56	83	39
	RF2	12	$T, RH, [SO_2], Prec$	0.15	11	12	100
	ФДО ^H	12		0.0001	24	21	92

сом предсказаний по ФДО^C (рис. 2б и 2в), поэтому R_{new}^2 для тестовой выборки БД CON равен 0.03 и 0.71 для ФДО^H и ФДО^C, соответственно (табл. 2). Величины MAPE и PSV для обоих ФДО примерно равны, а значения SMAPE для ФДО^H меньше как для тестовой выборки, так и для всей БД CON (табл. 2). Следовательно, по совокупности статистических критериев ФДО^H является более достоверной функцией доза—ответ.

3.4. Оценка достоверности моделей “случайный лес” и ФДО на базах данных различных программ натуральных испытаний

Программы натуральных испытаний типовых металлов ISO CORRAG, MICAT и РФ, результаты которых были объединены в БД INT и БД CON, были проведены в разные годы в различных климатических регионах мира. Естественно, что БД отдельных испытательных программ существенно отличаются, и достоверность предсказаний K_1^{np} может быть различна. Необходимо проверить достоверность моделей RF1 и RF2 в случае их применения к БД различных испытательных про-

грамм. Как и в случае объединенных баз данных (п. 3.2 и 3.3), достоверность K_1^{np} по моделям RF сравнивали с точностью предсказаний K_1^{np} , полученных при использовании ФДО^C и ФДО^H. ФДО^C применяли для мест испытаний с любым типом атмосферы, ФДО^H — только для континентальных мест.

БД ISO. В эту БД вошли 258 результатов испытаний с любым типом атмосферы. Для предсказаний K_1 использовали RF1 и ФДО^C. Соответствие фактических и прогнозных значений K_1 представлено на рис. 3. Статистические критерии достоверности моделей даны в табл. 7. Ошибки MAPE и SMAPE для модели RF1 более, чем в 2 раза меньше, чем для ФДО^C. 90% предсказанных моделью RF1 значений K_1^{np} укладываются в допустимый интервал ошибок (табл. 7). Величины R_{new}^2 для обеих моделей примерно одинаковы и близки к нулю.

БД MICAT. Статистические критерии были рассчитаны для всей базы данных проекта MICAT (129 объектов) по моделям RF1 и ФДО^C и только для континентальных мест испытаний (40 объек-

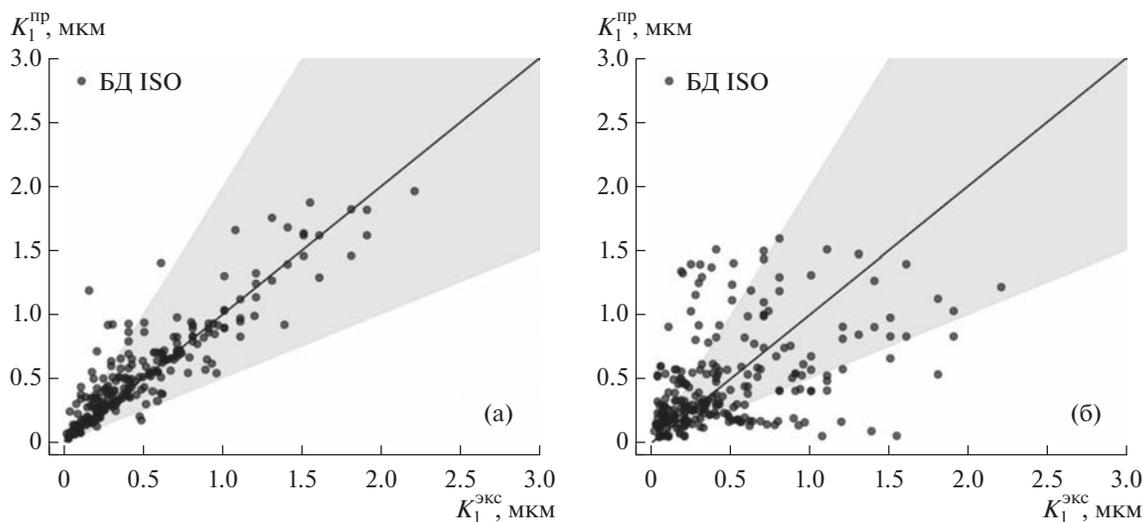


Рис. 3. БД ISO. Соответствие между экспериментальными и предсказанными значениями K_1 по RF1 (а) и ФДОС (б).

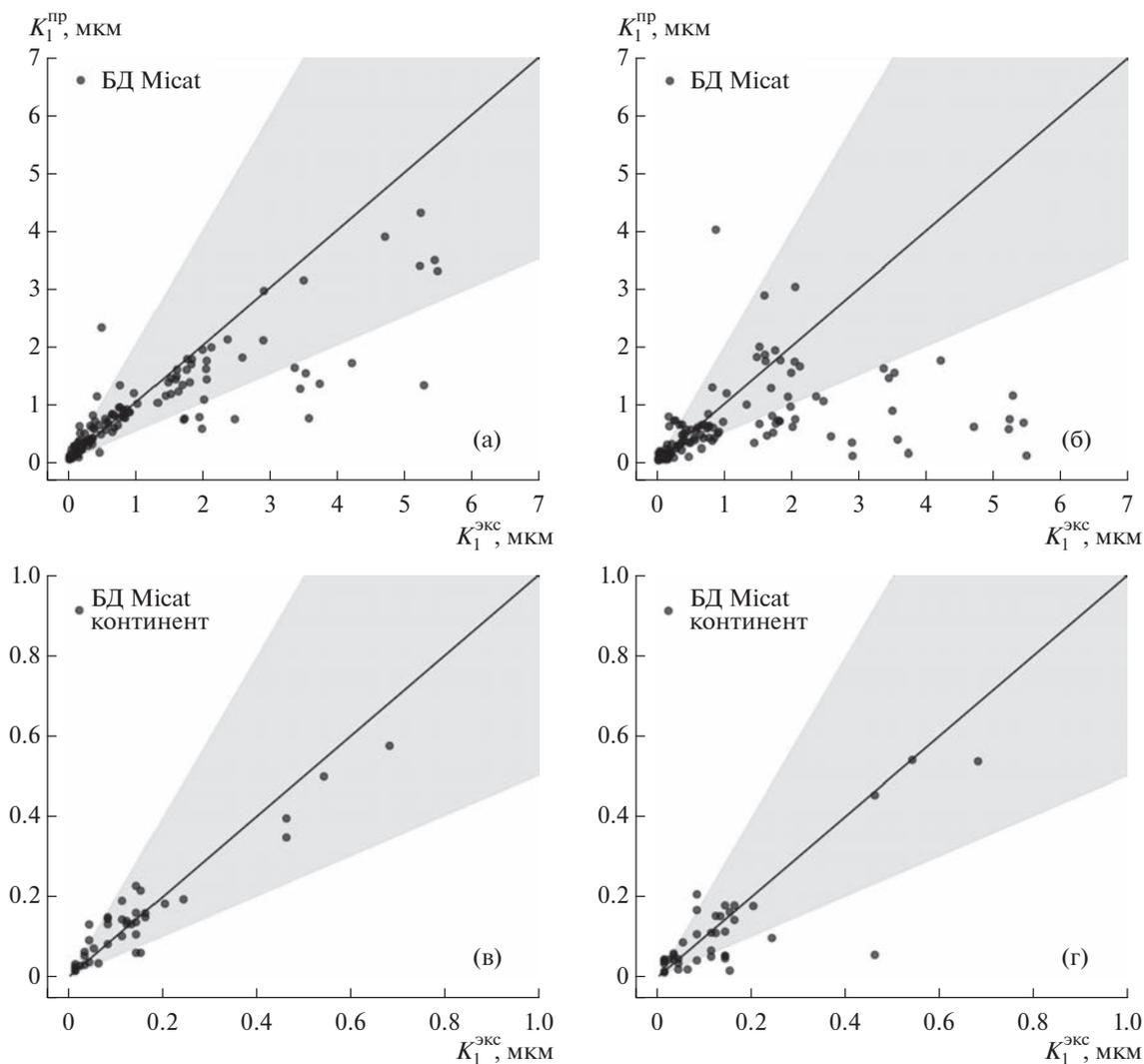


Рис. 4. БД МІСАТ. Соответствие между экспериментальными и предсказанными значениями K_1 по RF1 (а), ФДОС (б), RF2 (в), ФДОН (г).

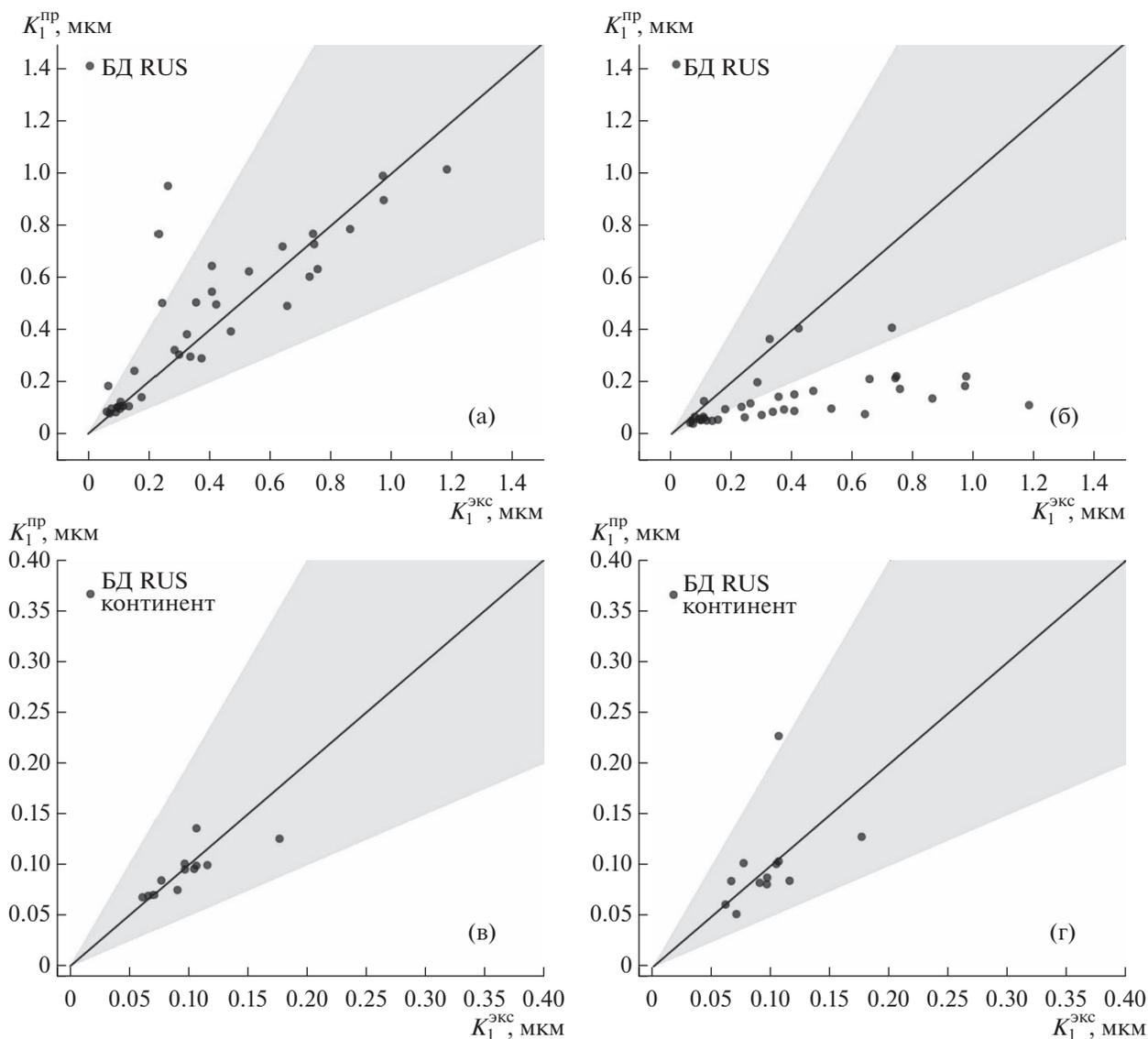


Рис. 5. БД RUS. Соответствие между измеренными и предсказанными значениями по RF1 (а), ФДО^С (б), RF2 (в), ФДО^Н (г).

тов) по моделям RF2 и ФДО^Н (табл. 7). Соответствие фактических и прогнозных значений K_1 представлено на рис. 4. Все критерии достоверности модели RF1 для БД МІСАТ несколько хуже, чем для БД ISO (табл. 7). Однако, модель RF1 дает более точные предсказания K_1 в местах испытаний проекта МІСАТ, чем ФДО^С: ошибка MAPE и SMAPE меньше, а коэффициент PSV – больше. Для континентальной выборки БД МІСАТ статистические критерии достоверности модели RF2 также лучше, чем для ФДО^Н (табл. 7).

БД RUS. Статистические критерии достоверности всех моделей были рассчитаны для полной базы данных (38 объектов) и континентальной выборки (12 объектов). Соответствие фактиче-

ских и прогнозных значений K_1 представлено на рис. 5. Для полной БД RUS точность прогноза K_1 при использовании RF1 значительно выше, чем для ФДО^С (рис. 5а, 5б). Результат прогноза по модели RF1 характеризуют меньшие значения MAPE и SMAPE, чем для ФДО^С (табл. 7). Число предсказанных K_1 , которые имеют допустимую ошибку для обеих моделей отличается значительно: коэффициент PSV = 90 и 39% для RF1 и ФДО^С, соответственно.

Для континентальных объектов БД RUS предсказания K_1 по обеим моделям сопоставимы и достаточно высоки (рис. 5в, 5г), что отражается в показателях достоверности моделей (табл. 7). Так, число предсказанных по ФДО^Н значений K_1 ,

которые имеют допустимую ошибку, равно 92%, что является лучшим результатом для функций “доза–ответ” для всех рассмотренных баз данных. Однако, все значения K_1 , рассчитанные по RF2 попадают в интервал допустимых ошибок (PSV = 100%). Величины MAPE и SMAPE при использовании модели RF2 равны 11 и 12%, соответственно, и примерно в 2 раза ниже, чем для модели ФДО^H.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью алгоритма “случайный лес” получены две модели RF для предсказаний годовых коррозионных потерь (K_1) алюминия в открытой атмосфере в различных регионах мира. Модель RF1 получена на объединенной базе данных, которая включает данные программ ISO CORRAG, MICAT и RUS, и предсказывает величины K_1 по значениям T , RH , $[SO_2]$, $[Cl^-]$. Модель RF2 получена на объединенной базе данных, которая включает данные, полученные в континентальных местах испытаний программ MICAT и RUS, и предсказывает величины K_1 по значениям T , RH , $Prec$, $[SO_2]$.

Достоверность предсказаний моделей RF оценивалась по совокупности статистических критериев: обобщенному коэффициенту детерминации R_{new}^2 , MAPE, симметричной средней относительной ошибке SMAPE и коэффициенту CRV. Коэффициент CRV был предложен в этой работе и показывает долю предсказаний K_1 , относительная ошибка которых не выходит за интервал ошибок, допустимый в соответствии со стандартом [1].

Проведено сравнение точности предсказаний K_1 по моделям RF и двум функциям “доза–ответ” (ФДО): ФДО стандарта [1] для всех типов атмосферы и новой ФДО [5] для не морской атмосферы. Показано, что для объединенных баз данных достоверность обеих моделей RF лучше, чем ФДО.

Сопоставление точности прогнозов коррозионных потерь по моделям RF и ФДО, проведенное на базах данных отдельных испытательных программ, подтвердило, что модели RF дают более точный прогноз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ISO 9223:2012(E). Corrosion of metals and alloys. Corrosivity of atmospheres. Classification, determina-

tion and estimation, International Standards Organization, Geneva, 2012.

2. ISO 9224:2012(E) Corrosion of metals and alloys. Corrosivity of atmospheres. Guiding values for the corrosivity categories, 2012.

3. Panchenko Yu.M., Marshakov A.I. // *Corr. Sci.* 2016. V. 109. P. 217.

4. Abramova M.G., Panchenko Y.M., Vetrova E.Y. et al. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2021. V. 57. № 7. P. 1272–1282.

5. Panchenko Yu.M., Marshakov A.I., Nikolaeva L.A., Ignonin T.N. // *Civil Eng. J.* 2020. V. 6. № 8. P. 1503.

6. Knotkova D., Boschek P., Kreislova K. In *Atmospheric Corrosion*, Kirk W.W. and Lawson H.H., Eds., Philadelphia, PA, USA: American Soc. Test. Mater., 1995. P. 38.

7. Morcillo M., In *Atmospheric Corrosion*, Kirk W.W. and Lawson H.H., Eds., Philadelphia, PA, USA: American Soc. Test. Mater. 1995. P. 257.

8. Tidblad J., Kucera V., Mikhailov A.A., Henriksen J., Kreislova K., Yaites T., Stöckle B., Schreiner M. // *Water, Air, and Soil Pollution*. 2001. V. 130. P. 1457.

9. Панченко Ю.М., Шувихина Л.А., Михайловский Ю.Н. // *Защита металлов*. 1982. Т. 18. С. 575.

10. Panchenko Yu.M., Marshakov A.I., Nikolaeva L.A., Ignonin T.N. // *Corr. Eng. Sci. Tech.* 2020. V. 55. № 8. P. 655.

11. Breiman L. // *Machine Learning*. 2001. V. 45. P. 5.

12. Zhi Y., Fu D., Zhang D., Yang T., Li X. // *Metals*. 2019. V. 9. № 3. P. 383.

13. Yan L., Diao Y., Gao K. // *Materials*. 2020. V. 13. № 15. P. 3266.

14. Zhi Y., Jin Z., Lu L., Yang T., Zhou D., Pei Z., Wu D., Fu D., Zhang D., Li X. // *Corrosion Science*. 2021. V. 178. № 109084.

15. Panchenko Yu.M., Marshakov A.I., Bardin I.V., Shklyaev A.V. // *Prot. Metals Phys. Chem. Surf.* 2019. V. 55. №. 4. P. 753.

16. Mikhailov A.A., Tidblad J., Kucera V. // *Prot. Metals*. 2004. V. 40. № 6. P. 541.

17. Tidblad J., Kucera V., Mikhailov A.A., Knotkova D. In *Outdoor Atmospheric Corrosion*, Townsend H.E., Eds., West Conshohocken, PA, USA: American Soc. Test. Mater., 2002, p. 73.

18. Panchenko Yu.M., Marshakov A.I., Nikolaeva L.A., Kovtanyuk V.V. // *AIMS Materials Sci.* 2018. V. 5. № 4. P. 624.

19. Scikit-learn. Machine Learning in Python // <https://scikit-learn.org/stable/index.html>

20. https://scikit-learn.org/stable/modules/generated/sklearn.model_selection.GridSearchCV.html

АКАДЕМИКУ ЦИВАДЗЕ АСЛАНУ ЮСУПОВИЧУ – 80 ЛЕТ

DOI: 10.31857/S0044185622700115, EDN: CIPFR



20 января 2023 г. отмечается 80-летний юбилей академика, профессора, доктора химических наук, заместителя Президента Российской академии наук, члена Президиума РАН, Руководителя Секции наук о материалах Отделения химии и наук о материалах РАН, Председателя научного совета РАН по физической химии, заместителя председателя Научного совета РАН по материалам и наноматериалам, члена Бюро научного совета РАН по глобальным экологическим проблемам, члена бюро Научно-издательского совета РАН, Президента Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, научного руководителя Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН Аслана Юсуповича Цивадзе.

Вся его научная и педагогическая деятельность связана с химией. После окончания факультета химической технологии Тбилисского политехнического института в 1967 г. А.Ю. Цивадзе поступает в аспирантуру Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и в

1970 г. успешно защищает кандидатскую диссертацию, а в 1979 г. докторскую диссертацию на тему “Спектрохимия амидокомплексов металлов” по специальности неорганическая химия. В 1982 году под руководством А.Ю. Цивадзе в ИОНХ РАН создается лаборатория координационной химии щелочных и редких металлов, основной тематикой которой становится спектроскопия координационных соединений, химия и технология краун-соединений, разделение изотопов. С 2002 года А.Ю. Цивадзе возглавляет Институт физической химии РАН, который в 2006 г. объединяется с институтом электрохимии РАН и становится Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

В 1997 году А.Ю. Цивадзе выбирают членом-корреспондентом, а в 2003 г. действительным членом Российской академии наук.

В России и за рубежом академик Цивадзе известен как крупный специалист в области координационной и супрамолекулярной химии, автор более 800 научных трудов, в том числе 12 книг, более 80 патентов, 19 обзоров. Научная школа академика А.Ю. Цивадзе известна значительным вкладом в развитие различных направлений исследований: синтез и физико-химическое исследование металлокомплексов с краун-лигандами и другими макроциклическими соединениями, спектрально-конформационный анализ краун-соединений; экстракционное разделение металлов и их изотопов с помощью краун-соединений; разработка методов синтеза краунфталоцианинатов и порфиринов металлов, изучение особенностей супрамолекулярной химии гетеротопных рецепторов на основе макроциклических соединений, разработка физико-химических основ создания ион-, газоселективных сенсоров, электрохромных материалов, материалов для нелинейной оптики, фотовольтаики и фоторефракции.

Под руководством А.Ю. Цивадзе разработан метод спектрально-конформационного анализа краун-соединений, позволяющий на основе данных ИК- и Раман спектров, квантово-химических расчетов определить геометрические параметры краун-соединений как в кристаллическом состоянии, так и в растворах. Синтезировано более 300 краун-соединений и установлены закономерности конформационных изменений краун-лигандов при комплексообразовании. Развитие

конформационного анализа и особенно спектрально-конформационного анализа позволило на примере большого числа комплексов проанализировать конформационные изменения, происходящие в краун-лигандах под влиянием тех или иных факторов (например, под влиянием периферийных заместителей, металла-комплексообразователя, анионов, растворителя и др.). В результате был предложен принципиально новый конформационный подход к модификации свойств макрогетероциклических соединений, в основе которого лежит направленное изменение конформационного равновесия, а как следствие, комплексообразующих и ион-селективных свойств краун-лигандов. Разработанные принципы молекулярного стереодизайна краун-соединений позволяют проводить целенаправленный поиск высокоселективных экстракционных систем для разделения изотопов. В результате разработаны новые методы разделения изотопов лития, магния, кальция и калия с помощью краун-соединений. Созданы физико-химические основы экологически безопасных, энергосберегающих технологических процессов разделения близких по свойствам веществ с помощью краун-соединений.

Важным этапом исследований академика А.Ю. Цивадзе стало развитие нового направления координационной и супрамолекулярной химии макроциклических соединений – гетеротопные тетрапиррольные соединения – от синтеза к материалам. Академиком А.Ю. Цивадзе и его сотрудниками впервые осуществлено систематическое исследование особенностей координационной и супрамолекулярной химии комплексов *p*-, *d*- и *f*-переходных металлов с краунфталоцианиновыми лигандами. Предложены и реализованы методы синтеза гетеролептических сэндвичевых бис- и трисфталоцианинатов редкоземельных элементов, содержащих незамещенный и краунзамещенный фталоцианиновые, а также порфириновые лиганды. Разработанные подходы к высокоэффективному синтезу краунфталоцианинатов являются основой для развития теории и практики направленного получения краун-замещенных фталоцианинатов заданного строения, и, как следствие, заданных свойств.

Проведено систематическое спектральное исследование процессов катион-индуцированной агрегации краунфталоцианинатов металлов, на основе которого выявлены закономерности образования супрамолекулярных ансамблей различной архитектуры. Полученные результаты имеют высокое значение для практического применения краунфталоцианинатов в современных технологиях. Выявленные закономерности образования супрамолекулярных ансамблей на основе краунфталоцианинатов позволяют управлять процессом супрамолекулярной сборки компози-

тов различной архитектуры с целью создания на их основе материалов для полупроводниковой техники, сенсорных, электрохромных устройств, ион-селективных электродов, нелинейной оптики. Обнаружена необычная калий-натриевая селективность комплексов кобальта(II) и рутения(II) с тетра-15-краун-5-фталоцианином, позволяющая определять эти ионы в биологических жидкостях при их совместном присутствии. Супрамолекулярные полимерные композиты на основе тетра-15-краун-5-фталоцианинатов рутения(II) и галлия(III), характеризующиеся высокими значениями оптической нелинейности третьего порядка, позволят создать тонкие (микронной толщины) фоторефрактивные слои для усиления информационных лазерных лучей оптического и ближнего инфракрасного диапазона. Эти же слои перспективны для телекоммуникационных технологий и медицинской диагностики. Благодаря этим исследованиям возможна разработка технологии получения материалов для оптических компьютеров, а именно для усиления информационных лазерных лучей и в качестве энергонезависимых элементов памяти.

Под руководством А.Ю. Цивадзе с целью разработки высокочувствительных, стабильных и высокоэффективных молекулярных машин и переключателей предложен новый принцип создания стабильных и эффективных наноэлектромеханических систем (“наномускул”) на основе новых бискраунфталоцианинатов лантанидов с высоким быстродействием. Предложены оригинальные синтетические подходы, позволяющие получать “библиотеки” новых полифункциональных гомо- и гетеролептических комплексов редкоземельных элементов с макроциклическими тетрапиррольными соединениями, для создания на их основе молекулярных устройств – наносенсоров и элементов наноэлектроники. Для моносорбов и элементов двухпалубного краун-фталоцианината церия впервые установлен эффект индуцированного ориентацией редокс-переключения, состоящего в управляемом обратимом переносе электрона между металлоцентром и лигандом.

В настоящее время под руководством А.Ю. Цивадзе ведутся работы по инновационным направлениям, таким как электронно-лучевая конверсия попутных нефтяных газов, биомассы и отходов, создание топливных элементов и литиевых аккумуляторов нового поколения, разработка принципиально новых моделей органических светодиодов и преобразователей солнечной энергии, фоторефрактивных материалов, молекулярных переключателей и сенсоров, элементов памяти молекулярных компьютеров, сорбционных материалов и др.

Научные разработки А.Ю. Цивадзе отмечены рядом государственных премий и наград: премия Совета Министров СССР первой степени (Новые вещества и материалы для электроники, 1975 г.), Государственная премия Российской Федерации (Краун-соединения в химии и технологии, 2000 г.), премия правительства Российской Федерации в области науки и техники (Тетрапиррольные соединения для технических целей, 2002 г.), Премия Правительства РФ в области образования (учебник для ВУЗОВ “Неорганическая химия. Химия элементов”, 2010 г.), премия имени Л.А.Чугаева РАН за работы в области комплексных соединений (Координационные соединения металлов с краун-замещенными фталоцианиновыми лигандами, 2009 г.). Он также удостоен Государственной премии Грузии (1998 г.) и награжден орденом Дружбы (2000 г.), орденом Почета (2008 г.), Золотой медалью Итальянского химического общества (2009 г.), Орденом Александра Невского (2019 г.).

Академик А.Ю. Цивадзе ведет активную педагогическую деятельность и уделяет большое внимание привлечению талантливой молодежи к научной работе, развитию научно-образовательного комплекса. Он является заведующим кафедрой неорганической химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова, профессором МГУ им. М.В.Ломоносова, РХТУ им. Д.И.Менделеева, почетным профессором Тайваньского технологического университета. Им подготовлены 22 кандидата и 2 доктора химических наук. Большое внимание А.Ю. Цивадзе уделяет организационно-научной деятельности, являясь председателем научного совета ОХНМ РАН “Физическая химия”, главным редактором журналов “Физикохимия поверхности и защита материалов”, “Электрохимия”, “Физическая химия”, членом редколлегий журналов “Координационная химия”, “Химическая технология”, координатором программы фундаментальных исследований РАН “Новые подходы к повышению коррозионной и радиационной стойкости материалов”, членом экспертного совета ВАК при Правительстве Российской Федерации, членом специализированных советов по защите докторских и кандидатских диссертаций при ИФХЭ РАН, ИОНХ РАН, при МИТХТ им. М.В. Ломоносова, членом бюро Совета директоров РАН.

На протяжении многих лет А.Ю. Цивадзе являлся членом Президиума Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, а в 2012 г.

избран его Президентом. Начиная с 1975 г. Аслан Юсупович Цивадзе принимает самое активное участие в подготовке, организации и проведении Менделеевских съездов по общей и прикладной химии – самого значительного мероприятия в области химической науки, технологии, промышленности и химического образования, сначала в качестве главного ученого секретаря, а в 2007, 2011, 2016 и 2019 г. в качестве заместителя председателя организационного комитета и председателя программного комитета. Ежегодно под руководством академика Цивадзе организуются и проводятся конференции и школы молодых ученых в области физической и координационной химии.

А.Ю. Цивадзе активно участвует в международном сотрудничестве, он руководит исследованиями ИФХЭ РАН в рамках Европейской исследовательской ассоциации “Супрамолекулярные системы в химии и биологии” (“SupraChem” – 2005–2012 гг.), международными проектами AR-CUS (Action en Region de Cooperation Universitaire et Scientifique) Франция (Бургундия) – Россия (2007–2011 гг.), и Франция (Эльзас) – Россия – Украина (2007–2011 гг.). Он является соруководителем Российско-Французской лаборатории LAMREM, “Лаборатория макроциклических систем и материалов на их основе” (2010–2018) и SENA “Перспективы разделения элементов” (2010–2018). В 2016 г. указом Премьер министра Французской Республики за заслуги в области образования и науки академику Цивадзе Аслану Юсуповичу было присвоено почетное звание офицера французского национального Ордена Академических пальм (officier dans l’Ordre national des Palmes Academiques).

Уважаемый Аслан Юсупович!

Примите наши самые искренние и горячие поздравления! От всей души желаем Вам крепкого здоровья и долгой творческой деятельности, новых научных достижений и талантливых учеников, новых свершений, творческих удач и успехов в Вашем благородном деле! Мы уверены, что неистошимая энергия, знания и опыт послужат развитию и успеху всех Ваших инициатив и начинаний.

Редакционная коллегия и редакция журнала “Физикохимия поверхности и защита материалов”, коллектив сотрудников Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН