

ISSN 0044-1856

Том 59, Номер 4

Июль - Август 2023



ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ



www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 4, 2023

Физико-химические процессы на межфазных границах

Адсорбционная деформация в многокомпонентных пористых системах

Ю. К. Товбин 343

Уравнения двухкомпонентной адсорбции из жидкости на твердой поверхности с учетом ее деформации и электрического заряда на ней

Э. М. Подгаецкий 353

Извлечение ионов меди композиционными сорбентами на основе хитозана из водных растворов в присутствии поверхностно-активного вещества

В. А. Габрин, Т. Е. Никифорова 364

Адсорбционные характеристики пленки алюминия легированного празеодимом

А. И. Киселев, Н. А. Попов, В. Г. Шевченко 373

Получение фотоактивных композитов TiO_2 /цеолит LTA по растворной технологии в гидротермальных условиях

Н. Л. Овчинников, Н. М. Виноградов, Н. Е. Гордина, М. Ф. Бутман 380

Наноразмерные и наноструктурированные материалы и покрытия

О формировании спектрально-селективных термооксидных покрытий на поверхности хромистой стали для использования в устройствах солнечной энергетики

В. А. Котенев 387

Влияние редокс электролита на электрохимические характеристики нанокompозитного электрода пэдот-(1,2-нафтохинон-4-сульфонат натрия)/мунт

Г. П. Шумакович, И. С. Васильева, В. В. Емец, В. А. Богдановская, А. В. Кузов, В. Н. Андреев, О. В. Морозова, А. И. Ярополов 397

Особенности селективного лазерного сплавления порошка алюминия, модифицированного гелем пентоксида ванадия

В. Г. Шевченко, Д. А. Еселевич, А. В. Конюкова 405

Новые вещества, материалы и покрытия

Структура, термическая стабильность, жаростойкость и диффузионно-барьерные свойства покрытий в системе $\text{Mo}-\text{Y}-\text{Si}-\text{B}$

Ф. В. Кирюханцев-Корнеев, А. Д. Сытченко, П. А. Логинов, Е. А. Левашов 410

Повышение износостойкости среднеуглеродистой стали катодным электролитно-плазменным бороазотированием

С. А. Кусманов, И. В. Тамбовский, Т. Л. Мухачева, С. С. Кораблева, И. А. Кусманова, Р. Д. Белов 424

Защитные покрытия на основе диборида титана и углеродных наполнителей

Н. В. Огорельцева, Е. Н. Федорова, Г. Е. Нагибин, И. И. Пузанов, А. С. Демьянов 433

Физико-химические проблемы защиты материалов

Коррозионные свойства медицинского сплава TiNi с биоинертными покрытиями

*В. И. Урбан, В. В. Рубаник, В. В. Рубаник мл., Д. А. Багрец, В. Г. Дородейко,
D. E. L. Vieira, A. N. Salak*

444

Влияние добавок натрия на анодное поведение алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1, в среде электролита NaCl

И. Н. Ганиев, Г. М. Рахматуллова, Ф. Ш. Зокиров, Б. Б. Эшов

451

Методы изучения физико-химических систем

Ацетон-нейтральный адсорбционный сенсор влажности выдыхаемого воздуха при диагностике сахарного диабета

В. Н. Симонов, А. А. Фомкин, А. В. Школин, И. Е. Меньщиков

456

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.12+536.77

АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОРИСТЫХ СИСТЕМАХ

© 2023 г. Ю. К. Товбин*

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

**e-mail: tovbinyk@mail.ru*

Поступила в редакцию 01.02.2023 г.

После доработки 08.05.2023 г.

Принята к публикации 12.05.2023 г.

Обсуждается обобщение процедуры расчета локальных механических модулей многокомпонентных пористых материалов в процессе адсорбционной деформации смесью адсорбированных молекул. Пористая система моделируется двухуровневой структурной моделью, состоящей из связанных между собой системы глобул/зерен и системы пор, внутри которых происходит адсорбция. Адсорбат одновременно влияет на внешнюю и внутреннюю поверхность адсорбента, меняя объем образца с фиксированным количеством адсорбента. На основе двухуровневых структурных моделей деформируемых пористых тел в рамках модели решеточного газа сформулированы уравнения, обеспечивающие самосогласованное описание изменения их объема и парциальных изотерм адсорбции как функции внешнего давления адсорбата при фиксированной температуре. Для простоты изложения схемы расчета принята соизмеримость размеров атомов твердого тела и компонентов мобильной фазы адсорбата. Молекулярный уровень отражает собственный объем молекул и их латеральное взаимодействие в квазимикроскопическом приближении. Надмолекулярный уровень модели представлен в виде зерна пористого материала с заданной функцией распределения связанных между собой пор разного типа и размера. На примере модуля сжатия рассмотрена методика расчета средних локальных механических модулей, характеризующих механические свойства твердых тел.

Ключевые слова: термодинамика твердого тела, механические модули, адсорбция, микроскопическая теория, смеси, модель решеточного газа, неинертные адсорбенты, деформация твердого тела

DOI: 10.31857/S0044185623700511, **EDN:** VYVC0V

1. ВВЕДЕНИЕ

В теории адсорбции очень длительное время основополагающей считалась работа [1], в которой адсорбент полагался инертным. Это положение постепенно оспаривалось под влиянием экспериментальных работ (см. обзор этих работ [2], а также ссылки в [3–7]). Постановка задачи об учете деформируемости адсорбента в ходе процесса адсорбции связывает состояние физико-химических свойств адсорбата с изменением механического состояния адсорбента. Переход адсорбтива в связанное состояние меняет состояние приповерхностной области адсорбента. При наличии деформации адсорбент не может считаться полностью инертным и необходимо учитывать, как изменение плотности адсорбата меняет упругие характеристики твердого адсорбента и его колебательный спектр. В общем случае происходят более значительные изменения адсорбента, меняющего поверхностный состав и структуру. Адсорбат одновременно влияет на внешнюю и внутреннюю поверхность адсорбента, меняя объ-

ем образца с фиксированным количеством адсорбента. Это обстоятельство требует совместного и равноточного описания состояния адсорбата и адсорбента при текущих значениях величин температуры системы и внешнего давления. (В общем случае дополнительно нужно требовать учет возможных механических нагрузок на зерна адсорбента [8].)

Наиболее полное термодинамическое рассмотрение процесса адсорбционной деформации сформулировано в работе [8], в которой учитывается сложный характер пористых материалов, структуру которых можно моделировать с помощью двухуровневой модели на надмолекулярном и молекулярном уровнях [9, 10]. В этом подходе используется единый способ описания пространственного распределения компонентов твердого адсорбента и мобильного флюида адсорбата с помощью модели решеточного газа (МРГ) [10–12]. В работе [2] на основе МРГ были рассмотрены слоевые модели плоских границ раздела фаз для любого числа компонентов в твердом теле и в ад-

сорбате. В рамках двухуровневой модели были построены уравнения для двухкомпонентных твердых адсорбентов и однокомпонентного адсорбата. В данной работе обсуждается вопрос о переходе на описание адсорбционной деформации в многокомпонентных твердых адсорбентах и в смесях молекул адсорбата в рамках двухуровневой модели. Ряд положений общего термодинамического подхода при этом не меняется. В первую очередь это относится к совместному учету изменения механического состояния системы за счет повышенного внешнего давления или путем механических нагрузок на зерна адсорбента, рассмотренного в работе [8]. Он требует дополнительных микроскопических моделей для контактов зерен адсорбента и внешнего источника деформаций. Обсуждаемая модификация уравнений за счет многокомпонентности самого адсорбента или адсорбата не зависит от этого фактора и здесь не обсуждается.

С многокомпонентными адсорбентами и смесями молекул адсорбата приходится иметь дело при обсуждении влияния реального многокомпонентного состава паров и жидкостей в пористых и дисперсных материалах, которые редко бывают однокомпонентными, и в которых происходят сложные процессы перераспределения компонентов, особенно на границах раздела фаз. Это приводит к поверхностной сегрегации компонентов, или даже к их объемному расслаиванию в своих фазах, что может влиять на процессы транспорта и на протекание стадий химических превращений внутри пространства пор [13–16].

Основное внимание данной работы уделяется учету локальных микроскопических характеристик колебательного движения компонентов, ответственных за изменение среднего параметра решеточной системы, при изменении плотности и состава смесей адсорбционного флюида и твердого тела. Для описания микроскопических распределений в многокомпонентных конденсированных системах необходимо введение кластерных ФР [2], чтобы учесть разные связанные ассоциаты и их колебания [17], а также как эти коэффициенты упругости колебательных движений входят в средние локальные механические модули.

2. СТРУКТУРНЫЕ ФУНКЦИИ

В МРГ объем системы V делится на ячейки порока размера твердой сферы частицы. Такой выбор величины $v_0 = \gamma_s \lambda^3$ (γ_s – фактор формы) накладывает условие однократного заполнения объема ячейки при помещении в нее молекулы; λ – среднее расстояние между молекулами в плотной фазе. Учитывая явный вид потенциала Леннард–Джонса (Л–Д) [18], имеем, что $\lambda = 2^{1/2} \sigma$, где σ – размер твердой сферы. Всего имеется три шкалы

размеров: молекулярный (L_1), надмолекулярный (L_2) и размер образца (L_3).

Пусть объем системы $V = L_3^3$ разбит на два типа фаз m : 1) пространство пор, и 2) пространство твердого тела. Каждая из областей включает в себя также области границ раздела твердое – пора, относящиеся к данной фазе в силу не смешивания контактирующих фаз (это условие допускает наличие шероховатых границ раздела фаз). Символ $q \in m$ означает, что данная группа узлов на мезо-уровне L_2 относится к указанным областям. Тогда символ (m, q) указывает на характерные подобласти типа q в области m .

Обозначим, соответственно, через $t(m)$ и $t(m, q)$ число типов узлов в области m и в подобласти q области m ; причем должно быть $\sum_q t(m, q) = t(m)$. Введем ниже везде символ f – символ типа узлов в подобласти (m, q) , и будем предполагать слоевое или квази-слоевое расположение узлов типа f . Кроме того, между соседними порами есть области сочленения со своими номерами типа узлов $f \in t_m(qp)$ [9, 10], что по инверсии фаз соответствует также твердой фазе в области сочленения пор.

В двухуровневой структурной модели объема пористого тела [9, 10] будем моделировать пористую структуру с помощью участков пор некоторого характерного размера L_2 ($L_3 \gg L_2 \gg \lambda$), где λ – размер адсорбата. Надмолекулярный уровень включает в себя участки пористого тела с характерным размером H определенной геометрии (шелевидные, цилиндрические и сферические), где H – ширина для щелей или диаметр для сфер и цилиндров, либо элементарные объемы структуры твердого тела в случае глобулярных систем (тогда геометрия пор задается через характеристики глобул). В общем случае $H \leq L_2$. При $H = L$ пора занимает весь рассматриваемый участок. При $H = 0$ пора отсутствует, что позволяет отразить наличие тупиковых пор, соседствующих с данным участком q .

Будем отражать символом $m = 1$ объем пор и $m = 2$ область твердого тела. Символ H_m означает, что элементарные объемы пор и областей твердых тел характеризуются характерными размерами H_m . Для каждой фазы m зададим надмолекулярную структуру функциями распределений (ФР) F_q – характеризующих долю участков типа q , и F_{qp} – характеризующих вероятность нахождения рядом с участком типа q участка типа p , $\sum_p F_{qp} = F_q$, $1 \leq q, p \leq t(m)$, где $t(m)$ – число типов рассматриваемых участков пористого тела. Также введем функцию H_{qp} – условную вероятность нахождения участка поры типа p около участка поры типа q (в некотором выбранном направлении), $F_{qp} = F_q H_{qp}$, причем $\sum_p H_{qp} = 1$.

(Если формально допустить, как в работе [2], что символ q может иметь отрицательные значения для твердого тела, и положительные значения для области пор, то символ m можно опустить.)

Аналогично для молекулярного уровня можно составить балансовые связи для внутренних типов узлов f и g , где $F_{q,f}$ — доля узлов типа f для поры типа q , $\sum_f^{t(m,q)} F_{q,f} = F_q$. Функции $H_{q,f;p,g}$ характеризуют вероятность нахождения пары узлов q, f и p, g . Условные распределения узлов разного типа могут быть выражены через условную парную корреляционную функцию $H_{q,f;p,g} = F_{q,f;p,g}/F_{q,f}$ и $\sum_{g=1}^{t(m,p)} H_{q,f;p,g} = H_{qp}$. Таким образом, в каждой области $m = 1$ и 2 , есть свои числа узлов типа $f \in t(m, q)$.

3. МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ УРОВЕНЬ

На молекулярном уровне МРГ учитывает собственный объем молекул, исключая двойное заполнение ячейки (узла) разными молекулами, и взаимодействия между ними (ниже используется квазихимическое приближение (КХП) учет взаимодействия). МРГ применима в широких диапазонах изменений концентраций флюида и температур [10–12]. В рассматриваемой модели для каждого узла типа f , $1 \leq f \leq t(1, q)$, участка q имеется своя вероятность заполнения $\theta_{q,f}$. Узел q, f характеризуется локальной парциальной константой Генри $a_{q,f}^i = a_{q,f}^{i0} \exp(bE_{q,f}^i)$, $\beta = (k_B T)^{-1}$, $E_{q,f}^i$ — энергия связи молекулы i с атомами стенки поры, она выражается через параметры атом-атомного взаимодействия адсорбат–адсорбент (см. подробнее [10]), k_B — константа Больцмана.

Другими параметрами теории являются параметры парных потенциальных функций взаимодействий между компонентами. Латеральное взаимодействие компонентов ij будем описывать потенциалом Ми: $\epsilon_{q,f;p,g}^{ij} = 4\epsilon_{q,f;p,g}^{ij0} \{(\sigma_{ij}/r_{q,f;p,g}^{ij})^n - (\sigma_{ij}/r_{q,f;p,g}^{ij})^m\}$, где $r_{q,f;p,g}^{ij}$ — расстояния между частицами i и j в разных узлах q, f и p, g ; $\epsilon_{q,f;p,g}^{ij0}$ и σ_{ij} — параметры парного потенциала, n и m — параметры потенциала Ми (значения $n = 12$ и $m = 6$ отвечают потенциалу Л–Д) [18, 19]. Взаимодействия частиц с вакансиями равны нулю: $\epsilon_{q,f;p,g}^{iV} = \epsilon_{q,f;p,g}^{Vj} = \epsilon_{q,f;p,g}^{VV}$ [10, 12].

Концентрационные распределения будем задавать локальными концентрациями $\theta_{q,f}^i$ [2, 8], характеризующими вероятность заполнения узла q, f частицей i , $1 \leq i \leq s_{q,f}$, $s_{q,f}$ — число компонентов в узле q, f ; $\sum_{i=1}^{s_{q,f}} \theta_{q,f}^i = 1$, и парными функциями

$\theta_{q,f;p,g}^{ij}$, характеризующими вероятность нахождения компонентов i и j в ближайших узлах q, f и p, g .

Нормировочные соотношения для парных функций компонентов имеют вид: $\sum_{i=1}^{s_{q,f}} \theta_{q,f;p,g}^{ij} = \theta_{p,g}^j$, и

$\sum_{j=1}^{s_{p,g}} \theta_{q,f;p,g}^{ij} = \theta_{q,f}^i$. Величина $\theta_{q,f}^i$ представляет собой локальную числовую плотность частиц i в узле q, f , где $f \in t(m, q)$ или $t_m(qp)$. Для всей системы величина $\theta_i = N_i/M$ определяет концентрацию компонента i (N_i — число частиц сорта i , M — число узлов). Ее связь с общепринятой концентрацией n_i (число частиц сорта i в единице объема) запишется как $\theta_i = n_i v_0$, где v_0 — средний объем узла.

Равновесное распределение компонентов системы по пространству описывается функциями $\theta_{q,f;p,g}^{ij}$, подчиняющимися, использованному в теории [2, 8] и в данной работе, уравнению КХП:

$$\theta_{q,f;p,g}^{ii} \theta_{q,f;p,g}^{jj} = \theta_{q,f;p,g}^{ij} \theta_{q,f;p,g}^{ji} \times \exp\{\beta[\epsilon_{q,f;p,g}^{ii} + \epsilon_{q,f;p,g}^{jj} - \epsilon_{q,f;p,g}^{ij} - \epsilon_{q,f;p,g}^{ji}]\}, \quad (1)$$

иначе эволюция парных функций должна рассчитываться по кинетическим уравнениям [2, 8]. С помощью парных функций введем также кластерные функции распределений, которые характеризуют вероятность реализации кластеров вокруг центрального узла q, f с компонентом i :

$$\Lambda_{q,f;p,g}^i(\{k_{q,f;p,g}^{ij}\}) = C_{z_{q,f;p,g}}^{\{k_{q,f;p,g}^{ij}\}} \prod_{j=1}^{s_{p,g}} [t_{q,f;p,g}^{ij}]^{k_{q,f;p,g}^{ij}}, \quad (2)$$

здесь $t_{q,f;p,g}^{ij}$ — условная вероятность нахождения компонента j на узле p, g рядом с компонентом i на узле q, f ; $\{k_{q,f;p,g}^{ij}\}$ — полная совокупность чисел соседей, означающих число соседних компонентов j на узлах p, g — эти числа характеризуют состав локального кластера/ассоциата который определяет колебательный вклад в рамках квази-димерной модели колебаний [10, 17]. Здесь $C_{z_{q,f;p,g}}^{\{k_{q,f;p,g}^{ij}\}}$ есть число сочетаний, характеризующее статвес конфигурации с заданным числом связей $k_{q,f;p,g}^{ij}$; причем для числа соседних вакансий имеем $k_{q,f;p,g}^{iV} = z_{qp} - \sum_{j=1}^{s_{p,g}-1} k_{q,f;p,g}^{ij}$.

4. ЛОКАЛЬНЫЕ ПАРЦИАЛЬНЫЕ ИЗОТЕРМЫ

Для расчета парциальных изотерм адсорбции $\theta_i(P)$ для локальных заполнений узлов разных групп $\theta_{q,f}^i$ используем выражения работы [8–10, 12], учитывающих энергетическую неоднородность узлов решетки и взаимодействия между ближайшими частицами. Парциальные изотермы

как функции внешнего давления молекул адсорбтива $\{P_j\}$ записываются в виде взвешенных слагаемых от локальных парциальных изотерм для каждого типа узла в виде

$$\theta_i(\{P_j\}) = \sum_{q,f=1}^{i_{l,q}} F_{q,f} \theta_{q,f}^i(\{P_j\}), \quad (3)$$

$$\exp(\beta \mu_{q,f}^{is}) = \beta v_{q,f}^0 \exp(\beta E_{q,f}^i) P_i = \theta_{q,f}^i \Lambda_{q,f}^i / \theta_{q,f}^s,$$

где величина $\mu_{q,f}^{is} = \mu_{q,f}^i(\text{con}) - \mu_{q,f}^s(\text{con})$ есть разность между конфигурационными составляющими химических потенциалов компонента i и вакансии (индекс s относится к вакансиям), опре-

деляющими локальное равновесие в узле q, f ; параметр $E_{q,f}^i$, входящий в локальную константу Генри $a_{q,f}^i$, может быть функцией температуры и локального состава вокруг узлов q, f и p, g ; $\Lambda_{q,f}^i$ — функции неидеальности, учитывающие латеральные взаимодействия $\epsilon_{q,f;p,g}^{ij}$ между частицами j , находящимися в соседних узлах p, g и частицей i в узле q, f , и отражающая влияние соседей компонента i в узле q, f на ее внутренние движения. Для мобильной фазы и для адсорбента имеем, соответственно:

$$\Lambda_{q,f}^i = \prod_{p,g} \sum_{\mathbf{k}(q,f;p,g)} \int_{\lambda_{q,f;p,g}-b_{q,f;p,g}^-}^{\lambda_{q,f;p,g}+b_{q,f;p,g}^+} \frac{\theta_{q,f}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \{\lambda_{q,f;p,g}\}) S(\lambda_{q,f;p,g}) d\lambda_{q,f;p,g}}{Q_{q,f}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \{\lambda_{q,f;p,g}\})}, \quad (4)$$

$$\Lambda_{q,f}^i = \prod_{p,g} \sum_{\mathbf{k}(q,f;p,g)} \frac{\theta_{q,f}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \{\lambda_{q,f;p,g}\})}{Q_{q,f}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \{\lambda_{q,f;p,g}\})}.$$

Для перебора всех конфигураций компонентов смеси введено сокращенное обозначение в виде суммы по $\mathbf{k}(q, f; p, g)$: $\sum_{\mathbf{k}(q,f;p,g)} \equiv \sum_{k_{q,f;p,g}^{i1}=0}^{z_{q,f;p,g}} \sum_{k_{q,f;p,g}^{i2}=0}^{z_{q,f;p,g}-k_{q,f;p,g}^{i1}} \dots \sum_{k_{q,f;p,g}^{is}=0}^{z_{q,f;p,g}-k_{q,f;p,g}^{i1}-\dots-k_{q,f;p,g}^{i{s-1}}}$, здесь $k_{q,f;p,g}^{i*} = \sum_{j=1}^{s_{p,g}-2} k_{q,f;p,g}^{ij}$, символ $k_{q,f;p,g}^{ij}$ означает множество частиц j в узле p, g , значения которых меняются $0 \leq k_{q,f;p,g}^{ij} \leq z_{q,f;p,g}$, рядом с центральной частицей сорта i в узле q, f . В КХП функция $\theta_{q,f}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \{\lambda_{q,f;p,g}\})$ в (4) запишется как $\theta_{q,f}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \{\lambda_{q,f;p,g}\}) = \prod_{j=1}^{s_{p,g}} C_{z_{q,f;p,g}}^{\{k_{q,f;p,g}^{ij}\}} \times [t_{q,f;p,g}^{ij} \exp(-\beta \epsilon_{q,f;p,g}^{ij})]^{k_{q,f;p,g}^{ij}}$.

В функциях $\Lambda_{q,f}^i$ введены обозначения для $Q_{q,f}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \{\lambda_{q,f;p,g}\})$ — статсуммы внутренних движений компонента i в узле q, f ; для жидкости $Q_{q,f}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \{\lambda_{q,f;p,g}\}) = Q_{q,f,tr}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \lambda_{q,f;p,g}) Q_{q,f,vib}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \{\lambda_{q,f;p,g}\})$ (подробнее см. [20]), а для твердого тела $Q_{q,f}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \{\lambda_{q,f;p,g}\}) = Q_{q,f,vib}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \{\lambda_{q,f;p,g}\})$. Отличия во внутренних движениях компонента i в узле слоя q, f отражает наличие двух ветвей изотерм на химический потенциал компонента в разных фазах [21]. Отличия для твердого тела и жидкости проявляются в процедурах усреднений по колебаниям и по смещениям центров масс с функциями $S(\lambda_{q,f;p,g})$, где $\lambda_{q,f;p,g}$ — расстояние между центрами ячеек находящимися в соседних слоях q, f и p, g (см. [20, 22]).

В работах [2, 8] указано, что для локальных парциальных изотерм для атомов твердого адсорбента имеются аналогичные выражения, в которых вместо соседних компонент флюида фигурируют компоненты адсорбента. С учетом инверсии фаз в рамках данного подхода нет необходимости дублировать уравнения. При описании адсорбента в формулах (3) отсутствуют вклады $E_{q,f}^i = 0$. Указанные выше условия нормировок на унарные и парные функции одинаково выписываются для объемных областей, содержащих поры и зерна адсорбента. Однако при записи уравнений (3) следует учитывать, что движения компонентов в указанных фазах различаются: в выражениях для предэкспонент $a_{q,f}^{i0}$ входят поступательное и колебательные движения для мобильных компонентов и только колебательные движения для атомов адсорбента.

Равновесное распределение частиц по узлам разного типа $\theta_{q,f}^i$ находится из системы уравнений (3), задавая θ_i итерационным методом Ньютона. Точность решения этой системы не менее чем 0.1%. Плотности сосуществующих газовой и жидкой фаз адсорбата определялись с помощью построения Максвелла [10–12].

Объем и локальные связи. В ходе изменения состояния системы адсорбент–адсорбат меняются эти длины связей. Зная локальные парциальные вклады $\{\lambda_{q,f;p,g}^{ij}\}$ от соседних пар молекул ij и характер распределения компонентов по пространству $\theta_{q,f;p,g}^{ij}$, можно, как указано выше, рассчитать

среднее значение постоянной решетки $\lambda_{q,f;p,g}$, где $\lambda_{q,f;p,g} = \sum_{ij} \lambda_{q,f;p,g}^{ij} \theta_{q,f;p,g}^{ij}$.

Определим средний объем ячейки системы через связи $V = \bar{v}_{q,f}^0 M$, $\bar{v}_{q,f}^0 = v_0$, где M есть число частиц системы, включая вакансии, или полное число узлов.

Обозначим локальное значение объема ячейки $\bar{v}_{q,f}^0$ с номером q, f через $v_{q,f}^0 = \gamma_s \lambda_{q,f;p,g}^2 \times [\lambda_{q,f;p,g-1} + \lambda_{q,f;p,g+1}]/2$, здесь условно символы $p, g \pm 1$ можно заменить на символы $q, f \pm 1$; ω , относящиеся к соседним узлам g в направлении оси $\omega = x, y, z$, от узла q, f . Локальный объем ячейки связан с полным объемом системы V через номер пар соседних узлов q, f и q, g как

$$V(\{\lambda_{q,f;p,g}\}) = \sum_{f=1}^M v_{q,f} = \gamma_s \sum_{q,f=1}^M \prod_{\omega} \lambda_{q,f;\omega}, \quad (5)$$

$$\lambda_{q,f;\omega} = [\lambda_{q,f;q,f-1;\omega} + \lambda_{q,f;q,f+1;\omega}]/2.$$

Величины средних длин связей между узлами $\lambda_{q,f;p,g;\omega}$ относятся к ближайшим соседям, определяющим объемы $v_{q,f}$ ячеек с номером q, f . Сами длины связей находим из указанного ниже условия локального механического равновесия.

Это позволяет сохранить всю микроскопическую информацию о системе. То есть связь между величиной макроскопического элементарного объема V_e (этот объем обычно подразумевается в уравнениях теории упругости и обозначается как dV) и локальными объемами компонентов системы дается в виде $V_e = V_e(\{\theta_{q,f}^i, \theta_{q,f;p,g}^{ij}, \lambda_{q,f;p,g}^{ij}\}_\tau)$, как функция тех же самых микроскопических распределений и длин конкретных связей, как это следует из указанных выше структурных функций двухуровневой модели и заселенности узлов q, f внутри этого объема. Нижний индекс τ указывает характерный интервал времени, к которому относятся указанные величины. На больших временах при достижении фазового равновесия это будет равновесное состояние элементарного объема. Вопросы эволюции и связи рассматриваемой модели с кинетическими уравнениями, описывающими эволюцию адсорбента разбираются в работах [2, 8] и здесь не дублируются.

5. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ СИСТЕМЫ

Свободная энергия многокомпонентной смеси F складывается из трех слагаемых $F = F_{lat} + F_{vib} + F_{tr} = \sum_{q,f} F_{q,f} \Psi_{q,f} (F_{q,f}^{lat} + F_{q,f}^{vib} + F_{q,f}^{tr})$, описывающих решеточные вклады F_{lat} межчастичных взаимодействий и вклады колебательного F_{vib} и поступательного F_{tr} (отсутствующего для адсорбента) движения компонентов в каждом из узлов пере-

ходной области [2]. Функция $\Psi_{q,f} = v_{q,f}^0 / \bar{v}_{q,f}^0$ явным образом отражает локальное изменение длин решетки, отсчитанное от начального недеформированного состояния [23]. Данная запись свободной энергии должна быть уточнена для двухуровневой модели за счет учета влияния соседних частиц на колебательные степени свободы. Это реализуется если использовать перебор всех конкретных локальных окружений $\{k_{q,f;p,g}^{ij}\}$ вокруг центральной частицы i .

Потенциальная энергия и энтропия неоднородных слоев в $F_{q,f}^{lat} = E_{q,f}^{pot} - TS_{q,f}^{lat}$ имеют вид

$$E_{q,f}^{pot} = \sum_{i=1}^{s_{q,f}-1} \theta_{q,f}^i (E_{q,f}^i + \tilde{E}_{q,f}^i(\{k_{q,f;p,g}^{ij}\})/2),$$

$$S_{q,f}^{lat} = S_{q,f}^{(1)} + S_{q,f}^{(2)}, \quad \text{где} \quad (6)$$

$$S_{q,f}^{(1)} = k_B \sum_{i=1}^s \theta_{q,f}^i \ln \theta_{q,f}^i,$$

где $E_{q,f}^i$ — энергия компонента i в слое q , находящегося в поле адсорбента [10, 24]; $S_{q,f}^{(1)}$ и $S_{q,f}^{(2)}$ — одно- и двухчастичные вклады в энтропию; t — число монослоев в переходной области границы.

Здесь и ниже сумма по сортам частиц в $E_{q,f}^{pot}$ исключает нулевые слагаемые от вакансий, тогда как в энтропию входят статвеса, отражающие наличие вакансий. Вклады латеральных взаимодействий в $\tilde{E}_{q,f}^i$ для компонентов i в узлах q, f идентичные по структуре выражения для адсорбента и мобильной фазы

$$\tilde{E}_{q,f}^i = \sum_{p,g} \sum_{k(q,f;p,g)} \sum_{j=1}^{s_{p,g}-1} \int_{\lambda_{q,f;p,g}-b_{q,f;p,g}}^{\lambda_{q,f;p,g}+b_{q,f;p,g}} \epsilon_{q,f;p,g}^{ij} \times$$

$$\times (\lambda_{q,f;p,g}^{ij} k_{q,f;p,g}^{ij} \Lambda_{q,f;p,g}^i(\{k_{q,f;p,g}^{ij}(\lambda_{q,f;p,g}^{ij})\}) \times S_n(\lambda_{q,f;p,g}^{ij}) d\lambda_{q,f;p,g}^{ij}, \quad (7)$$

здесь используются кластерные функции распределений вкладов, введенные выше.

Выражение для энтропии через кластерные распределения запишется как

$$S_{q,f}^{(2)} = \frac{k_B}{2} \sum_{p,g} \sum_{k(q,f;p,g)} \sum_{i,j=1}^{s_{p,g}-1} \int_{\lambda_{q,f;p,g}-b_{q,f;p,g}}^{\lambda_{q,f;p,g}+b_{q,f;p,g}} \theta_{q,f}^i \times$$

$$\times [k_{q,f;p,g}^{ij} [\ln \theta_{q,f}^{ij}(\mathbf{k}(q,f;p,g)) \Lambda_{q,f;p,g}^i(\{k_{q,f;p,g}^{ij}\}) - \ln(\theta_{q,f}^i \theta_{q,f;p,g}^{ij}) \Lambda_{q,f;p,g}^{i*}(\{k_{q,f;p,g}^{ij}\})] S(\lambda_{q,f;p,g}^{ij}) d\lambda_{q,f;p,g}^{ij}. \quad (8)$$

Структура вклада S_2 такова, что парные функции $\theta_{q,f;p,g}^{ij}$ и $\Lambda_{q,f;p,g}^i(\{k_{q,f;p,g}^{ij}\})$ относятся к коррелированному распределению частиц по узлам решетки, а символ $\Lambda_{q,f;p,g}^{i*}(\{k(q,f;p,g)\})$ относится к хаотическо-

му распределению частиц: $\Lambda_{q,f;p,g}^{i*}(\{k(q,f;p,g)\}) = \prod_{p,g} (\theta_{p,g}^i)^{k_{q,f;p,g}^{ij}}$.

Колебательный вклад F_{vib} в свободную энергию неоднородных смесей адсорбента и мобильной фазы запишется как:

$$F_{q,f}^{vib} = -kT \sum_{i=1}^{s_{q,f}-1} \theta_{q,f}^i \sum_{p,g} z_{q,f;p,g} \sum_{\mathbf{k}(q,f;p,g)} \Lambda_{q,f}^i \times (k_{q,f;p,g}^{ij}) \ln Q_{q,f,vib}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \{\lambda_{q,f;p,g}^{ij}\}), \quad (9)$$

$$F_{q,f}^{vib} = -kT \sum_{i=1}^{s_{q,f}-1} \theta_{q,f}^i \sum_{p,g} z_{q,f;p,g} \times \sum_{\mathbf{k}(q,f;p,g)} \sum_{j=1}^{s_{p,g}-1} \int_{r_{q,f;p,g}-b_{q,f;p,g}^-}^{r_{q,f;p,g}+b_{q,f;p,g}^+} \Lambda_{q,f}^i(\{k_{q,f;p,g}^{ij}\}) \ln Q_{q,f,vib}^i \times (10) \\ \times (\mathbf{k}(q,f;p,g), \{\lambda_{qp}^{ij}\}) S_n(\lambda_{qp}^{ij}) d\lambda_{q,f;p,g}^{ij},$$

где индекс $\mathbf{k}(q,f;p,g)$ фиксирует состояние ближайших соседей сорта $1 \leq j \leq s_{p,g}$ вокруг центральной частицы i в узле q,f , поэтому в (10) интегрирование ведется по соответствующим смещениям $\lambda_{q,f;p,g}^{ij}$, как и в формуле (7). Расчет частоты колебательного движения проводится при фиксированном расположении всех соседей $\{\lambda_{q,f;p,g}^{ij}\}$ [20, 21].

Свободная энергия поступательного движения молекул мобильной фазы равна:

$$F_{q,f}^{tr} = -kT \sum_{i=1}^{s_{q,f}-1} \theta_{q,f}^i \sum_{p,g} z_{q,f;p,g} \sum_{j=1}^{s_{p,g}-1} \int_{r_{q,f;p,g}-b_{q,f;p,g}^-}^{r_{q,f;p,g}+b_{q,f;p,g}^+} \Lambda_{q,f}^i \times (k_{q,f;p,g}^{ij}) \ln Q_{q,f,tr}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \lambda_{qp}^{ij}) \times S_n(\lambda_{qp}^{ij}) d\lambda_{q,f;p,g}^{ij} \quad (11)$$

где статистическая сумма поступательного движения функция $Q_{q,f,tr}^i(\mathbf{k}(q,f;p,g), \lambda_{qp}^{ij})$, зависит от переменных, содержащих варьируемые длины между компонентами смеси $\lambda_{q,f;p,g}^{ij}$ (подробнее см. в [20]).

Уравнения (6)–(10) выписаны однотипно для твердого тела и мобильной фазы. Потеря в адсорбенте поступательной степени свободы частиц в мобильной фазе приводит к снятию интеграла, как это указано выше для функции неидеальности, входящей в формулу (3) [20]. Отличие уравнений (6)–(11) по сравнению с выражениями [20] связано с переходом на более детальное описание распределения пар соседей ij в $\lambda_{q,f;p,g}^{ij}$, оперирующим средними размерами ячеек $\lambda_{q,f;p,g}$. Отметим, что в общем случае необходимо учитывать влияние колебательного движения на изменение па-

раметров латерального взаимодействия в виде [10, 24]:

$$\tilde{\epsilon}_{qp}^{ij}(\mathbf{k}(q,f;p,g)) = \int_{\lambda_{q,f;p,g}^{ij}-b}^{\lambda_{q,f;p,g}^{ij}+b} \epsilon_{q,f;p,g}^{ij}(\mathbf{k}(q,f;p,g)|\xi_\chi) \times \theta_{q,f;p,g}^{ij}(\mathbf{k}(q,f;p,g)|\xi_\chi) S_{q,f;p,g}^{ij}(\xi_\chi) d\xi_\chi / \theta_{q,f;p,g}^{ij}, \quad (12)$$

где процедура усреднения зависит от способа расчета колебательного спектра. Даже в простейшем случае учета движения центральной частицы в поле неподвижных соседей получается учет ангармонических эффектов. Перенормированные значения $\tilde{\epsilon}_{q,f;p,g}^{ij}$ должны входить во все выражения, выписанные выше в формулах (3), (4) и (6)–(11) и используемые ниже.

Локальные механические равновесия. Выписанные выражения для равновесной свободной энергии системы адсорбат–адсорбент $F(\{\lambda_{q,f;p,g}^{ij}\})$ используются для нахождения множества длин связей $\{\lambda_{q,f;p,g}^{ij}\}$ из микроскопических условий на локальное механическое равновесие всех частиц системы при постоянной температуре T [25, 26]:

$$\frac{\partial F}{\partial v_{q,f}} = \sum_{p,g} z_{q,f;p,g} \sum_{ij} \frac{\partial F}{\partial \lambda_{q,f;p,g}^{ij}} \frac{\partial \lambda_{q,f;p,g}^{ij}}{\partial v_{q,f}} = \sum_{p,g} z_{q,f;p,g} \sum_{ij} F_{q,f;p,g}^{ij} \frac{\partial \lambda_{q,f;p,g}^{ij}}{\partial v_{q,f}} = -P_{q,f}, \quad (13)$$

где $F_{q,f;p,g}^{ij} = \partial F / \partial \lambda_{q,f;p,g}^{ij}$, $P_{q,f}$ – полное локальное механическое давление в ячейке слоя q,f , включающее в себя учет изменения количества вакансий за счет деформации ячейки q,f системы и за счет изотермического обмена частицами разного сорта с резервуаром. Микроскопическое уравнение Гиббса–Дюгема [25, 26] дает следующее выражение:

$$P_{q,f} = \int_0^{\theta_q} \frac{1}{v_{q,f}} \sum_{i=1}^{s_{q,f}-1} \theta_{q,f}^i d(\mu_{q,f}^{is}), \quad (14)$$

где $\mu_{q,f}^{is}$ есть разность между конфигурационными составляющими химических потенциалов компонента i и вакансии – выражаемая уравнением локальной парциальной изотермы (3). Верхний предел интегрирования (14) представляет собой брутто плотность заполнения ($\theta_{q,f} = \sum_{i=1}^{s_{q,f}-1} \theta_{q,f}^i$) локальной ячейки q,f . В равновесном состоянии интегрирование по плотности может проводиться по изотермическим связям в любом порядке до одновременного достижения, как суммарного значения $\theta_{q,f}$, так и тех значений парциальных заполнений $\theta_{q,f}^i$, которые отвечают данному равновесному состоянию при заданных величинах хи-

мических потенциалов $\mu_{q,f}^{is}$, $1 \leq i \leq s_{q,f} - 1$, зависящих от парциального давления компонента i в термостате P_i^0 (в идеальном газе). Величины объемов ячеек, отвечающие текущему значению θ_i , $1 \leq i \leq s_{q,f} - 1$, меняются по мере изменения степени заполнения решетки согласно (5). Выражение для $P_{q,f}$ можно записать по аналогии с (13) как $P_{q,f} = \sum_{q,g} z_{q,f;p,g} P_{q,f;p,g} = \sum_{q,g} z_{q,f;p,g} \sum_{ij} P_{q,f;p,g}^{ij}$, что дает уравнения на длины связей $\{\lambda_{q,f;p,g}^{ij}\}$:

$$\begin{aligned} F_{q,f;p,g}^{ij} \frac{\partial \lambda_{q,f;p,g}^{ij}}{\partial v_{q,f}} &= -P_{q,f;p,g}^{ij} = \\ &= -\beta^{-1} \int_0^{\theta_{q,f}} \frac{1}{v_{q,f}} \times \\ &\times \left[\Delta_{ij} \theta_{q,f}^i \frac{d(\ln(\theta_{q,f}^i / \theta_{q,f}^s))}{d\theta_{q,f}} + \frac{d \ln \Lambda_{q,f}^i}{d\lambda_{q,f;p,g}^{ij}} \frac{d\lambda_{q,f;p,g}^{ij}}{d\theta_{q,f}} \right] d\theta_{q,f}. \end{aligned} \quad (15)$$

Число уравнений (15) совпадает с числом неизвестных длин связей $\lambda_{q,f;p,g}^{ij}$. Способы упрощения расчета $\lambda_{q,f;p,g}^{ij}$ обсуждаются в работе [25].

6. МЕХАНИЧЕСКИЕ МОДУЛИ И УПРУГИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ

Уравнения на локальные изотермы (3), (4) и свободной энергии (6)–(11) для сильно неоднородной системы построены в рамках кластерного подхода [12]. В нем рассматриваются все локальные конфигурации соседних частиц при фиксированном состоянии занятости центрального узла любым из s компонентов смеси. Все отдельные кластеры (кластер = центр + соседи) зацепляются друг за друга посредством связей между соседними частицами и ищется общее самосогласованное решение на распределение компонентов смеси для всей неоднородной решетки. Этот подход удобен для учета внутренних локальных движений. Для поступательного движения такое описание приводит к геометрической модели [10, 27], а для колебательного движения к использованию квази-димерной модели, введенной в работах [10, 28]. Эта модель отражает произвольные локальные плотности сильно неоднородных систем и средние значения частот частиц, находящихся в поле неподвижных соседей (она аналогична модели Эйнштейна для твердых и модели Ми для плотной жидкости [19]). Модель дает аналитическое выражение на частоту колебаний для каждого локального окружения центральной частицы. Она была введена в силу практической невозможности учета всех конфигураций в многокомпонентной смеси и расчета для них полного колебательного спектра [2, 30]. Для расчета термодина-

мических свойств системы замена полного колебательного спектра на среднее значение частоты приводит к относительно небольшим отличиям [31]. Другим удобством данной модели является возможность учета с ее помощью эффектов ангармонизма (12).

Кластерный подход позволяет упростить процедуру построения связи между механическими модулями и упругими коэффициентами. В работе [8] было показано, что структура локального и среднего механического модуля $C_{q,f}^{wk}$ и $C_{\omega k}$ выражается как:

$$C_{q,f}^{\omega k} = \frac{\partial^2 F_{q,f}(v)}{\partial \lambda_{q,f;\omega} \partial \lambda_{q,f;k}}, \quad C_{\omega k} = \sum_{q,f=1}^{l(L_n)} F_{q,f} C_{q,f}^{\omega k}, \quad (16)$$

который соответствует микроскопическому уровню рассматриваемой структурной модели (где $F_{q,f}(v)$ определено в (6)–(11), v – средний объем ячейки). По аналогии с уравнениями (3), (4) и (6)–(11) для средних величин, механический модуль системы $C_{\omega k}$ запишется через взвешивание локальных вкладов $C_{q,f}^{\omega k}$, где $F_{q,f}$ есть статвес узлов типа q, f в адсорбенте. Усреднение проводится по области $M(L_n)$, индекс $n = 1, 2, 3$ – относится к трем пространственным шкалам, символ $M(L_n)$ означает число узлов области размера L_n . По этой области проводится усреднение локального механического модуля, и соответственно для нее имеется свое число типов узлов $l(L_n)$ в верхнем пределе.

Ограничимся рассмотрением модуля сжатия вдоль главных осей ($\omega = k$) и будем использовать для учета колебаний квази-димерную модель. Используя метод однородной деформации [32], в котором определяется плотность энергии при произвольной деформации элементарного объема из состояния равновесия, и проводится сравнение с аналогичным выражением для макроскопического выражения в теории упругости, получим выражение для механического модуля сжатия $C_{q,f}^{\omega k}$ в направлении i (при $k = \omega$) через локальные упругие коэффициенты:

$$\begin{aligned} C_{q,f}^{\omega \omega} &= U_{q,f;\omega} / (2\lambda_{q,f;\omega}), \\ U_{q,f;\omega} &= \partial^2 E_{q,f}(v) / \partial \lambda_{q,f;\omega}^2, \end{aligned} \quad (17)$$

где $E_{q,f}(v)$ определяется формулами (6) и (7). Эта структура аналогична известной связи [32], и она в нее переходит для однородной решетки. В рассматриваемой задаче формула (16) дает способ расчета локального модуля после решения сложной системы уравнений на неоднородное распределение ФР разделов 3 и 4. Оба выражения (16) и (17) являются усредненными выражениями по вкладам компонентов i и по их локальному окружению соседними частицами $\{k(q, f; p, g)\}$. Это

позволяет записать локальные коэффициенты упругости через локальные парциальные $U_{q,f}^{i\omega}$ и кластерные $U_{q,f;p,g}^{ij\omega}$ коэффициенты упругости в виде:

$$C_{q,f}^{\omega\omega} = \sum_{i=1}^{s_{q,f}} U_{q,f;\omega}^i / (2\lambda_{q,f;\omega}^i) = \sum_{i=1}^{s_{q,f}} \sum_{p,g} \sum_{j=1}^{s_{p,g}} U_{q,f;p,g;\omega}^{ij} / (2\lambda_{q,f;p,g;\omega}^{ij}), \quad (18)$$

которые связаны с характеристиками потенциального взаимодействия в микроскопической модели через соответствующие вторые производные $U_{q,f;\omega}^i = \partial^2 E_{q,f}^i(v) / \partial \lambda_{q,f;\omega}^{i2}$ (энергия $E_{q,f}^i(v)$, приходящаяся на узел q, f , определена в формуле (7)) и $U_{q,f;p,g;\omega}^{ij} = \partial^2 \tilde{E}_{q,f;p,g}^{ij}(v) / \partial \lambda_{q,f;p,g;\omega}^{ij2}$ (энергетический вклад парного взаимодействия в формуле (7)); здесь $\lambda_{q,f;\omega}^i = \sum_{p,g} \sum_{j=1}^{s_{p,g}} \lambda_{q,f;p,g;\omega}^{ij}$.

Квази-димерная модель дает следующее выражение для локальных частот в виде $v_{q,f;\omega}^i = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{d(\mathbf{k}) U_{q,f;\omega}^i}{\mu_{q,f;\omega}^i} \right)^{1/2}$, где $\mu_{q,f;\omega}^i$ — приведенная локальная масса квази-димера, коэффициент упругости $U_{q,f;\omega}^i$ и $d(\mathbf{k})$ — корректировочная функция для паро-жидкостного адсорбата [10, 21], обеспечивающая переход от плотной жидкости к димеру в паре, т.е. чтобы при малых плотностях $U_{q,f;\omega}^i$ и $\mu_{q,f;\omega}^i$ переходили в коэффициент упругости и приведенную массу димера.

Знание локальных упругих коэффициентов дают возможность рассчитать локальные частоты и статсумму локальных колебаний молекулы i в окружении с частотой $v_{q,f;\omega}^i$ в направлении ω : $Q_{q,f}^{i,vib}(\mathbf{k}) = \prod_{\omega} (2\text{sh}[\beta \hbar v_{q,f;\omega}^i(\mathbf{k})/2])^{-\Phi_{q,f;\omega}^i}$. Если использовать усредненную по осям величину частоты $v_{q,f}^i$ то $Q_{q,f}^{i,vib}(\mathbf{k}) = (2\text{sh}[\beta \hbar v_{q,f}^i(\mathbf{k})/2])^{-\Phi_{q,f}^i}$, где функция $\Phi_{q,f}^i$ характеризует среднее число степеней колебательной свободы молекулы i в узле q, f [10, 33] (выше $\Phi_{q,f;\omega}^i$ есть аналогичное число для фиксированного направления ω).

Для паро — жидкостных систем в щели имеем следующие коэффициенты упругости. Для простоты ограничимся двумя ситуациями: адсорбат в узле f образует с атомом h адсорбента “димер” $ih(s)$, либо адсорбат в узле f не имеет соседних атомов адсорбента, тогда он образует димер ij с одной из молекулой j , находящейся в узле g с наибольшей энергией связи, чтобы сформировать свободный димер. К первому случаю относятся соот-

ношения $U_{q,f;\omega}^i > 1.5 - 2.0\epsilon_0$ — это так называемая сильная адсорбция [12], при $U_{q,f;\omega}^i < 1.5\epsilon_0$ — слабая адсорбция — ситуация относится ко второму случаю.

В первом случае коэффициент упругости $U_{q,f;\omega}^i$ описывается формулой

$$U_{q,f;\omega}^i = \sum_{h \in z_{q,f}} \frac{4\epsilon_{Ash}^i}{\lambda_{q,f;s,h}^2} (D_{q,f;s,h;\omega}^{in_s} - D_{q,f;s,h;\omega}^{im_s}) + 4 \sum_{g \in z_{q,f}} \sum_j \epsilon_{ij0} \frac{k_{q,f;p,g}^{ij}}{\lambda_{q,f;p,g}^2} (D_{q,f;p,g;\omega}^{ijn} - D_{q,f;p,g;\omega}^{ijm}), \quad (19)$$

в которой вклад латеральных взаимодействий стремится к нулю при уменьшении плотности и остаются только вклады от поверхности. Здесь введены параметры модели потенциала Ми ($q, f; p, g$ — любые узлы системы, i, j — сорта частиц): $\epsilon_{q,f;p,g}^{ij} = 4\epsilon_{q,f;p,g}^{ij0} \times \{(\sigma_{ij}/r_{q,f;p,g}^{ij})^{n_s} - (\sigma_{ij}/r_{q,f;p,g}^{ij})^{m_s}\}$ для стенки $h(s)$ — адсорбат i с коэффициентами n_s и m_s , а также ϵ_{Ash} и σ_{Ash} — параметры потенциала молекула — стенка, по аналогии с обычными параметрами потенциала Л—Д [10, 34–37]. В первой сумме индекс h пробегает по соседним атомам адсорбента, а во втором слагаемом суммирование идет по соседним молекулам адсорбата. Структура обоих вкладов аналогична, т.к. используется один тип потенциальных функций. Атомы твердого тела фиксированы, и по ним нет усреднения, а соседи адсорбата в узле f распределены статистически и вклад локальной конфигурации $\mathbf{k}$ отражается множеством чисел $k_{q,f;p,g}^{ij}$.

Здесь использованы следующие обозначения (аналогично для степеней m)

$$D_{q,f;p,g;\omega}^{ij} = \{n[(n+2)\psi_{q,f;p,g}^{\omega 2} - 1]\} (\sigma_{ij}/\lambda_{q,f;p,g})^n, \\ D_{q,f;s,h;\omega}^{in_s} = \{n_s[(n_s+2)\psi_{q,f;s,h}^{\omega 2} - 1]\} (\sigma_{ish}/\lambda_{q,f;s,h}^i)^{n_s}, \\ \psi_{q,f;p,g}^{\omega 2} = [\psi_{q,f;p,g}^{\omega}]^2, \quad \psi_{q,f;p,g}^{\omega} = \Delta\omega_{q,f;p,g}/\lambda_{q,f;p,g} = \frac{(\omega_{q,f;p,g} - \omega_{q,f})}{\lambda_{q,f;p,g}} = -\frac{\partial \lambda_{q,f;p,g}}{\partial \omega}. \quad (20)$$

Последняя производная характеризует косинус угла между осью ω ($= x, y, z$) и связью между центром узла q, f и координатой соседней частицы внутри ячейки p, g . Во втором выражении (20) для взаимодействия адсорбата с атомами поверхности h введено аналогичное обозначение для производной по смещению центральной частицы в направление α от поверхностного потенциала на расстоянии $\lambda_{q,f;s,h}$. В производной от потенциала стенки учтено, что адсорбат находится в фиксированном поле атома h адсорбента на расстоянии $\lambda_{f;s,h}$. Для паро-жидкостной системы предполагается симметризация вкладов от всех соседей,

что означает $\psi_{f;s,h}^{\omega 2} = [\psi_{f;s,h}^{\omega}]^2 = 1/3$. Символ ω указывает на направление оси относительно направления связи $q, f; p, g$.

Формуле (19) соответствует приведенная масса равна (здесь $m_{s,h}$ — масса атома (или группа атомов) твердого тела)

$$\mu_{q,f;\omega}^{i-1} = m_i^{-1} + \left(\sum_{h \in z_f(1)} m_{s,h} + \sum_{g \in z_f(1)} \sum_j k_{q,f;p,g}^{ij} m_j \right)^{-1}. \quad (21)$$

Здесь учтено, что q, f относится к номеру узла, находящегося рядом, как минимум, с одним узлом поверхности h . Остальная часть “димера” отражает увеличение его размера по мере увеличения плотности адсорбата, попадающего внутрь сферы латеральных взаимодействий $g \in z_f$ на расстоянии первых соседей.

Во втором случае вклад от поверхностных атомов проявляется на расстоянии вторых и более далеких соседей, а среди других адсорбатов молекула i в узле p, g обладает наибольшей энергией связи

$$U_{q,f;\omega}^i = \sum_{h \in z_f} \frac{4\epsilon_{ish}}{\lambda_{q,f;s,h}^2} (D_{q,f;s,h;\omega}^{ins} - D_{q,f;s,h;\omega}^{ims}) + \sum_{p,g} \sum_j \frac{4\epsilon_{ij0}}{\lambda_{q,f;p,g}^2} (D_{q,f;p,g;\omega}^{ijn} - D_{q,f;p,g;\omega}^{ijm}) + \quad (22)$$

$$+ \sum_{\xi \in z_{q,f;p,g}} \frac{4\epsilon_0 k_{q,f;q,\xi}^{ij}}{\lambda_{q,f;q,\xi}^{ij2}} [D_{q,f;q,\xi;\omega}^{ijn} - D_{q,f;q,\xi;\omega}^{ijm}],$$

$$\mu_{q,f;\omega}^{i-1} = m_i^{-1} + [m_j + \sum_{\xi \in z_{q,f;p,g}} \sum_n m_j k_{q,f;q,\xi}^{in}]^{-1}. \quad (23)$$

В формулах (22) и (23) символ $\xi \in z_{q,f;p,g}$ означает, что узел пробегает все соседние узлы вокруг узла f , исключая узел g в первой к.с., занятый частицей j , образующий димер ij .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Неравновесное состояние адсорбента описывается неравновесными аналогами термодинамических функций [38]. Для этого надо перейти к анализу свойств изучаемых систем с помощью кинетических уравнений типа [2, 8, 12]. Тогда обеспечивается микроскопическая трактовка не только термодинамических функций, но и самосогласованно с ними всех механических модулей. Такой путь открывает возможность количественного анализа большинства изучаемых систем с твердофазными подсистемами. Становятся возможными пути описания эволюции пористых материалов и процессов их формирования, появляется возможность учета релаксационных процессов и их гистерезисов, протекающих при повторных измерениях с нагрузкой (которые очень часто невоспроизводимы), а также выход на вопросы

устойчивости свойств материалов и их долговечности. Этот вопрос аналогичен материалу, изложенному в работе [8] — здесь он не повторяется.

Отметим только, что для трех введенных характерных шкал размеров (образец, зерно, локальный объем твердого тела) могут быть разные значения механических модулей. Они отражают средние вклады локальных коэффициентов упругости в приближении квази-димерной модели. Внутри одной шкалы размера предполагается идентичность внутреннего строения и свойств системы. На каждом рассматриваемом уровне шкалы размеров реализуется пространственное распределенное аналогичных локальных областей. Размеры соседних уровней могут отличаться от 1 до 3 порядков. На границе размеров между “зерном” L_2 и “локальный объем адсорбата” L_1 возникает широкий спектр промежуточных размеров, которые формально относятся к малым системам, но в силу макроскопического характера всего образца для них можно опускать учет размерных флуктуаций [39].

Использованные в работе уравнения для смесей допускают для простоты соизмеримость размеров компонентов в пространствах пор и адсорбента. Переход на произвольные соотношения между компонентами мобильной фазы и их соотношение к размеру атомов твердого тела относится к традиционному типу моделей МРГ с так называемой многоцентривой блокировкой молекулами узлов решеточной структуры [10, 40–42]. Учет несоизмеримости размеров компонентов усложняет выражения для расчета статистических весов, но не меняет общей структуры построенных выражений для всех термодинамических функций и для кинетических уравнений, описывающих эволюцию конденсированных фаз [43].

В работе учитываются ангармонические вклады колебательного движения, которое меняет длины связей между всеми компонентами системы, как функция температуры и концентраций компонентов [14]. Напомним, что плотность адсорбата может меняться во всем диапазоне плотностей от полного отсутствия в адсорбенте до полного заполнения объема пор. Влияние ангармонизма на параметры межчастичного взаимодействия проявляется во всех равновесных и кинетических характеристиках. Важным моментом настоящего построения механических модулей в сильно неоднородной системе является традиционное положение из однородных макро-фаз, что размер связей определяется только вкладами акустических колебаний (а не оптическими колебаниями).

В работе не обсуждается вопрос о соотношения вкладов поступательного и колебательных движений компонентов в мобильной фазе, связанного с фиксированным числом степеней свободы каждой компонента. Выше через $\phi_{q,f}^i$ обо-

значено число колебательных степеней свободы компонента i (они рассмотрены в работе [33]), тогда число поступательных степеней свободы $b_{q,f}^i$ находится из условия $b_{q,f}^i = 3 - \varphi_{q,f}$, которое должно выполняться для любой плотности системы. Эти числа степеней свободы указанных движений входят в выражения для статсумм компонентов.

Наконец, используемое КХП, отражающее эффекты прямых корреляций, обеспечивает важное свойство моделей микроскопического уровня при учете межмолекулярных взаимодействий — оно обеспечивает самосогласованное описание равновесных и кинетических свойств систем, которое отсутствует в приближении молекулярного поля и других одночастичных приближениях (поэтому их использование некорректно) [12, 39, 43].

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хилл Т. // Катализ, вопросы теории и методы исследования: Пер. с англ. М.: Изд-во ин. лит. 1955. С. 276.
2. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 9. С. 1453.
3. Gor G.Yu., Neimark A.V. // Langmuir. 2011. V. 27. P. 6926.
4. Gor G.Yu., Huber P., Bernstein N. // Applied Physics Reviews. 2017. V. 4. P. 011303.
5. Shkolin A.V., Men'shchikov I.E., Khozina E.V., Yakovlev V.Yu., Simonov V.N., Fomkin A.A. // J. Chem. Eng. Data. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00904>
6. Neimark A.V., Grenev I. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 749.
7. Shkolin A.V., Men'shchikov I.E., Khozina E.V., Yakovlev V.Yu., Fomkin A.A. // Adsorption. <https://doi.org/10.1007/s10450-022-00370-y>
8. Товбин Ю.К. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 1. С. 3.
9. Товбин Ю.К. // Изв. АН. Сер. химич. 2003. № 4. С. 827.
10. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с.
11. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
12. Товбин Ю.К., Теория физико-химических процессов на границе газ—твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
13. Черемской П.Г. Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 376 с.
14. Borowkow M., Zagorski R. // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. P. 5397.
15. Forni D., Molinari D., Rossetti I., Pernocine N. // Appl. Catalysis A: General. 1999. V. 185. P. 269.
16. Kowalczyk Z., Jodzis S., Sentek J. // Appl. Catalysis A: General. 1996. V. 138. P. 83.
17. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2021. Т. 95. № 9. С. 1304.
18. Гирифельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р., Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
19. Мелвин-Хьюз Е.А. Физическая химия, М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Кн. 1. и 2. 1148 с.
20. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2015. Т. 89. № 11. С. 1704.
21. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2013. Т. 87. № 7. С. 1097.
22. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 2. С. 201.
23. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.7. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 246 с.
24. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 6. С. 1032.
25. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 7. С. 1059.
26. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 8. С. 1135.
27. Товбин Ю.К., Сенявин М.М., Жидкова Л.К. // ЖФХ. 1999. Т. 73. № 2. С. 304.
28. Товбин Ю.К. // Химич. физика. 2002. Т. 21. № 1. С. 83.
29. Марадудин А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Мир. 1968. 432 с.
30. Дин П. // Вычислительные методы в теории твердого тела. М.: Мир, 1975. С. 209.
31. Товбин Ю.К., Титов С.В., Комаров В.Н. // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 2. С. 342.
32. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.; Л.: ГИФМЛ, 1963. 313 с.
33. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2015. Т. 89. № 10. С. 1666.
34. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 269 с.
35. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. 360 с.
36. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 284 с.
37. Steele W. The Interaction of Gases with Solid Surfaces. Oxford etc.: Pergamon Press, 1974. 349 p.
38. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 11. С. 1788.
39. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с.
40. Guggenheim E.A. Mixture. Oxford: Univer. Press, 1952. 271 p.
41. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 335 с.
42. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 4. С. 788.
43. Tovbin Yu.K. // Progress in Surface Science. 1990. V.34. № 1–4. P. 1–235.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 620.197

УРАВНЕНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ АДСОРБЦИИ ИЗ ЖИДКОСТИ НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ С УЧЕТОМ ЕЕ ДЕФОРМАЦИИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗАРЯДА НА НЕЙ

© 2023 г. Э. М. Подгаецкий*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт прикладной механики РАН,
Ленинградский просп., 7, стр. 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: Podgaetsky@mail.ru

Поступила в редакцию 25.11.2022 г.

После доработки 08.05.2023 г.

Принята к публикации 12.05.2023 г.

В рамках термодинамической теории равновесной двухкомпонентной адсорбции из жидкости на плоской твердой поверхности с учетом ее деформации и наличия на ней электрического заряда вводятся при малых деформациях два уравнения изотермы такой адсорбции, содержащие две неизвестные функции, независимые от электрического потенциала твердой фазы. Показано, что задача поиска условий однофазности адсорбционного слоя сводится к такой же задаче, но поставленной для недеформированной поверхности.

Ключевые слова: адсорбционный слой, твердая поверхность, двухкомпонентная адсорбция, деформация поверхности, плотность поверхностного заряда

DOI: 10.31857/S0044185623700493, **EDN:** WEGEMK

ВВЕДЕНИЕ

Построенная ранее [1–5] термодинамическая теория однокомпонентной адсорбции из жидкого раствора на твердой поверхности позволила вывести уравнение такой изотермы, использующее аналитически ее частный случай при незаряженной и недеформированной поверхности. В дальнейшем на этой основе была получена функция термодинамической оценки эффекта Ребиндера [6, 7] для описания экспериментов по сверлению образцов горной породы в водной среде с добавками в ней ДТАБ [8] (додецилтриметил аммония бромид) с объемной концентрацией $\tilde{c}$. Сравнение точек на оси $\tilde{c}$ максимума экспериментальных значений скорости сверления V и полученных по теории, показало их близость в случае кварца и гранита. А отсутствие точки куполообразного максимума функции $V(\tilde{c})$ для микролина в [8] было позднее в [9] объяснено на основе построенной теории влиянием поверхностного электрического заряда накопленного предварительно.

Как показано в [10] совместная адсорбция может также затрагивать проблематику многофазности адсорбционного слоя, которая соответствует неединственности решений нелинейных уравнений изотерм относительно поверхностных концентраций адсорбатов при заданных их объемных значениях. И наличие электрического за-

ряда на твердой поверхности является дополнительным фактором, влияющим на решения таких уравнений. Далее этот фактор вводится в термодинамическое описание двухкомпонентной адсорбции из жидкости на плоской твердой поверхности [11].

ИСХОДНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Используя традиционное термодинамическое описание тонкого адсорбционного слоя конечного размера (толщины его и площади) на границе плоская твердая поверхность/жидкость [3], но дополненное наличием поверхностного электрического заряда, получим выражение бесконечно малого приращения полной внутренней энергии U , равное, согласно второму закону термодинамики, полному дифференциалу функции U в переменных $S, V, \tilde{\phi}, N_1, N_2, \Omega$, определяющих термодинамическое состояние системы:

$$dU = TdS - PdV - q_{\Sigma}d\tilde{\phi} + \mu_1dN_1 + \mu_2dN_2 + \tilde{\sigma}_rd\Omega, \quad (1)$$

где S – энтропия системы, P , T – давление и температура в ней, $\tilde{\sigma}_r$ – поверхностное натяжение системы, μ_1 – химический потенциал частиц “а”, μ_2 – химический потенциал частиц “b”. q_{Σ} – сум-

марный поверхностный заряд, а величина $\tilde{\sigma}_r$ определяется равенством

$$\tilde{\sigma}_r = \frac{\partial U}{\partial \Omega}. \quad (1a)$$

Из равенств (1), (1a) следует физический смысл величины $\tilde{\sigma}_r$ как коэффициент прироста внутренней энергии системы с приростом $d\Omega$.

Термодинамический анализ далее будем вести для обратимых процессов, т.е. при $S = \text{const}$. Переходя к термодинамическому потенциалу Гиббса Φ :

$$\Phi = U - TS + PV - \mu_1 N_1 - \mu_2 N_2 \quad (1b)$$

из (1) с учетом (1b) найдем полный дифференциал функции Φ при условиях $S = \text{const}$, $T = \text{const}$, $P = \text{const}$:

$$d\Phi = -q_\Sigma d\tilde{\phi} - N_1 d\mu_1 - N_2 d\mu_2 + \tilde{\sigma}_r d\Omega. \quad (2)$$

Условием существования полного дифференциала функции Φ (2). в переменных $\tilde{\phi}, \mu_1, \mu_2, \Omega$ являются равенства [12]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\sigma}_r}{\partial \mu_1} &= -\frac{\partial N_1}{\partial \Omega}, \quad \frac{\partial \tilde{\sigma}_r}{\partial \mu_2} = -\frac{\partial N_2}{\partial \Omega}, \quad \frac{\partial q_\Sigma}{\partial \Omega} = -\frac{\partial \tilde{\sigma}_r}{\partial \tilde{\phi}}, \\ \frac{\partial N_1}{\partial \mu_2} &= \frac{\partial N_2}{\partial \mu_1}, \quad \frac{\partial q_\Sigma}{\partial \mu_1} = \frac{\partial N_1}{\partial \tilde{\phi}}, \quad \frac{\partial q_\Sigma}{\partial \mu_2} = \frac{\partial N_2}{\partial \tilde{\phi}}. \end{aligned} \quad (3)$$

Введем меру деформации ϑ твердой поверхности:

$$\vartheta = \frac{\Omega - \Omega_0}{\Omega_0}, \quad (4)$$

где Ω_0 — значение Ω до деформации, и традиционное определение плотности поверхностных частиц “а” и “б”, совпадающие для разбавленных растворов с поверхностными их концентрациями, соответственно — $\tilde{\Gamma}_1, \tilde{\Gamma}_2$, а также плотность поверхностного электрического заряда $\tilde{q}$:

$$\tilde{\Gamma}_1 = \frac{N_1}{\Omega}, \quad \tilde{\Gamma}_2 = \frac{N_2}{\Omega}, \quad \tilde{q} = \frac{q_\Sigma}{\Omega}. \quad (5)$$

Выпишем также условие термодинамического равновесия частиц “а” и “б” в адсорбционном слое и соответственно в глубине раствора:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \tilde{\mu}_{sol}^{(1)} = \mu_1^0 + RT \ln \tilde{c}_1, \\ \mu_2 &= \tilde{\mu}_{sol}^{(2)} = \mu_2^0 + RT \ln \tilde{c}_2, \end{aligned} \quad (6)$$

где R — универсальная газовая постоянная. $\mu_1^0 \equiv \text{const}$, $\mu_2^0 \equiv \text{const}$ — стандартные химические потенциалы, соответственно, частиц “а” и “б”, $\tilde{c}_1, \tilde{c}_2$ — их объемные концентрации.

Равенства (6) выражают аналитически модель термодинамического равновесия частиц “а” и “б” в двух фазах — “поверхностной” и в жидкой и позволяет в дальнейшем при наличии уравнений изотерм адсорбции рассчитывать по равенствам (6) величины электрохимических потенциалов

μ_1, μ_2 в функции от $\tilde{\Gamma}_1, \tilde{\Gamma}_2$ и других параметров состояния.

Чтобы перейти в уравнениях (3) к переменным $\varphi, \tilde{\Gamma}_1, \tilde{\Gamma}_2, \tilde{q}, \vartheta$ воспользуемся с учетом (4), (5) равенствами:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_1}{\partial \Omega} &= \tilde{\Gamma}_1 + \Omega \frac{\partial \tilde{\Gamma}_1}{\partial \Omega} = \\ &= \tilde{\Gamma}_1 + \frac{\Omega}{\Omega_0} \frac{\partial \tilde{\Gamma}_1}{\partial \vartheta} = \tilde{\Gamma}_1 + (1 + \vartheta) \frac{\partial \tilde{\Gamma}_1}{\partial \vartheta}, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\frac{\partial N_2}{\partial \Omega} = \tilde{\Gamma}_2 + (1 + \vartheta) \frac{\partial \tilde{\Gamma}_2}{\partial \vartheta}, \quad (8)$$

$$\frac{\partial q_\Sigma}{\partial \Omega} = \frac{\partial}{\partial \Omega} (\Omega \tilde{q}) = \tilde{q} + (1 + \vartheta) \frac{\partial \tilde{q}}{\partial \vartheta}. \quad (9)$$

Подставляя в (3) равенства (7)–(9) получим систему исходных уравнений — уравнений совместности — для двухкомпонентного адсорбционного слоя на твердой поверхности:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\sigma}_r}{\partial \ln \tilde{c}_1} &= -RT [\tilde{\Gamma}_1 + (1 + \vartheta) \frac{\partial \tilde{\Gamma}_1}{\partial \vartheta}] \\ \frac{\partial \tilde{\sigma}_r}{\partial \ln \tilde{c}_2} &= -RT [\tilde{\Gamma}_2 + (1 + \vartheta) \frac{\partial \tilde{\Gamma}_2}{\partial \vartheta}], \\ \frac{\partial \tilde{\sigma}_r}{\partial \tilde{\phi}} &= - \left[\tilde{q} + (1 + \vartheta) \frac{\partial \tilde{q}}{\partial \vartheta} \right], \quad \frac{\partial \tilde{\Gamma}_1}{\partial \ln \tilde{c}_2} = \frac{\partial \tilde{\Gamma}_2}{\partial \ln \tilde{c}_1}, \\ \frac{\partial \tilde{q}}{\partial \ln \tilde{c}_1} &= RT \frac{\partial \tilde{\Gamma}_1}{\partial \tilde{\phi}}, \quad \frac{\partial \tilde{q}}{\partial \ln \tilde{c}_2} = RT \frac{\partial \tilde{\Gamma}_2}{\partial \tilde{\phi}}. \end{aligned} \quad (10)$$

При выводе уравнений (10) условие малых значений ϑ не используется как и в их аналоге для однокомпонентной адсорбции [13].

Из (10) сразу получим выражение полного дифференциала функции $\tilde{\sigma}_r$ в переменных $\tilde{\phi}, \ln \tilde{c}_1, \ln \tilde{c}_2, \vartheta$:

$$\begin{aligned} d\tilde{\sigma}_r &= - \left[\tilde{q} + (1 + \vartheta) \frac{\partial \tilde{q}}{\partial \vartheta} \right] d\tilde{\phi} - \\ &- RT \left[\tilde{\Gamma}_1 + (1 + \vartheta) \frac{\partial \tilde{\Gamma}_1}{\partial \vartheta} \right] d \ln \tilde{c}_1 - \\ &- RT \left[\tilde{\Gamma}_2 + (1 + \vartheta) \frac{\partial \tilde{\Gamma}_2}{\partial \vartheta} \right] d \ln \tilde{c}_2 + \\ &+ \frac{\partial \tilde{\sigma}_r(\tilde{\phi}, \tilde{c}_1, \tilde{c}_2, \vartheta)}{\partial \vartheta} d\vartheta. \end{aligned} \quad (11)$$

Введем теперь безразмерные величины:

$$\begin{aligned} c_1 &= \frac{\tilde{c}_1}{c_*}, \quad c_2 = \frac{\tilde{c}_2}{c_*}, \quad \Gamma_1 = \frac{\tilde{\Gamma}_1}{\Gamma_*}, \quad \Gamma_2 = \frac{\tilde{\Gamma}_2}{\Gamma_*}, \\ \sigma_r &= \frac{\tilde{\sigma}_r}{RT\Gamma_*}, \quad \varphi = \frac{\tilde{\phi}}{\phi_*}, \quad q = \frac{\tilde{q}\phi_*}{RT\Gamma_*}, \end{aligned} \quad (12)$$

где масштабные параметры Γ_1, c_1, ϑ выбираются из удобства описания в конкретном случае.

С учетом обозначений (12) равенство (11) в безразмерных величинах примет вид:

$$d\sigma_r = - \left[q + (1 + \vartheta) \frac{\partial q}{\partial \vartheta} \right] d\varphi - [\Gamma_1 + (1 + \vartheta)\gamma^a] d \times \\ \times \ln c_1 - [\Gamma_2 + (1 + \vartheta)\gamma^b] d \ln c_2 + \\ + \frac{\partial \sigma_r(\varphi, c_1, c_2, \vartheta)}{\partial \vartheta} d\vartheta, \quad (13)$$

где:

$$\gamma^a \equiv \frac{\partial \Gamma_1}{\partial \vartheta}, \quad (13a)$$

$$\gamma^b \equiv \frac{\partial \Gamma_2}{\partial \vartheta}. \quad (13b)$$

Полный дифференциал функции σ_r в (13) выражен в переменных $\varphi, \ln c_1, \ln c_2, \vartheta$.

ВЫВОД УРАВНЕНИЙ ИЗОТЕРМ СОВМЕСТНОЙ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ АДСОРБЦИИ С УЧЕТОМ ПОВЕРХНОСТНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗАРЯДА И ДЕФОРМАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ

Уравнения изотерм такой адсорбции как и в случае однокомпонентной адсорбции будем строить в виде

$$c = \exp(-w_1), \quad (14)$$

$$c = \exp(-w_2), \quad (15)$$

где функции w_1, w_2 зависят в общем случае от всех переменных термодинамического состояния $\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta$ и вторые производные этих функций по указанным переменным предполагаются непрерывными. Тогда согласно [14] существуют полные дифференциалы функций w_1, w_2 в этих же переменных

$$dW_1 = \frac{\partial W_1}{\partial \varphi} d\varphi + \frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_1} d\Gamma_1 + \frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_2} d\Gamma_2 + \frac{\partial W_1}{\partial \vartheta} d\vartheta, \quad (16)$$

$$dW_2 = \frac{\partial W_2}{\partial \varphi} d\varphi + \frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_1} d\Gamma_1 + \frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_2} d\Gamma_2 + \frac{\partial W_2}{\partial \vartheta} d\vartheta. \quad (17)$$

Подставляя в (13) выражения $d \ln c_1, d \ln c_2$, получаемые из (14), (15), найдем:

$$d\sigma_r = - \left[q + (1 + \vartheta) \frac{\partial q}{\partial \vartheta} \right] d\varphi + \\ + [\Gamma_1 + (1 + \vartheta)\gamma^a] dW_1 + \\ + [\Gamma_2 + (1 + \vartheta)\gamma^b] dW_2 + \frac{\partial \sigma_r(\varphi, c_1, c_2, \vartheta)}{\partial \vartheta} d\vartheta. \quad (18)$$

Производные $\frac{\partial \sigma_r}{\partial \vartheta}, \frac{\partial q}{\partial \vartheta}$ в (18) при использовании переменных $\varphi, c_1, c_2, \vartheta$ означают:

$$\frac{\partial \sigma_r}{\partial \vartheta} = \frac{\partial \sigma_r(\varphi, c_1, c_2, \vartheta)}{\partial \vartheta}, \quad \frac{\partial q}{\partial \vartheta} = \frac{\partial q(\varphi, c_1, c_2, \vartheta)}{\partial \vartheta}. \quad (18a)$$

Поэтому при возвращении к переменным $\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta$ следует использовать связь полной и частной производных с учетом обозначений (13a), (13b):

$$\frac{\partial \sigma_r(\varphi, c_1, c_2, \vartheta)}{\partial \vartheta} = \frac{d\sigma_r(\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta)}{d\vartheta} = \\ = \gamma^a \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_1} + \gamma^b \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_2} + \frac{\partial \sigma_r(\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta)}{\partial \vartheta} \\ \frac{\partial q(\varphi, c_1, c_2, \vartheta)}{\partial \vartheta} = \frac{dq(\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta)}{d\vartheta} = \\ = \gamma^a \frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} + \gamma^b \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2} + \frac{\partial q(\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta)}{\partial \vartheta}. \quad (19)$$

Подставляя dW_1, dW_2 из (17) и (16) в (18), найдем выражение полного дифференциала $d\sigma_r$ в переменных $\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta$:

$$d\sigma_r = \left(-D_q + D_1 \frac{\partial W_1}{\partial \varphi} + D_2 \frac{\partial W_2}{\partial \varphi} \right) d\varphi + \\ + \left(D_1 \frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_1} + D_2 \frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_1} \right) d\Gamma_1 + \\ + \left(D_1 \frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_2} + D_2 \frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_2} \right) d\Gamma_2 + \\ + \left(D_1 \frac{\partial W_1}{\partial \vartheta} + D_2 \frac{\partial W_2}{\partial \vartheta} + \gamma^a \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_1} + \gamma^b \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_2} + \frac{\partial \sigma_r}{\partial \vartheta} \right) d\vartheta, \quad (20)$$

где:

$$D_1 \equiv \Gamma_1 + (1 + \vartheta)\gamma^a, \\ D_2 \equiv \Gamma_2 + (1 + \vartheta)\gamma^b, \\ D_q \equiv \left(\gamma^a \frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} + \gamma^b \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2} + \frac{\partial q}{\partial \vartheta} \right) (1 + \vartheta) + q. \quad (21)$$

Чтобы связать производные функций W_1, W_2 по $\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta$ с производными функции σ_r используем тождественное равенство:

$$d\sigma_r = \frac{\partial \sigma_r}{\partial \varphi} d\varphi + \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_1} d\Gamma_1 + \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_2} d\Gamma_2 + \frac{\partial \sigma_r}{\partial \vartheta} d\vartheta. \quad (22)$$

Приравнявая коэффициенты разложения дифференциала $d\sigma_r$ в (22) и в (20), получим систему уравнений:

$$-D_q + D_1 \frac{\partial W_1}{\partial \varphi} + D_2 \frac{\partial W_2}{\partial \varphi} = \frac{\partial \sigma_r}{\partial \varphi}, \quad (23)$$

$$D_1 \frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_1} + D_2 \frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_1} = \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_1}, \quad (24)$$

$$D_1 \frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_2} + D_2 \frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_2} = \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_2}, \quad (25)$$

$$D_1 \frac{\partial w_1}{\partial \vartheta} + D_2 \frac{\partial w_2}{\partial \vartheta} + \gamma^a \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_1} + \gamma^b \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_2} = 0. \quad (26)$$

В Приложении 1 выводится равенство:

$$\frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_2} = \frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_1} \equiv f \quad (27)$$

при условии:

$$d \equiv \frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_1} \frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_2} - \frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_1} \frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_2} \neq 0 \quad (27a)$$

и получены представления производных функций W_1, W_2 через производные функций σ_r, q и через функцию f , которая может зависеть от всех переменных $\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta$, и является аналогом констант интегрирования при решении обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{\partial W_1}{\partial \varphi} = \frac{\partial q}{\partial \Gamma_1}, \quad (28)$$

$$\frac{\partial W_2}{\partial \varphi} = \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2}, \quad (29)$$

$$\frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_1} = D_1^{-1} \left(\frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_1} - D_2 f \right) \equiv R^a, \quad (30)$$

$$\frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_2} = D_2^{-1} \left(\frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_2} - D_1 f \right) \equiv R^b, \quad (31)$$

$$\frac{\partial W_1}{\partial \vartheta} = -\gamma^a R^a - \gamma^b f = -Y^a, \quad (32)$$

$$\frac{\partial W_2}{\partial \vartheta} = -\gamma^b R^b - \gamma^a f = -Y^b, \quad (33)$$

где:

$$R^a \equiv H^a - H_{ab} f, \quad (34)$$

$$R^b \equiv H^b - H_{ab}^{-1} f, \quad (35)$$

$$Y^a \equiv \gamma^a R^a + \gamma^b f, \quad (36)$$

$$Y^b \equiv \gamma^b R^b + \gamma^a f, \quad (37)$$

$$H^a \equiv D_1^{-1} \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_1}, \quad H^b \equiv D_2^{-1} \frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_2}, \quad (38)$$

$$H_{ab} \equiv \frac{D_2}{D_1}.$$

Уравнения (23) и (26) не используются в Приложении 1 при выводе (27)–(33), так как первое – (23) – служит определением величины $\frac{\partial \sigma_r}{\partial \varphi}$, а второе

(26) удовлетворяется тождественно при подстановке в него выражений $\frac{\partial W_1}{\partial \vartheta}$ и $\frac{\partial W_2}{\partial \vartheta}$ из (32) и (33).

Чтобы обеспечить существование полных дифференциалов функций W_1, W_2 для вывода затем уравнений изотерм адсорбции, примем условие непрерывности всех их вторых производных по переменным $\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta$, из которых следует и равенство их смешанных вторых производных [14]

$$\frac{\partial^2 W_1}{\partial \xi_i \partial \xi_j} = \frac{\partial^2 W_1}{\partial \xi_j \partial \xi_i}, \quad \frac{\partial^2 W_2}{\partial \xi_i \partial \xi_j} = \frac{\partial^2 W_2}{\partial \xi_j \partial \xi_i},$$

$$i \neq j; \quad i, j = 1, 2, 3, 4; \quad (39)$$

$$\xi_1 \equiv \varphi, \xi_2 \equiv \Gamma_1, \xi_3 \equiv \Gamma_2, \xi_4 \equiv \vartheta.$$

Исключая дублирующие равенства, из (39) получим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \left(\frac{\partial W_1}{\partial \varphi} \right) &= \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_1} \right), \quad \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \left(\frac{\partial W_2}{\partial \varphi} \right) = \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_1} \right), \\ \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \left(\frac{\partial W_1}{\partial \varphi} \right) &= \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_2} \right), \quad \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \left(\frac{\partial W_2}{\partial \varphi} \right) = \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_2} \right), \\ \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{\partial W_1}{\partial \varphi} \right) &= \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial W_1}{\partial \vartheta} \right), \quad \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{\partial W_2}{\partial \varphi} \right) = \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial W_2}{\partial \vartheta} \right), \\ \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \left(\frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_1} \right) &= \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \left(\frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_2} \right), \quad \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \left(\frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_1} \right) = \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \left(\frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_2} \right), \\ \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_1} \right) &= \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \left(\frac{\partial W_1}{\partial \vartheta} \right), \quad \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_1} \right) = \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \left(\frac{\partial W_2}{\partial \vartheta} \right), \\ \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \left(\frac{\partial W_1}{\partial \vartheta} \right) &= \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_2} \right), \quad \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \left(\frac{\partial W_2}{\partial \vartheta} \right) = \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_2} \right). \end{aligned} \quad (40)$$

Подставляя в (40) выражения первых производных из (28)–(33) с учетом равенства (27), получим уравнения совместности для двухкомпонентного адсорбционного слоя, обобщающие аналогичные уравнения для однокомпонентного адсорбционного слоя [3]:

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \Gamma_1^2} = \frac{\partial R^a}{\partial \varphi}, \quad (41a)$$

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \Gamma_2 \partial \Gamma_1} = \frac{\partial f}{\partial \varphi}, \quad (42a)$$

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \Gamma_1 \partial \vartheta} = -\frac{\partial Y^a}{\partial \varphi}, \quad (43a)$$

$$\frac{\partial R^a}{\partial \Gamma_2} = \frac{\partial f}{\partial \Gamma_1}, \quad (44a)$$

$$\frac{\partial R^a}{\partial \vartheta} = -\frac{\partial Y^a}{\partial \Gamma_1}, \quad (45a)$$

$$\frac{\partial Y^a}{\partial \Gamma_2} = -\frac{\partial f}{\partial \vartheta}, \quad (46a)$$

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \Gamma_2^2} = \frac{\partial R^b}{\partial \varphi}, \quad (41b)$$

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \Gamma_1 \partial \Gamma_2} = \frac{\partial f}{\partial \varphi}, \quad (42b)$$

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \Gamma_2 \partial \vartheta} = -\frac{\partial Y^b}{\partial \varphi}, \quad (43b)$$

$$\frac{\partial R^b}{\partial \Gamma_1} = \frac{\partial f}{\partial \Gamma_2}, \quad (44b)$$

$$\frac{\partial R^b}{\partial \vartheta} = -\frac{\partial Y^b}{\partial \Gamma_2}, \quad (45b)$$

$$\frac{\partial Y^b}{\partial \Gamma_1} = -\frac{\partial f}{\partial \vartheta}. \quad (46b)$$

Уравнения совместности (41)–(46), обеспечивающие существование полных дифференциалов функций W_1, W_2 , позволяют выразить аналитически функции W_1, W_2 через выражения первых производных этих функций [15], например, в переменных $\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta$ (28)–(33):

$$W_1 = W_1^0 + \int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{\partial W_1}{\partial \varphi} d\varphi + \int_{\Gamma_1^0}^{\Gamma_1} \frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_1} \bigg|_{\substack{\vartheta=0 \\ \Gamma_2=\Gamma_2^0 \\ \varphi=\varphi_0}} d\Gamma_1 + \\ + \int_{\Gamma_2^0}^{\Gamma_2} \frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_2} \bigg|_{\substack{\vartheta=0 \\ \varphi=\varphi_0}} d\Gamma_2 + \int_0^{\vartheta} \frac{\partial W_1}{\partial \vartheta} \bigg|_{\varphi=\varphi_0} d\vartheta, \quad (47a)$$

$$W_2 = W_2^0 + \int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{\partial W_2}{\partial \varphi} d\varphi + \int_{\Gamma_1^0}^{\Gamma_1} \frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_1} \bigg|_{\substack{\vartheta=0 \\ \Gamma_2=\Gamma_2^0 \\ \varphi=\varphi_0}} d\Gamma_1 + \\ + \int_{\Gamma_2^0}^{\Gamma_2} \frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_2} \bigg|_{\substack{\vartheta=0 \\ \varphi=\varphi_0}} d\Gamma_2 + \int_0^{\vartheta} \frac{\partial W_2}{\partial \vartheta} \bigg|_{\varphi=\varphi_0} d\vartheta, \quad (47b)$$

где $\varphi_0, \Gamma_1^0, \Gamma_2^0$ – произвольные постоянные переменных $\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2$ соответствующие терминам констант интегрирования дифференциальных уравнений, а W_1^0, W_2^0 определяются уже через эти константы по равенствам (14), (15):

$$w_1^0 \equiv -\ln(c_1 | \vartheta = 0) \bigg|_{\substack{\Gamma_1=\Gamma_1^0 \\ \Gamma_2=\Gamma_2^0 \\ \varphi=\varphi_0}}, \quad (48)$$

$$w_2^0 \equiv -\ln(c_2 | \vartheta = 0) \bigg|_{\substack{\Gamma_1=\Gamma_1^0 \\ \Gamma_2=\Gamma_2^0 \\ \varphi=\varphi_0}}.$$

Константой интегрирования по переменной ϑ в (43) и (44) выбрано значение $\vartheta = 0$.

Подставляя в (47a) и (47b) выражения производных от функций W_1, W_2 (28)–(33) с учетом

функций f в (27) найдем аналитические выражения функций W_1, W_2 через физические величины q, σ_r и функцию f в виде интегралов:

$$W_1 = W_1^0 + \int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} d\varphi + \int_{\Gamma_1^0}^{\Gamma_1} R^a \bigg|_{\substack{\vartheta=0 \\ \Gamma_2=\Gamma_2^0 \\ \varphi=\varphi_0}} d\Gamma_1 + \\ + \int_{\Gamma_2^0}^{\Gamma_2} f \bigg|_{\substack{\vartheta=0 \\ \varphi=\varphi_0}} d\Gamma_2 - \int_0^{\vartheta} Y^a \big|_{\varphi=\varphi_0} d\vartheta, \quad (49a)$$

$$W_2 = W_2^0 + \int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2} d\varphi + \int_{\Gamma_1^0}^{\Gamma_1} f \bigg|_{\substack{\vartheta=0 \\ \Gamma_2=\Gamma_2^0 \\ \varphi=\varphi_0}} d\Gamma_1 + \\ + \int_{\Gamma_2^0}^{\Gamma_2} R^b \bigg|_{\substack{\vartheta=0 \\ \varphi=\varphi_0}} d\Gamma_2 - \int_0^{\vartheta} Y^b \big|_{\varphi=\varphi_0} d\vartheta. \quad (49b)$$

Переход в формуле (49a) к случаю однокомпонентной адсорбции [2, 3] осуществляется, полагая $\Gamma_2 = 0$ и тогда, согласно определению (13b), $\gamma_b \equiv 0$, а выражения всех первых производных функции W_1 (28), (30), (32) совпадут с аналогичными для однокомпонентной адсорбции [3].

Построение уравнений изотерм адсорбции далее будем конструировать аналогично случаю индивидуальной адсорбции [2, 3], вводя в краевое условие к уравнениям (40) два постоянных безразмерных параметра B_1, B_2 и две функции A_1, A_2

$$B_1 c_1 \big|_{\varphi=\varphi_0}^{\vartheta=0} = A_1(\Gamma_1, \Gamma_2), \quad (50a)$$

$$B_2 c_2 \big|_{\varphi=\varphi_0}^{\vartheta=0} = A_2(\Gamma_1, \Gamma_2), \quad (50b)$$

где B_1, B_2 – положительные константы, а функции $A_1(\Gamma_1, \Gamma_2), A_2(\Gamma_1, \Gamma_2)$ определяют изотермы совместной адсорбции на недеформированной поверхности, удовлетворяя условиям:

$$A_1(0, \Gamma_2) = 0, \quad (51a)$$

$$A_2(\Gamma_1, 0) = 0, \quad (51b)$$

и положительно определены в области Δ

$$A_1 > 0, \quad A_2 > 0, \quad A_1(0, \Gamma_2) = A_2(\Gamma_1, 0) = 0 \\ \Delta : \Gamma_1 \geq 0, \quad \Gamma_2 \geq 0, \quad \Gamma_1 + \Gamma_2 < \Gamma_{\max} \quad (52)$$

$\Gamma_{\max} \equiv \frac{\Gamma_{\infty}}{\Gamma_{*}}$, а Γ_{∞} – максимально возможное суммарное число частиц “a” и “b”, адсорбируемых единичной площадью твердой поверхности.

Чтобы упростить теперь представление функций W_1, W_2 в (49a), (49b), выразим величину $\ln c_1 \big|_{\varphi=\varphi_0}^{\vartheta=0}$ из (50a) и (14) с учетом (49a):

$$\ln c_1|_{\vartheta=0} = \ln A_1(\Gamma_1, \Gamma_2) - \ln B_1, \quad (53) \quad \text{где:}$$

$$\begin{aligned} \ln c_1|_{\vartheta=0} &= -W_1|_{\vartheta=0} = \\ &= -W_1^0 - \int_{\Gamma_1^0}^{\Gamma_1} R^a|_{\varphi=\varphi_0}^{\vartheta=0} d\Gamma_1 - \int_{\Gamma_2^0}^{\Gamma_2} f|_{\varphi=\varphi_0}^{\vartheta=0} d\Gamma_2. \end{aligned} \quad (54)$$

Приравнявая правые части равенств (54) и (53), найдем $\ln B_1$

$$\begin{aligned} \ln B_1 &= \ln A_1(\Gamma_1, \Gamma_2) + W_1^0 + \\ &+ \int_{\Gamma_1^0}^{\Gamma_1} R^a|_{\varphi=\varphi_0}^{\vartheta=0} d\Gamma_1 + \int_{\Gamma_2^0}^{\Gamma_2} f|_{\varphi=\varphi_0}^{\vartheta=0} d\Gamma_2. \end{aligned} \quad (55)$$

Логарифмируя равенство (14) с учетом (49а) имеем:

$$\begin{aligned} \ln c_1 &= -W_1^0 - \int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} d\varphi - \int_{\Gamma_1^0}^{\Gamma_1} R^a|_{\varphi=\varphi_0}^{\vartheta=0} d\Gamma_1 - \\ &- \int_{\Gamma_2^0}^{\Gamma_2} f|_{\varphi=\varphi_0}^{\vartheta=0} d\Gamma_2 + \int_0^{\vartheta} Y^a|_{\varphi=\varphi_0} d\vartheta. \end{aligned} \quad (56)$$

Из (55) выразим константу W_1^0 :

$$\begin{aligned} W_1^0 &= \ln B_1 - \ln A_1(\Gamma_1, \Gamma_2) - \\ &- \int_{\Gamma_1^0}^{\Gamma_1} R^a|_{\varphi=\varphi_0}^{\vartheta=0} d\Gamma_1 - \int_{\Gamma_2^0}^{\Gamma_2} f|_{\varphi=\varphi_0}^{\vartheta=0} d\Gamma_2. \end{aligned} \quad (57)$$

Подставляя W_1^0 из (57) в (56) найдем:

$$\begin{aligned} \ln c_1 &= -\ln B_1 + \ln A_1(\Gamma_1, \Gamma_2) - \\ &- \int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} d\varphi + \int_0^{\vartheta} Y^a|_{\varphi=\varphi_0} d\vartheta. \end{aligned} \quad (58)$$

Экспонируя обе части равенства (58), получим уравнение изотермы адсорбции частиц “а”:

$$B_1 c_1 \exp \left\{ \int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} d\varphi - \int_0^{\vartheta} Y^a|_{\varphi=\varphi_0} d\vartheta \right\} = A_1. \quad (59a)$$

Уравнение изотермы адсорбции частиц “b” выводится совершенно аналогично из равенств (50b) и (49b) и имеет вид:

$$B_2 c_2 \exp \left\{ \int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2} d\varphi - \int_0^{\vartheta} Y^b|_{\varphi=\varphi_0} d\vartheta \right\} = A_2. \quad (59b)$$

В Приложении II из равенств (49а), (49b) и (50а), (50b) с учетом (14), (15) выведено представление функции f_0 :

$$f_0 = -\frac{\partial \ln A_1(\Gamma_1, \Gamma_2)}{\partial \Gamma_2} = -\frac{\partial \ln A_2(\Gamma_1, \Gamma_2)}{\partial \Gamma_1}, \quad (60)$$

$$f_0 \equiv f(\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta)|_{\vartheta=0}^{\varphi=\varphi_0}. \quad (60a)$$

Равенства (60) означают, что явно функция f_0 может зависеть только от Γ_1, Γ_2 . Однако влияние параметра φ_0 на f_0 , очевидное из равенства (60а), может реализоваться и через функции A_1 и A_2 .

Введем теперь уравнение поверхностного слоя, то есть зависимость поверхностной плотности электрического заряда q от определяющих параметров, удовлетворяющее модели двух параллельных конденсаторов Фрумкина [16, 17]:

$$q = \varepsilon_0(\varphi, \vartheta) + \varepsilon_1^a(\varphi)\Gamma_1 + \varepsilon_1^b(\varphi)\Gamma_2 + (\Gamma_1 g_1' + \Gamma_2 g_2')\vartheta, \quad (61)$$

где g_1, g_2 — дифференцируемые функции одного аргумента φ :

$$\begin{aligned} g_1 &\equiv g_1(\varphi), \quad g_1' \equiv \frac{dg_1}{d\varphi}, \\ g_2 &\equiv g_2(\varphi), \quad g_2' \equiv \frac{dg_2}{d\varphi}. \end{aligned} \quad (62)$$

Зависимость поверхностной плотности q от ϑ при $c_1 = \text{const}, c_2 = \text{const}$ можно интерпретировать независимым влиянием деформации ϑ на удельное количество центров адсорбции на поверхности твердого тела, что связано с возможным физическим механизмом при изменении числа точечных дефектов [18]. Случай $g_1 \equiv \text{const}, g_2 \equiv \text{const}$ наоборот можно трактовать отсутствием имманентной интенсивности образования новых центров адсорбции либо ее незначительной величиной.

В случае q (61) выполняются равенства:

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \Gamma_1 \partial \Gamma_2} = \frac{\partial^2 q}{\partial \Gamma_2 \partial \Gamma_1} \equiv 0, \quad (63)$$

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \Gamma_1^2} = \frac{\partial^2 q}{\partial \Gamma_2^2} \equiv 0. \quad (64)$$

В случае (63), а также, если твердая поверхность не заряжена ($q \equiv 0$), из (42а) следует:

$$\frac{\partial f}{\partial \varphi} \equiv 0. \quad (65a)$$

Вследствие определения f_0 в (60а) из (65а) следует:

$$\frac{\partial f_0}{\partial \varphi} \equiv 0. \quad (65b)$$

А условия (64) с учетом (41а) и (41b) приводят к равенствам:

$$\frac{\partial R^a}{\partial \varphi} = 0, \quad (66a)$$

$$\frac{\partial R^b}{\partial \vartheta} = 0. \quad (66b)$$

УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ АДСОРБЦИИ ПРИ МАЛЫХ ϑ

Ограничимся далее в общих уравнениях совместной адсорбции (59a) и (59b) условием:

$$\vartheta \ll 1, \quad (67)$$

используя его для линеаризации показателя в уравнениях (59a) и (59b) по параметру ϑ . Чтобы получить эти линеаризованные приближения, необходимо найти значения подинтегральных функций Y^a и Y^b при $\vartheta = 0$ и $\varphi = \varphi_0$. В Приложении 3 выведены равенства:

$$\begin{aligned} Y_0^a &\equiv Y^a|_{\vartheta=0, \varphi=\varphi_0} = \\ &= -\gamma_0^a|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \ln A_1 - \gamma_0^b|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \ln A_1, \end{aligned} \quad (68a)$$

$$\begin{aligned} Y_0^b &\equiv Y^b|_{\vartheta=0, \varphi=\varphi_0} = \\ &= -\gamma_0^b|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \ln A_2 - \gamma_0^a|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \ln A_2, \end{aligned} \quad (68b)$$

где $\gamma_0^a \equiv \gamma^a|_{\vartheta=0}$, $\gamma_0^b \equiv \gamma^b|_{\vartheta=0}$ функции только переменных $\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2$ т.е. не зависящие от ϑ и являющиеся характеристикой индивидуальной адсорбции соответственно частиц “a” и “b”.

С учетом (67), (68a) и (68b) линеаризованные по ϑ интегралы в (59a) и (59b) примут вид:

$$\begin{aligned} &\int_0^{\vartheta} Y^a|_{\varphi=\varphi_0} d\vartheta = \\ &= -\left[\gamma_0^a|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \ln A_1 + \gamma_0^b|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \ln A_1 \right] \vartheta, \end{aligned} \quad (69a)$$

$$\begin{aligned} &\int_0^{\vartheta} Y^b|_{\varphi=\varphi_0} d\vartheta = \\ &= -\left[\gamma_0^b|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \ln A_2 + \gamma_0^a|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \ln A_2 \right] \vartheta. \end{aligned} \quad (69b)$$

Тогда показатели экспонент в (59a) и (59b) – L_1, L_2 :

$$L_1 \equiv \int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} d\varphi - \int_0^{\vartheta} Y^a|_{\varphi=\varphi_0} d\vartheta, \quad (70a)$$

$$L_2 \equiv \int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2} d\varphi - \int_0^{\vartheta} Y^b|_{\varphi=\varphi_0} d\vartheta, \quad (70b)$$

с учетом определения функции q (61) и равенств (69a) и (69b) примут вид:

$$\begin{aligned} L_1 &\equiv \int_{\varphi_0}^{\varphi} \varepsilon_1^a d\varphi + \left[g_1 - g_1^0 + \gamma_0^a|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \ln A_1 + \right. \\ &\quad \left. + \gamma_0^b|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \ln A_1 \right] \vartheta, \end{aligned} \quad (71a)$$

$$\begin{aligned} L_2 &\equiv \int_{\varphi_0}^{\varphi} \varepsilon_1^b d\varphi + \left[g_2 - g_2^0 + \gamma_0^b|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \ln A_2 + \right. \\ &\quad \left. + \gamma_0^a|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \ln A_2 \right] \vartheta, \end{aligned} \quad (71b)$$

где $g_1^0 \equiv g_1|_{\varphi=\varphi_0}$, $g_2^0 \equiv g_2|_{\varphi=\varphi_0}$.

Уравнения изотерм двухкомпонентной адсорбции при условии малых ϑ (67) и с учетом асимптотик (71a), (71b) получим из (69a) и (69b) соответственно:

$$\begin{aligned} B_1 c_1 \exp \left\{ \int_{\varphi_0}^{\varphi} \varepsilon_1^a d\varphi + \left[g_1 - g_1^0 + \gamma_0^a|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \ln A_1 + \right. \right. \\ \left. \left. + \gamma_0^b|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \ln A_1 \right] \vartheta \right\} = A_1, \end{aligned} \quad (72a)$$

$$\begin{aligned} B_2 c_2 \exp \left\{ \int_{\varphi_0}^{\varphi} \varepsilon_1^b d\varphi + \left[g_2 - g_2^0 + \gamma_0^b|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \ln A_2 + \right. \right. \\ \left. \left. + \gamma_0^a|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \ln A_2 \right] \vartheta \right\} = A_2. \end{aligned} \quad (72b)$$

Как следует из (72a) и (72b) формулировка уравнений двухкомпонентной адсорбции в условии (67) определяется прежде всего заданными функциями $A_1(\Gamma_1, \Gamma_2)$, $A_2(\Gamma_1, \Gamma_2)$ а также двумя неизвестными функциями $\gamma_0^a|_{\varphi=\varphi_0}$, $\gamma_0^b|_{\varphi=\varphi_0}$. Реконструкция двух последних является специальной отдельной задачей.

Учет зависимости изотермы (72a), (72b) от электрического заряда поверхности, т.е. от электрического потенциала твердой фазы ϕ требует задания функций $g_1(\phi)$, $g_2(\phi)$.

Запишем равенства (72a), (72b), вводя в них функции $\Phi_a, \Phi_b, \Phi_1^a, \Phi_2^b$:

$$B_1 c_1 = \Phi_a \Phi_1^a, \quad B_2 c_2 = \Phi_b \Phi_2^b, \quad (73)$$

где:

$$\begin{aligned} \Phi_a &= \exp \left[- \int_{\varphi_0}^{\varphi} \varepsilon_1^a d\varphi - (g_1 - g_1^0) \vartheta \right], \\ \Phi_b &= \exp \left[- \int_{\varphi_0}^{\varphi} \varepsilon_1^b d\varphi - (g_2 - g_2^0) \vartheta \right], \\ \Phi_1^a &= \exp \left\{ \left[-\gamma_0^a|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \ln A_1 - \gamma_0^b|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \ln A_1 \right] \vartheta \right\} A_1, \\ \Phi_2^b &= \exp \left\{ \left[-\gamma_0^b|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \ln A_2 - \gamma_0^a|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \ln A_2 \right] \vartheta \right\} A_2. \end{aligned} \quad (74)$$

При этом зависимость от Γ_1, Γ_2 в правых частях равенств (73) имеется только у функций Φ_1^a и Φ_2^b .

Преобразования переменных c_1, c_2 к переменным Γ_1, Γ_2 , задаваемые уравнениями (72a), (72b) или (73), приводят к востребованности условий единственности обратных зависимостей функций Γ_1, Γ_2 от $B_1 c_1, B_2 c_2$, то есть к вопросу об однофазности адсорбционного слоя [20]. Критерием единственности решений Γ_1, Γ_2 этих уравнений при заданных значениях $B_1 c_1, B_2 c_2$ и других параметров функций A_1, A_2 является постоянство знака якобиана J преобразований (73) [21] в области Δ (52):

$$J \equiv \frac{\partial(B_1 c_1)}{\partial \Gamma_1} \frac{\partial(B_2 c_2)}{\partial \Gamma_2} - \frac{\partial(B_1 c_1)}{\partial \Gamma_2} \frac{\partial(B_2 c_2)}{\partial \Gamma_1}. \quad (75)$$

С учетом определений функций $\Phi_a, \Phi_b, \Phi_1^a, \Phi_2^b$ в (74) найдем выражение всех производных функций в (75):

$$\begin{aligned} \frac{\partial(B_1 c_1)}{\partial \Gamma_1} &= \Phi_a \frac{\partial \Phi_1^a}{\partial \Gamma_1}, & \frac{\partial(B_1 c_1)}{\partial \Gamma_2} &= \Phi_a \frac{\partial \Phi_1^a}{\partial \Gamma_2}, \\ \frac{\partial(B_2 c_2)}{\partial \Gamma_1} &= \Phi_b \frac{\partial \Phi_2^b}{\partial \Gamma_1}, & \frac{\partial(B_2 c_2)}{\partial \Gamma_2} &= \Phi_b \frac{\partial \Phi_2^b}{\partial \Gamma_2}. \end{aligned} \quad (76)$$

Подставляя производные функции (76) в (75), получим выражение якобиана J :

$$J = \Phi_a \Phi_b \left[\frac{\partial \Phi_1^a}{\partial \Gamma_1} \frac{\partial \Phi_2^b}{\partial \Gamma_2} - \frac{\partial \Phi_1^a}{\partial \Gamma_2} \frac{\partial \Phi_2^b}{\partial \Gamma_1} \right]. \quad (77)$$

Из (77) с учетом (73) и (74) найдем выражение J при малых ϑ :

$$J \approx J_{|\vartheta=0} = \exp \left\{ - \int_{\Phi_0}^{\Phi} (\epsilon_1^a + \epsilon_1^b) d\Phi \right\} J_0, \quad (78)$$

где:

$$\begin{aligned} J_0 &= \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} (\Phi_{1|\vartheta=0}^a) \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} (\Phi_{2|\vartheta=0}^b) - \\ &- \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} (\Phi_{1|\vartheta=0}^a) \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} (\Phi_{2|\vartheta=0}^b) = \\ &= \frac{\partial A_1}{\partial \Gamma_1} \frac{\partial A_2}{\partial \Gamma_2} - \frac{\partial A_1}{\partial \Gamma_2} \frac{\partial A_2}{\partial \Gamma_1}, \end{aligned}$$

т.е. J_0 является якобианом преобразования переменных $\xi_1 \equiv B_1 c_1, \xi_2 \equiv B_2 c_2$ по изотермам двухкомпонентной адсорбции (72a), (72b), но на недеформированной и незаряженной твердой поверхности.

Из (78) следует, что при малых ϑ :

$$\text{sign} J = \text{sign} J_0. \quad (79)$$

При этом равенство (79) сохраняется при вариации Φ , т.к. эта переменная в аргументы функ-

ций A_1, A_2 не входит. То есть знак якобиана J в случае (67) совпадает со знаком якобиана для недеформированной и незаряженной поверхности, что позволяет проблему однофазности в адсорбционном слое свести к случаю недеформированной поверхности и воспользоваться предварительными более простыми (в отсутствие деформации) измерениями или имеющимися аналитическими результатами исследования таких изотерм. Например, когда функции $A_1(\Gamma_1, \Gamma_2), A_2(\Gamma_1, \Gamma_2)$ являются двухкомпонентной изотермой Фрумкина–Дамаскина, неравенство $J_0 > 0$ обеспечивается значениями параметров этой изотермы, выведенными в [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Рассматривается равновесное термодинамическое описание двухкомпонентной адсорбции из жидкости на твердой плоской поверхности с учетом ее деформации и наличия на ней электрического заряда.

2. Выведены два соответствующие трансцендентные уравнения при малых значениях деформации твердой поверхности.

3. Показано, что в этих условиях знак якобиана преобразований по полученным уравнениям двухкомпонентной адсорбции, совпадает с соответствующим якобианом в случае недеформированной и незаряженной поверхности, что позволяет задачу об условиях однофазности адсорбционного слоя свести к указанной поверхности.

4. Полученный результат не зависит от электрического потенциала твердой поверхности или от ее заряда.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Введем обозначения производных функций W_1, W_2 по переменным Γ_1, Γ_2 :

$$\begin{aligned} a_{11} &\equiv \frac{\partial w_1}{\partial \Gamma_1}, & a_{12} &\equiv \frac{\partial w_1}{\partial \Gamma_2}, \\ a_{21} &\equiv \frac{\partial w_2}{\partial \Gamma_1}, & a_{22} &\equiv \frac{\partial w_2}{\partial \Gamma_2} \end{aligned} \quad (80)$$

и производных по Φ :

$$x_1 \equiv \frac{\partial w_1}{\partial \Phi}, \quad x_2 \equiv \frac{\partial w_2}{\partial \Phi}, \quad (81)$$

$$y_1 \equiv \frac{\partial \Gamma_1}{\partial \Phi}, \quad y_2 \equiv \frac{\partial \Gamma_2}{\partial \Phi}. \quad (82)$$

Дифференцируя равенства (14), (15) по каждой из переменных $\Phi c_1, c_2, \vartheta$ с учетом обозначений (80)–(82), получим четыре пары уравнений:

$$\begin{aligned} x_1 + a_{11}y_1 + a_{12}y_2 &= 0, \\ x_2 + a_{21}y_1 + a_{22}y_2 &= 0, \end{aligned} \quad (83)$$

$$\begin{aligned} a_{11} \frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_1} + a_{12} \frac{\partial \Gamma_2}{\partial c_1} &= -c_1^{-1}, \\ a_{21} \frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_1} + a_{22} \frac{\partial \Gamma_2}{\partial c_1} &= 0, \end{aligned} \quad (84)$$

$$\begin{aligned} a_{11} \frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_2} + a_{12} \frac{\partial \Gamma_2}{\partial c_2} &= 0, \\ a_{21} \frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_2} + a_{22} \frac{\partial \Gamma_2}{\partial c_2} &= -c_2^{-1}, \end{aligned} \quad (85)$$

$$\begin{aligned} a_{11}\gamma^a + a_{12}\gamma^b + \frac{\partial w_1}{\partial \vartheta} &= 0, \\ a_{21}\gamma^a + a_{22}\gamma^b + \frac{\partial w_2}{\partial \vartheta} &= 0. \end{aligned} \quad (86)$$

Система двух уравнений (83), линейных относительно y_1, y_2 , при условии (27а) позволяет найти их единственное решение [15]:

$$\begin{aligned} y_1 &= \frac{-a_{22}x_1 + a_{12}x_2}{d} = \frac{\frac{\partial w_1}{\partial \Gamma_2} x_2 - \frac{\partial w_2}{\partial \Gamma_2} x_1}{d}, \\ y_2 &= \frac{-a_{11}x_2 + a_{21}x_1}{d} = \frac{\frac{\partial w_1}{\partial \Gamma_1} x_1 - \frac{\partial w_2}{\partial \Gamma_1} x_2}{d}. \end{aligned} \quad (87)$$

Систему двух линейных относительно z_1, z_2 уравнений (84) с учетом обозначений (80) можно записать в виде:

$$a_{11}z_1 + a_{12}z_2 = -c_1^{-1}, \quad a_{21}z_1 + a_{22}z_2 = 0, \quad (88)$$

где:

$$z_1 \equiv \frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_1}, \quad z_2 \equiv \frac{\partial \Gamma_2}{\partial c_1}. \quad (88a)$$

Единственным решением системы (88) ввиду условия (27а) является [15]:

$$\begin{aligned} z_1 &= \frac{-c_1^{-1} a_{22}}{d} = \frac{-c_1^{-1} \frac{\partial w_2}{\partial \Gamma_2}}{d}, \\ z_2 &= \frac{-c_1^{-1} a_{21}}{d} = \frac{c_1^{-1} \frac{\partial w_2}{\partial \Gamma_1}}{d}. \end{aligned} \quad (89)$$

Запишем теперь пару уравнений (85) с учетом обозначений (80) в виде:

$$a_{11}v_1 + a_{12}v_2 = 0, \quad a_{21}v_1 + a_{22}v_2 = -c_2^{-1}, \quad (90)$$

где

$$v_1 \equiv \frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_2}, \quad v_2 \equiv \frac{\partial \Gamma_2}{\partial c_2}. \quad (90a)$$

Так как дискриминантом системы линейных относительно v_1, v_2 уравнений (90) является величина d , удовлетворяющая условию (27а), то единственным решением системы (90) является:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_2} &= \frac{c_2^{-1} a_{12}}{d} = \frac{c_2^{-1} \frac{\partial w_1}{\partial \Gamma_2}}{d}, \\ \frac{\partial \Gamma_2}{\partial c_2} &= -\frac{c_2^{-1} a_{11}}{d} = -\frac{c_2^{-1} \frac{\partial w_1}{\partial \Gamma_1}}{d}. \end{aligned} \quad (91)$$

Чтобы использовать равенства (91), выпишем 4-е уравнение системы (10) в безразмерных переменных, учитывая обозначения (12):

$$c_2 \frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_2} = c_1 \frac{\partial \Gamma_2}{\partial c_1}. \quad (92)$$

Подставляя выражения $\frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_2}, \frac{\partial \Gamma_2}{\partial c_1}$ из (91) в (92) с учетом (27а), придем к равенству (27):

$$\frac{\partial W_1}{\partial \Gamma_2} = \frac{\partial W_2}{\partial \Gamma_1} \equiv f,$$

где неизвестная функция f может зависеть от четырех переменных $\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta$ и является аналогом констант интегрирования дифференциальных уравнений.

Выпишем теперь 5-е и 6-е уравнения системы (10) в безразмерных переменных (12):

$$c_1 \frac{\partial q}{\partial c_1} = \frac{\partial \Gamma_1}{\partial \varphi}, \quad c_2 \frac{\partial q}{\partial c_2} = \frac{\partial \Gamma_2}{\partial \varphi}, \quad (93)$$

где функции q, Γ_1, Γ_2 могут зависеть от 4-х переменных $\varphi, c_1, c_2, \vartheta$.

Переходя в (93) к переменным $\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta$, придем к равенствам:

$$\begin{aligned} c_1 \left(\frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} \frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_1} + \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2} \frac{\partial \Gamma_2}{\partial c_1} \right) &= \frac{\partial \Gamma_1}{\partial \varphi}, \\ c_2 \left(\frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} \frac{\partial \Gamma_1}{\partial c_2} + \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2} \frac{\partial \Gamma_2}{\partial c_2} \right) &= \frac{\partial \Gamma_2}{\partial \varphi}, \end{aligned} \quad (94)$$

где функция q зависит от $\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta$, а функции $\frac{\partial \Gamma_1}{\partial \varphi}, \frac{\partial \Gamma_2}{\partial \varphi}$ согласно их представлениям в (87) также зависят от $\varphi, \Gamma_1, \Gamma_2, \vartheta$ вследствие зависимости w_1, w_2 от этих же переменных.

Подставляя в (94) выражения производных $\frac{\partial \Gamma_i}{\partial c_j} (i, j = 1, 2)$ из (89) и (91), а производных $\frac{\partial \Gamma_1}{\partial \varphi}, \frac{\partial \Gamma_2}{\partial \varphi}$ из (87), получим два линейных относительно x_1, x_2 уравнения:

$$\begin{aligned} a_{22}x_1 - a_{12}x_2 &= \frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} a_{22} - \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2} a_{21}, \\ a_{21}x_1 - a_{11}x_2 &= \frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} a_{12} - \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2} a_{11}. \end{aligned} \quad (95)$$

Дискриминантом системы линейных уравнений (95) является величина d (27а). Поэтому единственное решение системы (95) относительно x_1 и x_2 :

$$x_1 \equiv \frac{\partial w_1}{\partial \varphi} = -\frac{\Delta_1}{d}, \quad x_2 \equiv \frac{\partial w_2}{\partial \varphi} = -\frac{\Delta_2}{d}, \quad (96)$$

где:

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= -a_{11} \left(\frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} a_{22} - \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2} a_{21} \right) + \\ &+ a_{12} \left(\frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} a_{12} - \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2} a_{11} \right), \\ \Delta_2 &= -a_{22} \left(\frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} a_{22} - \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2} a_{21} \right) + \\ &+ a_{12} \left(\frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} a_{12} - \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2} a_{11} \right). \end{aligned} \quad (96a)$$

Используя равенства (27) в (96а), из (96) и (81) получим:

$$\frac{\partial w_1}{\partial \varphi} = -\frac{\frac{\partial q}{\partial \Gamma_1} (a_{12}^2 - a_{11}a_{22})}{d} = \frac{\partial q}{\partial \Gamma_1}, \quad (97a)$$

$$\frac{\partial w_2}{\partial \varphi} = -\frac{\frac{\partial q}{\partial \Gamma_2} (a_{12}^2 - a_{11}a_{22})}{d} = \frac{\partial q}{\partial \Gamma_2}. \quad (97b)$$

Из равенств (24), (25) и (32), (33) с учетом (27) найдем:

$$\frac{\partial w_1}{\partial \Gamma_1} = H^a - H_{ab}f \equiv R^a, \quad (98a)$$

$$\frac{\partial w_2}{\partial \Gamma_2} = H^b - H_{ab}^{-1}f \equiv R^b, \quad (98b)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial w_1}{\partial \vartheta} &= -\gamma^a D_1^{-1} \left(\frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_1} - D_2 f \right) - \gamma^b f = \\ &= -(\gamma^a R^a + \gamma^b f) \equiv -Y^a, \end{aligned} \quad (99a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial w_2}{\partial \vartheta} &= -\gamma^b D_2^{-1} \left(\frac{\partial \sigma_r}{\partial \Gamma_2} - D_1 f \right) - \gamma^a f = \\ &= -(\gamma^b R^b + \gamma^a f) \equiv -Y^b, \end{aligned} \quad (99b)$$

где H^a , H^b , H_{ab} , R^a , R^b определены в (34)–(38).

Таким образом, выражения производных $\frac{\partial w_1}{\partial \varphi}$, $\frac{\partial w_2}{\partial \varphi}$, $\frac{\partial w_1}{\partial \Gamma_1}$, $\frac{\partial w_2}{\partial \Gamma_2}$, $\frac{\partial w_1}{\partial \vartheta}$, $\frac{\partial w_2}{\partial \vartheta}$ в (97а), (97б), (98а), (98б), (99а), (99б) с условием (27а) являются решениями системы уравнений (83)–(86).

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Запишем равенства (50а) и (50б), используя связи концентрации c и функции w — соответственно в (14) и (15) — с учетом (53) и (54):

$$B_1 \exp(-w_1|_{\vartheta=0}^{\vartheta=\varphi_0}) = A_1, \quad (100)$$

$$B_2 \exp(-w_2|_{\vartheta=0}^{\vartheta=\varphi_0}) = A_2. \quad (101)$$

Логарифмируя равенства (80), (81) и дифференцируя затем первое по Γ_2 и второе по Γ_1 найдем с учетом определения f в (27):

$$\frac{\partial \ln A_1}{\partial \Gamma_2} = -\frac{\partial w_1}{\partial \Gamma_2} \Big|_{\vartheta=0}^{\vartheta=\varphi_0} \equiv -f_0, \quad (102)$$

$$\frac{\partial \ln A_2}{\partial \Gamma_1} = -\frac{\partial w_2}{\partial \Gamma_1} \Big|_{\vartheta=0}^{\vartheta=\varphi_0} \equiv -f_0. \quad (103)$$

Из (102) и (103) в итоге следует равенство (60):

$$f_0 = -\frac{\partial \ln A_1}{\partial \Gamma_2} = -\frac{\partial \ln A_2}{\partial \Gamma_1}.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Выпишем значение функции $W_1|_{\vartheta=0}^{\vartheta=\varphi_0}$, выраженное из равенств (49а) и (50а)

$$W_1|_{\vartheta=0}^{\vartheta=\varphi_0} = \ln B_1 - \ln A_1, \quad (104)$$

$$W_1|_{\vartheta=0}^{\vartheta=\varphi_0} = W_1^0 + \int_{\Gamma_1^0}^{\Gamma_1} R_0^a|_{\Gamma_2=\Gamma_2^0} d\Gamma_1 + \int_{\Gamma_2^0}^{\Gamma_2} f_0 d\Gamma_2, \quad (105)$$

где $R_0^a \equiv R^a|_{\vartheta=0}^{\vartheta=\varphi_0}$.

Приравнявая выражения (104) и (105) и дифференцируя затем полученное равенство по Γ_1 найдем:

$$-\frac{\partial \ln A_1}{\partial \Gamma_1} = R_0^a|_{\Gamma_2=\Gamma_2^0} + \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \int_{\Gamma_2^0}^{\Gamma_2} f_0 d\Gamma_2. \quad (106)$$

Используя равенство (106) и условие непрерывности вторых производных функций A_1 и A_2 по переменным Γ_1 , Γ_2 , имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \int_{\Gamma_2^0}^{\Gamma_2} f_0 d\Gamma_2 &= -\int_{\Gamma_2^0}^{\Gamma_2} \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \left(\frac{\partial \ln A_1}{\partial \Gamma_1} \right) d\Gamma_2 = \\ &= -\frac{\partial \ln A_1}{\partial \Gamma_1} + \frac{\partial \ln A_1(\Gamma_1, \Gamma_2^0)}{\partial \Gamma_1}. \end{aligned} \quad (107)$$

Подставляя (107) в (106), получим:

$$R_0^a|_{\Gamma_2=\Gamma_2^0} = -\frac{\partial \ln A_1(\Gamma_1, \Gamma_2^0)}{\partial \Gamma_1}. \quad (108)$$

Проинтегрируем теперь равенство (44a) по Γ_2 при $\vartheta = 0$ и $\varphi = \varphi_0$

$$R_0^a = R_0^a|_{\Gamma_2=\Gamma_2^0} + \int_{\Gamma_2^0}^{\Gamma_2} \frac{\partial f_0}{\partial \Gamma_1} d\Gamma_2. \quad (109)$$

Используя равенства (108) и (107) в (109) найдем R_0^a

$$R_0^a = -\frac{\partial \ln A_1(\Gamma_1, \Gamma_2)}{\partial \Gamma_1}. \quad (110a)$$

Совершенно аналогичными действиями с равенствами (49b) и (51b) придем к формуле для R_0^b

$$R_0^b = -\frac{\partial \ln A_2(\Gamma_1, \Gamma_2)}{\partial \Gamma_2}. \quad (110b)$$

Учитывая независимость функций R^a , R^b и f_0 от φ согласно (66a), (66b) и (65b) получим выражения функций $Y_0^a|_{\varphi=\varphi_0}$ и $Y_0^b|_{\varphi=\varphi_0}$ из определения Y^a, Y^b в (36), (37) с учетом (68a), (68b):

$$\begin{aligned} Y_0^a &\equiv Y^a|_{\vartheta=0, \varphi=\varphi_0} = \\ &= -\gamma_0^a|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \ln A_1 - \gamma_0^b|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \ln A_1, \\ Y_0^b &\equiv Y^b|_{\vartheta=0, \varphi=\varphi_0} = -\gamma_0^b|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_2} \ln A_2 - \gamma_0^a|_{\varphi=\varphi_0} \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \ln A_2. \end{aligned}$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Подгаецкий Э.М. // Электрохимия. 1999. Т. 35. С. 528.
2. Подгаецкий Э.М. // Электрохимия. 2001. Т. 37. С. 33.
3. Подгаецкий Э.М. // Электрохимия. 2005. Т. 41. С. 20.
4. Подгаецкий Э.М. // Электрохимия. 2001. Т. 37. С. 1242.
5. Подгаецкий Э.М. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010. № 7. С. 97–104.
6. Подгаецкий Э.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. С. 155.
7. Подгаецкий Э.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. С. 339.
8. Подгаецкий Э.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. С. 572.
9. Подгаецкий Э.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. С. 460.
10. Подгаецкий Э.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. С. 574.
11. Подгаецкий Э.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. С. 1.
12. Фихтенгольц Г.М. // Курс дифференциального и интегрального исчисления. М.: -Л.: Гос. изд-во физ. мат. лит-ры, 1960. Т. 13. С. 305.
13. Подгаецкий Э.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. С. 239.
14. Фихтенгольц Г.М. // Курс дифференциального и интегрального исчисления. М.: -Л.: Гос. изд-во физ. мат. лит-ры, 1960. Т. 13. С. 66.
15. Курош А.Г. // Курс высшей алгебры. М.: Гос. издат. физ. матем. лит., 1962, 431 с.
16. Фрумкин А.Н. // Тр. хим. ин-та им. Л.Я. Карпова. 1965. Т. 4. С. 56.
17. Фрумкин А.Н. // Тр. хим. ин-та им. Л.Я. Карпова. 1965. Т. 5. С. 3.
18. Подгаецкий Э.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. С. 237.
19. Боярская Ю.С., Грабко Д.З., Кац М.С. // Физика процессов микроиндентирования. Кишинев. 1986. Изд. Штиница, 293 с.
20. Оуара К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. и др. // Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.
21. Подгаецкий Э.М. // Электрохимия. 1974. Т. 10. С. 666.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723:546.302:547.458.5

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ КОМПОЗИЦИОННЫМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

© 2023 г. В. А. Габрин^а, *, Т. Е. Никифорова^а, **

^аИвановский государственный химико-технологический университет,
пр. Шереметевский, 7, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: gabrin victoria@gmail.com

**e-mail: tatianaenik@mail.ru

Поступила в редакцию 29.09.2022 г.

После доработки 03.05.2023 г.

Принята к публикации 12.05.2023 г.

Представлены результаты исследования сорбции ионов меди(II) композиционными сорбентами на основе хитозана и минеральных армирующих наполнителей из водных растворов и растворов, содержащих додецилдиметиламин-N-оксид. Показано, что композиционные сорбенты “хитозан–глауконит” и “хитозан–цеолит” характеризуются наибольшим приростом сорбционной емкости по ионам Cu(II) в растворах содержащих ПАВ, чем композиты состава “хитозан–диоксид кремния” и “хитозан–монтмориллонит”. Проведено сравнение сорбционных характеристик композиционных сорбентов с таковыми для исходного гидрогелевого хитозанового сорбента. Получены ИК-спектры, дифрактограммы, микрофотографии поверхности образцов.

Ключевые слова: сорбция, медь, хитозан, композиционный сорбент, поверхностно-активное вещество

DOI: 10.31857/S0044185623700535, **EDN:** YBUBMS

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время, тяжелые металлы вызывают наибольшее опасение в контексте загрязнения водных объектов [1–3]. Критичность проблемы распространения тяжелых металлов с водными потоками обуславливает необходимость разработки эффективных технологических мероприятий по снижению их концентрации [4, 5]. Тяжелые металлы, при совокупности факторов среды, в которой находятся, проявляют различные свойства. То есть необходимо учитывать параметры, влияющие на их извлечение из водных растворов [5–8]. На эффективность извлечения ионов тяжелых металлов могут оказывать влияние, например, исходная концентрация, заряд, содержание природных органических веществ. Главным образом, данные параметры среды действуют в совокупности и вносят различный вклад в очистку в зависимости от природы и структуры адсорбента [9–12]. Следует отметить, что органические примеси являются наиболее серьезной помехой на пути высокоэффективной очистки водных сред от тяжелых металлов. Таким образом, значительно осложнена водоочистка технических стоков различных предприятий, связанных с органическим синтезом, а также с нефтепереработкой и

каталитическим облагораживанием углеводородного сырья с использованием металлокатализаторов [3–5]. Одним из приоритетных направлений по модернизации водоочистных мероприятий является развитие адсорбционных подходов к извлечению различных поллютантов, в том числе тяжелых металлов. Частные случаи адсорбционной водоочистки, например, биосорбционные технологии, выделяются многими авторами как новейшие и перспективные методы очистки [13–16]. В частности, создаются новые модифицированные и композиционные материалы на основе различных биополимеров, наибольшей популярностью из которых пользуется хитозан за его доступность и соотношение “цена–эффективность” [17]. Данный аминополисахарид может подвергаться разноплановым модификациям, сохраняя постоянство структурных характеристик [18–21]. Тем не менее, относительно мало исследований посвящено изучению сорбционных характеристик хитозан-содержащих материалов по отношению к тяжелым металлам в водных растворах с сопутствующими веществами, в том числе органическими. Отсутствие достаточного количества данных о адсорбционной способности металлов в присутствии сложных органических соединений может для-

тельное время ограничивать практическое применение разрабатываемых биосорбентов.

Целью данной работы являлось изучение и сравнение сорбции ионов меди(II) на композиционных гидрогелевых хитозансодержащих адсорбентах из водных растворов различной концентрации и в присутствии цвиттер-ионного поверхностно-активного вещества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы: хитозан (СД = 88%, $M = 200$ кДа); эпихлоргидрин (C_3H_5ClO , х. ч.); гидроксид натрия (NaOH, х. ч.), диоксид кремния (содержание $SiO_2 > 99\%$, $D = 1-3$ мкм), цеолит природный (ЦТР, производитель НПФ АТЛАС, содержание $SiO_2 > 75\%$, $D = 2-4$ мкм), глауконит (МГС, производитель ТИЭТ, содержание $SiO_2 > 35\%$, $D = 5-10$ мкм), монтмориллонит (ММТ, производитель ОРТ Химреактивы, содержание $SiO_2 > 50\%$, $D = 10-15$ мкм), додецилдиметиламин-N-оксид ($C_{14}H_{31}NO$, ДДАО), сульфат меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, х. ч.). Указанные материалы и реактивы дополнительной очистке не подвергались.

Получение композиционных сорбентов на основе хитозана и минеральных армирующих наполнителей рассмотрено на примере композита состава хитозан-ЦТР (образец 1). Сначала получали кислотный гидрогель хитозана, сшитого эпихлоргидрином по методике, описанной ранее [22]. Затем в полученный гомогенный гель добавляли цеолит природный (ЦТР) в количестве, при котором соблюдается массовое соотношение сухих компонентов хитозан : ЦТР = 1 : 2,5, перемешивали до однородности. Затем полученную смесь, с помощью шприца, по каплям, помещали в емкость с 0.1 М раствором NaOH, формируя гранулы. Гранулы выдерживали в растворе 20 мин и затем промывали дистиллированной водой до нейтральных значений pH. При аналогичных массовых соотношениях и условиях были получены композиционные сорбенты: хитозан-МГС (образец 2), хитозан-ММТ (образец 3), хитозан- SiO_2 (образец 4). Приведенные композиционные сорбенты на основе хитозана являются объектами исследования настоящей работы.

Микрофотографии поверхности образцов были получены методом сканирующей электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 3 SBH при ускоряющем напряжении 5 кВ. Дифрактограммы фазового состава получены методом порошковой рентгеновской дифракции (D8 ADVANCE BRUKER) с использованием $CuK\alpha$ -излучения 40 кВ и 40 мА. Диапазон сканирования 2θ составлял $5^\circ-70^\circ$, размер шага 0.1° (2θ) и скорость сканирования 3° (2θ)/мин. Инфракрасные спектры получены в диапазоне $4000-400$ см $^{-1}$ с использо-

ванием ИК-Фурье спектрометра Shimadzu IRAffinity-1S методом нарушенного полного внутреннего отражения.

Извлечение ионов меди из водных растворов и растворов, содержащих додецилдиметиламин-N-оксид (ДДАО) осуществляли в статических условиях. Для получения изотерм сорбции ионов меди(II) сорбенты, содержащие 0.05 г сухого хитозана, помещали в 10 мл водного раствора сульфата меди. Начальные концентрации $Cu(II)$ варьировались в пределах $5 \times 10^{-3}-0.1$ моль/л, модуль раствор/сорбент (M) равен 200. Сорбция меди проводилась при температуре 298 К. Время контакта соответствовало времени достижения адсорбционного равновесия, определенного в кинетическом эксперименте [22].

Расчет констант сорбции ионов меди(II) проводили в линейных координатах Ленгмюра (1), Фрейндлиха (2) и теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) (3) [15, 22], используя экспериментальные изотермы:

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_m} C + \frac{1}{A_m K_L}, \quad (1)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C, \quad (2)$$

$$\ln q_\tau = \ln V_n - \frac{RT}{B} \ln \frac{C_s}{C_\tau}, \quad (3)$$

где: C и C_τ – равновесная и текущая концентрация ионов меди(II) соответственно, моль/л, q_e – сорбционная емкость в момент достижения адсорбционного равновесия, мг/г, A и A_m – равновесная и максимальная сорбционная емкость, моль/кг, R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль К, T – абсолютная температура, К, $B = \beta E$ – константа уравнения ТОЗМ, где E – характеристическая энергия сорбента, кДж/моль, V_n – удельный объем пор сорбента, см 3 /г $1/n$ – характеристическая константа, определяющая благоприятное течение сорбции, K_L – концентрационная константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность сорбции, л/моль, K_F – константа неоднородности Фрейндлиха, (мг/г)(л/мг) $^{1/n}$, C_s – предельная растворимость соли металла в растворе, мг/л.

Для расчета величины изменения энергии Гиббса (ΔG_a^0 , кДж/моль) использовали уравнение:

$$\Delta G_a^0 = -RT \ln(K_L). \quad (4)$$

Значение максимальной степени заполнения поверхности (θ) определяли по формуле:

$$\theta = \frac{A}{A_m}. \quad (5)$$

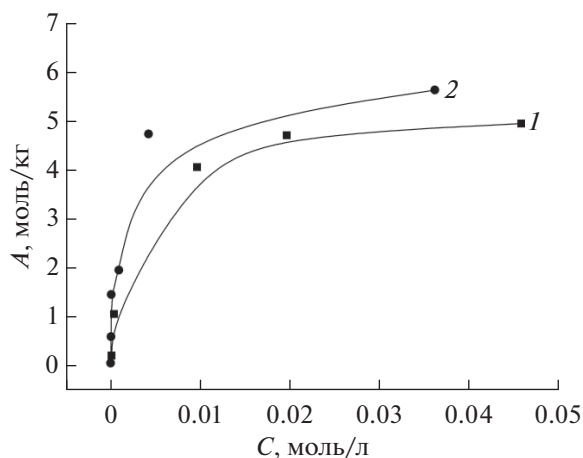


Рис. 1. Сорбция меди из водных растворов (1) и растворов, содержащих ДДАО (2) на гидрогелевом хитозановом сорбенте. $T = 298$, $\text{pH} = 5.3$, $M = 200$, ККМ (ДДАО) = 2.1×10^{-3} моль/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В статических условиях были получены изотермы сорбции ионов меди из водных растворов и растворов, содержащих ДДАО для исходного гидрогелевого хитозанового сорбента (рис. 1), используемого в данной работе как образец сравнения, полученный по методике [22]. Величина сорбции ($A_{\text{эксп}}$), полученная экспериментально, составила 4.9 моль/кг. При удалении ионов меди из водных растворов содержащих ПАВ, величина $A_{\text{эксп}}$, несколько возрастает до 5.65 моль/кг. Адсорбционные константы приведены в табл. 1.

В обоих случаях, исходя из значений свободной энергии Гиббса сорбции (ΔG_a^0), процесс извлечения ионов меди является термодинамически самопроизвольным. Степени заполнения поверхности сорбента свидетельствуют об эффективном участии в целевом процессе доступного сорбционного объема. По коэффициентам корреляции видно, что для процесса характерно мономолекулярное заполнение сорбционных центров, локализованное с достаточно высокой энергией сорбции (E). Константы неоднородности Фрейндлиха (K_F) отличаются незначительно, что может говорить о минимальном

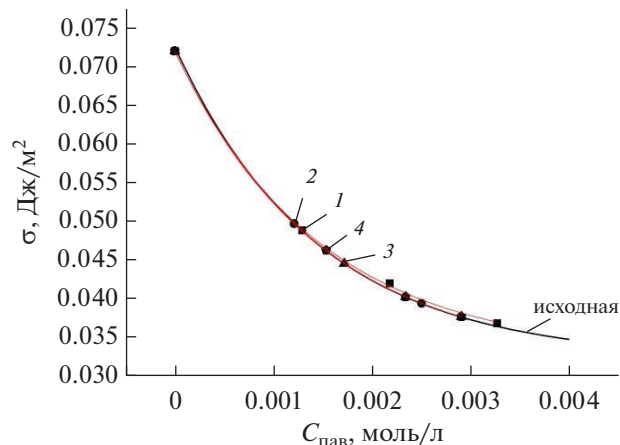


Рис. 2. Изменение поверхностного натяжения растворов додецилдиметиламин-N-оксида после контакта с сорбентами: хитозан-ЦТР (1), хитозан-МГС (2), хитозан-ММТ (3), хитозан-SiO₂ (4) и изменение поверхностного натяжения исходных растворов додецилдиметиламинооксида, определена точка ККМ: 2.1×10^{-3} моль/л (исходная кривая).

вкладе в сорбцию со стороны дисперсионных взаимодействий.

Известно, что поверхностно-активные вещества способны взаимодействовать с тяжелыми металлами, растворенными в воде, аналогично природным органическим соединениям, то есть образуют хелаты/комплексы. В свою очередь, это препятствует выделению металла из раствора за счет понижения констант распределения. Также некоторые ПАВы могут конкурировать с металлами за сорбционные центры сорбента. Поэтому в работе проведена сорбция додецилдиметиламин-N-оксида (ПАВ), на хитозансодержащем сорбенте. Содержание ПАВа в растворе фиксировали методом Ребиндера с получением кривых изменения поверхностного натяжения (рис. 2).

Изменение поверхностного натяжения после контакта сорбента с раствором во всех случаях менее 10%, что находится в пределах погрешности данного метода. При этом, отсутствуют сколь угодно заметные изменения поверхностного натяжения в присутствии исходного гидрогелевого сорбента. Таким образом, в экспериментах по ад-

Таблица 1. Константы сорбции ионов меди гидрогелевым хитозановым сорбентом из водных растворов электролитов и растворов, содержащих ПАВ ДДАО

№	θ	ΔG_a^0 , кДж/моль	$A_{\text{эксп}}$, моль/кг	Ленгмюр			Фрейндлих			ТОЗМ		
				A_m , моль/кг	K_L , л/моль	R^2	n	K_F , (мг/г)/ (л/мг) ^{1/n}	R^2	V_p , см ³ /г	E , кДж/моль	R^2
1	0.97	-14.2	4.9	5.05	307.8	0.99	2.94	0.98	0.88	0.614	9.27	0.95
2	0.98	-14.6	5.65	5.78	368.7	0.99	2.73	1.08	0.88	0.629	9.98	0.93

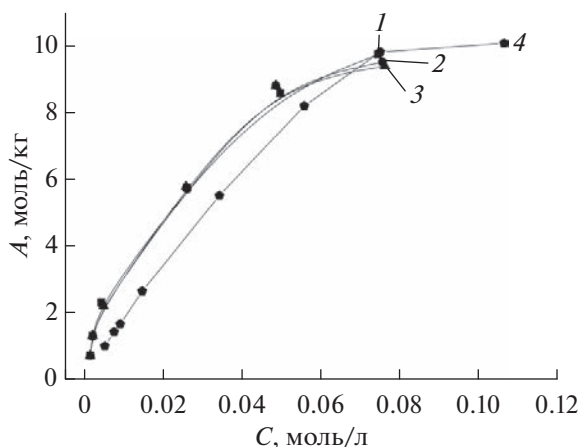


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов меди для композиций: хитозан-ЦТР (1), хитозан-МГС (2), хитозан-ММТ (3), хитозан-SiO₂ (4). $T = 298$, pH 5.3, $M = 200$.

сорбции ионов меди из растворов, содержащих додецилдиметиламин-N-оксид, адсорбцией данного ПАВ можно пренебречь.

Получены экспериментальные изотермы адсорбции ионов меди из водных растворов для композиций состава “хитозан-ЦТР”, “хитозан-МГС”, “хитозан-ММТ”, “хитозан-SiO₂”. (рис. 3). Кон-

станты, рассчитанные из экспериментальных данных, сведены в табл. 2.

В данном случае, экспериментальные изотермы сорбции хорошо описываются в линейных координатах изотермы Фрейндлиха и ТОЗМ. На изменение характера сорбции хитозанового гидрогелевого сорбента значительное влияние оказывает введение армирующих наполнителей минеральной природы. При пропорциональном изменении компонентного состава в сторону объемных модификаторов движущая сила сорбции имеет, в основном, физическую природу. Это видно, как по величине свободной энергии адсорбции (E) и степени заполнения поверхности (θ), так и по значениям константы неоднородности (K_F), увеличившейся при делокализации адсорбционных взаимодействий. Адсорбция ионов меди после объемной модификации сохраняет самопроизвольный характер.

При сорбции ионов меди из стабилизированных водных растворов (стабилизатор — сопутствующее вещество: додецилдиметиламин-N-оксид) вид экспериментальных изотерм изменяется (рис. 4). Экспериментальные величины адсорбции несколько увеличиваются, по сравнению с контрольным опытом (табл. 2). Приведены расчетные константы сорбции ионов меди в присутствии ДДАО (табл. 3).

Таблица 2. Константы сорбции ионов меди из водных растворов

Ленгмюр						
Образец	ΔG_a^0 , кДж/моль	θ	$A_{\text{эксп}}$, моль/кг	A_m , моль/кг	K_L , л/моль	R^2
1	-9.57	0.78	9.51	12.06	47.6	0.97
2	-9.68	0.81	9.73	12.01	49.85	0.97
3	-9.67	0.79	9.38	11.83	49.72	0.97
4	-9.8	0.95	10.1	10.63	52.2	0.9
Фрейндлих						
Образец	ΔG_a^0 , кДж/моль	θ	$A_{\text{эксп}}$, моль/кг	n	K_F , (мг/г)/(л/мг) ^{1/n}	R^2
1	-9.57	0.78	9.51	1.62	1.38	0.99
2	-9.68	0.81	9.73	1.52	1.37	0.99
3	-9.67	0.79	9.38	1.64	1.37	0.99
4	-9.8	0.95	10.1	1.87	1.48	0.99
ТОЗМ						
Образец	ΔG_a^0 , кДж/моль	θ	$A_{\text{эксп}}$, моль/кг	V_n , см ³ /г	E , кДж/моль	R^2
1	-9.57	0.78	9.51	0.24	3.86	0.99
2	-9.68	0.81	9.73	0.25	4.08	0.97
3	-9.67	0.79	9.38	0.25	4.06	0.97
4	-9.8	0.95	10.1	0.59	6.37	0.99

Видно, что эффективность использования доступной поверхности композиционных сорбентов увеличивается в стабилизированных растворах. Процесс сорбции в данном случае носит смешанный характер: высокая корреляция к мономолекулярной сорбции с сохранением высоких значений константы неоднородности. Присутствующие в растворе молекулы ДДАО в количестве равном ККМ способствуют данным взаимодействиям. Катионы способны связываться гидрофильными группами прямых мицелл благодаря $p-p$ взаимодействиям $\text{Cu}-\text{N}(\text{O}^-)$ молекулы ДДАО. Аминогруппы хитозана обладают более низкой электроотрицательностью, чем гидроксогруппы, и являясь более эффективными электронодонорами, перетягивают металл с полярной головы молекулы ПАВ. Увеличение сорбции ионов меди, наряду с небольшим объемом пор и небольшим приростом свободной энергии сорбции, видимо, связано с сочетанием участия электронодонорных аминогрупп в комплексообразовании с металлом и обмена одновалентных катионов, входящих в состав минеральных наполнителей. Однако для образца состава хитозан- SiO_2 наблюдается обратная тенденция: величина адсорбции снижается, по сравнению с контрольным экспериментом (табл. 2). Видимо, происхо-

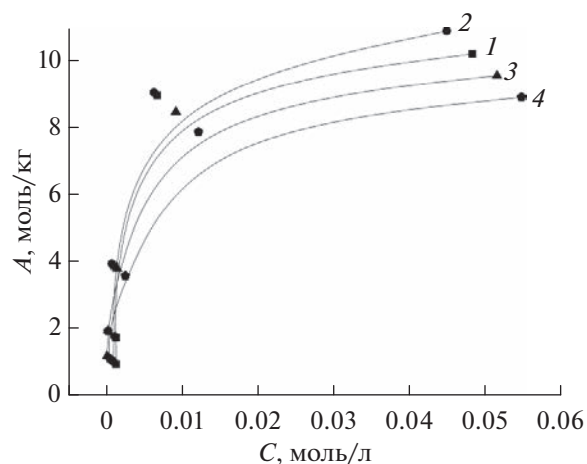


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов меди из растворов, содержащих ПАВ на композитах: хитозан-ЦТР (1), хитозан-МГС (2), хитозан-ММТ (3), хитозан- SiO_2 (4). $T = 298$, $\text{pH} = 5.3$, $M = 200$, $\text{ККМ (ДДАО)} = 2.1 \times 10^{-3}$ моль/л.

дит снижение селективности по отношению к сорбату, хелатированного мицеллами ПАВ. Это может быть связано как с снижением количества сорбционных центров, так и с высокой дисперс-

Таблица 3. Константы сорбции ионов меди из водных растворов, содержащих додецилдиметиламин-N-оксид (ККМ ПАВ = 2.1×10^{-3} моль/л)

Ленгмюр						
Образец	ΔG_a^0 , кДж/моль	θ	$A_{\text{эксп}}$, моль/кг	A_m , моль/кг	K_L , л/моль	R^2
1	-12.45	0.87	10.21	11.71	152.51	0.98
2	-13.24	0.89	10.89	12.18	209.34	0.99
3	-12.68	0.97	9.56	9.81	167.78	0.99
4	-12.36	0.95	8.91	9.34	146.85	0.99
Фрейндлих						
Образец	ΔG_a^0 , кДж/моль	θ	$A_{\text{эксп}}$, моль/кг	n	K_F , (мг/г)/(л/мг) $^{1/n}$	R^2
1	-12.45	0.87	10.21	2.08	1.39	0.78
2	-13.24	0.89	10.89	3.01	1.23	0.80
3	-12.68	0.97	9.56	2.15	1.39	0.77
4	-12.36	0.95	8.91	2.77	1.21	0.78
ТОЗМ						
Образец	ΔG_a^0 , кДж/моль	θ	$A_{\text{эксп}}$, моль/кг	V_n , см 3 /г	E , кДж/моль	R^2
1	-12.45	0.87	10.21	0.26	5.16	0.88
2	-13.24	0.89	10.89	0.45	7.51	0.86
3	-12.68	0.97	9.56	0.24	5.38	0.87
4	-12.36	0.95	8.91	0.47	6.88	0.88

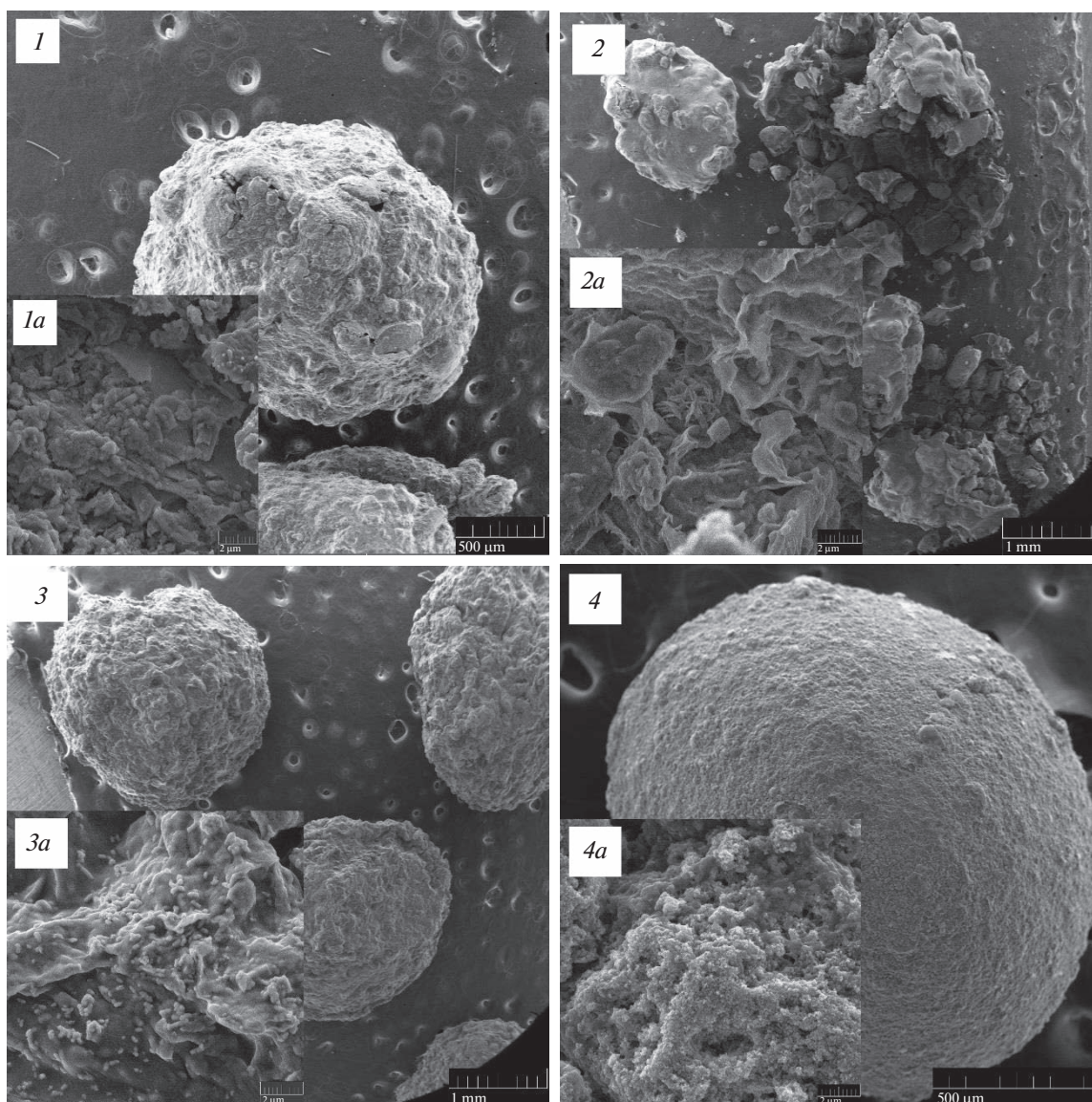


Рис. 5. Микрофотографии образцов композиционных сорбентов состава: хитозан-ЦТР (1 – 500 мкм, 1а – 2 мкм), хитозан-МГС (2 – 1 мм, 2а – 2 мкм), хитозан-ММТ (3 – 1 мм, 3а – 2 мкм), хитозан-SiO₂ (4 – 500 мкм, 4а – 2 мкм).

ностью самого модификатора, который может образовывать агрегаты и препятствовать диффузии адсорбата в макрогранулу хитозана.

Изучение структуры поверхностного слоя композита методом сканирующей электронной микроскопии показало, что объемная модификация изменяет микрорельеф поверхности сорбента. Показано что включение в гидрогелевую матрицу хитозана минеральных наполнителей приводит к самоорганизации каналов-пор внутри макрогранулярной структуры сорбента (рис. 5), за счет чего, видимо, улучшаются диффузионные характеристики композитов.

Использование пирогенного диоксида кремния в качестве наполнителя также, по-видимому,

увеличивает удельную поверхность и снижает расход хитозана, используемого в целевом процессе сорбции. Однако эффективность извлечения меди в присутствии ДДАО данным сорбентом снижается в виду образования массивных агломератов (4а) высокодисперсного наполнителя с гидрогелем хитозана.

Рассмотрено изменение фазового состава сорбентов на основе хитозана после объемной модификации (рис. 6).

Хитозан представляет собой полукристаллический полимер с внутренним полиморфизмом. На дифрактограмме немодифицированного порошкообразного образца хитозана (рис. 6, тонкая линия) по литературным данным [20] идентифи-

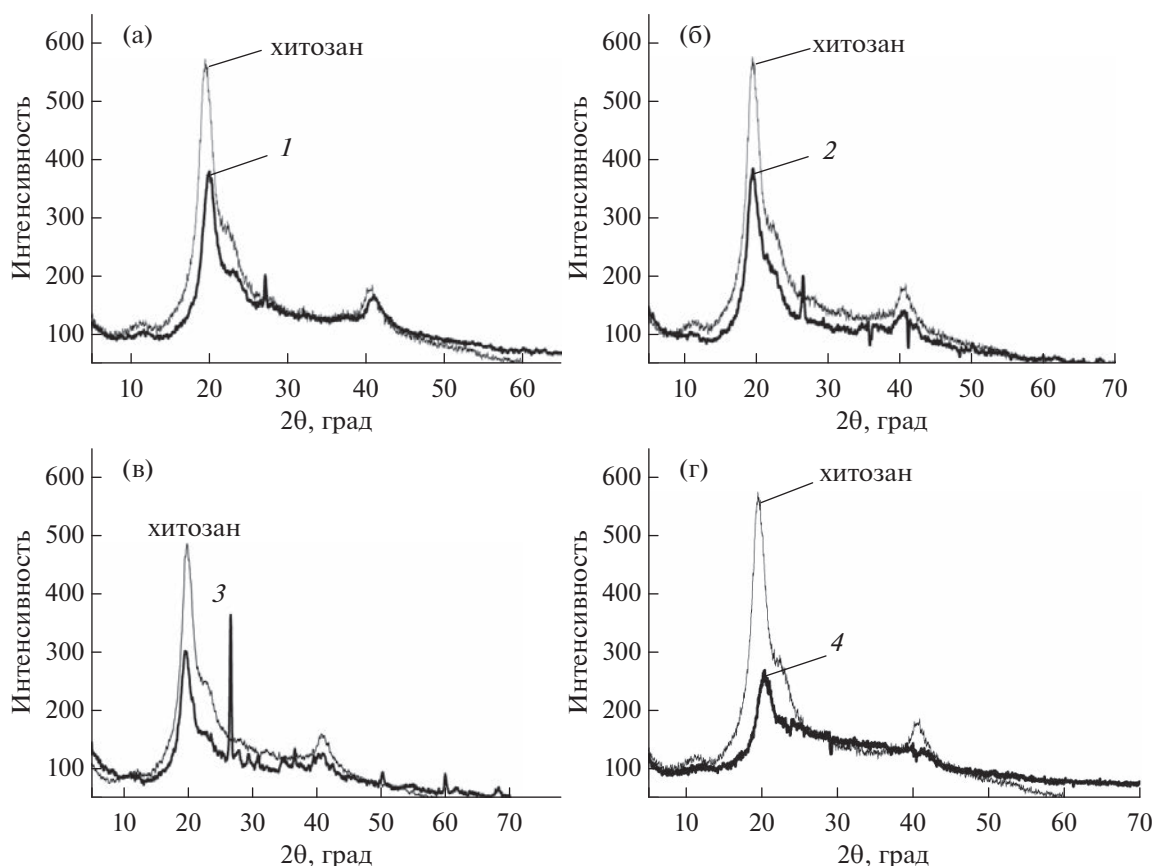


Рис. 6. Дифрактограммы композиционных сорбентов на основе хитозана: хитозан-ЦТР (а, 1), хитозан-МГС (б, 2), хитозан-ММТ (в, 3), хитозан-SiO₂ (г, 4). Хитозан — тонкая линия (а, б, в, г).

цированы пики при 10.3°, 20.9°, 29.5°, 35.4° и 40.5°. В образцах 1–3, наряду с сохранением полукристаллической фазы хитозана, появляются отпечатки кристаллической фазы минералов. Наиболее пики при 27°–28°, для компонента Al₂O₃, а также набор пиков при 29, 30, 35, 50, 60, для структур состава (K, Na)₃AlSiO₄ и (Mg₂)Al₄Si₅O₈. На рентгенограмме композита хитозан-SiO₂ (рис. 6г, 4) наблюдается плавный размытый пик в диапазоне углов от 23° до 45°, что обусловлено аморфной природой диоксида кремния, входящего в состав композита. Следует отметить, что интенсивность пиков при 20.9° и 40.5°, характерных для полукристаллической фазы хитозана, в полученных композитах значительно уменьшилась, что связано с добавлением используемых наполнителей в высоком массовом соотношении.

На рис. 7 представлены ИК-спектры композиционных сорбентов на основе хитозана.

Для хитозана группы –ОН колеблются в широкой полосе 3433 см⁻¹, перекрывающиеся с валентными колебаниями –NH. Полосы в области 3291–3361 см⁻¹ соответствуют колебаниям NH и OH, а также внутримолекулярным водородным

связям. Полосы поглощения около 2921 и 2877 см⁻¹ можно отнести к C–H симметричному и асимметричному колебанию соответственно. Наличие остаточных N-ацетильных групп подтверждается полосой 1325 см⁻¹ (C–N колебание амида III). Полоса при 1589 см⁻¹ соответствует колебанию NH первичного амина. Полоса поглощения при 1153 см⁻¹ может быть связана с асимметричным колебанием мостика C–O–C. Полосы при 1066 и 1028 см⁻¹ соответствуют колебанию C–O.

Из-за высокой массовой доли объемных модификаторов полосы структуры хитозана перекрываются таковыми, характерными для минеральных наполнителей, которые проявляют в спектре пики, соответствующие полосам SiO₂. Так, кривые композиционных сорбентов демонстрируют три основных пика. Преобладающие валентные колебания асимметрии Si–O–Si, характерные для кремнезема, проявляются при ~1060 см⁻¹. Кроме того, имеются два острых пика при 792 и 460 см⁻¹, обусловленные симметричным колебанием и изгибом Si–O соответственно [18]. Интенсивность колебаний изменяется в зависимости от

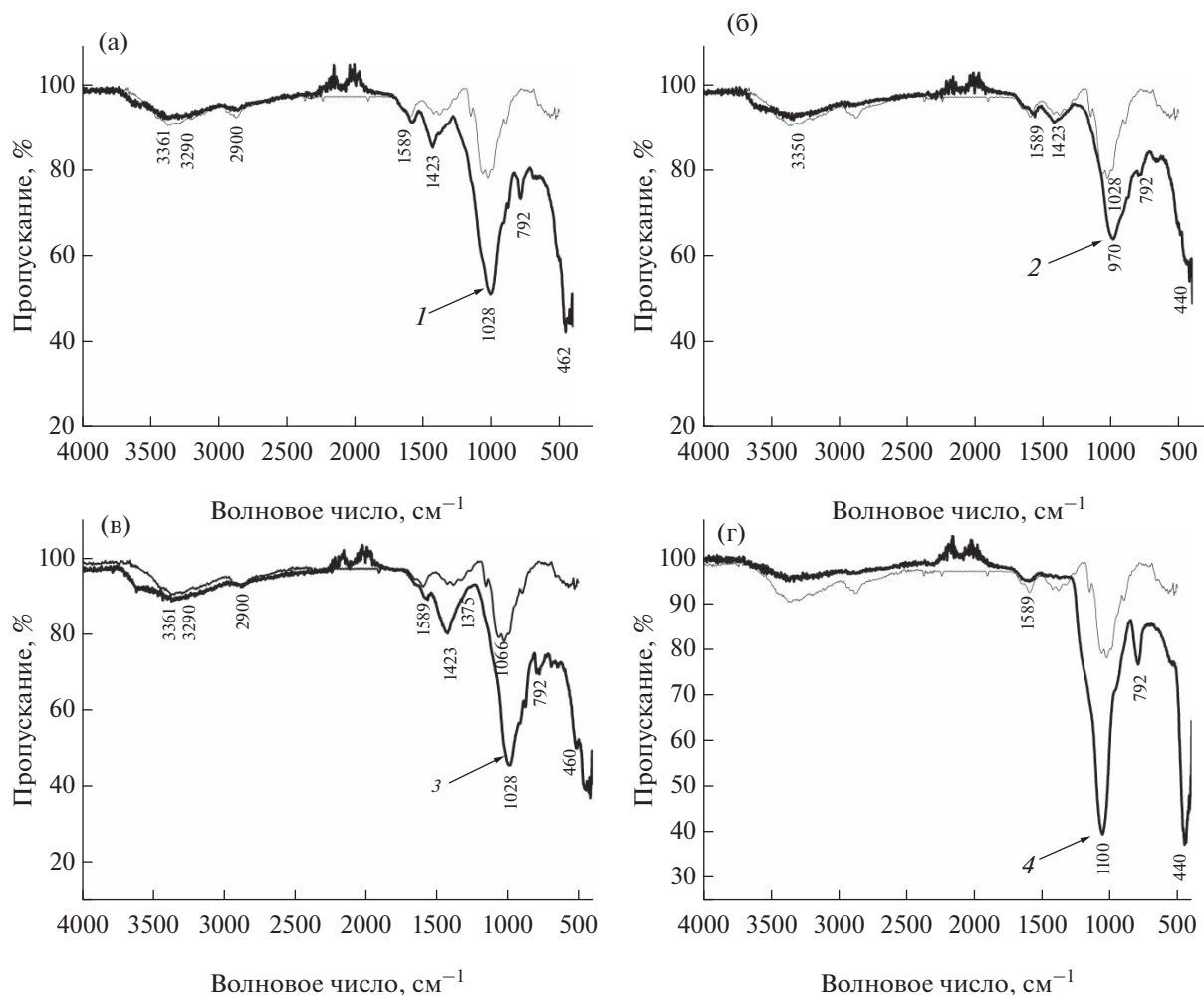


Рис. 7. ИК-спектры композиционных сорбентов: хитозан-ЦТР (а, 1), хитозан-МГС (б, 2), хитозан-ММТ (в, 3), хитозан-SiO₂ (г, 4). Хитозан – тонкая линия (а, б, в, г).

процентного содержания диоксида кремния в наполнителе.

Большинство этих пиков накладываются на полосы, обусловленные другими составными компонентами, и пик при 460 cm^{-1} является более специфичным для компонента кремнезема.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описаны процессы сорбции ионов Cu(II) композиционными гидрогелевыми сорбентами на основе хитозана и минеральных армирующих наполнителей из водных растворов, не стабилизированных и стабилизированных додецилдиметиламином-N-оксидом. Показано, что в результате объемной модификации природным цеолитом, глауконитом, монтмориллонитом и диоксидом кремния происходит увеличение сорбционной емкости до 9.51, 9.73, 9.38 и 10.1 моль/кг соответственно. Установлено, что величина сорбции

ионов металла из водных растворов в присутствии додецилдиметиламин-N-оксида несколько увеличивается (кроме композита хитозан-SiO₂, где происходит снижение емкости до 8 моль/кг). Предположительно, после модификации вклад в сорбцию, наряду с комплексобразованием активными центрами хитозана, вносят как дисперсионные взаимодействия, так и катионный обмен присутствующей в растворе меди с ионами Na K, входящими в состав минеральных модификаторов. Рассмотренные в работе сорбенты могут быть эффективны в процессах концентрирования металлов из водных сред, содержащих сопутствующие органические вещества, доочистки сточных вод каталитического облагораживания нефтяного сырья и т.п.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rehman M., Liu L., Wang Q. et al.* // Environmental Science and Pollution Research. 2019. V. 26. P. 18003–18016.
2. *Na Y., Lee J., Lee S.H. et al.* // Polymer-Plastics Technology and Materials. 2020. V. 59. P. 1768545.
3. *Saheed I.O., Oh W.Da, Suah F.B.M.* // J. Hazardous Materials 2021. V. 408. P. 124889.
4. *Fufaeva V.A., Filippov D.V.* // Chem. Chem. Tech. 2021. V. 64 (5).
<https://doi.org/10.6060/IVKKT.20216405.6354>
5. *Shayegan H., Ali G.A.M., Safarifard V.* // Chemistry Select. 2020. V. 5. P. 04107.
6. *Zamora-Ledezma C.* // Environ. Technol. Innov. 2021. V. 22. P. 101504.
7. *Shrestha R.* // J. Environmental Chemical Engineering. 2021. V. 9. P. 105688.
8. *Krishnan S.* // Environmental Technology & Innovation. 2021. V. 22. P. 101525.
9. *Rathi B.S., Kumar P.S., Vo D.V.N.* // Science of the Total Environment. 2021. P. 797. P. 149134.
10. *Kostag M., El Seoud O.A.* // Carbohydrate Polymer Technologies and Applications. 2021. V. 2. P. 100079.
11. *Mishra J., Saini R., Singh D.* // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2021. V. 1168. P. 012027.
12. *Tang S.* // Chemical Engineering J. 2020. V. 393. P. 124728.
13. *Qiao L., Li S., Li Y. et al.* // J. Cleaner Production. 2020. V. 253. P. 120017.
14. *Pap S.* // Environmental Science and Pollution Research. 2020. V. 27. P. 9790–9802.
15. *Filippov D.V., Fufaeva V.A., Shepelev M.V.* // Russian J. Inorganic Chemistry. 2022.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622030081>
16. *Wang F., Sun Y., Guo X. et al.* // J. Sol-Gel Science and Technology. 2020. V. 96. P. 360–369.
17. *Upadhyay U., Sreedhar I., Singh S.A. et al.* // Carbohydrate Polymers. 2021. V. 251. P. 117000.
18. *Fan X., Wang X., Cai Y. et al.* // J. Hazardous Materials. 2022. V. 423. P. 127191.
19. *Kayan G.Ö., Kayan A.* // J. Polymers and the Environment. 2021. V. 29. P. 3477–3496.
20. *Kusrini E.* // International J. Technology. 2021. V. 12. P. 275–286.
21. *Lin Z., Yang Y., Liang Z. et al.* // Polymers. 2021. V. 13. P. 1891.
22. *Fufaeva V.A., Nikiforova T.E.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2022. V. 58. P. 262–268.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723.2:544.23

АДСОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНКИ АЛЮМИНИЯ ЛЕГИРОВАННОГО ПРАЗЕОДИМОМ

© 2023 г. А. И. Киселев^a, Н. А. Попов^a, *, В. Г. Шевченко^a^aИнститут химии твердого тела УрО РАН, ГСП, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: n168@mail.ru

Поступила в редакцию 10.08.2022 г.

После доработки 09.05.2023 г.

Принята к публикации 12.05.2023 г.

При комнатной температуре были измерены оптические постоянные n и k поликристаллической пленки сплава алюминия и 2.54 ат. % празеодима. На основе этих данных получены спектры оптической проводимости для чистой и окисленной поверхности сплава. При анализе результатов сравнения этих спектров с модельными, получены электронные характеристики оптических переходов, в том числе характеристики поверхностных состояний электронов. Показано, что полоса проводимости сплава с чистой поверхностью расщеплена в минимальной степени. Рассчитаны значения теплоты адсорбции кислорода на поверхности пленки сплава Al–2.54 ат. % Pr. Положение равновесия процессов адсорбции–десорбции пленки сплава при комнатной температуре существенным образом сдвинуто в сторону десорбции.

Ключевые слова: эллипсометрия, оптические постоянные, оптическая проводимость, электронные характеристики оптических переходов, поверхностные электронные состояния, теплота десорбции

DOI: 10.31857/S0044185623700456, EDN: VZRKQH

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] большое внимание уделено изучению влияния легирования редкоземельными металлами алюминия на свойства межфазной границы металл–газ. В ней отмечается, что, несмотря на высокий уровень энергоемкости энергетических конденсированных систем (ЭКС) на основе алюминия, до сих пор не удается полностью реализовать их потенциальные возможности в процессе горения. Это во многом определяется недостатком информации о динамике окислительных реакции реальных ЭКС при возрастании температуры и, в частности, даже о начальных стадиях окисления чистой поверхности.

Начальную стадию окисления поверхности твердого тела определяют, как процесс физической адсорбции, при котором происходит связывание молекул кислорода на его поверхности. При этом любое локальное связывающее взаимодействие существенно изменяет энергию и заполнение поверхностных состояний электронов твердого тела. В работе [2] из оценки изменения энергетики поверхностных состояний систем с чистой и окисленной поверхностью были определены теплоты адсорбции пленок алюминия и его сплава с лантаном. В настоящей работе мы предполагаем, что, располагая результатами оценки изменения энергетики поверхностных состояний

можно описать динамику заполнения молекулами кислорода поверхности алюминия и его сплавов с празеодимом.

В условиях, когда имеет место неполное покрытие поверхности адсорбата частицами адсорбента, процессы адсорбции можно описать с помощью закона Генри $\theta = bP$, где P – давление, а θ – относительная плотность покрытия поверхности. Параметр b этого закона представим в виде [3]

$$b = N_a \sigma \tau_0 (2\pi RTM)^{-1/2} \exp(Q/RT), \quad (1)$$

где N_a – число Авогадро, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, M – масса частицы адсорбента, σ – сечение рассеяния на частице адсорбента. Величина сечения рассеяния электронов на молекуле кислорода $5.4 \times 10^{-20} \text{ м}^2$ [4]. Для оценки параметра b здесь определялись величины теплоты адсорбции Q и частоты собственных колебаний ω_0 частиц на поверхности раздела кислорода – сплава, поскольку $\tau_0 = 1/\omega_0$.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНКИ СПЛАВА АЛЮМИНИЯ С ПРАЗЕОДИМОМ

Для измерения оптических характеристик сплава алюминия и 2.54 ат. % празеодима была

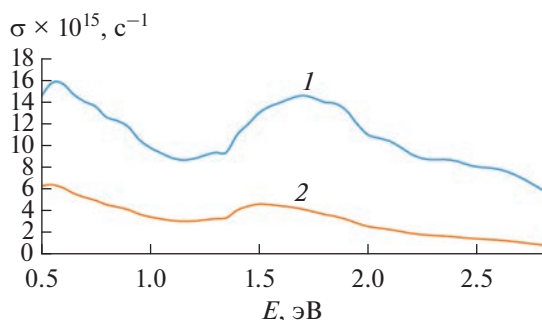


Рис. 1. Спектр оптической проводимости пленки сплава Al–2.54 ат. % Pt ($T = 298$ K): 1 – сплав с чистой поверхностью, 2 – с окисленной поверхностью.

подготовлена тонкая поликристаллическая пленка путем напыления в вакууме порядка 2×10^{-4} Па на кварцевую пластину. Этот процесс осуществлялся методом вакуумного термического испарения на установке ВУП-5М с использованием вольфрамового испарителя. Толщина пленки около 1 мкм.

Экспериментальные зависимости оптических постоянных от длины волны были получены эллипсометрическим методом Битти (эллипсометр ЛЭФ-3М, в спектральном диапазоне 0.4–2.5 мкм). При этом определялись значения основных параметров: угла разности сдвига фаз Δ и угла отношения скалярных коэффициентов отражения ψ . Из них рассчитывались оптические постоянные с помощью следующих уравнений:

$$n^2 - k^2 = n_0^2 \sin^2 \varphi_0 \left[1 + \operatorname{tg}^2 \varphi_0 \frac{\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \sin^2 \Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \right], \quad (2)$$

$$2nk = n_0^2 \sin^2 \varphi_0 \operatorname{tg}^2 \varphi_0 \frac{\sin 4\psi \sin \psi}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2}, \quad (3)$$

где n – показатель преломления образца, k – коэффициент поглощения, n_0 – показатель преломления внешней среды, в данном случае – для воздуха $n_0 = 1$.

Для определения оптических констант неокисленной поверхности в диапазоне спектра 0.5–2.82 эВ применялось приближение Друде–Арчера–Саксены. В случае, когда коэффициент поглощения поверхностной пленки $k_1 = 0$ и $d \ll \lambda$, то есть, когда она прозрачна, а толщина ее значительно меньше длины волны, основное уравнение эллипсометрии примет вид:

$$\operatorname{tg} \psi e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s}, \quad (4)$$

где Δ , ψ – эллипсометрические параметры, R_p , R_s – коэффициенты отражения Френеля. Здесь

$$\left. \begin{aligned} \Delta - \bar{\Delta} &= -c_\Delta d \\ \psi - \bar{\psi} &= 1/2 \sin 2\bar{\psi} c_\psi d \end{aligned} \right\}, \quad (5)$$

где $\bar{\Delta}$ и $\bar{\psi}$ – эллипсометрические параметры чистой поверхности, без пленки, d – толщина пленки.

$$c_\Delta = \frac{4\pi}{\lambda} n_0 (n_1^2 - n_0^2) \times \frac{M \left(\frac{1}{n_1^2} - \alpha \right) + \alpha_1 N}{M^2 + N^2}; \quad (6)$$

$$c_\psi = \frac{4\pi}{\lambda} n_0 (n_1^2 - n_0^2) \times \frac{N \left(\frac{1}{n_1^2} - \alpha \right) - \alpha_1 M}{M^2 + N^2}; \quad (7)$$

$$M = \cos^2 \varphi_0 - n_0^2 \alpha + n_0^4 (\alpha^2 - \alpha_1^2) \sin^2 \varphi_0; \quad (8)$$

$$N = n_0 \alpha_1 - 2n_0^4 \alpha \alpha_1 \sin^2 \varphi_0; \quad (9)$$

$$\alpha = \frac{n_2^2 - k_2^2}{(n_2^2 + k_2^2)^2}; \quad (10)$$

$$\alpha_1 = \frac{2n_2 k_2}{(n_2^2 + k_2^2)^2}. \quad (11)$$

Эти приближенные уравнения впервые были получены Друде, но он неточно определил коэффициенты c_Δ и c_ψ . Уточненные выражения для c_Δ и c_ψ , представленных в [5], получены Арчером [6, 7].

Погрешность измерений оптических постоянных в видимом диапазоне спектра не превышала 5% (в ИК-области – 8%).

В табл. 1 приведены зависимости оптических констант n и k для пленки сплава Al–2.54 ат. % Pt с чистой поверхностью. Они измерялись в интервале энергии фотонов $\hbar\omega$ от 0.50 до 2.82 эВ. Здесь ω – частота фотона. В табл. 2 отражены оптические константы для пленки с окисленной поверхностью. Полученные из этих постоянных спектры оптической проводимости σ представлены на рис. 1.

ЭЛЕКТРОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ОПТИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПЛЕНКИ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВА С ПРАЗЕОДИМОМ

Определение характеристик электронных состояний, составляющих спектры оптической проводимости производилось с помощью процедуры минимизации, сформированной на основе процессов минимизации отклонения экспериментальных спектров оптической проводимости

Таблица 1. Спектральная зависимость оптических постоянных пленки сплава Al–2.54 ат. % Pt с чистой поверхностью при 298 К

$\hbar\omega$, эВ	n	k	$\hbar\omega$, эВ	n	k	$\hbar\omega$, эВ	n	k
0.50	6.33	19.08	1.24	3.25	9.28	1.82	3.98	7.95
0.52	6.37	18.99	1.27	3.33	9.04	1.88	3.76	7.97
0.54	6.35	18.78	1.29	3.37	8.81	1.94	3.34	7.83
0.56	6.3	18.58	1.32	3.49	8.58	1.97	3.13	7.73
0.59	6.13	18.16	1.35	3.52	8.19	2.00	2.97	7.66
0.62	5.81	17.53	1.41	4.42	7.53	2.07	2.79	7.62
0.65	5.52	16.91	1.44	4.62	7.34	2.14	2.57	7.51
0.69	5.21	16.26	1.48	4.82	7.32	2.21	2.32	7.33
0.73	5.03	15.73	1.51	4.89	7.38	2.30	2.18	7.21
0.78	4.64	14.89	1.55	4.83	7.52	2.38	2.11	7.15
0.83	4.38	14.16	1.59	4.75	7.61	2.48	1.93	7.03
0.89	4.14	13.47	1.63	4.7	7.69	2.58	1.84	6.89
0.95	3.71	12.38	1.68	4.54	7.89	2.70	1.58	6.87
1.03	3.37	11.34	1.72	4.41	7.97	2.82	1.22	6.8
1.13	3.12	10.27	1.77	4.17	7.94	—	—	—

Таблица 2. Спектральная зависимость оптических постоянных пленки сплава Al–2.54 ат. % Pt с окисленной поверхностью при 298 К

$\hbar\omega$, эВ	n	k	$\hbar\omega$, эВ	n	k	$\hbar\omega$, эВ	n	k
0.50	3.59	14.63	1.24	1.61	6.58	1.82	1.59	5.18
0.52	3.55	14.43	1.27	1.65	6.43	1.88	1.46	5.09
0.54	3.48	14.16	1.29	1.67	6.28	1.94	1.29	4.92
0.56	3.39	13.88	1.32	1.72	6.13	1.97	1.20	4.83
0.59	3.25	13.47	1.35	1.76	5.91	2.00	1.13	4.75
0.62	3.06	12.94	1.41	2.21	5.61	2.07	1.04	4.64
0.65	2.88	12.41	1.44	2.29	5.51	2.14	0.94	4.51
0.69	2.70	11.86	1.48	2.35	5.49	2.21	0.83	4.34
0.73	2.56	11.38	1.51	2.33	5.48	2.30	0.76	4.21
0.78	2.36	10.73	1.55	2.24	5.48	2.38	0.71	4.09
0.83	2.20	10.14	1.59	2.15	5.45	2.48	0.63	3.94
0.89	2.06	9.57	1.63	2.07	5.42	2.58	0.58	3.80
0.95	1.85	8.78	1.68	1.94	5.42	2.70	0.48	3.67
1.03	1.68	8.03	1.72	1.84	5.37	2.82	0.35	3.53
1.13	1.56	7.27	1.77	1.70	5.27	—	—	—

с модельными спектрами [8]. При построении модельного спектра, каждый вклад от процесса поглощения фотонов учитывается в графическом представлении с помощью значений положения пика поглощения фотонов (энергии фотона $E = \Delta_j = \hbar\omega_j$), высоты пика (совпадающей с частотой плазменных колебаний ω_{pj}) и его полуширины (т.е. частоты релаксации ω_{0j}). Здесь j – номер вклада. Из правила сумм для частот плазменных колебаний оценивается статистическое среднее

количества электронов z_j , принимающих участие в формировании вкладов в оптическую проводимость.

Вклады в оптическую проводимость от электронов, находящихся в различном энергетическом состоянии, аддитивны [9]. Выражение для спектра световой проводимости представим в виде

$$\sigma(\omega) = \sum_{j=0}^n \sigma_j(\omega), \quad (12)$$

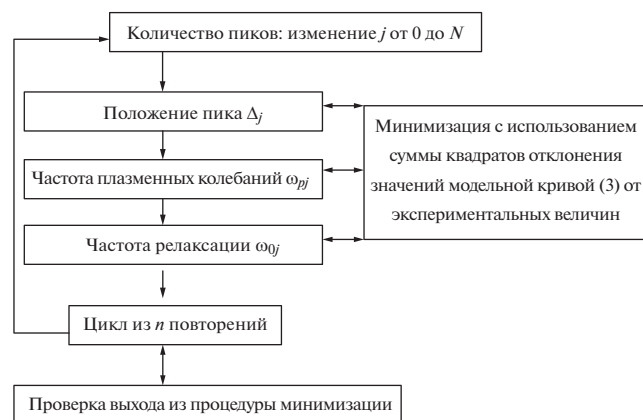


Рис. 2. Блок-схема процедуры минимизации.

где n — общее число полос внутризонных и межзонных переходов. Индекс $j = 0$ относится к полосе электронов проводимости, а остальные — к полосам межзонных переходов. С помощью уравнения для электронов проводимости (вклад модели Друде–Зинера)

$$\sigma_0(\omega) = \frac{1}{4\pi} \frac{\omega_{p0}^2 \omega_{00}}{\omega^2 + \omega_{00}^2} \quad (13)$$

учитывается ускорение электронов внутри полосы проводимости. Этот вклад, записанный в приближениях подхода П. Друде, может принимать участие в формировании спектра оптической проводимости на всем исследованном диапазоне энергии фотонов.

Вклады от межзонных переходов

$$\sigma_j(\omega) = \frac{1}{4\pi} \frac{\omega_{pj}^2 \omega_j \omega_{0j}}{(\omega^2 + \omega_{0j}^2)^2} \left(\frac{\omega^2 - \omega_{0j}^2}{A_j B_j} - \frac{2B_j}{A_j} + \frac{2}{\omega_j} \right), \quad (14)$$

где ω_j — положение пика межзонного перехода на кривой $\sigma(\omega)$,

$$A_j = \sqrt{z_j^2 + 4\omega^2 \omega_{0j}^2}, \quad B_j = \sqrt{(A_j + z_j)/2}, \\ z_j = \omega_j^2 - \omega^2 + \omega_{0j}^2,$$

в графическом представлении имеют колоколообразный вид. При этом учитывается их асимметрия, обусловленная поверхностной дисперсией света [10].

При обработке результатов экспериментально измеренной световой проводимости первоначально вычитается классическая друде-зинеровская часть (13), определяемая вкладом от почти свободных электронов зоны проводимости. Остающиеся вклады интерпретируются с помощью нескольких аддитивных функций (14). Блок-схема варьирования параметров модельной оптической проводимости для минимизации ее от-

клонения от экспериментальной приведена на рис. 2.

При варьировании параметров оптической проводимости — для каждого значения параметра определялась сумма квадратов отклонений из разностей величин экспериментальной и модельной оптической проводимости для значений энергии фотона во всем экспериментальном диапазоне. В дальнейшем определялось положение минимума этих сумм, которое и назначалось результирующим значением параметра. В работе [3] приводился пример пошагового выполнения такого варьирования.

Целью работы процедуры минимизации является определение необходимого и достаточного количества функций (14). При работе процедуры минимизации наступает этап, когда дополнение пика $N + 1$ вызывает при выполнении цикла варьирования параметров модельной оптической проводимости появление отрицательных значений частоты плазменных колебаний. Это останавливает выполнение процедуры минимизации и как результат фиксируются параметры модельной оптической проводимости для N пиков.

Результаты использования процедуры минимизации для экспериментальной оптической проводимости пленки сплава алюминий — празеодим с чистой и окисленной поверхностью (табл. 3) показали, что полоса проводимости сплава с окисленной поверхностью расщеплена.

В работе [2] было показано, что полоса проводимости алюминия может быть расщеплена. Распределение электронов при расщеплении полосы проводимости отражается в поведении частот плазменных колебаний. В этом случае частота ω_{pj} с $j = 0$ (вклад в оптическую проводимость, записанный в рамках модели П. Друде) равна нулю или имеет очень небольшую величину, т.е. в пленке алюминия присутствует небольшое количество электронов проводимости (с эффективной массой равной единице). Для сравнения представим здесь величину частоты плазменных колебаний в алюминии при комнатной температуре полученную в теории свободных электронов. Она равна [11] $21.68 \times 10^{15} \text{ с}^{-1}$. Исходя из этого значения, можно предположить, что полоса проводимости сплава с чистой поверхностью также расщеплена. Причем основное количество электронов проводимости находятся в полосе с ω_{pj} , где $j = 0$. И лишь небольшое их количество относим к нижней части расщепленной полосы проводимости с $j = 1$. Для электронов, находящихся в полосе с $j = 1$, эффективная масса уже больше единицы. Это изменение эффективной массы обусловлено межчастичными взаимодействиями, приводящими к появлению участка запрещенных состояний внутри полосы проводимости.

Таблица 3. Электронные характеристики поверхностных переходов в сплаве Al–2.54 ат. % Pt при 298 К

j	Сплав с чистой поверхностью				С окисленной			
	опт.							
	$\Delta_j, \text{эВ}$	ω_{pj}	ω_{0j}	z_j	$\Delta_j, \text{эВ}$	ω_{pj}	ω_{0j}	z_j
		$\times 10^{-15}, \text{с}^{-1}$				$\times 10^{-15}, \text{с}^{-1}$		
0	0	17.4128	1.2813	1.7734	0	0.0000	0.0010	0.0010
1	0.5577	4.0875	0.0586	0.0977	0.4160	8.0655	0.2169	0.3805
2	0.7118	3.4821	0.0920	0.0709	0.5622	2.0803	0.0853	0.0253
3	0.8578	2.3056	0.0323	0.0311	0.7192	2.1895	0.0854	0.0280
4	1.2611	5.1710	0.1322	0.1564	0.8256	1.3436	0.0652	0.0106
5	1.4010	3.9297	0.0401	0.0903	0.8768	1.7854	0.0716	0.0186
6	1.4572	3.8802	0.0581	0.0881	1.0418	1.9558	0.1075	0.0224
7	1.5150	5.3732	0.0748	0.1689	1.1672	1.7537	0.0675	0.0180
8	1.6089	6.2480	0.1009	0.2283	1.2486	2.0021	0.0576	0.0234
9	1.7066	6.5244	0.1055	0.2490	1.3090	1.7137	0.0441	0.0172
10	1.8235	4.6247	0.0751	0.1251	1.4001	3.3641	0.0534	0.0662
11	1.8808	2.8627	0.0457	0.0479	1.4606	2.6647	0.0506	0.0415
12	2.0793	3.9853	0.0879	0.0929	1.5179	2.7836	0.0537	0.0453
13	2.3190	3.7575	0.0902	0.0826	1.6044	2.8930	0.0662	0.0490
14	2.4043	2.9043	0.0704	0.0493	1.6912	2.4635	0.0675	0.0355
15	2.5229	2.9827	0.0588	0.0520	1.7798	1.8300	0.0554	0.0196
16	2.6087	2.6691	0.0425	0.0417	1.8564	1.3847	0.0259	0.0112

Представление о расщеплении полосы проводимости ртути в жидком состоянии было введено Н. Моттом в работе [12]. Причину существенной расходимости экспериментальных данных по электропроводности с модельными оценками подхода П. Друде он объяснял наличием существенного понижения плотности состояний в области поверхности Ферми в энергетическом спектре электронов ртути. Результаты работы [13] подтвердили гипотезу Н. Мотта о наличии псевдощели в энергетическом спектре ртути.

ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТЬ СПЛАВА АЛЮМИНИЯ С ПРАЗЕОДИМОМ

В работе [14] было показано, что при анализе результатов измерения оптических параметров расплавов редкоземельных металлов методом эллипсометрии можно уверенно определить положение поверхностных уровней. Характеристики и количество этих поверхностных состояний определены симметрией и количеством валентных электронов, в данном случае, трех. В этой работе исходили из того, что наиболее близкие к энергетическим уровням электронов полосы, которые относятся к полосе проводимости, энерге-

тические состояния электронов будут поверхностными состояниями. Для однократно расщепленной полосы проводимости к поверхностным состояниям относятся характеристики электронов на полосах с j равными 2, 3 и 4. Подобная картина наблюдается и для распределения вкладов от поверхностных состояний в оптическую проводимость сплава с чистой поверхностью (рис. 3).

Для сплава с окисленной поверхностью (рис. 4) вклад от поверхностных состояний формируется полосами с j равными 5, 6 и 7.

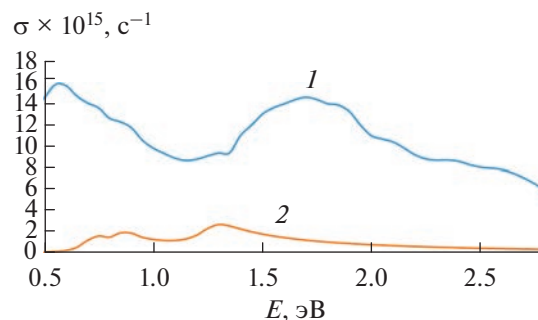


Рис. 3. Спектр оптической проводимости сплава Al–2.54 ат. % Pt ($T = 298 \text{ K}$): 1 – сплав с чистой поверхностью, 2 – вклад от поверхностных состояний.

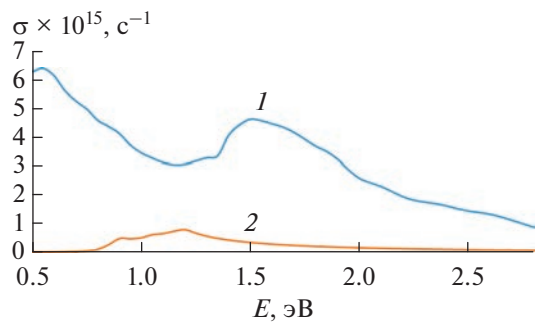


Рис. 4. Спектр оптической проводимости сплава Al–2.54 ат. % Pr ($T = 298\text{ K}$): 1 – сплав с окисленной поверхностью, 2 – вклад от поверхностных состояний.

Можно предположить, что электронные характеристики для полос с меньшими значениями j следует отнести к неоднократно расщепленной полосе проводимости.

Влияние окисла на поверхности пленки алюминия привело к тому, что максимальные значения высоты вклада от поверхностных состояний практически в два раза ниже, чем подобная высота для пленки алюминия. Отсюда можно сделать вывод, что частоты плазменных колебаний, а также количество электронов в поверхностных состояниях пленки алюминия с чистой поверхностью выше, чем у пленки с окисленной поверхностью. Таким образом, количество центров активации окислительных процессов для алюминия с открытой поверхностью существенно больше, чем для окисленной поверхности.

В работе [2], при описании видов оптической проводимости пленки алюминия как с чистой поверхностью, так и окисленной, к поверхностным состояниям отнесли полосы с j равными 5, 6 и 7. Отметим тот факт, что при легировании алюминия празеодимом степень расщепления полосы проводимости пленки сплава с чистой поверхностью существенно уменьшилась. При этом энергетическое распределение полос поверхностных состояний сплава Al–2.54 ат. % Pr как с чистой, так и окисленной поверхностью изменилось незначительно.

В работе [15] исходили из того, что в акте адсорбции единичной молекулы кислорода на поверхность металла она взаимодействует с потенциалом двумерной подсистемы электронов, находящихся в резонансных поверхностных состояниях. Адсорбция приводит к изменению энергетического положения поверхностных состояний электронов металла. В этом случае возможность оценки из данных эксперимента величины этого изменения позволяет провести качественную оценку энергетики процессов адсорбции газов на металле. В [15] предложено оценивать теплоту адсорбции Q по уравнению

$$Q = \sum_{j_{\min}}^{j_{\max}} (\Delta_j^o z_j^o - \Delta_j^q z_j^q), \tag{15}$$

где Δ_j^q, z_j^q – электронные характеристики поверхностных состояний чистой поверхности, Δ_j^o, z_j^o – окисленной. Здесь $j_{\min}$ и $j_{\max}$ – минимальное и максимальное значение j полос поверхностных состояний электронов.

В табл. 4 приводятся электронные характеристики энергетики Δ_j и заполнения z_j полос поверхностных состояний, необходимых для оценки теплоты адсорбции. Полученные величины теплоты адсорбции показывают, что равновесие процессов взаимодействия кислорода с поверхностью пленки сплава Al–2.54 ат. % Pr при комнатной температуре сдвинуто в сторону десорбции.

При этом теплота десорбции кислорода на поверхности пленки сплава Al–2.54 ат. % Pr практически в два раза выше, чем теплота десорбции пленки алюминия [2]. По результатам работы [2] был сделан вывод, что легирование алюминия лантаном приводит к уменьшению температуры начала интенсивного окисления сплава из системы алюминий–лантан, по сравнению с алюминием. Здесь же можно сделать вывод, что легирование алюминия празеодимом препятствует окислительным процессам и пленку этого сплава можно использовать при защите конструкционных материалов от окисления.

Таблица 4. Электронные характеристики поверхностных состояний и теплота адсорбции пленки сплава Al–2.54 ат. % Pr при комнатной температуре

Поверхность пленки чистая			Окисленная			Q	
j	$\Delta_j^q, \text{эВ}$	z_j^q	j	$\Delta_j^o, \text{эВ}$	z_j^o	эВ	кДж/моль
2	0.7118	0.0709	5	0.8768	0.0186	–0.0342	–20.609
3	0.8578	0.0311	6	1.0418	0.0224	–0.0033	
4	1.2611	0.1564	7	1.1672	0.0180	–0.1762	
Σ	–	–	–	–	–	–0.2137	

ВЫВОДЫ

1. Для пленки сплава Al–2.54 ат. % Rg наблюдается минимальное расщепление полосы проводимости, т.е. внутри их полосы проводимости находится только один участок запрещенных состояний. При этом распределение на энергетической шкале вкладов в спектр оптической проводимости от поверхностных состояний электронов для пленки сплава как с чистой поверхностью, так и окисленной отличаются незначительно.

2. Положение равновесия процессов адсорбции-десорбции для пленки сплава Al–2.54 ат. % Rg сдвинуто в сторону десорбции. При этом теплота десорбции пленки сплава существенно выше, чем теплота десорбции пленки алюминия. Таким образом, пленку этого сплава можно использовать при защите конструкционных материалов от окисления

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН № АААА-А19-119031890028-0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кононенко В.И., Шевченко В.Г. Физикохимия активации дисперсных систем на основе алюминия. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 238 с.
2. Киселев А.И., Акашев Л.А., Попов Н.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 2. С. 189.
3. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. 320 с.
4. Физические величины: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
5. Основы эллипсометрии / Под ред. А.В. Ржанова. М.: Наука, 1979. 424 с.
6. Archer R.J. // J. Opt. Soc. Amer. 1962. V. 52. № 9. P. 970.
7. Дрыде П. Оптика. М.—Л.: ОНТИ, 1935. 468 с.
8. Kiselev A.I., Kononenko V.I., Akashev L.A. // High Temperature. 2002. V. 40. № 1. P. 44.
9. Коваленко Н.П., Красный Ю.П., Тригер С.А. Статистическая теория жидких металлов. М.: Наука, 1990. 204 с.
10. Мотулевич Г.П. Оптические свойства непереходных металлов // Тр. ФИАН СССР. 1971. Т. 55. С. 3–150.
11. Акашев Л.А., Кононенко В.И. // ТВТ. 2001. Т. 39. № 3. С. 412–415.
12. Mott N.F. // Phil. Mag. **13**. (125), 989 (1966).
13. Kiselev A.I. // Optics and spectroscopy. V. 125. № 2. P. 205–207.
14. Киселев А.И., Акашев Л.А., Кононенко В.И. // ТВТ. 2004. Т. 42. № 5. С. 709–713.
15. Kiselev A.I., Shevchenko V.G., Konyukova A.V., Mozgovo A.G. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2011. V. 47. № 2. P. 167–170.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 661.882.222:661.183.6:54.056

ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОАКТИВНЫХ КОМПОЗИТОВ TiO_2 /ЦЕОЛИТ LTA ПО РАСТВОРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2023 г. Н. Л. Овчинников^а, Н. М. Виноградов^а, Н. Е. Гордина^а, М. Ф. Бутман^а, *

^аИвановский государственный химико-технологический университет,
просп. Шереметьевский, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: butman@isuct.ru

Поступила в редакцию 30.06.2022 г.

После доработки 02.04.2023 г.

Принята к публикации 14.04.2023 г.

Впервые с использованием растворной технологии в реакторе под давлением получены композиты оксида титана и цеолита LTA, содержащие в своем составе 50, 70 и 80% TiO_2 . Материалы охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии, СЭМ, энергодисперсионного микроанализа, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Адсорбционные и фотокаталитические свойства композитов исследованы на примере модельного красителя родамина Б. Морфология поверхности, текстурные, адсорбционные и фотокаталитические свойства полученных композитов, а также фазовый состав TiO_2 в значительной степени зависят от степени покрытия поверхности цеолита. Для композитов 80% TiO_2 /LTA наблюдалась близкая к 100% степень покрытия и именно для этого состава с размером TiO_2 кристаллитов около 11 нм и соотношением фаз анатаз/рутил около 0.54 установлена наиболее высокая фотокаталитическая активность.

DOI: 10.31857/S0044185623700481, EDN: VSPNDX

ВВЕДЕНИЕ

Среди полупроводниковых материалов диоксид титана является наиболее привлекательным и перспективным фотокатализатором благодаря, прежде всего, сильной окислительной способности, экологичности, химической и биологической инертности, простоте методик синтеза и низкой стоимости [1, 2]. Однако, некоторые недостатки, такие как: низкая адсорбционная способность, высокая склонность к агрегации и трудности утилизации, — накладывают ограничения на его широкое использование [3]. В связи с этим многие исследования были направлены на использование тех или иных матриц для нанесения на них наночастиц TiO_2 [4]. В благоприятном случае носитель выступает в ролях, во-первых, эффективного сорбента поллютантов, во-вторых, промотора фотокаталитического процесса и, в-третьих, ингибитора агрегации кристаллитов TiO_2 [5, 6]. Например, в качестве носителей TiO_2 использовались силикатные минералы [7–10], активированный уголь [4, 11], стекло [12], молекулярные сита [13, 14], графен [15, 16] и др. Для иммобилизации TiO_2 на твердый носитель были разработаны разнообразные методы [4, 17], среди которых наиболее популярным и действенным является золь–гель метод, позволяющий получать нанесенный фотокатализатор в виде диспергирован-

ных наночастиц (до 50 нм) с преобладанием в кристаллитах фазы анатаза [33].

В качестве альтернативы золь–гель методу нами была предложена растворная методика, подразумевающая использование растворов с высокой концентрацией полигидроксокомплексов титана с гидролизным отношением $\text{Ti}^{4+}/\text{OH}^-$, близким к границе состояний раствор–золь, и позволяющая получать высокоэффективные фотокатализаторы на основе TiO_2 как пропиткой пористых биотемплатов [18–20], так и гидротермально активированной интеркаляцией полигидроксокомплексов титана в слоистый алюмосиликат с получением TiO_2 -пилларной структуры [21, 22].

В данной работе впервые предлагается использовать растворную методику при использовании в качестве носителя фотокатализатора цеолита. Ранее композиты TiO_2 /цеолит были получены в работах [23–49]. Обычно к преимуществам цеолитов относят химическую и термическую стабильность, гидрофобность/органофильность, обеспечивающую высокое сродство к углеводородам и ингибирование адсорбции молекул воды (что важно при решении экологических проблем), а также широкий диапазон значений площади поверхности, что является одним из важнейших оснований для их использования в качестве носителей катализаторов [50]. При этом после нанесения оксида титана на цеолит на микроскопическом

уровне наблюдаются покрытия фрактального вида [46], образуются связи Ti—O—Si [37, 47], изменяется удельная площадь поверхности гибридного материала по сравнению с исходным цеолитом в зависимости от его типа как в сторону уменьшения [47], так и увеличения [48], а высокая адсорбционная способность при удалении ароматических соединений сохраняется в течение длительного времени [44]. Происходит благоприятствующий фотодеструкции органических молекул перенос радикалов $\text{OH}^\bullet$ с поверхности TiO_2 на активные центры цеолита [33]. Кроме того, пористая поверхность цеолита предотвращает процессы агломерации частиц оксида титана. Электрон-дырочные пары, образующиеся во время фотовозбуждения TiO_2 , могут эффективно разделяться в сильном электрическом поле, существующем в цеолитовом каркасе, происходит замедление скорости рекомбинации электрон-дырочных пар и, соответственно, повышается фотокаталитический эффект [40, 41]. Однако, известны и скептические точки зрения касательно фотоактивности синтезируемых композитов TiO_2 /цеолит. В частности, высокой фотоактивности могут препятствовать: i) возможное засорение мезопор цеолита наночастицами оксида титана, что затрудняет доступ к активным центрам адсорбции и ii) возникновение дополнительных диффузионных сопротивлений в кинетике сорбции [42].

В отличие от слоистого алюмосиликата ключевым процессом взаимодействия полигидроксокомплексов титана с цеолитовой подложкой ожидается не интеркаляция, свойственная слоистым алюмосиликатам, а образование кристаллитов непосредственно на поверхности. Особенности этого взаимодействия, а также количественное соотношение TiO_2 и цеолита предопределяют текстурные свойства композита, его фазовый состав и, в конечном счете, фотокаталитическую активность.

Целью данной работы является получение композитов TiO_2 /цеолит LTA с различным количественным соотношением фотоактивного материала, наносимого по растворной технологии, и носителя, и исследование их текстурных, сорбционных и фотокаталитических свойств с использованием в качестве модельного вещества органического красителя Родамин Б (RhB).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя в данном исследовании использовали синтетический низкомолекулярный цеолит LTA (Linde Type A, $[\text{Na}_{12}][\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]$ [51]), полученный из предварительно механоактивированной смеси метакаолина и твердого гидроксид натрия, в соответствии с методикой [52]. Растворы, содержащие поликатионы титана, готовили при комнатной температуре гидролизом хлорида

титана по методике [53]. Для этого к 6 М раствору HCl покапельно добавляли TiCl_4 (Sigma Aldrich) до получения растворов с концентрацией по Ti^{4+} 4.92 М (концентрация растворов 4.92 М являлась верхним пределом золеобразования). Далее растворы разбавлялись медленным добавлением деионизованной воды до получения растворов с остаточной концентрацией по Ti^{4+} 0.56 М и подвергались старению в течение 3 ч при 20°C, в результате чего происходило образование полигидроксокомплексов титана.

В данной работе получены композиты $x\text{TiO}_2$ /LTA трех составов с содержанием оксида титана $x = 50, 70$ и 80% по массе по отношению к цеолиту. Композиты готовились добавлением 1.22 мг цеолита в емкость, содержащую соответственно 30, 70 и 120 мл рабочего раствора, при непрерывном перемешивании. Затем суспензия переносилась в автоклав с фторопластовым вкладышем и помещалась в печь для выдержки при 115°C в течение 5 ч. После гидротермальной обработки раствор центрифугировали и полученный композит высушивали при температуре 95°C в течение 6 ч. Далее проводился обжиг в печи в течение 3 ч при температуре 600°C.

Рентгенофазовый анализ исходного цеолита и композитов $x\text{TiO}_2$ /LTA проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (Bruker-AXS, Германия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Порометрические измерения проводили методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости Sorbi-MS (ЗАО «МЕТА», Россия). ИК-спектры снимали на ИК-Фурье-спектрофотометре Avatar 360 ESP (Thermo Scientific, США) в диапазоне волновых чисел 400–4000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} и усреднением 64 сканирований. Исследование морфологии и элементный анализ поверхности образцов были выполнены на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 SBH (Tescan, Чехия) с приставкой энергодисперсионной спектроскопии Oxford Instruments NanoAnalysis (Oxford Instruments NanoAnalysis Ltd., Великобритания).

Фотокаталитическую активность полученных композитов оценивали путем изучения скорости деструкции красителя RhB в водном растворе. Источником УФ-излучения служила ртутная лампа высокого давления мощностью 250 Вт с максимумом излучения при 365 нм. Подробное описание фотокаталитического реактора дано в [22]. В каждом эксперименте в раствор красителя RhB объемом 500 мл с концентрацией 10 мг/л добавлялась навеска композита в количестве 0.5 г/л. Реакционная смесь постоянно перемешивалась в течение заданного времени при постоянной температуре 25°C с продувкой воздуха. Измерения кинетики фотодеструкции красителя предшествовал 30-минутный «темный» этап для обеспечения адсорбционного равновесия, после чего

включалась УФ лампа. Через определенные промежутки времени выполняли отбор 1 мл суспензии. Далее раствор красителя отделяли от фотокатализатора путем центрифугирования при 8000 об./мин в течение 15 мин. Количество красителя в растворе после центрифугирования определяли с помощью спектрофотометра UV-Vis U-2001 (Hitachi, Япония), измеряя оптическую плотность на длине волны, соответствующей максимуму спектра поглощения RhB ($\lambda_{\max} = 554$ нм). Предварительное облучение растворов красителя в течение часа в отсутствии фотокатализаторов показало, что значимых деколорирующих изменений за это время не происходит.

Изучение адсорбционного поведения RhB на исходном цеолите и композитах проводили в тех же условиях, что и при исследовании их фотокаталитической активности, но без УФ-излучения и продувки реакционного раствора воздухом. Количество адсорбированного красителя (q_t , мг/г) на образце за время t рассчитывали по уравнению:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}, \quad (1)$$

где C_0 и C_t (мг/л) – начальная концентрация красителя и концентрация красителя в момент времени t (мин), V – объем раствора красителя (л), m – масса навески воздушно-сухого адсорбента (г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа приведены на рис. 1 для цеолита LTA и композитов $x\text{TiO}_2/\text{LTA}$. Дифрактограмма LTA по набору и соотношению пиков является характерной для данной топологии цеолитов [54]. На рентгенограммах композитов имеются только пики, соответствующие двум фазам оксида титана – анатазу и рутилу. То обстоятельство, что пики LTA на рентгенограммах композитов отсутствуют, говорит о полном покрытии поверхности LTA оксидом титана. К такому же выводу, например, приходят авторы [46]. При степенях покрытия, соответствующих массовой доле TiO_2 в композите с цеолитом меньше 20%, пики цеолита регистрировались [42].

Соотношение фаз и размер кристаллитов TiO_2 представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что доля

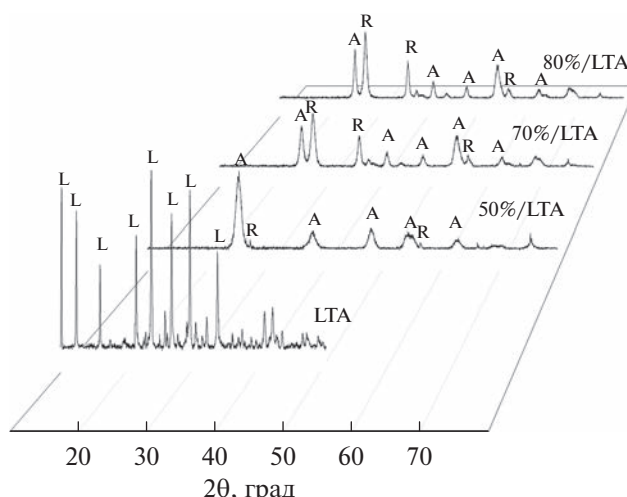


Рис. 1. Рентгенограммы цеолита LTA и композитов $x\text{TiO}_2/\text{LTA}$: L – LTA; A – анатаз; R – рутил.

анатаза уменьшается при увеличении доли TiO_2 в композите. Следует отметить, что проведенные нами ранее гидротермальные синтезы высокоэффективных фотокатализаторов TiO_2 [18, 19] всегда приводили к достаточно высокой доле рутила и именно смесь фаз обеспечивает высокую фотокаталитическую способность [55]. При значительной степени покрытия поверхности цеолита оксидом титана вопрос о влиянии подложки на процесс фазообразования является открытым. Тем не менее, исходя из анализа размера кристаллитов TiO_2 , можно сделать вывод, что такое влияние имеет место. В частности, размер кристаллитов в композите 50% TiO_2/LTA (около 50 нм) оказался на порядок больше, чем в 70% TiO_2/LTA , а для 80% TiO_2/LTA , с увеличением доли TiO_2 , вновь наблюдается увеличение размеров кристаллитов по сравнению с 70% TiO_2/LTA более, чем в два раза.

ИК-спектры LTA и композитов $x\text{TiO}_2/\text{LTA}$ представлены на рис. 2. В спектре цеолита проявляются типичные колебания, характеризующие первичные структурные единицы TO_4 -тетраэдров ($\text{T}-\text{Si}^{4+}$, Al^{3+}) и колебания TO_4 по внешним связям.

В частности, первый тип колебаний соотнесен с полосами в областях $800\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания связей $\text{T}-\text{O}$) и $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$ (деформа-

Таблица 1. Фазовый состав и средний размер TiO_2 кристаллитов в композитах

Образец	Средний размер кристаллитов, нм		Фазовый состав, %	
	анатаз	рутил	анатаз	рутил
50% TiO_2/LTA	51.0	51.3	87.2	12.8
70% TiO_2/LTA	5.3	5.2	37.3	62.7
80% TiO_2/LTA	11.8	11.9	35.2	64.8

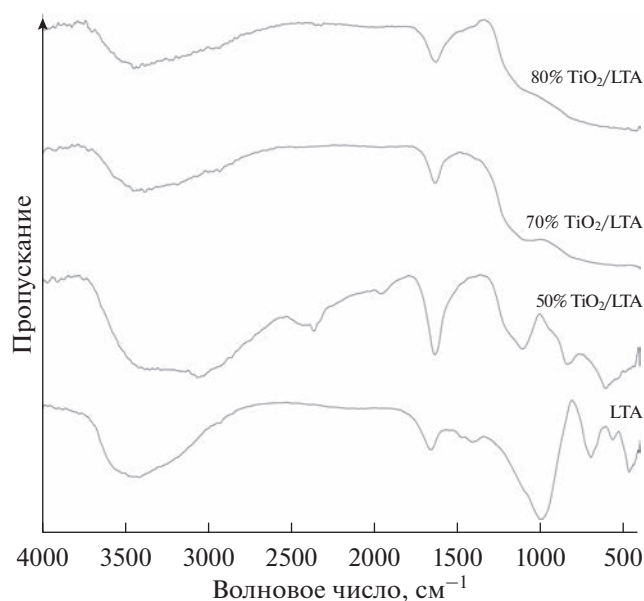


Рис. 2. ИК-спектры цеолита и композитов $x\text{TiO}_2/\text{LTA}$.

ционные колебания связей Т–О). Второму типу колебаний соответствует полоса в области 650–750 см^{-1} . Полоса поглощения в области 1650 см^{-1} обычно относится к деформационным колебаниям молекул воды. Полоса 3400–3700 см^{-1} обусловлена ОН-группами.

В ИК-спектрах композитов наиболее значимые изменения происходят в диапазоне 400–1250 см^{-1} . В частности, максимум пика при 1000 см^{-1} LTA смещается ближе к 1100 см^{-1} у композитов 50% TiO_2/LTA и 70% TiO_2/LTA , но практически исчезает у 80% TiO_2/LTA благодаря вкладу валентных колебаний связи Ti–O, проявляющей себя в спектре при 1100 см^{-1} . Набор пиков в области 400–900 см^{-1} , наблюдающихся в спектре LTA, последовательно вырождается в широкую интенсивную полосу поглощения при переходе в ряду 50% TiO_2/LTA , 70% TiO_2/LTA , 80% TiO_2/LTA . Это связано с тем, что в данном диапазоне активны деформационные колебания связей Ti–O–Ti, Ti–O–Si и Ti–O–Al (в дополнение к связям Si–O–Si и Al–O–Si), которые усиливают доминирование в спектре с увеличением доли TiO_2 .

Таблица 2. Результаты порометрических измерений

Образец	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ}}$, $\text{см}^3/\text{г}$
LTA	11.6 ± 1.3	0.025
50% TiO_2/LTA	112.9 ± 6.1	0.163
70% TiO_2/LTA	64.8 ± 3.0	0.104
80% TiO_2/LTA	47.5 ± 1.6	0.058

Результаты порометрических измерений (удельная площадь поверхности ($S_{\text{уд}}$) по ВЕТ и суммарный объем пор ($V_{\text{общ}}$) по ВЖН) представлены в табл. 2.

Величина $S_{\text{уд}}$ цеолита LTA является типично низкой для натриевой формы и соответствует диапазону, приводимому в литературе: 7–15 $\text{м}^2/\text{г}$ [56]. Из таблицы видно, что и $S_{\text{уд}}$ и $V_{\text{общ}}$ у композитов существенно выше, чем у исходного LTA; причем, эти величины максимальны для композита 50% TiO_2/LTA и последовательно снижаются с увеличением массовой доли TiO_2 в композите, приближаясь к типичным величинам для коммерческих фотокатализаторов на основе TiO_2 [57]. Этот результат находится в соответствии с вышеприведенными выводами из анализа ИК-спектров и рентгенофазового анализа и также свидетельствует о том, что высокая доля оксида титана в композите приводит к практически полному покрытию поверхности цеолита.

Визуально существенное различие в морфологии поверхности композитов можно оценить по изображениям СЭМ, представленным на рис. 3. На поверхности композита 50% TiO_2/LTA (рис. 3а) наблюдаются одиночные и сочлененные гексагоны. Можно предположить, что каркас цеолита LTA, как нуклеационный темплат, состоящий из содалитовых ячеек, задает форму растущих кристаллитов оксида титана. При увеличении доли TiO_2 в композите рельеф поверхности изменяется от рыхлой агломерации кристаллитов (70% TiO_2/LTA , рис. 3б) к их более плотной упаковке (80% TiO_2/LTA , рис. 3в).

Данные по элементному анализу поверхности приведены в табл. 3. Из таблицы видно, что доля титана последовательно возрастает в композитах при увеличении в них доли TiO_2 , а доля элементов, входящих в состав LTA (Na, Al, Si), уменьшается. Для композита 80% TiO_2/LTA , в котором, как следует из вышеприведенного обсуждения, наблюдается практически полное покрытие поверхности носителя оксидом титана, доля цеолитных элементов близка к нулевым значениям.

Результаты измерений адсорбции модельного красителя RhB (рис. 4) находятся в согласии с результатами порометрических измерений исследуемых образцов (табл. 2). Максимальная адсорбция наблюдается у композита 50% TiO_2/LTA и последовательно снижается в ряду 70% TiO_2/LTA , 80% TiO_2/LTA , LTA. Адсорбция очень хорошо описывается кинетической моделью адсорбции псевдопервого порядка:

$$Q_t = Q_e(1 - \exp^{-k_1 t}). \quad (2)$$

Параметры Q_e и k_1 вместе с R^2 -фактором приведены в табл. 4.

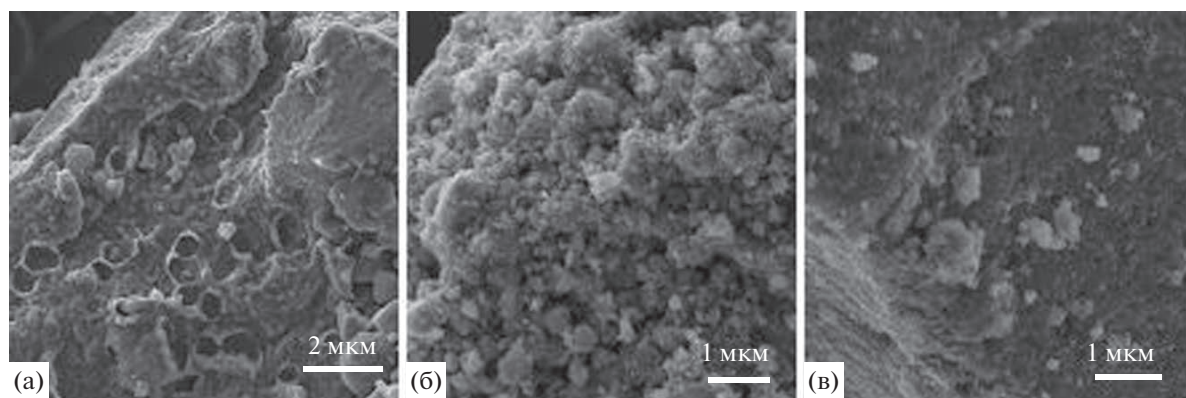


Рис. 3. СЭМ изображения композитов: 50% TiO₂/LTA (а), 70% TiO₂/LTA (б), 80% TiO₂/LTA (в).

Кинетические кривые фотодеструкции RhB полученными композитами представлены на рис. 5. Аппроксимация результатов известными кинетическими моделями (первого, второго и псевдo-второго порядков, а также параболической диффузии [46]) показала, что по величине R^2 -фактора наиболее адекватной является модель псевдo-второго порядка:

$$\frac{t}{C_t} = \frac{t}{C_0} - \frac{1}{kC_0^2}. \quad (3)$$

Параметры уравнения (3) которого приведены в табл. 4.

Как видно из рис. 5, скорость обесцвечивания существенно нарастает по мере увеличения доли оксида титана в составе композита. Однако, при исходной концентрации красителя 10 мг/л полного обесцвечивания раствора не происходит ни в одном из случаев. Максимальное разложение RhB для композита 80% TiO₂/LTA составляет 93%. Для данного композита нами дополнительно был выполнен эксперимент с вдвое меньшей концентрацией — 5 мг/л (рис. 5), что обеспечило 100%-ую фотодеструкцию красителя в течение 45 мин.

С другой стороны, это измерение позволило нам провести адекватное сравнение фотоактивности нашего фотокатализатора с аналогичным композитом — TiO₂/цеолит [44], который авторы по его эффективности оценили как “превосходный”. При идентичности всех параметров и условий наших измерений и работы [44], включая мощность УФ-лампы, результат авторов [44] оказался менее впечатляющим: полное обесцвечивание красителя RhB происходило за значительно большее время — 80 мин. Кроме того, наши данные по деструкции RhB сопоставимы с результатом работы [23], хотя данные авторы провели оценку каталитической активности синтезиро-

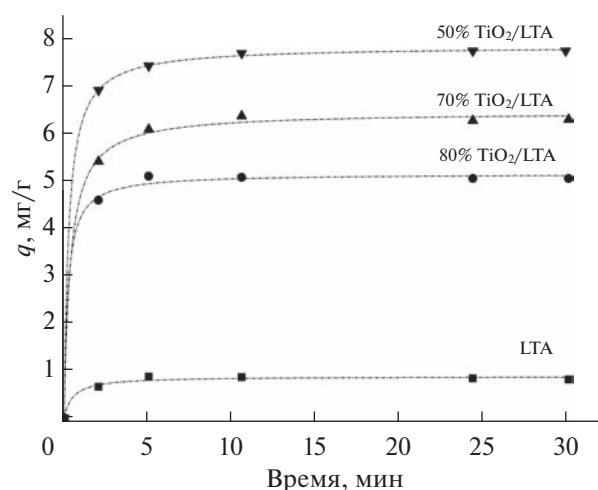


Рис. 4. Кинетические кривые адсорбции красителя RhB образцами цеолита и композитов xTiO₂/LTA.

ванного композита лишь по единственному замеру без достижения полного разложения красителя и, кроме того, использовали более мощную УФ лампу.

Из обсуждения результатов следует, что фотоактивность полученных нами композитов определяется конкуренцией совокупности факторов.

Таблица 3. Элементный анализ поверхности

Образец	Элемент, мас. %				
	O	Na	Al	Si	Ti
LTA	57.89	13.06	15.57	13.31	0.18
50% TiO ₂ /LTA	59.51	5.60	6.09	4.3	24.50
70% TiO ₂ /LTA	61.46	2.91	3.57	3.01	29.05
80% TiO ₂ /LTA	56.00	0.60	0.73	0.74	41.93

Таблица 4. Параметры уравнений кинетических моделей адсорбции и фотодеструкции RhB

	LTA	50% TiO ₂ /LTA	70% TiO ₂ /LTA	80% TiO ₂ /LTA
Уравнение (2)				
Q_e , мг г ⁻¹	0.850	7.650	6.264	5.061
k_1 , мин ⁻¹	0.755	1.122	0.956	1.154
R^2	0.993	0.999	0.999	1.000
Уравнение (3)				
k		0.1010	0.0602	0.0145*
R^2		0.9568	0.9800	0.9555*
k				0.1506**
R^2				0.9552**

Примечание: * концентрация RhB 10 мг/л; ** 5 мг/л.

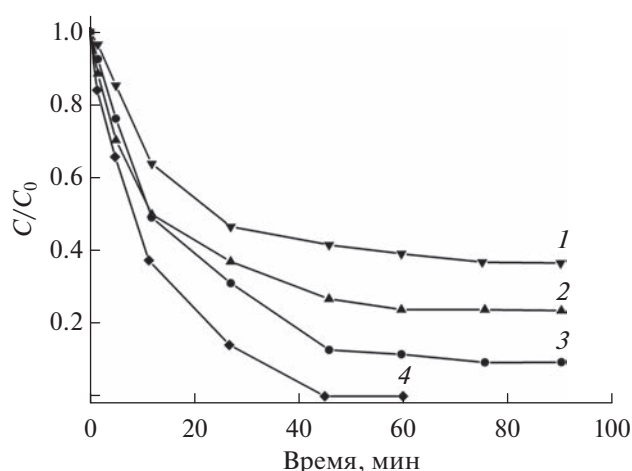


Рис. 5. Фотокаталитическая деструкция красителя RhB: 1 — 50%TiO₂/LTA, 2 — 70% TiO₂/LTA, 3 — 80% TiO₂/LTA (C_{RhB} = 10 мг/л), 4 — 80% TiO₂/LTA (C_{RhB} = 5 мг/л).

Ни наибольшая удельная площадь поверхности, ни значительная доля анатаза не позволили композиту 50% TiO₂/LTA продемонстрировать высокую фотоактивность. С другой стороны, очень важную роль в фотокатализе и, в частности, для скорости рекомбинации электрон-дырочных пар играет размер кристаллитов [55]. По-видимому, с этой точки зрения размер кристаллитов у наиболее эффективного фотокатализатора 80% TiO₂/LTA является благоприятствующим фактором в дополнение к почти 100%-му покрытию поверхности цеолита оксидом титана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе впервые использована растворная методика получения фотоактивных композитов на основе оксида титана с использованием в качестве носителя цеолита LTA. Полученные результаты являются еще одним подтверждением

эффективности данной методики при получении фотоактивных материалов. Морфология поверхности, текстурные и фотокаталитические свойства полученных композитов в значительной степени зависят от степени покрытия поверхности цеолита. Для композитов 80% TiO₂/LTA наблюдалась близкая к 100% степень покрытия и именно для этого состава установлена наиболее высокая фотокаталитическая способность. Интересно, что в этом случае гидротермальная активация нуклеации TiO₂ на поверхности цеолита способствовала формированию его фазового состава, включающего примерно 35% анатаза и 65% рутила, тогда как для композита 50% TiO₂/LTA, имеющего сравнительно низкую фотоактивность, формировалась преимущественно фаза анатаза.

В заключение следует отметить, что, несмотря на высокую активность полученного нами композитного фотокатализатора в сравнении с другими аналогичными композитами, а также исходя из известных литературных данных, фотоактивные TiO₂-композиты на основе цеолитов существенно уступают композитам на основе слоистых алюмосиликатов, в частности, монтмориллонита в его TiO₂-пилларной модификации [21]. Причиной этого является, главным образом, формирование фотоактивного слоя не только на внешней поверхности носителя, но и во внутреннем, межслоевом пространстве в виде ансамбля неагломерированных наночастиц. Тем не менее, представляет интерес развитие растворной технологии в отношении других типов цеолитов, прежде всего, с большой удельной площадью поверхности и размером пор.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-2020-0010 и с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakata K., Fujishima A. // J. Photochem. Photobiol., C. 2012. V. 13. P. 169–189.
2. Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M. et al. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 9919.
3. Dong H., Zeng G., Tang L. et al. // Water Res. 2015. V. 79. P. 128.
4. Shan A.Y., Ghazi T.I.M., Rashid S.A. // Appl. Catal., A. 2010. V. 389. P. 1.
5. Zhang W., Zou L., Wang L. // Appl. Catal., A. 2009. V. 371. P. 1.
6. Wang B., Zhang G., Sun Z., Zheng S. // Powder Technol. 2014. V. 262. P. 1.
7. Sun Z., Bai C., Zheng S. et al. // Appl. Catal., A. 2013. V. 458. P. 103.
8. Bahranowski K., Gawel A., Klimek A. et al. // Appl. Clay Sci. 2017. V. 140. P. 75.
9. Tokarčíková M., Tokarský J., Čabanová K. et al. // Compos. B: Eng. 2014. V. 67. P. 262.
10. Sun Z., Li C., Yao G., Zheng S. // Mater. Des. 2016. V. 94. P. 403.
11. Martins A.C., Cazetta A.L., Pezoti O. et al. // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 4411.
12. Bouarioua A., Zerdaoui M. // J. Environ. Chem. Eng. 2017. V. 5. P. 1565.
13. Malakootian M., Pourshaban-Mazandarani M., Hos-saini H., Ehrampoush M.H. // Process Saf. Environ. Prot. 2016. V. 104. P. 334.
14. Huang J., Wang X., Hou Y. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2008. V. 110. P. 543.
15. Hamandi M., Berhault G., Guillard C., Kochkar H. // Appl. Catal., B. 2017. V. 209. P. 203.
16. Sohail M., Xue H., Jiao Q. et al. // Mater. Res. Bull. 2017. V. 90. P. 125.
17. Andronic L., Duta A. // Thin Solid Films. 2007. V. 515. P. 6294.
18. Kochkina N.E., Agafonov A.A., Vinogradov A.V. et al. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2017. V. 5. P. 5148.
19. Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Zinenko N.V. et al. // Catalysts. 2020. V. 10. P. 541.
20. Butman M.F., Kochkina N.E., Ovchinnikov N.L., Krämer K.W. // Molecules. 2021. V. 26(11). P. 3399.
21. Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Karasev N.S. et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2018. V. 9. P. 364.
22. Butman M.F., Gushchin A.A., Ovchinnikov N.L. et al. // Catalysts. 2020. V. 10. P. 359.
23. Zhang G., Song A., Duan Y., Zheng S. // Microporous Mesoporous Mater. 2018. V. 255. P. 61.
24. Takeuchi M., Hidaka M., Anpo M. // J. Hazard. Mater. 2012. V. 237–238. P. 133.
25. Liu S., Lim M., Amal R. // Chem. Eng. Sci. 2014. V. 105. P. 46.
26. Guesh K., Mayoral Á., Márquez-Álvarez C. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2016. V. 225. P. 88.
27. Jansson I., Suárez S., García-García F.J., Sánchez B. // Appl. Catal., B. 2015. V. 178. P. 100.
28. Sun Q., Hu X., Zheng S. et al. // Powder Technol. 2015. V. 274. P. 88.
29. Gomez S., Marchena C.L., Pizzio L., Pierella L. // J. Hazard Mater. 2013. V. 258–259. P. 19.
30. Shankar M.V., Anandan S., Venkatachalam N. et al. // Chemosphere. 2006. V. 63(6). P. 1014.
31. Tehubijuluw H., Subagyo R., Yulita M.F. et al. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2021. V. 28. P. 37354.
32. Kamegawa T., Kido R., Yamahana D., Yamashita H. // Microporous and Mesoporous Mater. 2013. V. 165. P. 142.
33. Liu X., Liu Y., Lu S. et al. // Chem. Eng. J. 2018. V. 350. P. 131.
34. Al-Harbi L.M., Kosa S.A., Abd El Maksod I.H., Hegazy E.Z. // J. Nanomater. 2015. V. 2015. Article ID 565849.
35. Lv Z., Tao Y., Zhang W. // Mech. and Catal. 2021. V. 133. P. 531.
36. Rahman A., Nurjayadi M., Wartilah R. et al. // Int. J. Technol. 2018. V. 6. P. 1159.
37. Li F., Jiang Y., Yu L. et al. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 252. P. 1410.
38. Chen H., Matsumoto A., Nishimiya N., Tsutsumi K. // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 1999. V. 157. P. 295.
39. Kuwahara Y., Aoyama J., Miyakubo K. et al. // J. Catal. 2012. V. 285. P. 223.
40. Fukugaichi S., Henmi T., Matsue N. // Catal. Lett. 2013. V. 143. P. 1255.
41. Li Y., Li S.G., Wang J. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. P. 2471.
42. Diban N., Pacuła A., Kumakiri I. et al. // Catalysts. 2021. V. 11. P. 1367.
43. Zheng H., Shi J., Hu B.Z. et al. // Key Eng. Mater. 2007. V. 334–335. P. 1029.
44. Alakhras F., Alhajri E., Haounati R. et al. // Surf. Interfaces. 2020. V. 20. P. 100611.
45. Nagarjuna R., Roy S., Ganesan R. // Microporous and Mesoporous Mater. 2015. V. 211. P. 1.
46. Bady K., Javanbakhshi V. // J. Clean. Prod. 2021. V. 280. P. 124518.
47. Subagyo R., Tehubijuluw H., Utomo W.P. et al. // Arab. J. Chem. 2022. V. 15. P. 103754.
48. Znad H., Abbas K., Hena S., Awual Md.R. // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 218.
49. Mahalakshmi M., Vishnu Priya S., Arabindoo B. et al. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 161(1). P. 336.
50. Rathi A., Barman S., Basu S., Arya R.K. // Chemosphere. 2022. V. 288. P. 132609.
51. Baerlocher Ch., McCusker L.B., Olson D.H. Atlas of Zeolite Framework Types, 6th ed. / Elsevier Science: Amsterdam, 2007. P. 404.
52. Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Борисова Т.Н., Елизарова А.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. Вып. 7. С. 99.
53. Bernier A., Admaiai L.F., Grange P. // Appl. Catal. 1991. V. 77. P. 269.
54. García-Soto A.R., Rodríguez-Niño G., Trujillo C.A. // Ing. e Investig. 2013. V. 33. P. 22.
55. Moma J., Baloyi J. Modified Titanium Dioxide for Photocatalytic Applications. In: Khan, S.B., Akhtar, K., editors. Photocatalysts – Applications and Attributes [Internet]. London: IntechOpen; 2018 [cited 2022 Jun 20]. Available from: <https://www.intechopen.com/chapters/62303>
<https://doi.org/10.5772/intechopen.79374>
56. da Silva Filho S.H., Vinaches P., Silva H.L.G. et al. // SN Appl. Sci. 2020. V. 2. P. 344.
57. Bouzakher-Ghomrasni N., Tache O., Leroy J. et al. Dimensional measurement of TiO₂ (Nano) particles by SAXS and SEM in powder form. Talanta, Elsevier, 2021. In press, 234, P.122619.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 620.193.01:669

**О ФОРМИРОВАНИИ СПЕКТРАЛЬНО-СЕЛЕКТИВНЫХ
ТЕРМООКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ХРОМИСТОЙ
СТАЛИ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В УСТРОЙСТВАХ
СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**

© 2023 г. В. А. Котенев*

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

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

Поступила в редакцию 25.02.2023 г.

После доработки 14.04.2023 г.

Принята к публикации 24.04.2023 г.

Исследован процесс формирования спектрально-селективных покрытий-абсорберов оптического излучения с высоким коэффициентом поглощения, полученных термическим оксидированием высокохромистой стали X18H10T в течение 1 ч в воздушной атмосфере при температурах 100–900°C. Состав пленок и их толщина контролировали с помощью ИК-Фурье-спектроскопии диффузного отражения и спектральной рефлектометрии зеркального отражения. Показано, что толстые оксидные слои (1400 Å) с высоким поглощением в широком диапазоне длин волн солнечного излучения, получаются путем термооксидирования пластин стали при 800–900°C. К сожалению, толстые покрытия, получаемые воздушным оксидированием стали при высоких температурах, спектрально слабо селективны, обладают невысокой механической прочностью, могут растрескиваться, осыпаться. Более тонкие оксидные слои (400–800 Å) с невысоким содержанием окислов хрома, формируемые при оксидировании стали при 500–600°C, позволяют получить спектрально-селективное поглощение, достаточное для работы соответствующих преобразователей оптического излучения видимого диапазона. Такие слои более прочны, компактны, имеют высокое оптическое качество и многослойную и/или градиентную структуру, позволяют сформировать 1- и 2-слойные интерференционные покрытия необходимой толщины и состава, обладают высоким поглощением и выраженным фотоэлектрическим откликом в спектральных областях видимого солнечного излучения.

DOI: 10.31857/S0044185623700468, EDN: VZELVO

ВВЕДЕНИЕ

В установках солнечной энергетики как правило происходит концентрирование (фокусировка) солнечной энергии на поглощающем солнечное излучение приемнике — коллекторе. В тепловых солнечно-энергетических системах солнечное излучение поглощается коллектором, нагревает его и используется для нагрева теплоносителя (воды, пара и др.) и, далее, приведения в действие электрогенератора паровой турбины для выработки электроэнергии. Чтобы максимально увеличить количество поглощаемого света, коллектор покрыт пленочным материалом или слоем регулярной шероховатости, который может интенсифицировать поглощение и перенос как можно большего количества солнечной энергии в коллектор [1–3]. При этом солнечный спектрально-селективный поглощающий коллектор должен обладать высокой поглощающей способностью (α) в диапазоне длин волн 300–2500 нм и низким коэффициен-

том излучения (ϵ) ($\lambda \approx 2.5$ мкм) в инфракрасной области при высокой рабочей температуре. Диапазон рабочих температур для солнечных установок классифицируется как низкотемпературный (до 100°C), среднетемпературный (от 100 до 400°C) и высокотемпературный ($T > 1400^\circ\text{C}$). Как правило, требуется высокое поглощение солнечной энергии и низкое тепловое излучение [4].

В последние годы разработчики сосредоточились на получении высококачественных тонкослойных структур и пленок на поверхности солнечных коллекторов, эффективно поглощающих солнечную энергию. Были разработаны соответствующие технологии, (например, пиролиз, зольгель технологии, оксидирование и др.), позволяющие получать сильно поглощающие материалы и покрытия для различных видов подложек и материалов [4–8].

В этой связи особый практический интерес представляют многослойные спектрально-селек-

тивные покрытия, использующиеся в поглощающих солнечный свет коллекторах, и подобных оптических элементах установок солнечной энергетики [9]. Разработка тонких многослойных и в общем случае градиентных покрытий с высокими значениями коэффициентов поглощения позволяет значительно повысить КПД солнечно-энергетических установок.

Одним из методов получения металл-оксидных спектрально-селективных коллекторов солнечного излучения является высокотемпературное окисление либо самого модифицируемого металла или сплава (в том числе в условиях контролируемой атмосферы), одного или нескольких слоев инородного металла или неметалла, предварительно нанесенных на подложку модифицируемого металла [9], либо композиционного материала, полученного, путем введения металлического или металл-оксидного дисперсного наполнителя в матрицу (например, полимерную) модифицируемого материала [10]. Получаемые здесь тонкие пленки представляют собой уникальные микро- и наноструктурные спектрально-селективные оптические объекты. Они могут создаваться как в виде систем поликристаллических или аморфных слоев, так и многофазных поверхностных структур, больше напоминающих переходную приповерхностную область, чем индивидуальную химическую фазу [11–13].

Сплавы на основе системы железо—хром (например, хромистая сталь) и их компоненты уже давно были предложены как один из материалов для изготовления солнечных коллекторов. Особенно рекомендуется использовать ферритную нержавеющую сталь, поскольку известно, что она обладает гораздо лучшей стойкостью к коррозионному растрескиванию под напряжением в хлоридных средах, чем аустенитные нержавеющие стали [14]. Толстый поверхностный оксид, выращенный на нержавеющей стали путем высокотемпературного термического окисления, образует эффективно поглощающую излучение поверхность. Как было показано в [15, 16], такая поверхность эффективна при необходимости использования в качестве селективного поглотителя света с высоким коэффициентом поглощения солнечной радиации и низким коэффициентом тепловыделения в оксидном слое.

В работе [17] селективные поглощающие слои на ферритной нержавеющей стали были получены путем термического окисления при температурах до 900°C. Оптические характеристики сравнивались с идеальными поверхностями Cr_2O_3 или Fe_2O_3 . Неожиданно низкий коэффициент отражения окисленных образцов обусловлен шероховатой передней поверхностью и градуированной границей раздела между оксидом и металлом. Стали были подвергнуты ряду испытаний на кор-

розию и температурную стабильность без заметного ухудшения качества. Примечательна очень хорошая стабильность при высоких температурах. Ограничивающим фактором для более широкого использования этих поверхностей, по-видимому, связано с их сравнительно низкой оптической поглощающей способностью, не более 0.85–0.90.

В [18] было показано, что при окислении стали X18H10T в диапазоне температур 400–600°C, на поверхности формируются оксидные слои, обладающие выраженными коэффициентом поглощения и фотоэлектрическим откликом, амплитуда которых связана со степенью фазовой и оптической неоднородности слоя. Действительно, определяющее влияние на свойства термообработанных сплавов часто оказывает как фазовый состав, так и его распределение по глубине термооксидного слоя [19]. Так, для сплавов на основе Fe—Cr чем выше температура, тем большая концентрация хрома в сплаве необходима для образования слоя оксида, состоящего из фазы Cr_2O_3 . При более высоких температурах на сплавах образуется окалина, состоящая в основном из шпинели. Рост температуры ведет помимо роста скорости оксидирования, к росту пористости и макронеоднородности термооксидных слоев, особенно когда процесс ведется в окрестности особых точек фазовых термодинамических кривых (например, границ областей сосуществования различных оксидных фаз). В работе [20] подобная система термооксидных слоев исследовалась методами электронной Оже-спектроскопии с послойным травлением аргоновым пучком. При этом на хромистой стали AISI 430 было получено существенное обогащение термооксидного слоя хромсодержащей фазой при переходе от температуры оксидирования 400°C к температуре 600°C. В состав термооксидного слоя входят преимущественно оксиды железа и хрома, а количество иных оксидов легирующих компонентов в слое пренебрежимо мало.

К сожалению, покрытия, полученные воздушным оксидированием стали при высоких температурах, обладают пористостью и невысокой механической прочностью, могут растрескиваться, осыпаться [19]. С другой стороны, покрытия, полученные при средних температурах (до 700°C), гораздо более адгезионно прочны, компактны, более тонкие, но тем не менее позволяют получать интерференционные покрытия, необходимой толщины и состава, обладающие высоким поглощением в заданных спектральных областях оптического излучения. Поэтому при оксидировании солнечных коллекторов из сплавов на основе системы Fe—Cr подбором условий процесса (давления окислителя и, в частности, температуры оксидирования) можно выращивать на поверхности стали неоднородные гетерофазные и в ряде случаев многослойные термооксидные на-

но пленки и покрытия, обладающие необходимыми спектральными и механическими свойствами [21, 22]. Это может позволить целевым образом сформировать систему металл-оксидных селективных коллекторов солнечного излучения, каждый из которых настроен на свою спектральную область эффективного поглощения солнечного излучения. Очевидно, это требует разработки методов контроля фазовых параметров оксидного слоя, наиболее связанных с их коэффициентом поглощения [23].

В данной работе исследованы возможности контроля получения селективных оксидных покрытий солнечного излучения низко- и средне-температурного диапазона рабочих температур с высоким коэффициентом поглощения с использованием простого процесса изотермического газового оксидирования высокохромистой стали X18H10T при разных температурах. Для фазового анализа неоднородного слоя на поверхности термооксидированного стального солнечного коллектора использованы спектральные рефлектометрические измерения, по существу представляющие собой спектроскопию зеркального отражения [24] и ИК-Фурье спектроскопия диффузного отражения [25].

МЕТОДИКА РЕФЛЕКТОМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР

Одним из неразрушающих методов исследования неоднородных поверхностных слоев является моделирование неоднородного слоя системой N -однородных слоев [26, 27]. Определив все возможные фазы, или однородные слои (по диаграмме состояния данного металла), можно корректно решить обратную задачу — найти показатель преломления каждого однородного слоя и отсюда распределение комплексного показателя преломления по глубине неоднородного слоя. Отсюда можно найти объемное содержание каждой из N -фаз или толщину каждого из N -фазовых слоев. Это требует набора N -коэффициентов отражения, экспериментально определенных при варьировании длины волны зондирующего излучения [28].

Рассмотрим случай спектральных рефлектометрических измерений с околонормальным падением света на исследуемую поверхность. Для аналитического решения задачи воспользуемся матричным формализмом Абелеса [29, 30]. Для этого первоначально необходимо записать основное уравнение отражательной рефлектометрии для многослойной поверхностной системы на рис. 2, где n_s — комплексный показатель преломления подложки, n_a — комплексный показатель преломления окружающей среды, φ — угол падения зондирующего излучения на неоднородный

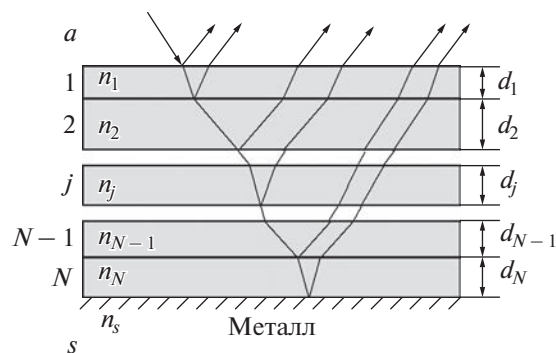


Рис. 1. Оптическая модель неоднородного поверхностного слоя: a — окружающая среда, s — подложка (металл), m — общее количество подслоев, d_j — толщина j -го подслоя, n_j — комплексный показатель преломления j -го подслоя.

слой (в нашем случае равен 90°), d_j , $n_j(\lambda)$ — толщина и комплексный показатель преломления j -го подслоя, N — общее число подслоев, λ — длина волны. r_a , r_s — амплитудные коэффициенты отражения на границах раздела соответственно газ-оксид и оксид-металл. Отражение и прохождения излучения определяются полной матрицей рассеяния S многослойной системы:

$$S = I_a L_1 I_{12} L_2 \dots I_{(j-1)j} L_j \dots L_m I_s, \quad (1)$$

$$I_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & r_{ij} \\ r_{ij} & 1 \end{pmatrix} \quad (2)$$

I_{ij} — матрица рассеяния i – j — границы раздела, r_{ij} — соответствующий френелевский коэффициент отражения данной границы раздела:

$$r_{ij} = (n_i - n_j) / (n_i + n_j). \quad (3)$$

При этом:

$$I_{av} = \begin{pmatrix} 1 & r_a \\ r_a & 1 \end{pmatrix}, \quad I_{sv} = \begin{pmatrix} 1 & r_s \\ r_s & 1 \end{pmatrix} \quad (4)$$

L_i — независимая от поляризации матрица рассеяния i -го подслоя, где:

$$L_i = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & X_i \end{pmatrix}, \quad (5)$$

$$X_i = \exp[-4\pi\sqrt{-1}(d_i/\lambda)n_i]. \quad (6)$$

Полные комплексные амплитудные коэффициенты отражения R от всей многослойной структуры даются отношением элементов матрицы рассеяния:

$$R = S_{21}/S_{11}. \quad (7)$$

Для каждой длины волны $\lambda_{1\dots\lambda_N}$ можно записать данное уравнение:

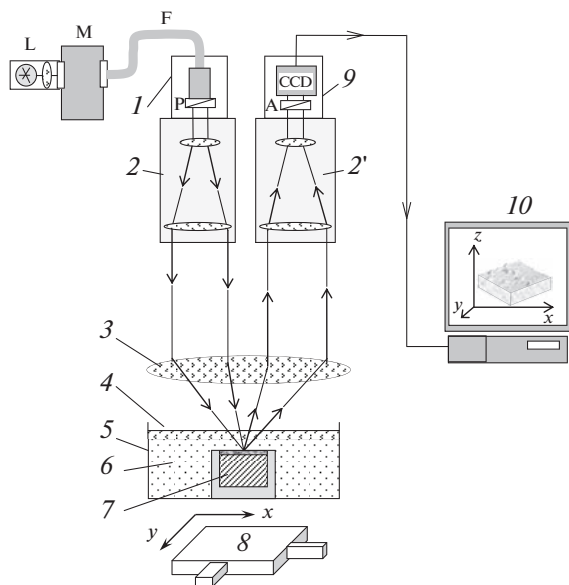


Рис. 2. Оптическая схема цифрового спектрального микроскопа-рефлектометра: 1 – осветитель микроскопа, состоящий из источника L, монохроматора М с блоком развертки БР, волоконно-оптического световода F, поляризатора P; 2, 2' – телескопическая система микроскопа; 3 – объектив микроскопа; 4 – покровное стекло измерительной ячейки; 5, 6 – рабочая среда (газ, жидкость); 7 – образец; 8 – предметный столик микроскопа с электромеханическим приводом; 9 – CCD-камера с анализатором А; 10 – компьютер.

$$\begin{aligned}
 R(\lambda_1) &= Y(d_1, d_2, \dots, d_N; \lambda_1; n_1(\lambda_1), n_2(\lambda_1), \dots, n_N(\lambda_1)) \\
 R(\lambda_2) &= Y(d_1, d_2, \dots, d_N; \lambda_2; n_1(\lambda_2), n_2(\lambda_2), \dots, n_N(\lambda_2)) \\
 &\dots \dots \dots \\
 R(\lambda_N) &= Y(d_1, d_2, \dots, d_N; \lambda_N; n_1(\lambda_N), n_2(\lambda_N), \dots, n_N(\lambda_N))
 \end{aligned} \quad (8)$$

где $R(\lambda_i)$ – экспериментально измеряемые амплитудные коэффициенты отражения поверхности со слоем¹, λ_i – i -я длина волны, $n_j(\lambda_k)$ – комплексный показатель преломления j -го слоя на длине волны λ_k , Y – известная функциональная зависимость (основное уравнение рефлектометрии).

Если об оптических параметрах слоя, т.е. о функциях $n_j(\lambda_k)$ возможны априорные предположения, то систему (8) можно решить численно относительно толщин $d_1, d_2, \dots, d_N$ и таким образом идентифицировать общую толщину $D = d_1 + d_2 + \dots + d_N$, а также оценить удельное содержание фаз в слое (фазовый состав слоя) $\theta_i = d_i/D$.

Микроскопическая схема спектрального рефлектометра строилась в работе на базе стерео-

микроскопической системы, снабженной цветной CCD-видеокамерой, соединенной через плату видеоввода с компьютером (рис. 2) [31]. Выбор стереоскопического микроскопа был обусловлен тем, что его оптическая схема с двумя оптическими плечами позволяла видеорегистрацию поля зеркально отраженного излучения, т.е. освещение исследуемого участка поверхности металла с покрытием и видеорегистрацию зеркально отраженного излучения через длиннофокусный объектив микроскопа. При этом для возможности сканирования видеомикронзонда по поверхности образца микроскоп снабжался двухкоординатным предметным столиком с электромеханическим приводом с компьютерным управлением. Принципиальной особенностью выбранной схемы, связанной с реализацией метода спектральной рефлектометрии, было введение в оптическую схему спектрального фильтра (интерференционного фильтра или монохроматора МДР-4), позволяющего вести измерения в функции длины волны зондирующего излучения.

В данной работе для контроля фазового состава термооксидного слоя, полученного за 1 ч при оксидировании стали X18H10T при температуре от 100 до 900°C, использованы возможности ИК-Фурье-спектроскопии диффузного отражения. ИК-спектры регистрировались на Фурье-спектрометре фирмы Перкин-Элмер 1720 в диапазоне 4000–400 см⁻¹ и спектрометре 2000 в интервале 700–200 см⁻¹. Усреднение проводилось по результатам 100 сканирований, разрешение составляло 4 см⁻¹. Спектры диффузного отражения получены при помощи приставки фирмы Харрик. Оцифровку и математическую обработку спектров (шумоподавление, интегрирование полос и др.) осуществляли при помощи программного обеспечения использованного ИК-спектрометра. Интегральную интенсивность полос поглощения A получали интегрированием интенсивности спектра I в пределах длин волн соответствующей полосы поглощения.

Интерпретация полученных ИК-спектров диффузного отражения затруднена по причинам, что сравнение с известными спектрами поглощения индивидуальных окислов или спектрами отражения оксидных пленок не всегда корректно так как в спектрах диффузного отражения возможно искажение формы полосы поглощения и сдвиг частот колебаний, и что многие оксиды имеют близкие полосы поглощения, а в спектрах полосы перекрываются. Спектры усложнены не только из-за присутствия различных оксидов железа и хрома, но и вероятно из-за различной координации катионов железа по отношению к кислороду. Тем не менее интерпретация подобных спектров проводится обычно на основании

¹ В рефлектометрии на практике обычно измеряется не амплитудный, а энергетический коэффициент отражения G , равный квадрату модуля амплитудного: $G_j = |R(\lambda_j)|^2$.

Таблица 1. Частота колебаний в некоторых оксидах

Система	Частоты колебаний, см ⁻¹	Источник
α -Fe ₂ O ₃	320, 475, 555, 620	[32]
α -Fe ₂ O ₃	320, 375, 470, 540, 590, 820	[33]
α -Fe ₂ O ₃	660–735	[34]
α -Fe ₂ O ₃	310–340, 440, 560	[32]
γ -Fe ₂ O ₃	305, 400, 575, 640	[32]
γ -Fe ₂ O ₃	350, 520	[36]
γ -Fe ₂ O ₃	300, 380	[36]
Fe ₃ O ₄	400, 560, 580	[32]
FeO + следы Fe ₃ O ₄	400, 580	[32]
FeOОН	375, 475, 1025	[32]
FeO	425, 580	[32]
FeCr ₂ O ₄	300, 410, 440, 560–620	[33]
Fe – окисл. при 250°C на воздухе	305, 340, 445, 555, 655	[34]
Cr ₂ O ₃	427, 440, 630	[35]
Cr ₂ O ₃	259, 280, 300, 415, 445, 585, 665	[33]
α -Fe ₂ O ₃ – (Fe–10% Cr)	410, 510, 745, 800	[34]
α -Fe ₂ O ₃ – (Fe–10% Cr)	350, 500, 700, 750, 852	[34]
α -Fe ₂ O ₃ – (Fe–10% Cr)	300, 425, 530, 750, 850	[34]
Cr ₂ O ₃ /Cr	375, 450, 540, 600, 733	[34]
Cr ₂ O ₃ –(Fe–15% Cr)	400, 450, 600, 733	[34]

их сравнения с имеющимися в литературе спектральными данными (табл. 1) [32–37].

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

В работе исследовали нержавеющую сталь X18H10T с содержанием легирующих элементов %: С – 0.12; Si – 0.5; Mn – 1.3; Cr – 18.1; Ni – 9.8; Ti – 0.5. Из пластины стали толщиной 2 мм вырезали образцы размером 5 × 5 мм. Образцы такого размера выбирались исходя из требования максимально возможной однородности и скорости нагрева при термоокислении, что позволяло избежать образования большого количества макродефектов. Обработка заключалась в последовательной шлифовке с повышением ее качества и финишной механической полировке до околозеркального качества. Непосредственно перед окислением образцы промывали дистиллированной водой и спиртом и высушивали. Термоокисление проводили в печи сопротивления при температуре от 100 до 900°C. После 1 ч окисления образец удаляли из печи (малый размер обуславливал быстрые нагрев и охлаждение).

После окислирования на поверхность предметного столика микроскопа помещали исследу-

емый образец (рис. 2). Вначале обзорно исследовали всю поверхность (5 × 5 мм) для ввода в компьютер карты его коэффициентов зеркального (приблизительно нормального) и диффузного (незеркального) отражения на выбранной длине волны. Далее в полном изображении поверхности выбирали зондируемый участок, не содержащий заметные макродефекты (1 × 1 мм), который далее исследовали. Для уверенной регистрации черных образцов, особенно окислированных при температурах выше 500°C, щель монохроматора раскрывали, что несколько снижало спектральное разрешение измерений.

Полученные цифровые спектральные микро-рефлектометрические изображения поверхности окисливаемого металла обрабатывали, используя вышеприведенный алгоритм спектральной рефлектометрии. Выбор спектральных диапазонов (видимая область спектра) был обусловлен отсутствием в данной спектральной области выраженных пиков поглощения термодинамически возможных оксидов. Соответствующие спектры комплексного показателя преломления оксидов – монотонные функции длины волны [38, 39].

В соответствии с диаграммами состояния системы Fe–Cr–O, при выбранных условиях возможны следующие типы соединений: оксиды железа

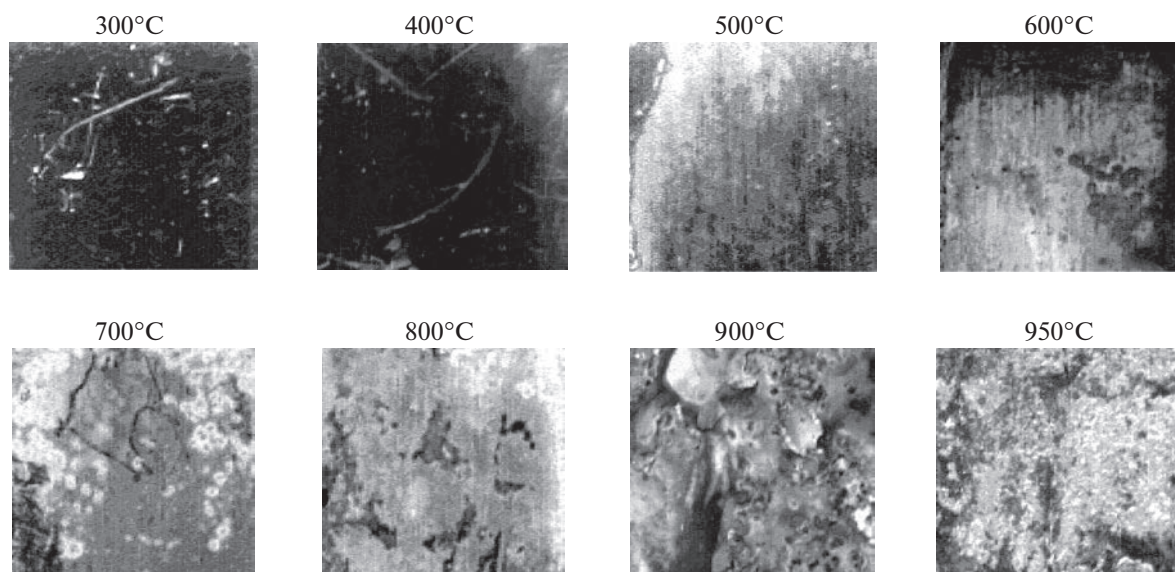


Рис. 3. Диффузные изображения образцов после часовых циклов оксидирования стали при различных температурах (для повышения контраста к изображениям применена процедура выравнивания интенсивностей (equalization – Прэйтт). Поле изображений 5×5 мм.

FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , и оксиды хрома Cr_2O_3 , FeCr_2O_4 и соответствующие двойные оксиды (количество иных оксидов легирующих компонентов в слое пренебрежимо мало [19, 20]). Измерения проводились в спектральном диапазоне 450–650 нм, где оптические параметры трех оксидов железа и оксидов хрома и хромита FeCr_2O_4 [38–41] попарно близки друг к другу (ближе, чем параметры оксидов хрома к параметрам оксидов железа). Поэтому для каждого образца отдельно определялось суммарное содержание оксидов хрома и суммарное содержание оксидов железа, по нашему предположению составляющих неоднородный поверхностный оксид. Отсюда определялся фазовый состав F – отношение суммарного содержания окислов хрома к суммарному содержанию оксидов железа. Несмотря на относительную грубость данной аппроксимации, она обеспечивает наибольшую устойчивость получаемых решений. Действительно, термооксидная пленка имеет в первом приближении двуслойную структуру, причем при низких и средних температурах (до 600°C) слой, обогащенный оксидами хрома соприкасается со сплавом, а внешний слой состоит в основном из окислов железа [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Внешний вид образцов позволяет сделать ряд заключений. Слабое пожелтение поверхности регистрируется при температуре оксидирования 300°C. Потемнение поверхности образцов, связанное с оксидированием, происходит выше 500°C. После 800°C поверхность приобретает черный

цвет, характерный как для сильнопоглощающих оксидов железа, так и толстых слоев оксидных железо-хромистых твердых растворов. С повышением температуры от 300 до 800°C наблюдается характерное интерференционное окрашивание образцов, связанное с ростом толщины поверхностного коррозионного слоя [30, 42]. При температурах оксидирования 800°C и выше окалина начинает частично отслаиваться с поверхности образцов.

На рис. 3 приведены микроизображения (после процедур оптимизации и выравнивания, далее преобразованные в 16-bit серый цвет) образцов стали после часовых циклов оксидирования при различных температурах. Видно, что развитие тангенциальной неоднородности оксидного слоя начинается с температуры оксидирования 500°C. При дальнейшем росте температуры наблюдается падение среднего размера неоднородности – структура оксидного слоя измельчается. Очевидно, вследствие высокой скорости реакции, быстро образуется относительно толстая окалина (рис. 6), обладающая развитой тангенциальной неоднородностью толщины поверхностного оксида (рис. 3). Очевидно, развитие топографии поверхности оксида при температурах выше 500°C связано с внутренними напряжениями, индуцированными быстрым ростом оксидов железа в структуре окалина [42]. Как результат наблюдается рост пористости и дефектности термооксидного слоя [18].

На рис. 4 приведены относительные изменения среднего по поверхности образцов энергетического коэффициента отражения R в спектраль-

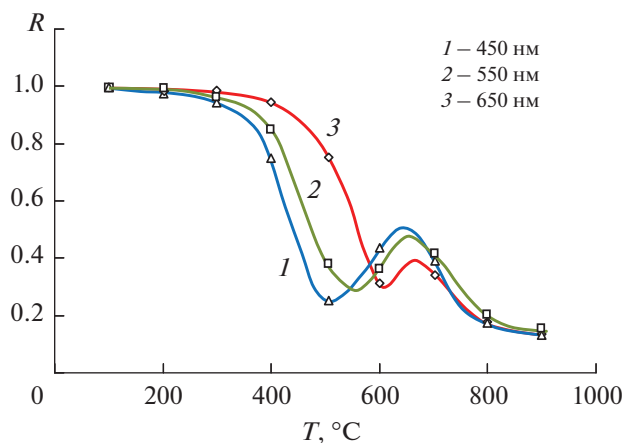


Рис. 4. Относительные изменения среднего по микроучастку, нормированного на исходный образец стали X18H10T энергетического коэффициента отражения R на длинах волн 440, 540, 640 нм за 1 ч оксидирования с температурой T .

ных диапазонах 450, 550, 650 нм образцов стали за 1 ч оксидирования с температурой T . Видно, что соответствующие разным спектральным диапазонам кривые отражательной способности меняются коррелировано. Минимумы и максимумы сдвинуты с небольшим шагом по шкале температур. Это может быть связано с тем, что с ростом длины волны зондирующего излучения от 450 до 650 нм толщина оксида, соответствующая интерференционным максимумам – минимумам, также растет. Видно, что с ростом температуры оксидирования и толщины покрытия, его спектральная селективность (особенно при температурах более 800°C) падает.

На рис. 5 приведено рассчитанное изменение средней толщины D термооксидного слоя с температурой оксидирования T . Точка излома кривой на рис. 4 соответствует температуре примерно 550–570°C, что термодинамически соответствует температуре начала формирования вюститной фазы. Очевидно, выше этой температуры на границе металл–оксид происходит формирование двухвалентных катионов железа и их перенос через исходный хромсодержащий оксидный слой к границе раздела оксид–газ.

На рис. 6 приведен рассчитанный фазовый состав F термооксидного слоя (объемное соотношение оксидов хрома и оксидов железа). По данным рис. 6, 7 можно сделать ряд заключений о формировании селективного поглощающего оксидного покрытия при термообработке поверхности высокохромистой стали.

Начальные стадии роста отражающего оксидного слоя на хромистой стали при низких температурах (рис. 5) сопровождаются формированием оксидов хрома и железа (рис. 6). При этом рас-

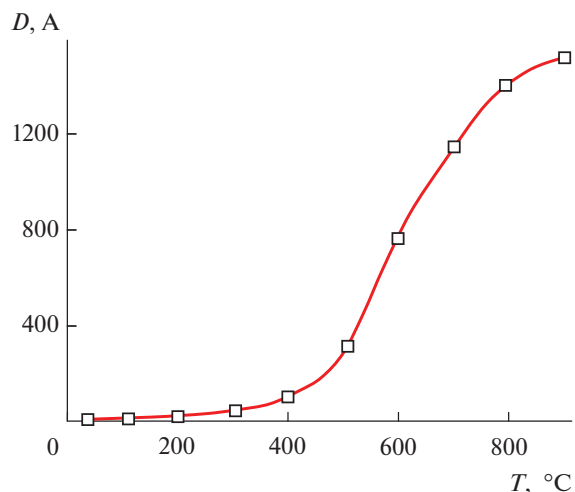


Рис. 5. Рассчитанное изменение усредненной по микроучастку поверхности толщины D термооксидного слоя с температурой T за 1 ч оксидирования.

считанное содержание оксидов хрома в слое на рис. 6 при температурах оксидирования 200–400°C приблизительно соответствует содержанию хрома в сплаве. При повышении температуры оксидирования (400–500°C) среднее соотношение оксидов хрома и железа в термооксидном слое падает. При этом снаружи сначала формируется структурно-чувствительный тонкий слой смешанного оксида, слой Fe_3O_4 и тонкий слой Fe_2O_3 , а под ними, где активность кислорода резко понижена, может зарождаться слой селективного окисления хрома. При этом толщина оксида с ро-

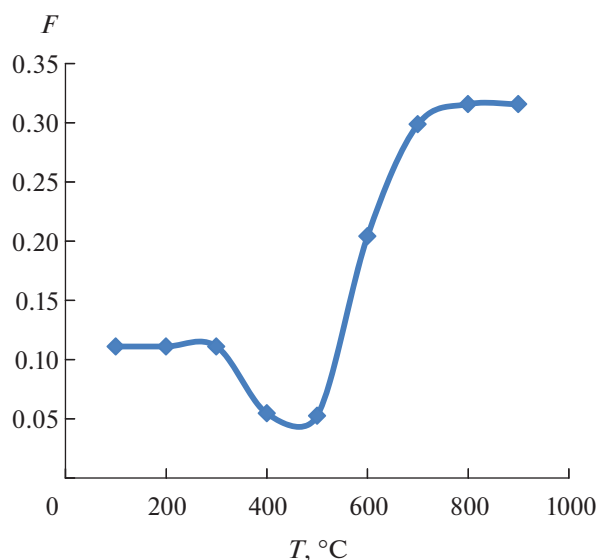


Рис. 6. Фазовый состав термооксидного слоя: среднее объемное содержание f оксидов хрома в слое в зависимости от температуры T за 1 ч оксидирования.

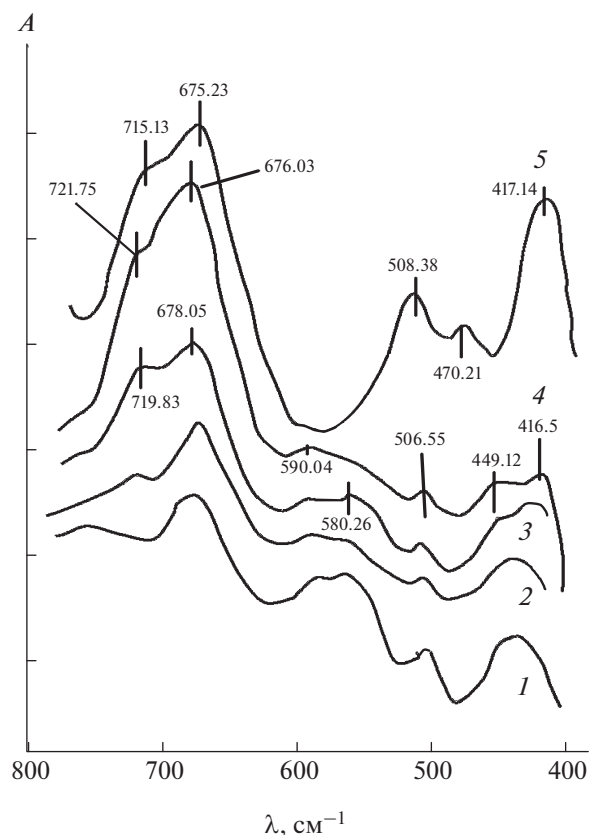


Рис. 7. ИК-спектры стальной пластины, окисленной за 1 ч при различных температурах: 1 – 400°C, 2 – 500°C, 3 – 600°C, 4 – 700°C, 5 – 800°C.

стом температуры растет за счет внешнего слоя окислов железа. Оптическое качество оксидного слоя достаточно высокое, слой тонкий, механически прочный, обладает хорошей адгезией к сплаву.

С дальнейшим ростом температуры (500–600°C) поверхностный термооксидный слой обогащается оксидами хрома (600°C на рис. 6), очевидно, благодаря инъекции катионов железа и хрома через границу металл–оксид и диффузии через приповерхностный слой оксида с формированием структур типа шпинели. Общая скорость окислирования при этом существенно возрастает (рис. 5). Особенности процесса при температурах 500–600°C связаны в основном с термодинамически обусловленным формированием зародышей вюститной фазы [16, 41] (что первоначально ведет к росту удельного содержания оксидов железа – 500–600°C на рис. 6) и далее соответствующих железо-хромистых твердых оксидных растворов и шпинелей с результирующим ростом содержания хрома (600°C и выше на рис. 6). Именно в данном температурном диапазоне (500–600°C) наблюдается наиболее выраженный пик оптического поглощения света образцом и выраженный фото-

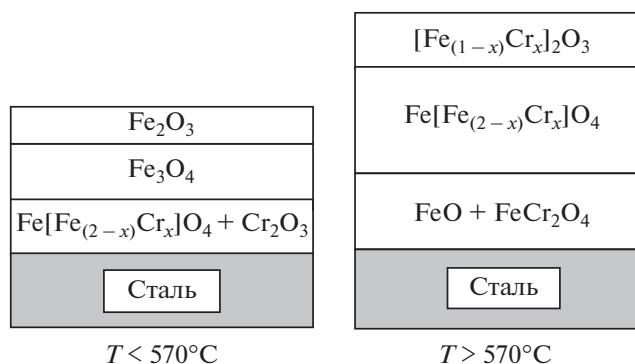


Рис. 8. Схема фазового состава селективно поглощающего слоя на термооксидированной хромистой стали X18H10T.

электрический отклик в спектральных областях видимого излучения [18].

Вследствие высокой скорости реакции, быстро образуется толстый термооксидный слой, обладающий развитой неоднородностью и, как результат, высоким поглощением оптического излучения (рис. 3, 5, 6). Очевидно, развитие топографии поверхности оксида при температурах выше 500–600°C также связано с внутренними напряжениями, индуцированными быстрым ростом окалины [19].

Это согласуется с [42, 43], где предполагалось, что при температуре выше 600°C формируются твердые оксидные растворы, в которые входят и хром и железо: $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$. Очевидно, образование вюstitа и соответствующих твердых оксидных растворов при 600°C облегчается при обеднении хромом приповерхностной зоны сплава вследствие предпочтительного окисления хрома на начальных стадиях окисления (как известно, важной функцией хрома в Fe–Cr сплавах является подавление образования вюститной фазы [44]).

Приведенное на рис. 6, 7 изменение фазового состава термооксидного слоя с температурой можно сопоставить с тем, что при 200–400°C происходит рост оксидов железа и хрома, при 400–500°C – преимущественный рост магнетитовой и гематитовой фаз на внешней стороне окалины, при 500–600°C рост островков новой фазы на границе металл–оксид – предположительно вюститной, при 600–700°C – рост оксидов железа и железо-хромистой шпинели, а при 700–800°C – преимущественный рост чистой шпинели и двойных оксидов железа и хрома (рис. 8).

Из рис. 6 можно оценить критическую температуру, выше которой происходит обогащение поверхностного оксида оксидами хрома: 670–680°C.

Особенности термоокислирования при росте температуры от 400 до 600°C связаны с существенным изменением в этой температурной об-

ласти фазового состава термооксидного слоя (рис. 6): сначала обеднением (до 500°C), затем обогащением оксидного слоя хромсодержащей фазой (до 600°C) и далее торможением роста хромсодержащей фазы (с 600 до 800°C). Поскольку такое фазообразование начиная с 600°C происходит локализованно, формируемый гетерофазный термооксидный слой характеризуется развитой дефектностью, как морфологической, так и, очевидно, электронной. Все это, помимо обычной интерференции, может являться причиной резкого роста оптического поглощения оксидного слоя в данной температурной области (рис. 4). Очевидно, локализация градиента дефектности по глубине термооксидного слоя при этом реализуется на межфазной границе между фазой обогащенной хромом и фазой обогащенной железом. Связанный с дефектностью оксида выраженный фотоэлектрический отклик в спектральных областях видимого излучения в данной температурной области подтверждает данный вывод [18].

На рис. 7 приведены ИК-спектры диффузного отражения окисленной стальной пластины в зависимости от температуры оксидирования. Спектры отражения оксидных пленок измерялись в диапазоне частот от 400 до 800 см⁻¹. Наиболее интенсивные полосы на всех образцах находятся в диапазоне от 600 до 750 см⁻¹. Перекрывающиеся полосы меньшей интенсивности наблюдались ниже 600 см⁻¹.

Рост температуры термообработки от комнатной до 400°C не приводило к существенным изменениям в спектре (рис. 7). Наблюдаемые в спектре образца 400°C полосы поглощения в основном соответствуют оксидам железа [32–37]. В состав идентифицированных соединений термооксидной пленки при более высоких температурах входит целый набор окисных соединений железа и хрома, включая различные структуры гематита, магнетит и возможно шпинели и хромиты железа (табл. 1).

Преобладающей в спектре является полоса 675 см⁻¹, которую можно отнести к гематиту и шпинели. Начиная с 500°C (рис. 4) более явно проявляется полоса 720 см⁻¹, а также увеличивается интегральная интенсивность дублета в области 720–680 см⁻¹ (рис. 5). Полоса поглощения 720 см⁻¹ характерна для оксида хрома [37]. Из рис. 7 также следует, что в интервале 500–700°C уменьшается интенсивность полосы 590 см⁻¹ вплоть до полного исчезновения при 800°C. Ее отнесение неоднозначно. Эта полоса поглощения обычно приписывается к α -Fe₂O₃. Полосы 416, 449, 506 и 580 см⁻¹ отнесены соответственно к Cr₂O₃, FeCr₂O₄, α -Fe₂O₃ и Fe₃O₄/FeO [25].

Преобладающим компонентом оксидных пленок, образующихся на нержавеющей стали типа

X18H10T при 400–500°C, является Fe₂O₃. При росте температуры до 850°C, на поверхности образуются окислы Cr₂O₃, Fe₂O₃ и хромо-железооксидная шпинель. Доминирующим компонентом пленок, образующихся на поверхности нержавеющей стали при температуре 850°C и выше является Cr₂O₃ шпинель и двойные окислы железа и хрома (рис. 8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом анализ полученных данных позволяет заключить, что окисление стальной пластины в интервале 100–900°C ведет к образованию оксидов железа и хрома, количественно увеличивающихся с повышением температуры. При этом выше 500°C наблюдается рост соотношения содержания оксидов хрома к оксидам железа. При этом на поверхности растет также количество дефектов и неоднородностей, связанных с внутренними напряжениями в растущей окалине.

При температурах ниже 570°C первоначально образуется изоморфный твердый раствор из оксидов хрома и железа с содержанием хрома и железа в количестве, пропорциональном их содержанию в сплаве (или с некоторым обогащением хромом), и некоторое количество шпинели Fe[Fe_(2-x)Cr_x]O₄ (0 < x < 2) (рис. 8). Постепенно слои у межфазной границы металл–оксид обогащаются хромом путем прямого образования Cr₂O₃ благодаря имеющемуся на внутренней межфазной границе менее прочно связанному кислороду оксидов железа. При этом ионы железа намного более подвижны в этом оксиде, чем ионы Cr³⁺ и спустя еще некоторое время, на внешней поверхности окалины формируются оксиды, обогащенные железом. При этом скорость окисления определяется диффузией ионов железа сквозь внутренний слой смешанной шпинели. При температурах выше 570°C данный механизм в общих чертах сохраняется (рис. 8). Особенности связаны в основном с формированием вюстита и соответствующих твердых оксидных растворов и шпинелей. При этом вследствие высокой скорости реакции, быстро образуется относительно толстая окалина (рис. 5), обладающая развитой тангенциальной неоднородностью толщины поверхностного оксида (рис. 3). Можно предположить, что развитие топографии поверхности оксида при температурах выше 570°C связано с напряжениями, индуцированными быстрым ростом окалины.

Показано, что толстые оксидные слои (1400 Å) с высоким поглощением в широком диапазоне длин волн солнечного излучения, получают путем термооксидирования пластин стали при 800–900°C. К сожалению, толстые покрытия, получаемые воздушным окислением стали при вы-

соких температурах, обладают невысокой механической прочностью, имеют рыхлую структуру, могут осыпаться. С ростом температуры оксидирования и толщины покрытия, его спектральная селективность (особенно при температурах более 800°C) падает. Более тонкие оксидные слои (400–800 Å) с невысоким содержанием окислов хрома, формируемые при оксидировании стали при 500–600°C, позволяют получить спектрально-селективное поглощение, достаточное для работы соответствующих преобразователей оптического излучения видимого диапазона. Такие слои гораздо более прочны, компактны, имеют высокое оптическое качество и в тоже время многослойную и/или градиентную структуру, позволяют сформировать 1- и 2-слойные интерференционные покрытия необходимой толщины и состава, обладают высоким поглощением и выраженным фотоэлектрическим откликом в спектральных областях видимого солнечного излучения.

Автор выражает благодарность А.М. Горбунову за помощь в измерении ИК-спектров оксидированных сталей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kalogirou S.A. // Progress in Energy and Combustion Science. 2004. V. 30. № 3. P. 231–295.
2. Evangelisti Luca, De Lieto Vollaro Roberto, Asdrubali Francesco // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2019. V. 114. P. 109318.
3. Ghobadi B., Kowsary F., Veysi F. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2022. V. 58. P. 486–500.
4. Kennedy C.E. Review of mid-to-high-temperature solar selective absorber materials. United States: National Renewable Energy Laboratory; 2002 NREL/TP-520-31267, July.
5. Boriskina S.V., Ghasemi H., Chen G. // Materials Today. 2013. V. 16. № 10. P. 375–386.
6. Iakobson O.D., Gribova O.L., Tameev A.R. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 753–759.
7. Demirbilek N., Yakuphanoglu F., Kaya M. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 488–499.
8. Medina-Almazán A.L., López-García N., Marín-Almazo M. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 723–734.
9. López-Marino S. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2014. V. 130. P. 347–353.
10. Zhorin V.A., Kiselev M.R., Vysotsky V.V. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 52–58.
11. Kumar D., Singh A., Shinde V. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2022. V. 58. P. 999–1010.
12. Zahra S.T., Syed W.A., Rafiq N. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 321–328.
13. Roos A., Ribbing C.G., Carlsson B. // Solar Energy Materials. 1989. V. 18. № 5. P. 233–240.
14. Davison R.M., Ekerot S., Watanabe H. // J. Mol. Tech. 1978. V. 3. P. 2.
15. Edwards D.K., Gier J.T., Nelson K.E., Roddick R.D. // Solar Energy. 1962. V. 6. P. 1.
16. Sharma V.C., Hutchins M.G. // Solar Energy. 1979. V. 23. P. 89.
17. Valkonen E., Karlsson B. // Solar Energy Materials. 1982. V. 7. P. 43–50.
18. Котенев В.А., Зимица Т.Ю. // Защита металлов. 2002. Т. 38(6). С. 640–644.
19. Мровец С., Вербер Т. Современные жаростойкие материалы. Справочник. М.: Металлургия, 1986. 360 с.
20. Yen S.K., Tsai Y.C. // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. № 8. P. 2493.
21. Kotenev V.A. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 1150–1158.
22. Kotenev V.A. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. P. 1097–1104.
23. Tyurin D.N., Kotenev V.A. // Measurement Techniques. 2022. V. 65. P. 608–613.
24. Беннет Х.Е., Беннет Дж.М. Прецизионные измерения в оптике тонких пленок — в сб.: Физика тонких пленок. Под ред. Хасса Г., Туна Р.Э. М.: Мир, 1970. Т. 4. С. 7.
25. Прикладная инфракрасная спектроскопия — Под ред. Кендалла Д. М.: Мир, 1970. 376 с.
26. Azzam R.M.A., Bashara N.M. Ellipsometry and Polarized Light. North-Holland. Amsterdam. 1977.
27. Azzam R.M.A., Kemp R.H., Jr. // Surf. Sci. 1983. V. 135. № 1. P. 261–275.
28. Kotenev V.A. // Ellipsometric tomography. Proc. SPIE. 1992. V. 1843. P. 259.
29. Abeles F. // Ann. de Physique. 1950. V. 5. P. 596, 706.
30. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука. 1973. С. 66. (M. Born, E. Wolf. Principles of optics. Oxford: Pergamon Press. 1968.)
31. Котенев В.А. // Микроэлектроника. 2002. Т. 31(6). С. 466–478.
32. Poling G.W. // J. Electrochem Soc. 1969. V. 116. № 7. P. 958.
33. Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бацанов С.С. Колебательные спектры неорганических соединений. Изд-во Наука. Сиб. Отд., Новосибирск, 1981, 145 с.
34. Ottesen D.R. // J. Electrochem. Soc. Solid State Science and Technology. 1985. V. 132. № 9. P. 2250.
35. The Sadtler Standard Spectra. Sadtler Res. La, US A, 1969.
36. Dvoraic V., Teitknecht W. // Helv. Chim. Acta. 1969. V. 52. № 2. P. 575.
37. Mertens P.P. // National Association of Corrosion Engineers. 1978. V. 34. № 10. P. 359.
38. Tanaka T. // Jap. J. Applied Physics. 1979. V. 18. № 6. P. 1043.
39. Idczak E., Oleszkiewicz E. // Thin Solid Films. 1981. V. 77. № 4. P. 301.
40. Винчелл А.Н., Винчелл Г.В. // Оптические свойства искусственных минералов. М.: Мир. 1967. С. 98
41. Шумская Н.И. Определитель рудных минералов по спектральным кривым отражения. Л.: Недра. 1985.
42. Окисление металлов. Под ред. Бенара Ж. М.: Металлургия. 1968. Т. 2. 448 с. (Oxydation des Metaux. Sous la direction de Benard J. Paris: Gauthier-Villars. 1962. V. 2).
43. Whittle P.D., Wood G.C. // J. Electrochem. Soc. 1968. V. 115. № 2. P. 133–142.
44. Wallworth G.R. // Rep. Prog. Phys. 1976. V. 39. P. 401–485.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 546.34

ВЛИЯНИЕ РЕДОКС ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПОЗИТНОГО ЭЛЕКТРОДА ПЭДОТ-(1,2-НАФТОХИНОН-4-СУЛЬФОНАТ НАТРИЯ)/МУНТ

© 2023 г. Г. П. Шумакович^а, И. С. Васильева^а, В. В. Емец^б, *, В. А. Богдановская^б,
А. В. Кузов^б, В. Н. Андреев^б, О. В. Морозова^а, А. И. Ярополов^а

^аИнститут биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр
“Фундаментальные основы биотехнологии” Российской академии наук,
Ленинский просп., 33, стр. 2, Москва, 119071 Россия

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

*e-mail: victoremets@mail.ru

Поступила в редакцию 16.02.2023 г.

После доработки 12.04.2023 г.

Принята к публикации 24.04.2023 г.

Методами циклической вольтамперометрии (ЦВА), гальваностатического заряд-разряда и спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) изучено влияние редокс электролита на электрохимические характеристики композита на основе проводящего полимера поли (3,4-этилендиокситиофена) (ПЭДОТ) и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ). Для формирования на поверхности нанотрубок равномерного тонкого слоя ПЭДОТ использовали ферментативный способ полимеризации мономера. Электрохимически активное соединение 1,2-нафтохинон-4-сульфонат натрия (НХС) являлось допантом основной цепи ПЭДОТ и, одновременно, компонентом электролита. Добавление 12.5 мМ НХС в электролит увеличивало удельную емкость композитного электрода ПЭДОТ-НХС/МУНТ от 390 до 800 Ф/г при скорости развертки потенциала 10 мВ/с. В редокс электролите 1 М H₂SO₄ + 12.5 мМ НХС композитный электрод демонстрировал более высокую циклическую стабильность и более низкое сопротивление переноса заряда по сравнению с 1 М H₂SO₄. После 1000 циклов сканирования потенциала в области от –0.1 до 0.8 В при скорости 100 мВ/с удельная емкость композитного электрода, в растворе 1 М H₂SO₄ снизилась на 8%, а в растворе 1 М H₂SO₄ + 12.5 мМ НХС увеличилась приблизительно на 9%.

DOI: 10.31857/S0044185623700559, EDN: YCXCW

1. ВВЕДЕНИЕ

Композиты на основе углеродных материалов и электропроводящих полимеров (ЭПП) представляют значительный интерес, так как позволяют достигать высоких значений удельной емкости и плотности энергии и могут быть использованы в качестве электродов псевдосуперконденсаторов (псевдоСК). Высокие заряд-разрядные характеристики таких материалов достигаются за счет комбинации емкости двойного электрического слоя и псевдоемкости фарадеевской реакции.

Использование окислительно-восстановительных соединений в составе электролита является весьма перспективным подходом для увеличения удельной емкости, а в некоторых случаях и стабильности электрохимических СК. В зависимости от природы редокс соединений, их используют в водных электролитах с высокой ионной силой, отличающихся значениями pH, а

именно кислые, нейтральные или щелочные. Редокс активные соединения, добавляемые в электролит, должны обладать высокой стабильностью, а их редокс-превращения на электродных материалах СК должны быть обратимы. В литературе описаны многочисленные примеры использования как неорганических (Na₂MoO₄ [1, 2], Fe²⁺/Fe³⁺ [3], иодиды щелочных металлов [4, 5], K₄Fe(CN)₆ [6, 7], VOSO₄ [8, 9], Na₂S₂O₈ [10]), так и органических (метилвиологен [11], гидрохинон [12, 13], ализарин красный [14], антрахинон-2,7-дисульфат [15], метиленовый голубой [16], пирокатехин фиолетовый [17], антрахинон-2-сульфонат [18]) соединений, добавляемых в электролит для повышения энергии СК за счет протекания фарадеевских реакций. В качестве активных материалов электродов СК используются графен, активированный уголь, углеродные нанотрубки, волокна активированного угля и т.д. Во всех процитированных выше исследованиях добавление

редокс активного соединения в рабочий электролит приводило к значительному увеличению удельной емкости электрода по сравнению с электролитом без редокс добавки. Эффективность редокс электролита в накоплении заряда электродом во многом зависит от природы редокс соединения и его концентрации в электролите [5, 18]. Использование редокс электролитов для улучшения характеристик СК на основе углеродных материалов суммированы в обзорах [19, 20]. В качестве активных материалов для электродов псевдоСК особенно эффективны композиты на основе ЭПП, таких как полианилин, политиофен, полипиррол и т.д. В этом случае редокс активное соединение можно использовать в качестве допанта основной цепи полимера. ЭПП имеют систему сопряженных π -связей и относятся к классу веществ со смешанной электронно-ионной проводимостью, обладают химической стабильностью и хорошими электрическими характеристиками.

В литературе описано ограниченное число примеров использования ЭПП и композитов на их основе в качестве электродных материалов в комбинации с редокс электролитами [12, 13, 18, 21–24]. В отличие от углеродных материалов, электрохимическая емкость которых обусловлена накоплением зарядов на границе раздела фаз электрод/раствор электролита, при использовании ЭПП редокс реакции протекают как на границе раздела фаз, так и в объеме полимерного электрода. Особое место среди ЭПП занимает поли-3,4-этилендиокситиофен (ПЭДОТ) благодаря своей высокой электропроводности ~ 300 См/см электрохимической и термической устойчивости, низкому редокс потенциалу и обратимости процессов переноса заряда [25]. Композитные электроды на основе ПЭДОТ представляют значительный интерес в качестве накопителей заряда.

В настоящей работе изучено влияние 1,2-нафтохинон-4-сульфоната натрия (НХС) в качестве редокс активной добавки в кислый электролит на электрохимические характеристики и циклическую стабильность электрода из нанокompозитного материала на основе ПЭДОТ-НХС/МУНТ.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Материалы

В работе использовали коммерчески доступные реактивы с высокой степенью чистоты: 3,4-этилендиокситиофен (ЭДОТ), 2,2'-азино-бис(3-этилбензтиазолин-6-сульфонат) аммония (АБТС, Sigma-Aldrich), 1,2-нафтохинон-4-сульфонат натрия, H_2SO_4 , HNO_3 ("Химмед", Россия). Гибкая графитовая фольга (толщина 0.2 мм) была приобретена в "УНИХИМТЕК" (Россия). Многослойные углеродные нанотрубки "Таунит М" (ООО "Нано-ТехЦентр", Россия) использовали после обработ-

ки горячей 70%-ной азотной кислотой (85°C, 5 ч). Грибная лакказа *Trametes hirsuta* (Wulfen) Pilát CF-28 была очищена до гомогенности, как описано ранее [26]. Удельная активность фермента составляла ~ 131 МЕ/мг белка. Активность фермента определяли спектрофотометрически используя АБТС в качестве хромогенного субстрата [27]. Все растворы готовили с использованием воды, очищенной с помощью системы MilliQ (Millipore Simplicity, Германия).

2.2. Синтез композита ПЭДОТ-НХС/МУНТ

Композит ПЭДОТ-НХС/МУНТ синтезировали ферментативной полимеризацией мономера ЭДОТ на поверхности обработанных азотной кислотой МУНТ как было описано в работе [28]. Кратко методика заключалась в следующем: 10 мг МУНТ после обработки кислотой диспергировали в 20 мл деионизированной воды и обрабатывали ультразвуком в течение 8 ч. МУНТ отделяли центрифугированием, приливали к осадку 10 мл раствора ЭДОТ (25 мМ) и перемешивали в течение 30 мин. Затем к дисперсии добавляли 0.065 г НХС (концентрация в растворе 12.5 мМ), перемешивали 30 мин и доводили pH раствора до значения 4,5 гидроксидом натрия. Полимеризацию ЭДОТ инициировали добавлением раствора лакказы. Удельная активность лакказы в реакционной среде составляла около 1.0 МЕ/мл. Синтез проводили на воздухе при комнатной температуре (21–22°C) и постоянном перемешивании на магнитной мешалке в течение 24 ч. Синтезированный композит ПЭДОТ-НХС/МУНТ отделяли центрифугированием, многократно промывали деионизированной водой, высушивали до постоянного веса и наносили на токоотвод из графитовой фольги.

2.3. Характеризация композита

Морфологию композита ПЭДОТ-НХС/МУНТ исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа JEM-100CX/SFG ("JEOL Ltd.", Япония). ИК-Фурье спектры нарушенного полного внутреннего отражения регистрировали на спектрометре FT/IR-67000 ("Jasco", Япония).

Электрохимические измерения проводили с использованием потенциостата IPC-Pro (ИФХЭ РАН, Россия) в однокамерной ячейке в 3-х электродной конфигурации. В качестве электролита использовали водный раствор 1 М H_2SO_4 и 1 М раствор H_2SO_4 + 12.5 мМ НХС. В трехэлектродной системе электрод Ag/AgCl ("BAS", США) и платиновая фольга служили в качестве электрода сравнения и противоиэлектрода, соответственно. Рабочим электродом служила гибкая графитовая

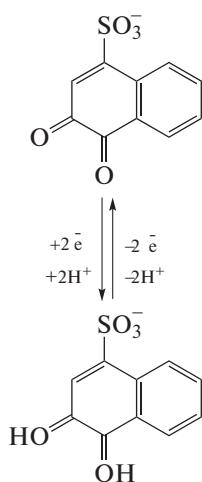


Рис. 1. Редокс-превращения НХС.

фольга (0.5×2.0 см) с нанесенным композитом ПЭДОТ-НХС/МУНТ (0.6 мг).

Для регистрации спектров электрохимического импеданса (СЭИ) использовали измерительный комплекс, состоящий из анализатора частотной характеристики Solartron 1255В и потенциостата Solartron 1287 (“АМТЕК®”, США). Измерения СЭИ проводили в ячейке с 3-х электродной конфигурацией в диапазоне частот от 100 кГц до 0.1 Гц с амплитудой сигнала 10 мВ. Спектры импеданса анализировали с помощью программного обеспечения ZView®.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Характеризация композита

В работе [29] было показано, что редокс активное соединение НХС обладает высокой электрохимической обратимостью на стеклоуглеродном электроде и стабильностью в кислых растворах. Схема редокс превращения НХС приведена на рис. 1. В настоящей работе мы использовали НХС одновременно в качестве допанта основной цепи

ПЭДОТ и редокс добавки в электролит. Был осуществлен ферментативный синтез композитного электрода ПЭДОТ-НХС/МУНТ и проведено сравнение его электрохимических характеристик в водном растворе 1 М H_2SO_4 и редокс электролите 1 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 12.5$ мМ НХС.

На рис. 2 представлена схема лакказы-катализируемой полимеризации ЭДОТ. В результате ферментативного окисления дикислородом молекулы ЭДОТ окисляются до катион-радикалов с последующей рекомбинацией и ростом полимерной цепи. Ферментативный синтез позволяет получать композит ПЭДОТ-НХС/МУНТ с улучшенными электрохимическими свойствами за счет формирования равномерного тонкого слоя ЭПП на поверхности нанотрубок. Для улучшения заряд-разрядных характеристик композита количество функционального полимера, не связанного с МУНТ, должно быть минимальным, чего трудно добиться традиционным химическим синтезом, поскольку полимеризация мономера происходит не только на поверхности МУНТ, но и в объеме реакционной среды.

Как видно из рис. 3, ПЭДОТ, допированный НХС, образует на поверхности обработанных кислотой МУНТ достаточно однородный и тонкий слой электропроводящего полимера. По сравнению с внешним диаметром МУНТ (~ 10 нм), диаметр ПЭДОТ-НХС/МУНТ увеличился до 22–25 нм. Морфология композита, улучшенная с использованием ферментативного подхода, имеет важное значение для стабильности композита при многократном циклировании потенциала в широком диапазоне.

На ИК-Фурье спектре композита ПЭДОТ-НХС/МУНТ (рис. 4, спектр 1) наблюдаются характерные для ПЭДОТ полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}-\text{C}$ связей тиофенового кольца (1475 , 1515 и 1540 cm^{-1}), межкольцевых $\text{C}-\text{C}$ связей (1388 cm^{-1}), связи $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ этилендиокси кольца (1040 и 1138 cm^{-1}) и связи $\text{C}-\text{S}$ (683 , 720 , 825 и 915 cm^{-1}) [30, 31]. Кроме того, на спектре композита присутствуют полосы в

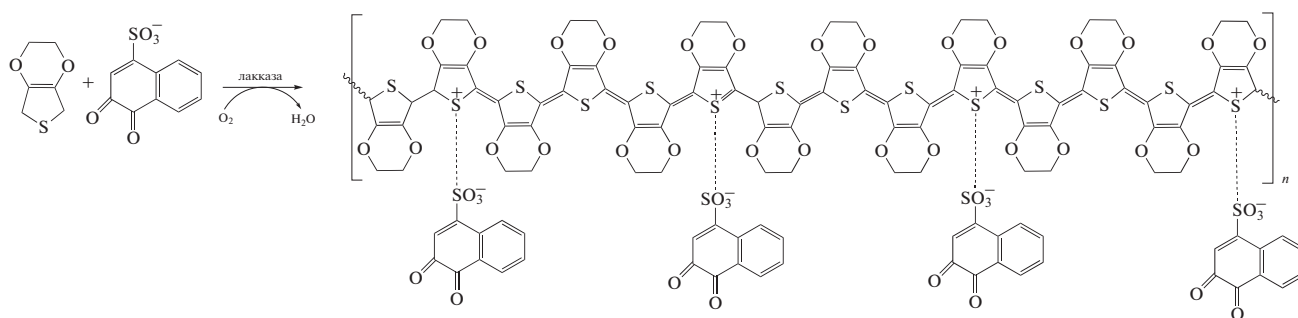


Рис. 2. Схема лакказы-катализируемой полимеризации ЭДОТ с использованием НХС в качестве допанта.

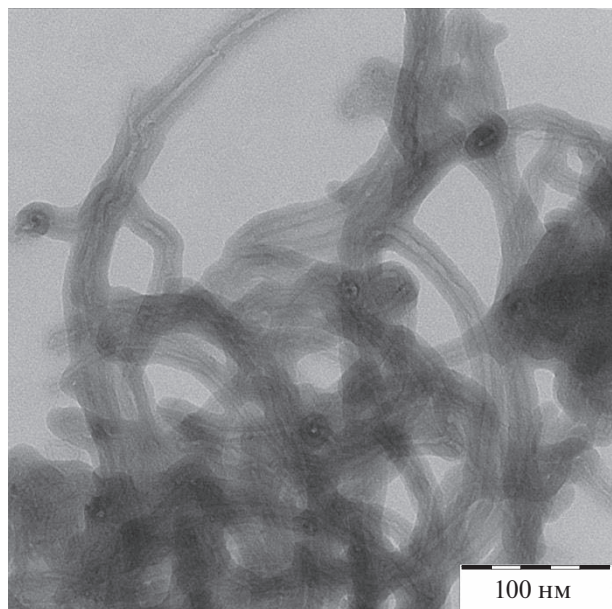


Рис. 3. ПЭМ изображение ферментативно синтезированного композита ПЭДОТ-НХС/МУНТ.

диапазоне 510–670, 1150–1350 и 1560–1720 см^{-1} , относящиеся к колебаниям связей в молекуле НХС (рис. 4, спектр 2), что свидетельствует о связывании НХС с ПЭДОТ.

3.2. Электрохимические свойства композита ПЭДОТ-НХС/МУНТ в 1 М H_2SO_4 и в 1 М H_2SO_4 , содержащей 12.5 мМ НХС

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) на композитном электроде ПЭДОТ-НХС/МУНТ в интервале потенциалов от -0.5 до 0.8 В (отн. Ag/AgCl) в растворах 1 М H_2SO_4 и в редокс электролите (1 М H_2SO_4 + 12.5 мМ НХС) сопоставлены на рис. 5а. Видно, что в обоих электролитах на ЦВА присутствуют три пары окислительно-восстановительных пиков, положение потенциалов которых практически не изменяется при добавлении НХС в электролит. Учитывая, что плотность тока i на ЦВА и удельная емкость композита свя-

заны соотношением $C_{\text{уд}} = \frac{\int idE}{vm\Delta E}$ (где v – скорость развертки потенциала, m – масса композита, а ΔE – интервал потенциалов), из рис. 5а следует, что добавка НХС в электролит значительно увеличивает удельную емкость композитного электрода в интервале потенциалов от -0.1 до 0.8 В. Редокс пики на ЦВА композита-НХС/МУНТ в растворе 1 М H_2SO_4 более детально видны на рис. 5б для скорости развертки потенциала 10 мВ/с.

На рис. 6 приведены ЦВА в редокс электролите, записанные при различных скоростях развертки потенциала. Увеличение скорости изменения

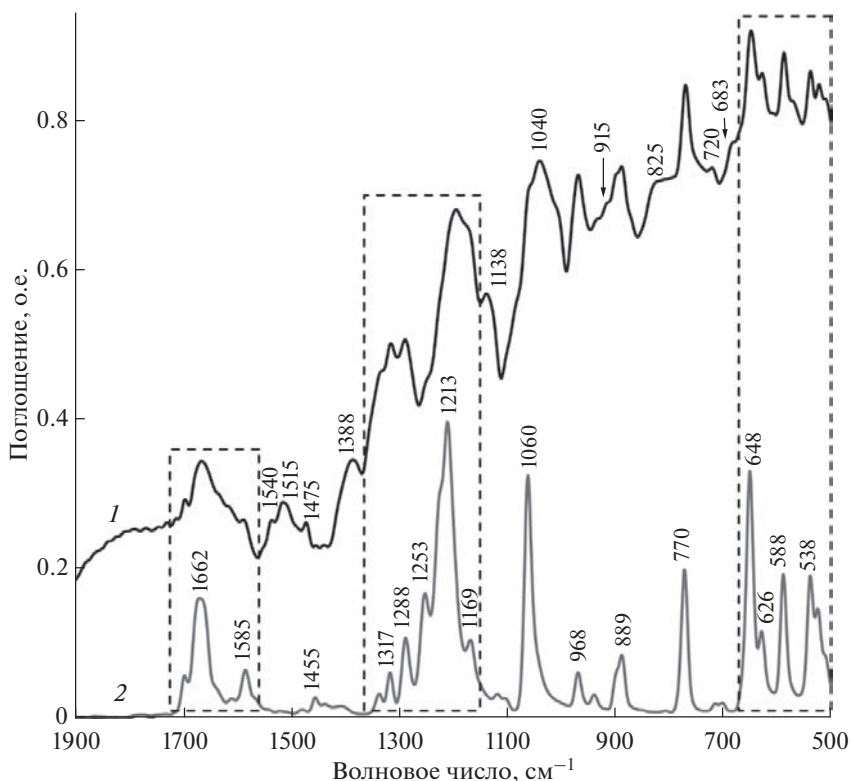


Рис. 4. ИК-Фурье спектры композита ПЭДОТ-НХС/МУНТ (1) и редокс активного допанта НХС (2).

Таблица 1. Параметры эквивалентной схемы для композитного электрода ПЭДОТ-НХС/МУНТ при потенциале 0.3 В

Электролит	R_s , Ом	R_{ct} , Ом	C_{dl} , Ф	W , Ом/с ^{1/2}	CPE_T	p
1 М H ₂ SO ₄	0.9	0.19	0.0006	2.6	0.15	0.96
1 М H ₂ SO ₄ + 12.5 мМ НХС	0.92	0.05	0.0007	1.1	0.37	0.96

потенциала сопровождается ростом токов в катодной и анодной областях. Пики катодного и анодного токов пары I укладываются на линейную зависимость от квадратного корня из скорости развертки потенциала (рис. 7), что характеризует, ограниченную диффузией, окислительно-восстановительную реакцию НХС на поверхности нанокомпозита. Токи пар II и III укладываются на линейную зависимость от скорости развертки потенциала (рис. 8). Токи пары II характеризуют редокс превращения молекул НХС прочно связанных с матрицей ПЭДОТ, что приводит к смещению потенциала редокс превращения НХС в катодную область по сравнению с редокс превращениями НХС в растворе. Токи пары III соответствуют окислению/восстановлению ПЭДОТ [32]. Из совокупности полученных результатов следует, что в редокс электролите общий прирост удельной емкости связан как с увеличением объемного накопления заряда за счет увеличения степени допирования ПЭДОТ, так и с приростом поверхностного накопления заряда за счет редокс реакции адсорбированных молекул НХС.

Удельная емкость композита ПЭДОТ-НХС/МУНТ, рассчитанная при 10 мВ/с, в серной кислоте составляла 390 Ф/г, а в редокс электролите возрастала до 800 Ф/г.

Композит ПЭДОТ-НХС/МУНТ имел хорошую циклическую стабильность в 1 М H₂SO₄. После 1000 циклов сканирования его удельная емкость уменьшалась менее, чем на 8% (рис. 9 кривая 1). При введении в электролит редокс-активной добавки (НХС) формальная емкость возрастала до 740 Ф/г (при 100 мВ/с). После 1000 циклов сканирования потенциала в области от -0.1 до 0.8 В при скорости 100 мВ/с удельная емкость композитного электрода, в растворе 1 М H₂SO₄ + 12.5 мМ НХС увеличилась приблизительно на 9% (рис. 9 кривая 2). Таким образом, введение добавки НХС в электролит увеличило не только емкость, но и стабильность композитного электрода.

Электрохимическое поведение композита ПЭДОТ-НХС/МУНТ в 1 М H₂SO₄ + 12.5 мМ НХС было исследовано также при гальваностатическом режиме заряд/разряда (рис. 10). Видно, что композитный электрод можно заряжать и разряжать большими токами с кулоновской эффективностью близкой к 100%.

3.3. Изучение композита ПЭДОТ-НХС/МУНТ методом спектроскопии электрохимического импеданса

Характеристики композита ПЭДОТ-НХС/МУНТ были также изучены методом спектроскопии электрохимического импеданса. Было исследова-

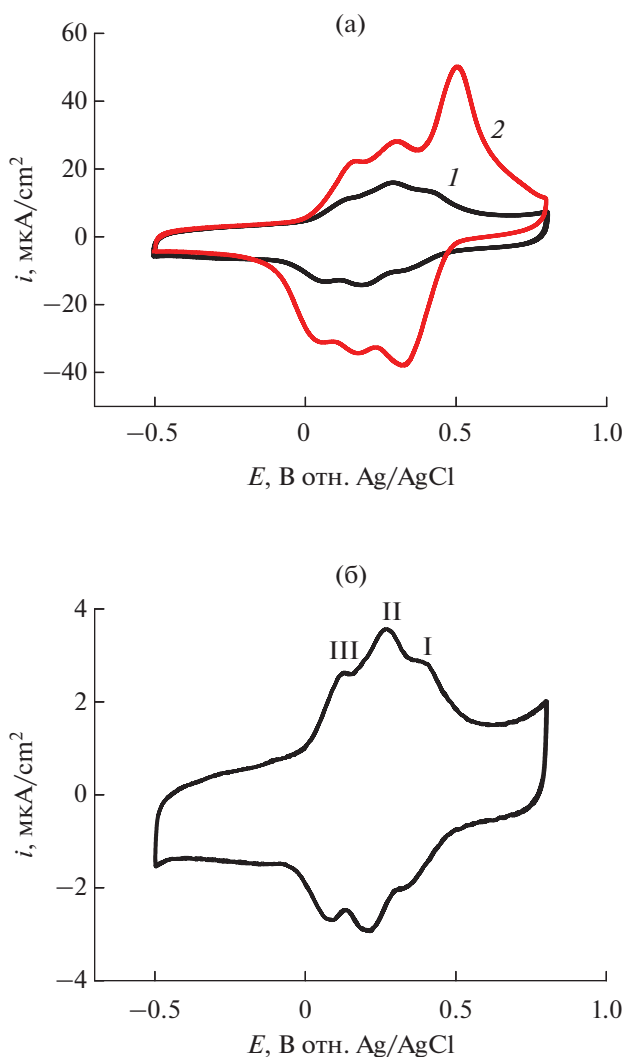


Рис. 5. (а) Сопоставление циклических вольтамперограмм композитного электрода ПЭДОТ-НХС/МУНТ при скорости развертки 50 мВ/с в (1) 1 М H₂SO₄, (2) 1 М H₂SO₄ + 12.5 мМ НХС. (б) Циклическая вольтамперограмма композитного электрода ПЭДОТ-НХС/МУНТ в 1 М H₂SO₄ при скорости развертки 10 мВ/с. Римскими цифрами указаны пары редокс пиков.

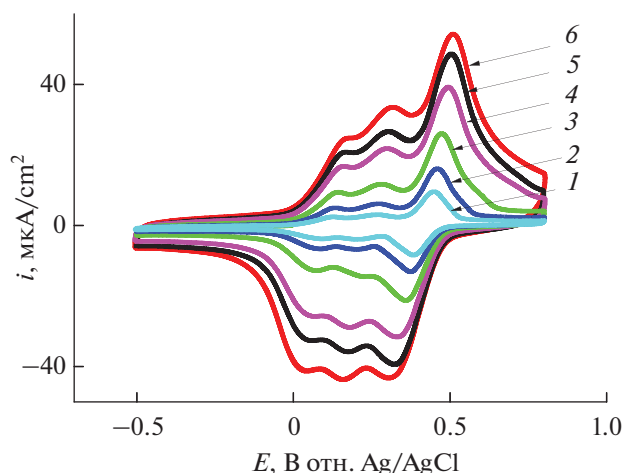


Рис. 6. ЦВА композитного электрода ПЭДОТ-НХС/МУНТ в 1 М H_2SO_4 + 12.5 мМ НХС при скоростях развертки потенциала (1) 5 мВ/с, (2) 10 мВ/с, (3) 20 мВ/с, (4) 40 мВ/с, (5) 50 мВ/с, (6) 60 мВ/с.

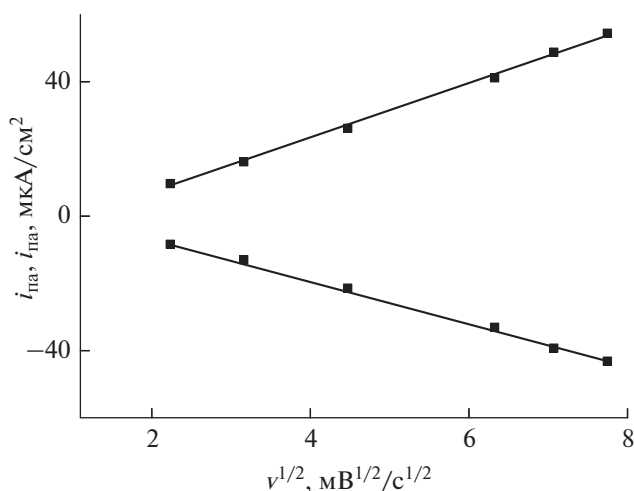


Рис. 7. Линейные соотношения между анодным и катодным токами пары I от корня квадратного скорости развертки потенциала.

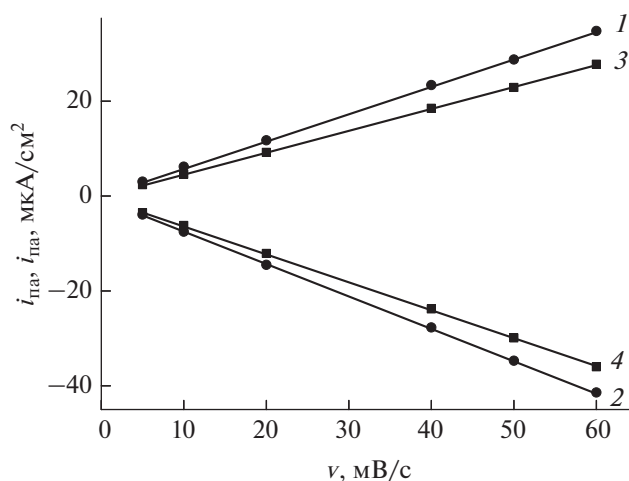


Рис. 8. Линейные соотношения между анодным и катодным токами пары II (1 и 2) и III (3 и 4) от скорости развертки потенциала.

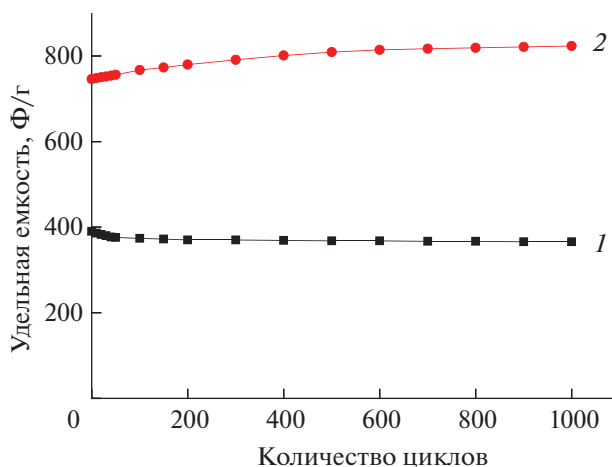


Рис. 9. Зависимость удельной емкости композитного электрода ПЭДОТ-НХС/МУНТ от количества циклов в интервале потенциалов от -0.1 до 0.8 В при скорости развертки потенциала 100 мВ/с: (1) 1 М H_2SO_4 ; (2) 1 М H_2SO_4 + 12.5 мМ НХС.

но влияние редокс активной добавки НХС на перенос ионов и электронов через границу раздела электрод/электролит, и на псевдоемкость композита. Спектры электрохимического импеданса композита ПЭДОТ-НХС/МУНТ в 1 М H_2SO_4 и 1 М H_2SO_4 + 12.5 мМ НХС сопоставлены на рис. 11а. Область высоких и средних частот показана на рис. 11б более подробно. СЭИ имеют одиночный полукруг в области высоких частот, что может быть связано с окислительно-восстановительными реакциями композита, а наклонная линия в области низких частот, по-видимому, обусловлена псевдоемкостью полимерного слоя. Спектры электрохимического импеданса были проанали-

зированы с помощью модели эквивалентной схемы (рис. 11в), где R_s в основном определяется сопротивлением электролита, собственным сопротивлением активного материала и контактным сопротивлением на границе раздела электроактивный материал/токосъемник; C_{dl} и R_{ct} представляют собой емкость двойного слоя на границе электрод/электролит и сопротивление переносу заряда на электроде (сопротивление электрохимическим реакциям). Открытый элемент Варбурга W_0 моделирует диффузию ионов в полимерном слое и характеризуется постоянной Варбурга (W). Элемент постоянной фазы (CPE) применяется

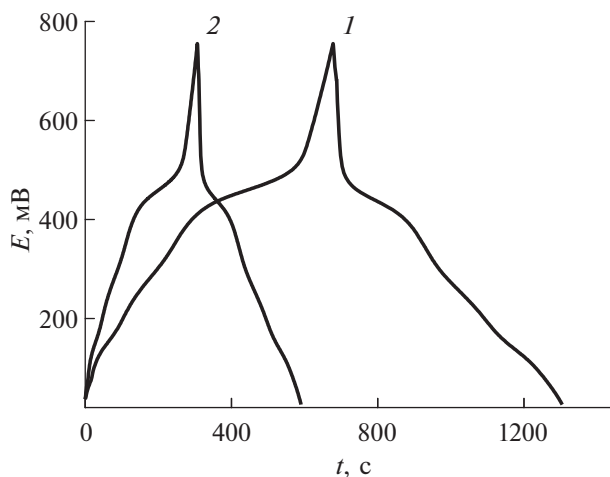


Рис. 10. Гальваностатический заряд разряд композитного электрода ПЭДОТ-НХС/МУНТ токами (1) $1 \text{ A}/\Gamma_{\text{комп}}$, (2) $2 \text{ A}/\Gamma_{\text{комп}}$.

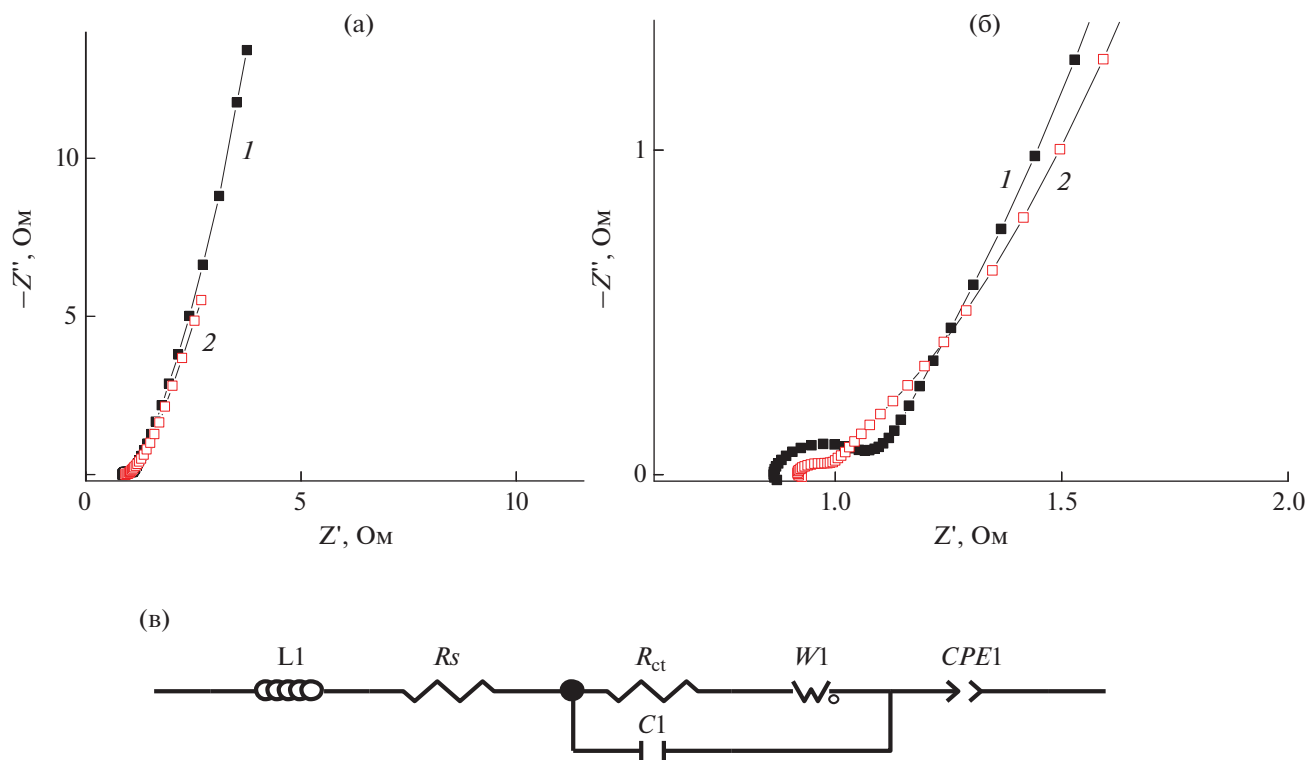


Рис. 11. Спектры электрохимического импеданса композитного электрода ПЭДОТ-НХС/МУНТ (а, б) при потенциале 0.3 В: (1) $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, (2) $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 12.5 \text{ mM NHC}$. Более узкая область частот (б). Эквивалентная схема (в).

для обозначения псевдоемкости полимерного слоя. CPE определяется как:

$$Z_{CPE} = CPE_T(j\omega)^{-p},$$

где CPE_T и p — константы, не зависящие от частоты, ω — угловая частота. Значения параметров эквивалентной схемы композитного электрода в 1

$\text{M H}_2\text{SO}_4$ и в $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 12.5 \text{ mM NHC}$ приведены в таблице.

Значения p , приведенные в табл. 1, указывают на емкостную природу элемента CPE . В $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 12.5 \text{ mM NHC}$ значения CPE_T , характеризующие псевдоемкость слоя ПЭДОТ-НХС в 500 раз превышают C_{dl} . Таким образом, НХС вно-

сит основной вклад в емкость композита ПЭ-ДОТ-НХС/МУНТ. Видно, что введение редокс активной добавки НХС в электролит способствует росту псевдоемкости более чем в 2 раза. Из таблицы также видно, что в растворах 1 М H_2SO_4 + 12.5 мМ НХС константа Варбурга W снизилась в 2.5 раза, а сопротивление переноса заряда R_{ct} снизилось в 4 раза, по сравнению с 1 М H_2SO_4 . Таким образом, добавка НХС улучшает не только емкостные, но и мощностные характеристики композитного электрода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun K., Feng E., Peng H., Ma G. et al. // *Electrochimica Acta*. 2015. V. 158. № 10. P. 361–367.
2. Veerasubramani G.K., Krishnamoorthy K., Pazhamalai P., Kim S.J. // *Carbon*. 2016. V. 105. P. 638–648.
3. Meng W., Xia Y., Ma C., Du X. // *Polymers*. 2020. V. 12. № 10. P. 2303.
4. Wang X., Chandrabose R.S., Chun S.-E., Zhang T. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. V. 7. № 36. P. 19978–19985.
5. Lota G., Fic K., Frackowiak E. // *Electrochemistry Communications*. 2011. V. 13. № 1. P. 38–41.
6. Sun S., Rao D., Zhai T., Liu Q. et al. // *Advanced Materials*. 2020. V. 32. № 43. P. 2005344.
7. Raja A., Selvakumar K., Swaminathan M., Kang M. // *Synthetic Metals*. 2021. V. 276. P. 116753.
8. Senthilkumar S.T., Selvan R.K., Ponpandian N., Melo J.S. et al. // *J. Mater. Chem. A*. 2013. V. 27. P. 7913–7919.
9. Kasturi P.R., Harivignesh R., Lee Y.S., Selvan R.K. // *J. Physics and Chemistry of Solids*. 2020. V. 143. P. 109447.
10. Han W., Kong L.-B., Liu M.-C., Wang D. et al. // *Electrochimica Acta*. 2015. V. 186. P. 478–485.
11. Chun S.-E., Evanko B., Wang X., Vonlanthen D. et al. // *Nature Communications*. 2015. V. 6. P. 7818.
12. Chen W., Rakhi R.B., Alshareef H.N. // *Nanoscale*. 2013. V. 5. № 10. P. 4134–4138.
13. Vonlanthen D., Lazarev P., See K.A., Wudl F. et al. // *Advanced Materials*. 2014. V. 26. № 30. P. 5095–5100.
14. Wang T., Hu S., Wu D., Zhao W. et al. // *J. Mater. Chem. A*. 2021. V. 9. № 19. P. 11839–11852.
15. Tian Y., Liu M., Che R., Xue R. et al. // *Journal of Power Sources*. 2016. V. 324. P. 334–341.
16. Sakita A.M.P., Ortega P.F.R., Silva G.G., Noce R.D. et al. // *Electrochimica Acta*. 2021. V. 390. P. 138803.
17. Wang Q., Nie Y.F., Chen X.Y., Xiao Z.H. et al. // *J. Power Sources*. 2016. V. 323. P. 8–16.
18. Sheng L., Fang D., Wang X., Tang J. et al. // *Chemical Engineering J.* 2020. V. 401. P. 126123.
19. Nasrin K., Gokulnath S., Karnan M., Subramani K. et al. // *Energy Fuels*. 2021. V. 35. № 8. P. 6465–6482.
20. Li Y., Cao R., Song J., Liang L. et al. // *Materials Research Bulletin*. 2021. V. 139. P. 111249.
21. Xie H., Zhu Y., Wu Y., Wu Z. et al. // *Materials Research Bulletin*. 2014. V. 50. P. 303–306.
22. Otkhrov G.V., Shumakovich G.P., Khlopova M.E., Vasil'eva I.S. et al. // *RSC Advanced*. 2016. V. 6. P. 60372–60375.
23. Kanth S., Narayanan P., Betty C.A., Rao R. et al. // *J. Applied Polymer Science*. 2021. V. 138. № 24. P. e50838.
24. Skunik-Nuckowska M., Lubera J., Raczką P., Mroźiewicz A.A., Dyjak S., Kulesza P.J. // *ChemElectroChem*. 2022. V. 9. No. 2. P. e202101222.
25. Groenendaal L., Jonas F., Freitag D., Pielartzik H., Reynolds J.R. // *Advanced Materials*. 2000. V. 12. № 7. P. 481–494.
26. Горшина Е.С., Русинова Т.В., Бирюков В.В., Морозова О.В. и др. // *Прикл. биохимия и микробиология*, 2006. Т. 42. № 6. С. 558–563.
27. Shumakovich G.P., Kurova V., Vasil'eva I., Pankratov D. et al. // *J. Molecular Catalysis B: Enzymatic*. 2012. V. 77. P. 105–110.
28. Vasil'eva I.S., Shumakovich G.P., Khlopova M.E., Vasiliev R.B. et al. // *RSC Advances*. 2020. V. 10. P. 33010–33017.
29. Shumakovich G.P., Morozova O.V., Khlopova M.E., Vasil'eva I.S. et al. // *RSC Advanced*. 2017. V. 7. P. 34192–34196.
30. Kvamström C., Neugebauer H., Blomquist S., Ahonen H.J., Kankare J., Ivaska A. // *Electrochimica Acta*. 1999. V. 44. P. 2739–2750.
31. Uzuncar S., Ozdogan N., Ak M. // *Analytica Chimica Acta*. 2021. V. 11728. P. 338664.
32. Lota K., Khomenko V., Frackowiak E. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2004. V. 65. P. 295–301.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 546.62:669.094.3:548.73

ОСОБЕННОСТИ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ГЕЛЕМ ПЕНТОКСИДА ВАНАДИЯ

© 2023 г. В. Г. Шевченко^{a, *}, Д. А. Еселевич^a, А. В. Конюкова^a

^aИнститут химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, 620990 Россия

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

Поступила в редакцию 20.05.2022 г.

После доработки 03.11.2022 г.

Принята к публикации 17.11.2022 г.

Представлены результаты исследования особенностей селективного лазерного сплавления (СЛС) порошка алюминия, модифицированного гелем V_2O_5 в количестве 0.8 мас. %. Показано, что в процессе СЛС на принтере EOS M 280 не удается получить материал с требуемой пористостью. Установлено, что причиной избыточной пористости образцов является высокая скорость нагрева и охлаждения порошков в процессе сплавления, образование легкоплавких фазовых составляющих ($AlVO_4$, V_2O_5). Температурные режимы процесса (скорости нагрева и охлаждения) не позволяют осуществить синтез интерметаллидов системы Al–V непосредственно в ходе СЛС для изменения функциональных свойств алюминия. Показано, что положительное воздействие V_2O_5 на сплавление алюминиевых частиц возможно за счет снижения его концентрации на поверхности порошка Al до значений, обеспечивающих лишь разрушение имеющегося оксидного слоя.

Ключевые слова: алюминиевый порошок, модификация, пентоксид ванадия, селективное лазерное сплавление, морфология, микроструктура

DOI: 10.31857/S0044185623700547, **EDN:** WROJLW

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных причин низкого качества материалов и изделий на основе алюминиевых сплавов, полученных методом селективного лазерного сплавления (СЛС), является высокая термодинамическая стабильность оксида алюминия, присутствующего на поверхности частиц порошков. Наличие пленки Al_2O_3 затрудняет процесс консолидации исходных частиц после лазерного нагрева и охлаждения, что связано с плохим смачиванием расплавом оксидных оболочек, появлением градиентов концентрации и температуры, что инициирует явление конвекции Марангони [1, 2]. В результате этих причин и высокой скорости охлаждения треков при СЛС [3], в материале появляются трещины, поры и другие дефекты структуры.

Устранение этих дефектов в ряде случаев удается реализовать за счет оптимизации технологических параметров процесса 3Д-печати, таких как мощность лазера, скорость сканирования, тип лазера, размер пятна луча при сканировании и др. Однако, наряду с этим, большой интерес представляют методы воздействия на оксидную оболочку и металлическое (алюминиевое) ядро частиц порошка за счет термически инициируемых

химических реакций на поверхности частиц непосредственно в ходе сплавления при 3Д-печати [4–6].

Ранее [7], нами разработан способ модификации сферических частиц алюминия за счет нанесения на их поверхность гелей пентоксида ванадия. Результатом модификации порошков алюминия является разрушение или устранение барьерного слоя Al_2O_3 на поверхности частиц в процессе нагрева. Предложенный способ показал свою эффективность для активизации процесса окисления алюминиевых порошков, используемых в качестве металлического горючего в энергетических конденсированных системах различного назначения.

Образование на поверхности частиц в процессе нагрева легкоплавкого оксида $AlVO_4$ и протекание термитной реакции между V_2O_5 и жидким алюминием приводит к разрушению защитного слоя Al_2O_3 на поверхности частиц и активизации процесса окисления [8]. Позднее, с использованием источника синхротронного излучения непосредственно в ходе нагрева модифицированных V_2O_5 порошков в окислительной среде было установлено образование не только оксидных

фаз, но и интерметаллических соединений системы Al–V [9, 10]. Эти сведения инициировали исследования, направленные на выяснение возможности использования порошков алюминия, покрытых пентоксидом ванадия, для получения материалов на основе алюминия для 3Д-печати, поскольку из литературных данных известно положительное влияние V на механические свойства алюминия [11].

В настоящей работе представлены результаты выяснения возможности использования порошка алюминия, полученного распылением расплава металла и модифицированного гелем пентоксида ванадия, в процессе СЛС, с целью получения сплава алюминия с ванадием непосредственно в ходе сплавления.

ПОЛУЧЕНИЕ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИХ АТТЕСТАЦИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Порошок алюминия получали на установке УР-4 фирмы НЕТРАММ [11]. Методика распыления заключалась в следующем. Алюминий марки А99 (ГОСТ 11069-74) в количестве около 4 кг загружали в тигель установки. Установку вакуумировали до давления 0.1 мм рт.ст. и заполняли азотом марки газообразный особой чистоты 1 сорт (ГОСТ 9293-74). Содержание кислорода в азоте не более 0.0005% (объем). Далее производили плавку и нагрев алюминия до температуры 750°C. Затем подавали азот в печь под давлением 10–12 атм. И включали нагрев форсунки. Одновременно тангенциально в камеру закручивания поступал азот. Полученный порошок просеивали через сита 10 и 50 мкм и помещали в среде азота в герметичную тару.

Методика синтеза гидрогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ представлена в [7]. Нанесение геля на поверхность частиц проводили путем интенсивного смешения геля с содержанием ванадия необходимым для получения композиции с требуемым количеством пентоксида ванадия. Полученный порошок подвергался сушке и прокаливанию при температурах необходимых для удаления воды из геля, нанесенного на поверхность частиц алюминия.

Морфологию частиц порошков изучали на растровом электронном микроскопе JEOL JSM06390 LA, оснащенный энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDX). Элементный анализ контролировался методом атомной адсорбционной спектроскопии на приборе Perken–Elmer методом атомной эмиссии на спектроанализаторе JY-48. Удельную поверхность частиц порошков определяли на анализаторе Gemini VII23907 (Micromeritics, USA) методом адсорбции азота. Размер частиц измеряли на лазерном анализаторе Horiba LA950 методом рассеяния и

детектирования отраженного/преломленного лазерного излучения. Текучесть порошков определяли по времени прохождения через воронку Холла. Пористость образцов после печати определяли на рентгеновском томографе Phoenix V (tome) x m300, фиксирующем дефекты и поры от 50 мкм. Печать образцов осуществлялась принтером EOS M 280, оснащенный Yb-оптоволоконным лазером мощностью 400 Вт. Скорость прохождения луча ~2 м/с, диаметр пятна луча 100 мкм при толщине слоя алюминия 30 мкм. Подложка нагревалась до 100°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены электронно-микроскопические изображения частиц исходного порошка алюминия и того же порошка, покрытого гелем $V_2O_5 \cdot nH_2O$ после просушки и прокаливания для удаления воды. Данные химического анализа показали наличие в образце около 0.4 мас. % металлического ванадия.

Из рис. 1 следует, что модифицирование исходного порошка практически не влияет на его морфологию. Результаты по распределению частиц приведены на рис. 2, из которого следует, что кривая имеет практически симметричный вид, а средний диаметр частиц близок к 30 мкм. Время истечения через воронку Холла составляло 44–46 с. Таким образом, полученный порошок соответствовал характеристикам, предъявленным к материалам для печати на принтере EOS M 280.

Отработка режимов лазерного сплавления проводилась на кубических образцах ($10 \times 10 \times 10$ мм) при изменении мощности лазера от 50 до 350 Вт и скорости сканирования от 650 до 1700 см/с. При печати так же изменялись диаметр пятна лазера, расстояние между треками и между внешним и внутренним контурами. В результате было опробовано около 50 различных режимов построения, но образцы, пригодные к определению механических свойств получены не были. Изготовленные образцы имели неоднородную структуру, низкую плотность и высокую хрупкость.

На рис. 3 представлены примеры томограмм образцов после различных режимов печати. На горизонтальном сечении (рис. 3а) наблюдается большое количество крупных пор закрытого и открытого типа равномерно распределенных в плоскости анализируемого сечения. В плоскости вертикальных сечений (рис. 3б) поры вытянуты преимущественно сверху вниз, что вероятнее всего связано с гравитационными силами, проявляющие свое воздействие с появлением жидкой фазы в процессе прогрева порошка лазерным пучком.

На рис. 4 представлен фрагмент структуры горизонтального сечения образца после сплавления

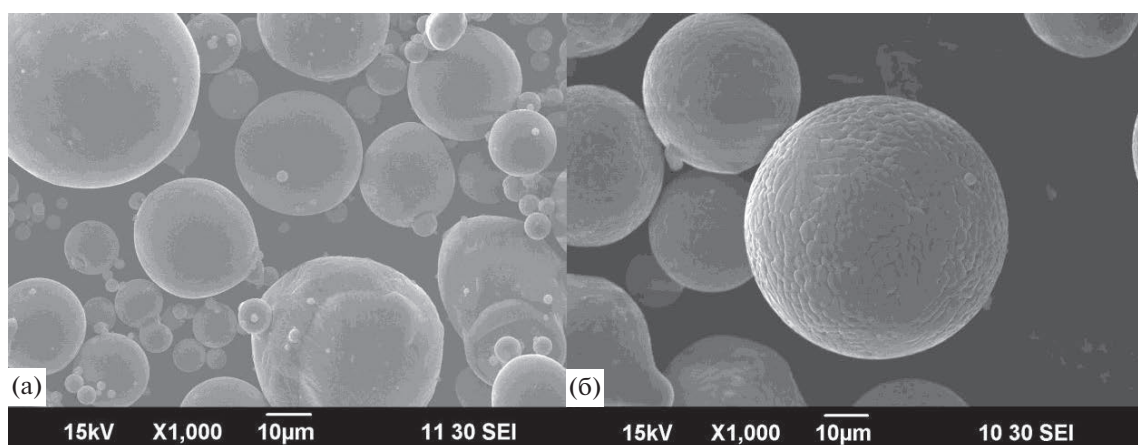


Рис. 1. Морфология частиц алюминия: (а) исходный Al; (б) модифицированный $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

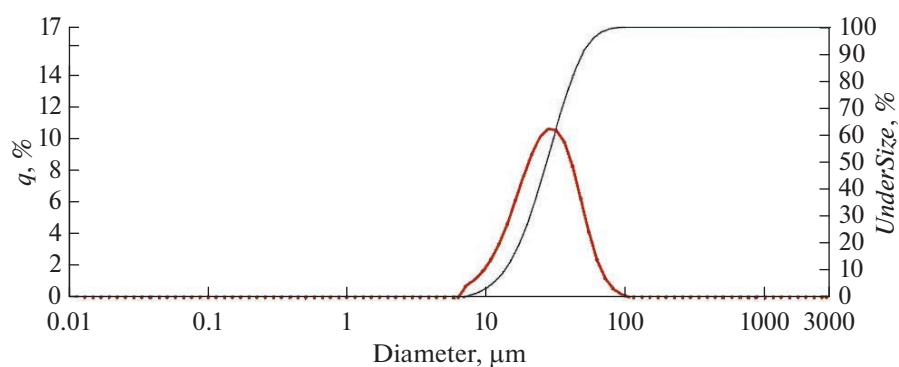


Рис. 2. Распределение по размерам частиц порошка Al–0.8% V.

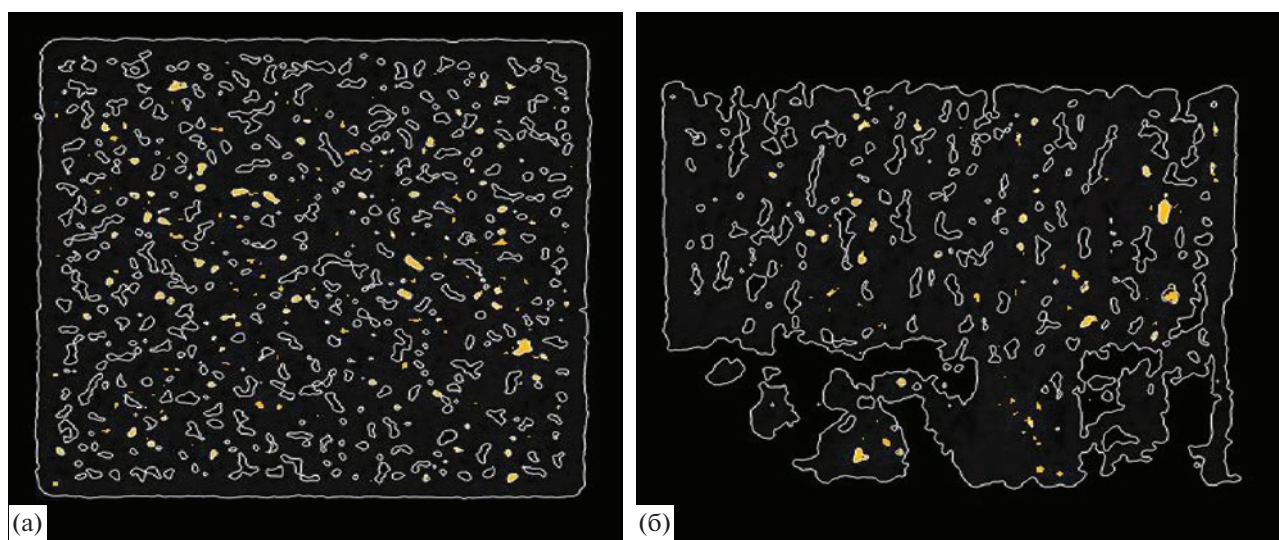


Рис. 3. Пример томограммы напечатанного образца AlV в горизонтальном (а) и вертикальном (б) сечении.

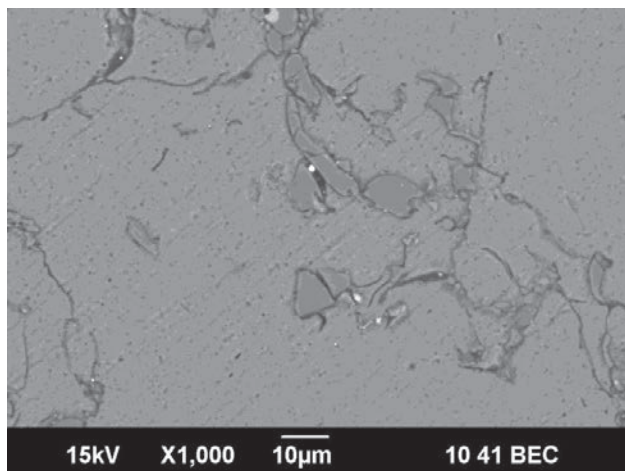


Рис. 4. Пример горизонтального шлифа образца AIV.

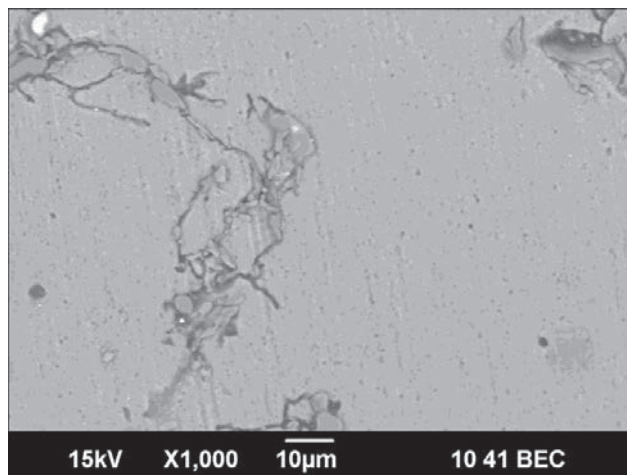


Рис. 5. Поперечный шлиф образца AIV.

ния. Элементный анализ в различных частях образца показал содержание ванадия от 0.5 до 1.0 мас. %, при этом содержание кислорода менялось в пределах 3–16%, а алюминия от 61 до 85 мас. %. Одновременно фиксируется большое количество трещин и пор. На вертикальном срезе, представленном на рис. 5 на стенках пор, ориентированных вертикально, концентрация ванадия составляет около 2 мас. %. В закрытых порах ванадия не фиксируется, но при этом по границам пор видны участки, близкие по составу к оксиду алюминия.

Следует также отметить, что сплавление порошка модифицированного V_2O_5 сопровождается появлением светящихся треков над поверхностью образца, сопровождающих движение лазерного луча.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что синтез монолитного (не пористого) образца невозможен в условиях печати порошков $Al-V_2O_5$ и это связано с высокими скоростями нагрева при СЛС и охлаждения. В работе [11] показано, что аналогичные порошки после прессования и спекания в инертной среде (He) или даже на воздухе, позволяют получить композиционный материал с малой пористостью. При этом удается реализовать некоторые преимущества данного процесса, благодаря синтезу интерметаллидов системы $Al-V$ и оксидных фаз, образующихся непосредственно в алюминиевой матрице после плавления алюминия и протекания термитной реакции между V_2O_5 и алюминием.

В работе [12] рассмотрены особенности протекания процессов в термитных системах алюминия с некоторыми оксидами переходных металлов. Отмечается, что в системах $Al + MoO_3$ и $Al + Fe_2O_3$, нанопорошки, наблюдается увеличение скорости пламени (горения) на три порядка от 1 до 1000 м с⁻¹. При этом автор [12] ссылается на более раннюю

работу [13], где был предложен механизм диспергирования при плавлении частиц Al за счет термитной реакции. Согласно этому механизму, плавление Al сопровождается увеличением объема металлического ядра на 6%, что приводит к возникновению давления в несколько ГПа в сердцевине (Al) и растягивающих напряжений в оксидной оболочке около 10 ГПа. Высокие напряжения приводят к быстрому разрушению оболочки. Сразу после разрыва давление падает до 10 МПа. Резкое падение давления формирует волну разгрузки, растягивающую частицу на обнаженные фрагменты Al малых размеров. В условиях лазерного нагрева, когда площадь пятна лазера 0.8×10^{-8} м², плотность потока излучения составляет 5×10^6 Вт/см². При такой плотности потока скорость нагрева может достигать величины более 10^7 К/с, что может быть причиной появления треков по ходу движения лазерного пучка и роста температур до нескольких тысяч градусов [12]. Этому способствует также высокая поглощательная способность поверхности алюминия, покрытого V_2O_5 [14].

Другой, не менее существенной причиной получения образца с высокой пористостью, является наличие низкотемпературных фаз продуктов взаимодействия, образующихся при температурах плавления алюминия. С учетом высокой поверхностной активности соединений ванадия они могут появляться при прогреве следующего наносимого слоя порошка и проникать в нижние слои при печати материала.

Еще одной существенной причиной некачественной структуры образца и отсутствия металлического ванадия и его интерметаллидов на основе алюминия, является высокая скорость охлаждения (кристаллизации). Если в процессе получения порошка методом распыления расплава

алюминия скорости кристаллизации составляют 10^4 – 10^{50} $^{\circ}\text{C s}^{-1}$, то при послойном лазерном сплавлении в процессе охлаждения расплавленного трека достигаются скорости еще на два порядка выше – вплоть до 10^{70} $^{\circ}\text{C s}^{-1}$ [3].

Таким образом высокие скорости нагрева и кристаллизация при 3Д-печати методом СЛС не позволяют осуществить процесс образования интерметаллических соединений в ходе синтеза материала и обеспечить высокую степень консолидации алюминия в образце.

На наш взгляд, положительное влияние пентоксида ванадия может быть реализовано в случае нанесения на поверхность частиц порошка алюминия оптимального количества модификатора, необходимого лишь для воздействия на поверхность Al_2O_3 , покрывающего порошок. Таким количеством может быть масса V_2O_5 необходимая для образования монослоя на поверхности частиц алюминиевого порошка. Разрушение оксидной оболочки начинается с образованием соединения AlVO_4 при взаимодействии Al_2O_3 с V_2O_5 и в момент протекания термитной реакции [8]. Расчет количества V_2O_5 для образования монослоя на поверхности частиц АСД-4 исходя из величины удельной поверхности, плотности V_2O_5 , массы молекулы, молекулярной массы V_2O_5 показал, что это количество соответствует 0.16 мас. %. К сожалению, в настоящее время отсутствует возможность печати алюминия, обработанного таким количеством V_2O_5 . Однако, результаты измерения микротвердости образцов исходного и модифицированного V_2O_5 порошков АСД-4 (~0.2 мас. % V_2O_5), полученных прессованием и спеканием в среде He при температуре 700°C в течение 1 ч, показали увеличение твердости по Виккерсу от 35 до 47 МПа, что в какой-то мере связано с повышением качества микроструктуры образцов под воздействием V_2O_5 . Более того, проведенные исследования позволили авторам запатентовать сплав системы Al-V для 3Д-печати и оптимизировать температурные режимы его получения [15, 16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что модифицирование порошка алюминия со средним размером частиц около 30 мкм пентоксидом ванадия в количестве около 0.8 мас. %, не позволяет получить материал с низкой пористостью, используя технологию 3Д-печати методом селективного лазерного сплавления.

Причинами такого поведения модифицированного порошка являются высокие скорости нагрева и охлаждения в процессе селективного лазерного сплавления.

Высокой пористости образцов способствуют также легкоплавкие фазовые составляющие с повышенными характеристиками поверхностной активности и склонностью к разложению и испарению (V_2O_5 , AlVO_4 и другие соединения, включающие ванадий).

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН № АААА-А19-119031890028-0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kruth J.P., Levy G., Klocke F. Childs T.H.C. // Ann. CIRP. 2007. V. 56. № 2. P. 730759.
2. Kruth J.P., Mercelis P., Van Vaerenbergh J., Froyen L., Rombouts M. // Rapid Prototyp. J. 2005. V. 11. № 1. P. 2636.
3. Евгенов А.Г., Базылева О.А., Королев В.А., Аргибаева Э.Г. // Авиационные материалы и технологии. 2016. Т. 43. №. S1. С. 3135.
4. Dadbakhsh S., Hao L. // Adv. Eng. Mater. 2012. V. 14. № 12. P. 4548.
5. Dadbakhsh S., Hao L. // J. Alloys Comp. 2012. V. 541. P. 328334.
6. Ghosh S.K., Bandyopadhyay K., Saha P. // Mater. Charact. 2014. V. 93. P. 6878.
7. Пат. РФ № 2509790. Способ активации порошка алюминия / В.Г. Шевченко, Д.А. Еселевич, А.В. Конюкова, В.Н. Красильников. Опубл. 20.03.2014. Бюл. № 8.
8. Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А. и др. // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 5. С. 7076.
9. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Попов Н.А. и др. // Физика горения и взрыва. 2018. Т. 54. № 1. С. 6571.
10. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Винокуров З.С., Конюкова А.В. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 3. С. 5056.
11. Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А., Конюкова А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 1. С. 7076.
12. Levitas V.L. // Phil. Trans. R Soc. A. 371: 20120215. <https://doi.org/10.1098/rsta.2012.0215>
13. Levitas V.I., Asay B.W., Son S.F., Pantoya M.L. // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 120.
14. Акашев Л.А., Попов Н.А., Шевченко В.Г., Ананьев А.И. // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные материалы. 2019. № 2. С. 2332.
15. Пат. РФ № 2754258. Способ получения порошка на основе алюминия для 3Д печати / В.Г. Шевченко, Д.А. Еселевич, А.В., Бакланов М.Н. Опубл. 31.08.2021.
16. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Бакланов М.Н. и др. // Расплавы, 2021. № 5. С. 460468.

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 621.793

СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ, ЖАРОСТОЙКОСТЬ
И ДИФфуЗИОННО-БАРЬЕРНЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ
В СИСТЕМЕ Mo–Y–Si–B© 2023 г. Ф. В. Кирюханцев-Корнеев^а, А. Д. Сытченко^а, *, П. А. Логинов^а, Е. А. Левашов^а^аНациональный исследовательский технологический университет “МИСЦ”,
Ленинский проспект, 4с1, Москва, 119049 Россия

*e-mail: alina-sytchenko@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.02.2023 г.

После доработки 19.03.2023 г.

Принята к публикации 31.03.2023 г.

Покрытия Mo–Si–B и Mo–Y–Si–B были получены методом магнетронного напыления в режиме постоянного тока с использованием мишени 90% MoSi₂ + 10% MoB, оснащенной сегментами иттрия. Состав и структура покрытий исследовались методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда. Оценку диффузионно-барьерных свойств и жаростойкости проводили посредством отжигов при температурах от 700 до 1000°C. Термическая стабильность определялась при нагреве ламелей покрытий в колонне просвечивающего электронного микроскопа в режиме *in-situ*. По данным химического анализа, основные элементы были равномерно распределены по толщине покрытий. Скорость роста покрытий не изменялась при введении иттрия и находилась в пределах 325–350 нм/мин. Покрытие Mo–Si–B характеризовалось столбчатой структурой с зернами гексагональной фазы *h*-MoSi₂ размером порядка 50 нм, а также незначительной объемной долей борсодержащей аморфной фазы (*a*-MoB). Увеличение концентрации Y до 4 ат. % привело к уменьшению размера кристаллитов *h*-MoSi₂ до 10 нм. Покрытие, с максимальной концентрацией иттрия (7 ат. %), содержало аморфную фазу *a*-MoB с диспергированными в ней кристаллитами фаз *h*-MoSi₂ и *t*-MoB. Введение в состав Mo–Si–B оптимального количества иттрия (4 ат. %) привело к снижению толщины оксидной пленки в 6 раз после отжигов при температуре 800°C и в 3 раза при 900–1000°C. Покрытие с максимальной концентрацией иттрия (7 ат. %) обладало наилучшими из всех исследованных образцов диффузионно-барьерными свойствами при 700–1000°C, а также по термической стабильности превосходило образец Mo–Si–B. Положительные эффекты от введения иттрия в состав покрытий были связаны с: (а) модификацией структуры, включая подавление столбчатого роста зерен, (б) переходом к структуре с большей объемной долей аморфной фазы, (в) изоляцией границ зерен и удлинением пути диффузии атомов металлов из подложки, а также, (г) образованием защитных поверхностных слоев на основе оксида иттрия при нагреве на воздухе.

Ключевые слова: магнетронное напыление, покрытия Mo–Y–Si–B, мозаичная мишень, жаростойкость, диффузионно-барьерные свойства при нагреве, *in-situ* просвечивающая электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0044185623700444, EDN: VZXESJ

1. ВВЕДЕНИЕ

Никелевые сплавы широко используются в промышленности, что обусловлено их высокой прочностью при повышенных температурах, коррозионной стойкостью и сопротивлением ползучести [1–3]. Однако никелевые сплавы имеют высокую склонность к наклепу и низкую стойкость к окислению при температурах свыше 800°C [4, 5]. Улучшить данные характеристики можно путем нанесения твердых жаростойких покрытий. При этом покрытия должны обладать высокими диффузионно-барьерными свойствами, так как при нагреве свыше 800°C происходит

диффузия Ni в материал покрытия, снижая механические свойства и жаростойкость [6].

Для защиты никелевых сплавов часто используют никельсодержащие покрытия для минимизации диффузионного взаимодействия покрытия и подложки [1, 6–8]. Осаждение покрытий NiCo увеличивает твердость на 21% и снижает коэффициент трения Ni-сплава на 15% [7]. Данный эффект авторы связывают с ростом остаточных напряжений, что предотвращает образование трещин и повышает усталостную прочность покрытий. Покрытие NiCoCrAlYTa эффективно защищают сплавы от окисления при температуре 1000°C и

выдержке в течение 100 ч [8]. Известны работы, в которых алюминидные покрытия повышают твердость и износостойкость сплава Inconel при температуре 700°C, а также жаростойкость при 800°C за счет образования плотного оксидного слоя Al_2O_3 [9, 10]. В работах [11, 12] осаждение покрытий TiB_2 привело к росту твердости никелевого сплава в ~1.3 раза и износостойкости в ~3 раза. В работе [13] показано, что нанесение покрытия SiC способствует снижению скорости окисления сплава Inconel 625 при температуре 1000°C в 3 раза. Среди боридных покрытий, напыляемых на жаропрочный никелевый сплав ХН65ВМТЮ, наилучшими с точки зрения диффузионно-барьерных свойств и жаростойкости, являются CrB_2 и Cr-B-N [14].

Перспективными являются жаростойкие покрытия на основе Mo-Si-B , обладающие высокой стойкостью к окислению при температурах от 1200 до 2100°C [15–20]. Сведения о покрытиях в системе Mo-Si-B , полученных на диффузионно-активных подложках, таких как никелевые сплавы, ограничены. Можно отметить работы [21, 22], в которых покрытия Mo-Si-B , нанесенные методом электроискрового легирования, позволяют повысить износостойкость и снизить скорость окисления никелевого сплава в 2–4 раза. Применение электроискрового подслоя препятствует интенсивной диффузии никеля в покрытие при нагреве [22]. Большой интерес представляет изучение диффузионно-барьерных свойств тонкопленочных покрытий на основе Mo-Si-B .

Многообещающим является легирование материалов на основе Mo-Si-B , редкоземельными металлами. Как показывает опыт авторов [23] легирование MoSi_2 оксидом лантана способствует росту твердости на 15%, прочности при изгибе на 25% и вязкости разрушения на 34%, а также повышению стойкости к окислению за счет уменьшения размера зерна и уплотнения структуры. В работе [24] композит на основе MoSi_2 , легированный Lu_2O_3 , показывает улучшенную стойкость к окислению при 1500°C в течение 128 ч. Введение Y в MoSi_2 улучшает стойкость к окислению при температуре 900°C за счет образования на поверхности оксидного слоя SiO_2 , содержащего дисперсные частицы Y_2O_3 , способного в течение достаточно длительного времени выступать в качестве диффузионного барьера [25].

Распространенными методами получения жаростойких покрытий на никелевых сплавах, являются: лазерная наплавка [7, 11], диффузионное насыщение [9, 10, 12], газотермическое напыление [13] и электроискровое легирование [8, 21]. Перспективным является метод магнетронного напыления, который обладает следующими преимуществами: универсальность по отношению к ис-

пользуемым подложкам, низкие шероховатость поверхности и дефектность, минимальные изменения геометрии изделий при нанесении, возможность получать многокомпонентные покрытия с разным сочетанием структурных составляющих (нанокристаллических и аморфных фаз) [14, 18, 26].

Целью настоящей работы является получение покрытий в системе Mo-Y-Si-B методом магнетронного распыления на подложках из никеля; исследование влияния добавки иттрия на структуру, диффузионно-барьерные свойства, а также жаростойкость покрытий.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Покрытия Mo-Si-B и Mo-Y-Si-B осаждались методом магнетронного напыления в режиме постоянного тока на подложки из сплава ХН65ВМТЮ размером $\varnothing 30 \times 5$ мм и никелевую фольгу толщиной 60–80 мкм. Шлифовка и полировка подложек сплава проводилась на автоматической машине Struers Rotopol. Ультразвуковая очистка осуществлялась в среде изопропилового спирта на установке УЗДН-2Т при частоте 22 кГц в течение 5 мин. Мишень с рабочим слоем 90% $\text{MoSi}_2 + 10\%$ MoB размером $\varnothing 120 \times 10$ мм была изготовлена методом горячего прессования измельченных продуктов реакции, реализованной в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). СВС проводился с использованием экзотермической порошковой смеси Mo , Si и B . Для осаждения покрытий использовалась установка на базе откачивающей системы УВН-2М, принципиальная схема которой приведена в работе [27]. Перед нанесением покрытий в вакуумной камере установки проводилось травление подложек ионами Ag^+ в течение 40 мин при напряжении 2.5 кВ и токе 80 мА. Электропитание магнетрона осуществлялось с использованием блока 5×5 Pinnacle+ (Advanced Energy). Сила тока, напряжение и мощность составляли 2 А, 500 В и 1 кВт соответственно. Покрытия осаждались при рабочем давлении Ag 0.2 Па в течение 40 мин. Покрытие 1 осаждалось при распылении мишени 90% $\text{MoSi}_2 + 10\%$ MoB . Для получения покрытий с разным содержанием Y в зону эрозии мишени помещалось 2 (покрытие 2) или 4 (покрытие 3) сегмента металлического иттрия (99,9%), площадь которых составляла 5 или 10 cm^2 , соответственно.

Профили распределения элементов по толщине покрытий были получены методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на приборе Profiler 2 Horiba JY [28]. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнялся на дифрактометре D2 Phaser Bruker с использованием

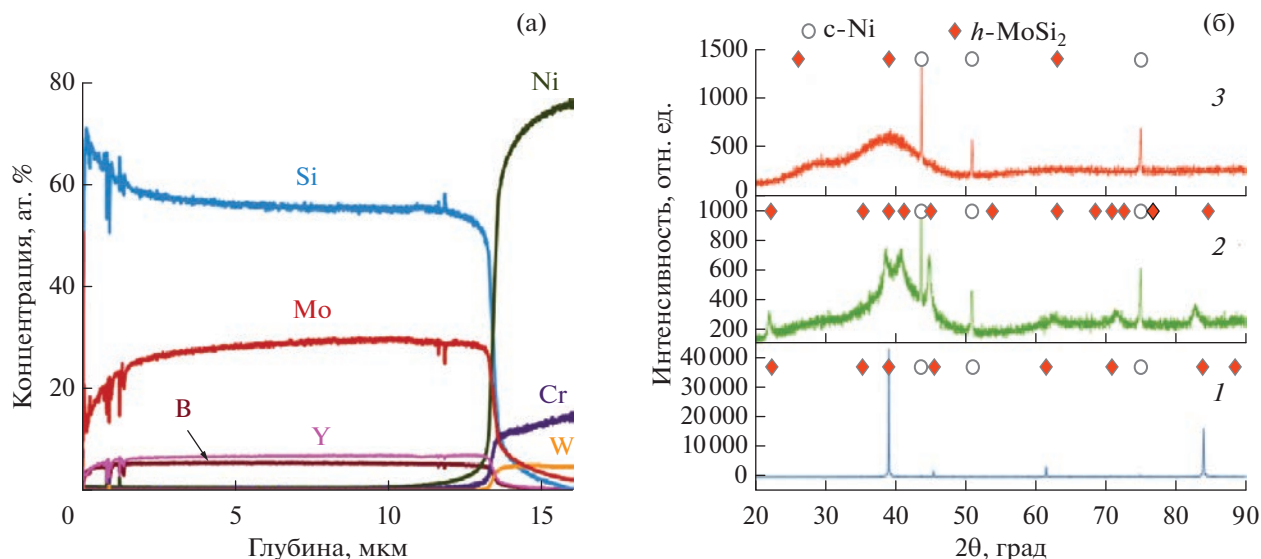


Рис. 1. Распределение элементов по толщине покрытия 3 (а) и рентгенограммы покрытий 1–3 (б).

SiK α -излучения. Отжиги покрытий в муфельной электропечи SNOL 7.2/1200 проводились ступенчато в диапазоне температур 700–1000°C с шагом 100°C и изотермической выдержкой 1 ч при каждой температуре. Покрытия после отжигов изучались методами ОЭСТР и РФА. Для исследования покрытий после высокотемпературных отжигов применялся также растровый электронный микроскоп (РЭМ) Hitachi 3400S с приставкой Noran 7 для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Структурно-фазовые превращения, проходящие при нагреве покрытий до 1000°C, изучались в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 Jeol с нагревающим держателем Gatan 652 в режиме *in-situ* по аналогии с [29].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Состав и структура покрытий

Типичный элементный профиль (покрытие 3) представлен на рис. 1а. Все элементы были равномерно распределены по толщине покрытий Mo–(Y)–Si–B. Наблюдалась четко выраженная граница покрытия с подложкой. Толщина и скорость роста покрытий составляли 13–14 мкм и 325–350 нм/мин. Введение иттрия практически

не влияло на скорость роста покрытий, хотя ранее было показано, что введение других металлических добавок, например, Zr, приводит к увеличению скорости роста покрытия Mo–Si–B на 10% [27].

Усредненный по глубине химический состав покрытий 1–3 представлен в табл. 1. Покрытия 1 и 2 имели близкий состав, содержание основных элементов составляло 22–24 ат. % Mo, 66–68 ат. % Si и 8 ат. % B. Для покрытия 3 наблюдалось увеличение содержания Mo до 30 ат. % и снижение содержания Si и B до 58 и 5 ат. %. Использование 2 и 4 сегментов иттрия при осаждении привело к росту концентрации Y в покрытиях до 4 и 7 ат. % соответственно.

На рентгенограммах покрытий наблюдались пики от кубической фазы c-Ni (ICDD 77–9326), которая соответствует материалу подложки (рис. 1б). Для базового покрытия 1 выявлялись высокоинтенсивные пики гексагональной фазы h-MoSi₂ (ICDD 80–4771) в положениях $2\theta = 39.1^\circ$ и 83.9° . Фаза h-MoSi₂ имела текстуру в направлении [110], что свидетельствовало о столбчатой структуре покрытия 1. Аналогичные результаты для покрытий Mo–Si–B наблюдались ранее в работах [19, 27]. Размер кристаллитов фазы h-MoSi₂, определенный с использованием формулы Шеррера по ли-

Таблица 1. Состав, толщина и скорость роста покрытий

Покрытие	Элементный состав, ат. %				Толщина, мкм	Скорость роста, нм/мин
	Mo	Si	B	Y		
1	24	68	8	0	13	325
2	22	66	8	4	14	350
3	30	58	5	7	13	325

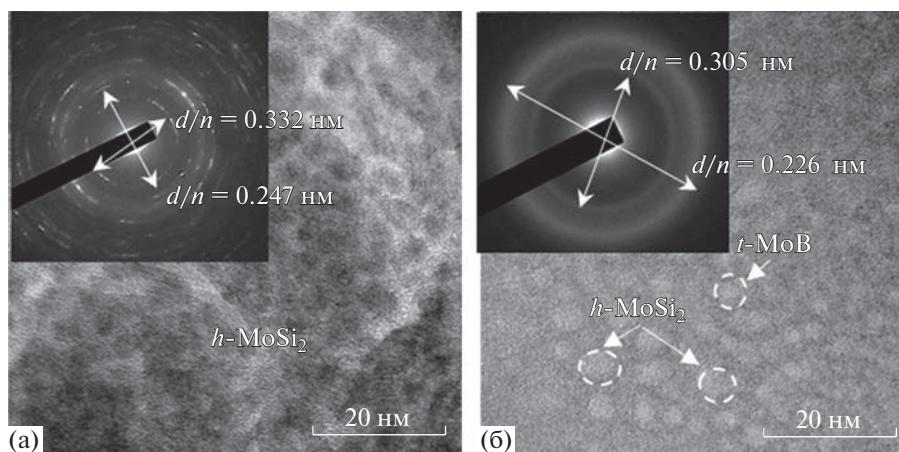


Рис. 2. Светлопольные изображения структуры и электронограммы покрытий 1 (а) и 3 (б).

нии (110), составил ~ 50 нм. На рентгенограмме покрытия 2 наблюдались основные пики от гексагональной фазы h -MoSi₂, связанные с отражениями от плоскостей (100), (110) и (003). Отметим, что для покрытия 2 текстуры фазы h -MoSi₂ выявлено не было. Гало, в положениях $2\Theta = 20^\circ$ – 34° и 35° – 50° связаны с образованием аморфной фазы при введении добавки иттрия. Размер кристаллитов h -MoSi₂ (110) составил ~ 10 нм. Для покрытия 3 выявлялись уширенные пики в положениях $2\Theta = 25^\circ$ – 32° и 32° – 47° , типичные для аморфных покрытий [29]. Параметры решетки h -MoSi₂ для покрытия 1 не отличались от значений, полученных для порошкового эталона h -MoSi₂ ($a = 0.460$ и $c = 0.657$ нм). Для образца 2 наблюдалось незначительное увеличение параметров a до 0.464 нм.

По данным ПЭМ покрытие Mo–Si–B в исходном состоянии имело выраженную кристаллическую структуру (рис. 2а). На изображениях структуры выявлялись зерна округлой формы диаметром 3–10 нм. На электронограммах покрытия Mo–Si–B присутствовали отражения с межплоскостными расстояниями 0.332, 0.247 и 0.183 нм, соответствующие значениям $d/n = 0.340$, 0.253 и 0.188 нм линий (101), (102) и (112) гексагональной фазы h -MoSi₂. По данным ЭДС образец ламели имел следующий состав: 36 ат. % Mo, 60 ат. % Si и 4 ат. % Ni.

Покрытие Mo–Y–Si–B характеризовалось наноконпозиционной структурой (рис. 2б). Согласно светлопольным изображениям структуры, покрытие содержало зерна преимущественно вытянутой формы размером 2–5 нм, окруженных аморфными прослойками толщиной 1–3 нм. На электронограммах покрытия Mo–Y–Si–B 3 выявлялось два кольца с межплоскостными расстояниями 0.305 и 0.226 нм. Данные значения близки к табличным значениям $d/n = 0.305$ и 0.229 нм для плоскостей (101) и (105) тетрагональной фазы

t -MoB. Отметим, что большая ширина второго кольца, может быть связана с высокодисперсной структурой покрытия, а также наличием аморфной составляющей. Нельзя исключать присутствие на электронограмме отражения (110) от гексагональной фазы h -MoSi₂ с межплоскостным расстоянием 0.230 нм. По светлопольным изображениям высокого разрешения были рассчитаны межплоскостные расстояния, равные 0.333 и 0.291 нм. Данные значения близки к табличным для фаз h -MoSi₂ ($d/n = 0.340$ нм) и t -MoB ($d/n = 0.305$ нм). Наиболее вероятно, что покрытия содержат зерна фаз h -MoSi₂ и t -MoB, находящиеся в аморфной матрице α -MoB. Согласно ЭДС анализу, полученному с зоны площадью ~ 5 мкм², в ламели покрытия 3 содержалось: 31 ат. % Mo, 44 ат. % Si, 21 ат. % Y и 4 ат. % Ni.

3.2. Жаростойкость покрытий

Покрытия после отжига на воздухе вначале были исследованы на оптическом микроскопе. Микрофотографии поверхностей покрытий, отожженных при 700, 800 и 900°C, представлены на рис. 3.

При температурах 700 и 800°C наблюдалось образование трещин на поверхности покрытий 1 и 2, причем площадь, занятая трещинами, возрастала с увеличением температуры отжига. Стоит отметить, что наличие трещин облегчает диффузию кислорода и снижает жаростойкость покрытий [30, 31]. При температуре 900°C для Mo–Si–B также наблюдались участки вспучивания покрытия, связанные либо с различием в коэффициентах термического расширения подложки и покрытия, либо с образованием и улетучиванием оксида молибдена. Покрытие 2 при данной температуре частично отслаивалось по границам трещин. Для покрытия 3 фиксировалось отсутствие

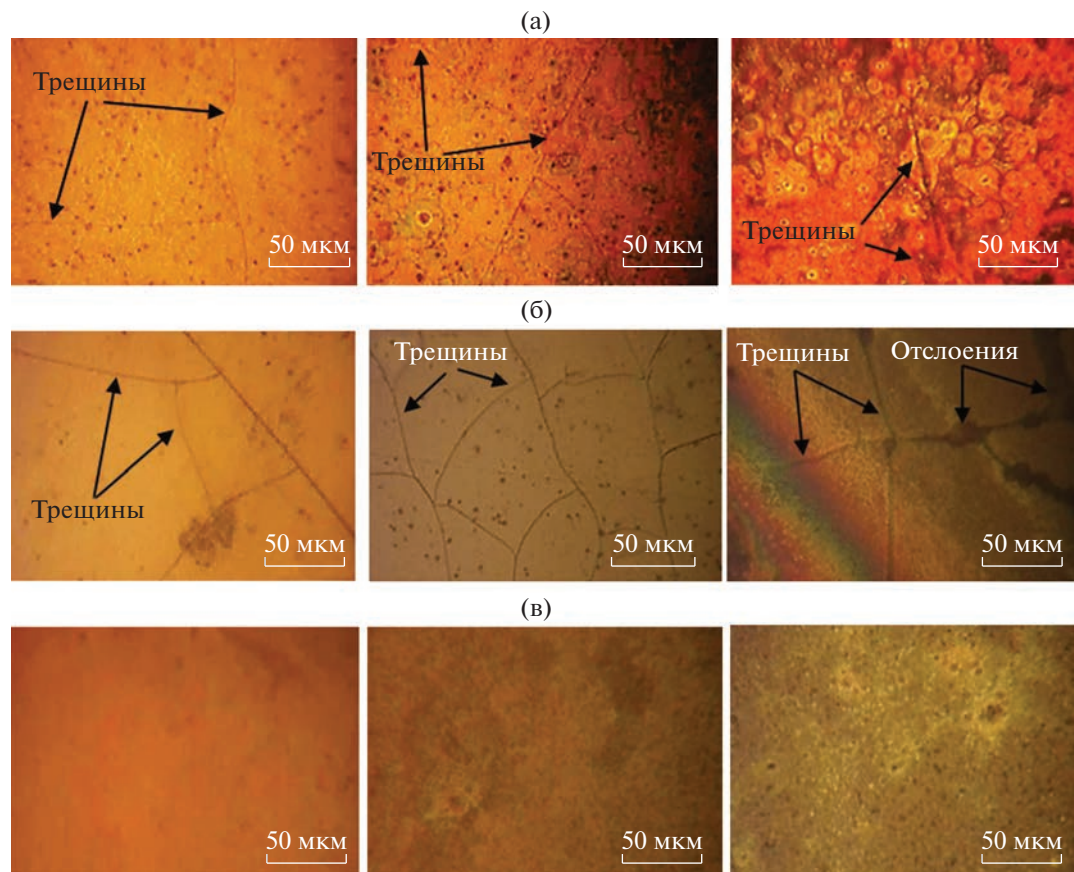


Рис. 3. Микрофотографии поверхности покрытий 1, 2 и 3 после отжига при температурах 700 (а), 800 (б) и 900°С (в).

трещин и отслоений во всем температурном диапазоне от 700 до 900°С. После отжига при 1000°С на поверхности всех образцов образовался рыхлый оксид.

Типичные профили распределения элементов по толщине после отжига покрытий и гистограмма зависимости толщины оксидного слоя от температуры представлены на рис. 4а и 4б, соответственно. Исследования методом ОЭСТР показали, что при температуре 700°С на поверхности покрытия Mo–Si–B сформировался оксидный слой SiO_x толщиной 0.1 мкм. Неокисленное покрытие, согласно данным ОЭСТР, имело следующий состав: 56 ат. % Si, 27 ат. % Mo, 8 ат. % B. С ростом температуры до 800°С толщина оксидного слоя увеличилась до 1.2 мкм. Помимо Si и O оксидный слой содержал 13 ат. % Mo, что свидетельствовало об образовании на поверхности покрытия оксидов SiO_x и MoO_x . При температуре 900°С оксид молибдена интенсивно испарялся, о чем свидетельствовало его отсутствие в слое на основе SiO_x толщиной 1.4 мкм. Для покрытия 1 наблюдалась диффузия кислорода (10 ат. %) в покрытие на глубину ~8 мкм. При травлении покрытия 1 после отжига при 1000°С на элементном профиле реги-

стрировалась высокая интенсивность сигналов от кислорода и азота. Вследствие высокой пористости и рыхлости поверхностного оксида герметичность нарушалась и компоненты воздуха проникали в разрядный промежуток прибора. Ориентировочная толщина оксидного слоя составила 13 мкм.

В случае покрытия 2 Mo–Y–Si–B при температуре 700°С на поверхности сформировался оксидный слой SiO_2 толщиной 0.2 мкм. С ростом температуры до 800°С толщина оксидного слоя не изменяется, но наблюдается изменение его состава на $\text{SiO}_x + \text{MoO}_x$ аналогично базовому покрытию. Усредненный состав неокисленного покрытия: 51 ат. % Si, 37 ат. % Mo, 8 ат. % B и 4 ат. % Y. При температуре 900°С оксидный слой толщиной 0.5 мкм содержал 50 ат. % O, 14 ат. % Si, 10 ат. % Mo, 14 ат. % B, 8 ат. % Ni и 4 ат. % Y. Кислород диффундировал в покрытие на глубину 5 мкм. Толщина оксидного слоя при 1000°С составляла около 4 мкм. Причем на поверхности формировался оксидный слой с высоким содержанием иттрия и молибдена и обедненный остальными элементами покрытия.

Для покрытия 3 в системе Mo–Y–Si–B, отожженного при температуре 700°С, толщина ок-

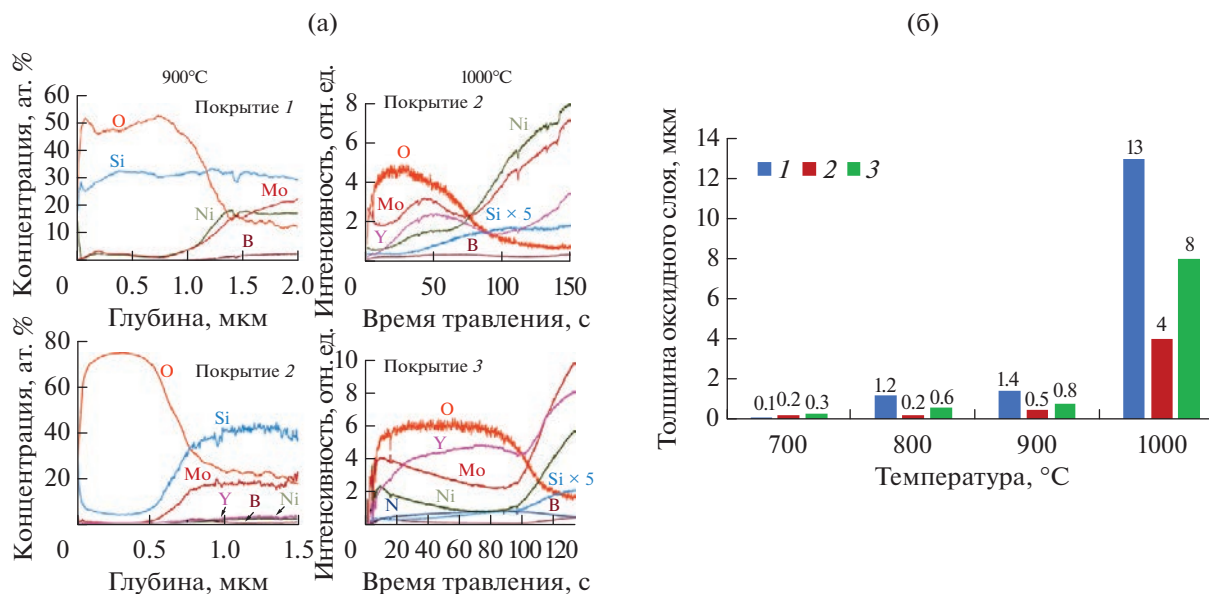


Рис. 4. Элементные профили покрытий после отжига при температурах 900–1000°C (а). Зависимость толщины оксидного слоя от температуры отжига для покрытий 1–3 (б).

сидного слоя $\text{SiO}_x + \text{MoO}_x$ составила 0.3 мкм. Наблюдалась диффузия кислорода в покрытие на глубину 0.7 мкм. Неокисленное покрытие имело состав: 57 ат. % Si, 31 ат. % Mo, 5 ат. % В и 7 ат. %. При увеличении температуры до 800°C толщина оксидного слоя возрастала до 0.6 мкм. Наблюдалась диффузия кислорода на глубину 5 мкм. При температуре 900°C толщина оксидного слоя ~0.8 мкм. Глубина проникновения кислорода в покрытие составила 8 мкм. При 1000°C толщина оксидного слоя не превышала 8 мкм. На ОЭСТР-профилях ход кривых кислорода и иттрия идентичен, что говорит об образовании поверхностного защитного слоя на основе Y_2O_3 .

Таким образом, при температуре 700°C толщины оксидных слоев для покрытий 1, 2 и 3 были близки и составили 0.2 ± 0.1 мкм. При температурах 800 и 900°C покрытие Mo–Si–В характеризовалось максимальной толщиной оксидного слоя: 1.2 и 1.4 мкм. Введение в состав Mo–Si–В оптимального количества иттрия (4 ат. %) привело к снижению толщины оксидной пленки в 6 раз при температуре 800°C и в 3 раза при 900 и 1000°C (рис. 4б).

Жаростойкость покрытий определялась также весовым методом при температуре 1000°C (одностадийный отжиг, выдержка 15 мин). Было установлено, что осаждение покрытий снижает удельный привес непокрытой никелевой подложки, $\Delta m/S$, с ~50 до ~5 мг/см², т.е. в 10 раз. По данным измерений на ОЭСТР спектрометре глубина проникновения кислорода в случае непокрытой подложки из никелевого сплава составила ~30 мкм. При этом перед травлением отожженной подлож-

ки на спектрометре, слой рыхлого оксида (ориентировочная толщина 20–50 мкм) с поверхности был механически удален, поскольку он препятствовал герметизации разрядного промежутка. Таким образом реальная толщина оксидного слоя составляла 50–80 мкм. Глубина проникновения О в исследуемые покрытия, нанесенные на никелевый сплав, не превышала 15 мкм, что в 3 раза меньше данных, полученных для непокрытой подложки.

3.3. Диффузионно-барьерные свойства покрытий

Для базового покрытия Mo–Si–В при температуре 700°C диффузии никеля наблюдалось в узком приграничном слое толщиной около 2.3 мкм (рис. 5). Увеличение температуры до 800°C привело к взаимной диффузии материала подложки (Ni) и покрытия (Si и Mo), в результате чего на границе “покрытие–подложка” сформировался слой, содержащий 43 ат. % Ni, 30 ат. % Si, 20 ат. % Mo и 7 ат. % В, толщиной 4.5 мкм. При этом происходила диффузия атомов никеля сквозь покрытие с выходом на поверхность. Концентрация никеля в покрытии составляла 5–7 ат. %. При 900°C диффузия никеля наблюдалась на всю толщину покрытия Mo–Si–В. В свою очередь атомы Si и Mo, проникали в подложку на глубину свыше 10 мкм (рис. 6). Наблюдалось формирование двух слоев различного состава: (а) первый слой, содержащий близкие концентрации Mo, Si и Ni (21–27 ат. %); (б) второй слой с высоким содержанием Mo: 47 ат. %, концентрация Ni в котором постепенно возрастала с 21 до 24 ат. %, а кремния снижалась с

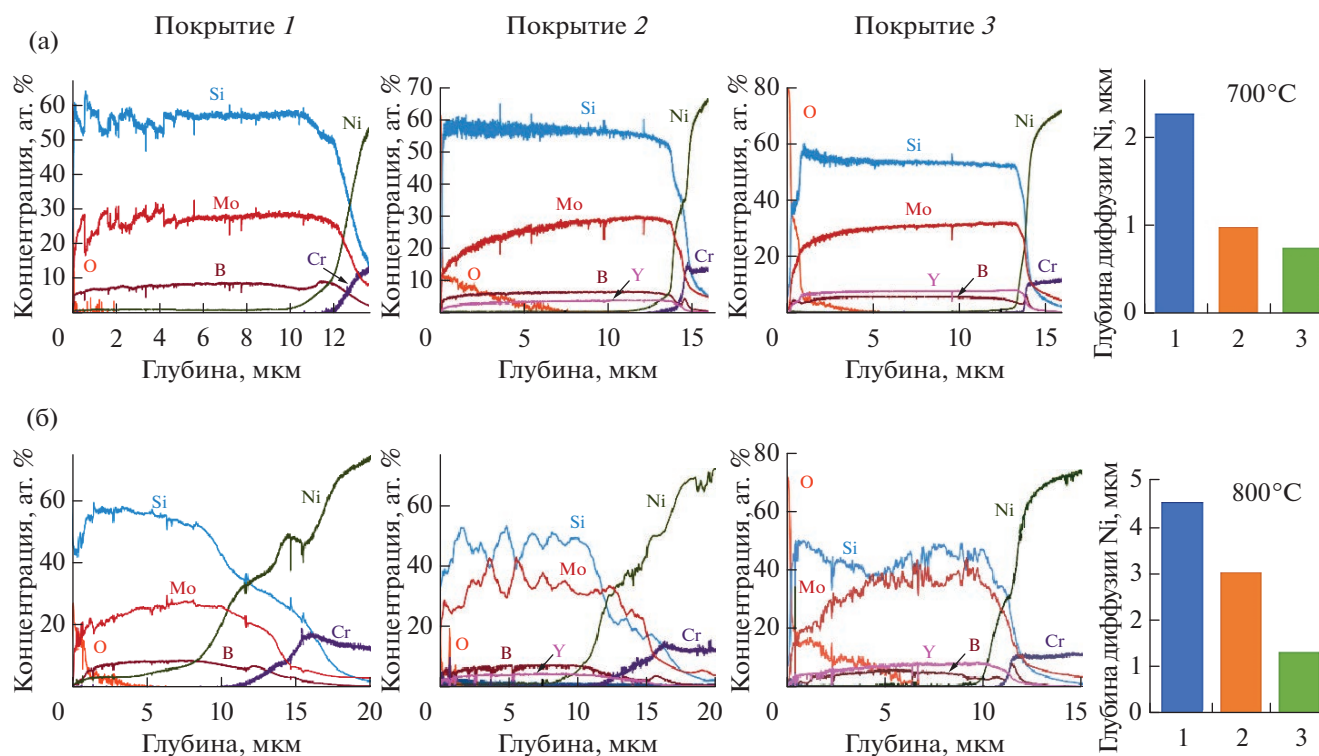


Рис. 5. Элементные профили и глубина диффузии атомов никеля для покрытий 1–3 при температурах 700 (а) и 800°С (б).

19 до 11 ат. % при травлении на глубину от 10 до 25 мкм. Важно отметить, что при 900°С: (а) соотношение Si/Mo в поверхностных слоях составляло от 0.2 до 1, тогда как в исходном покрытии Si/Mo = 2.8; (б) толщина поверхностного слоя находилась в пределах 25 мкм, тогда, как исходное покрытие имело толщину 13 мкм, (в) в слое помимо Ni фиксировался сигнал Cr (концентрация 5–10 ат. %) (рис. 6). Указанные факты свидетельствуют об относительно низких диффузионно-барьерных свойствах покрытия 1. При 1000°С вследствие наличия рыхлого поверхностного оксида измерение с достижением диффузионных слоев не обеспечивалось.

При нагреве покрытия 2 до 700°С диффузии никеля наблюдалось на толщину 1.2 мкм, что вдвое меньше по сравнению с Mo–Si–B. Покрытие Mo–Y–Si–B при 700°С имело следующий состав: 29 ат. % Mo, 60 ат. % Si, 7 ат. % B и 4 ат. % Y. При температуре 800°С на границе “покрытие–подложка” в результате взаимной диффузии сформировался слой измененного состава толщиной 3 мкм (рис. 5б), содержащий 38 ат. % Ni, 21 ат. % Si, 30 ат. % Mo, 4 ат. % Y и 7 ат. % B. При этом в сохранившемся слое покрытия толщиной 11.4 мкм наблюдалось снижение концентрации кремния до 48 ат. %, концентрация остальных элементов практически не изменилась. С ростом температуры до 900°С никель диффундирует на всю глубину покрытия 2 с выходом на поверхность. Причем

в слое наблюдается высокая концентрация никеля 40 ат. %, содержание Mo, Si, B и Y составило 32, 27, 5 и 3 ат. % соответственно. Общая толщина поверхностного слоя около 19 мкм при исходной 14 мкм (рис. 6). Соотношение Si/Mo превышает 1, а содержание хрома в слое – около 5–7 ат. %. Таким образом, покрытие 2 в системе Mo–Y–Si–B имеет более высокие диффузионно-барьерные свойства по сравнению с Mo–Si–B. При 1000°С толщина поверхностного слоя составила 20 мкм. Концентрации никеля и хрома в нем были близки к 45 и 10 ат. %, соответственно, а соотношение Si/Mo = 1.

Для покрытия 3, отожженного при температуре 700°С, диффузионное взаимодействие с материалом подложки проходило в слое толщиной около 0.7 мкм (рис. 5а). Покрытие содержало 31 ат. % Mo, 55 ат. % Si, 7 ат. % B и 7 ат. % Y. При температуре 800°С глубина диффузии никеля составляла ~1.3 мкм, что в 3.5 и 2.5 раза ниже значений, полученных для покрытий 1 и 2, соответственно (рис. 5б). При 900°С наблюдалась диффузия никеля к поверхности. В бескислородном слое концентрация Ni составляла около 40 ат. %, при этом, важным отличием от покрытий 1 и 2 явилось следующее: (а) соотношение Si/Mo в слое было близко к исходному состоянию: Si/Mo = 1.9 (табл. 1), (б) общая толщина слоя не превышала 15 мкм (до отжига значение 13 мкм), (в) диффузия хрома в слое отсутствует (рис. 6в).

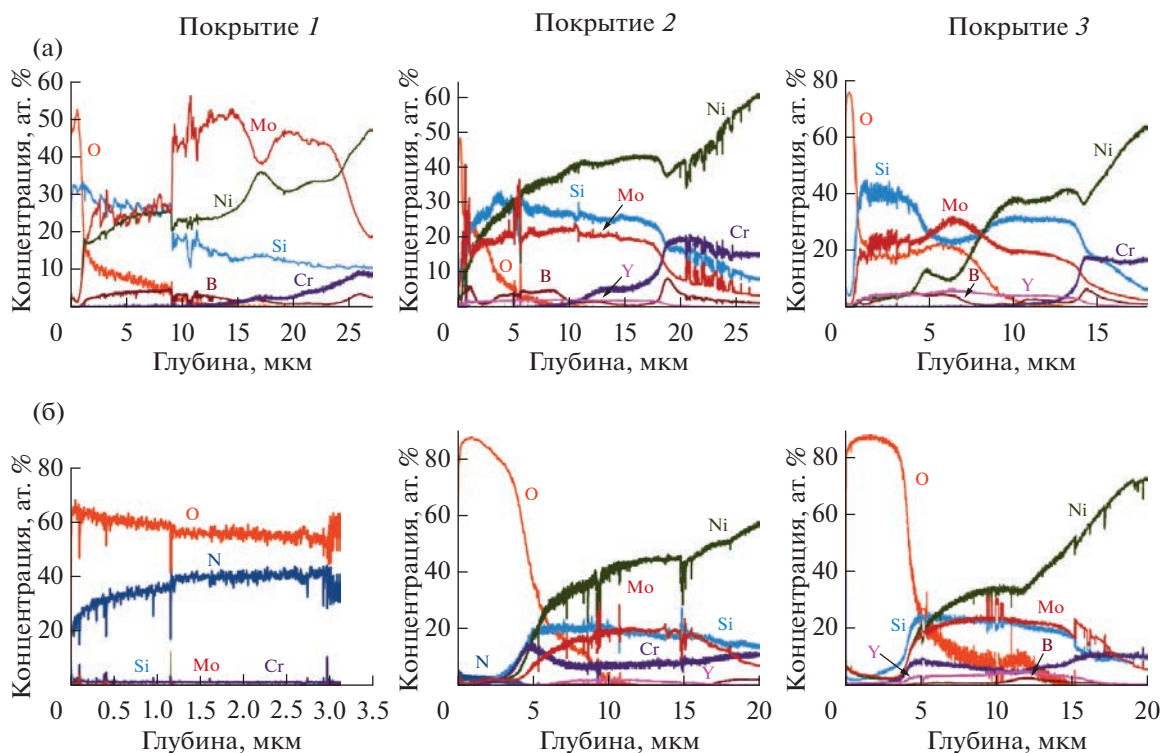


Рис. 6. Элементные профили покрытий после отжига при 900°C (а) и 1000°C (б).

При 1000°C в сформировавшемся поверхностном слое концентрации хрома и никеля составляли ~8 и ~35 ат. %, соответственно, соотношение Si/Mo ~ 1, толщина слоя ~15 мкм.

Таким образом, лучшей диффузионной стойкостью при температурах 700–1000°C обладал образец 3 с максимальной концентрацией иттрия (рис. 5, гистограммы). Иттрий положительно сказывается на диффузионно-барьерных свойствах покрытий, что, вероятнее всего связано с модификацией структуры покрытий, включая подавление столбчатого роста зерен, переходом к структуре с большой объемной долей аморфной фазы, изоляцией границ зерен и удлинением пути диффузии атомов никеля и хрома [32].

3.4. Термическая стабильность:

Исследование структурно-фазовых превращений при нагреве в ПЭМ

Нагрев в колонне ПЭМ с 20 до 600°C не привел к существенным изменениям в структуре покрытия Mo–Si–B 1, что видно из светопольных изображений и электронограмм (рис. 7). Начиная с 200°C на электронограммах помимо отражений, наблюдаемых в исходном состоянии, выделялась линия с $d/n = 0.394$ нм от фазы h -MoSi₂.

При 800°C происходила выраженная деформация ламели покрытия 1 (фольга сворачивалась),

что, вероятно, было связано со структурными изменениями.

На электронограммах в диапазоне 200–800°C, наблюдались отражения с $d/n = 0.394$, 0.335, 0.252, 0.226, 0.214 и 0.188 нм, соответствующие линиям (100), (101), (102), (110), (111) и (112) гексагональной фазы h -MoSi₂.

Светопольные изображения структуры покрытия 1 при 800 и 900°C были идентичными (рис. 7). При 900°C на электронограмме покрытия 1 выявлялись рефлексы с межплоскостными расстояниями 0.345, 0.299, 0.220, 0.205 и 0.189 нм, соответствующие h -MoSi₂ ($d/n = 0.341$, 0.219 и 0.188 нм), а также тетрагональной фазе t -MoSi₂ ($d/n = 0.296$, 0.203 нм) (рис. 7). Также наблюдались рефлексы с $d/n = 0.269$ нм, что близко к значениям с $d/n = 0.272$ нм для тетрагональной фазы t -MoB. Таким образом, нагрев покрытия Mo–Si–B до температуры 900°C вызвал фазовый переход h -MoSi₂ → t -MoSi₂, а также выделение фазы t -MoB. После нагрева до 1000°C структура покрытия не изменилась. Изменений не замечено также: (а) после длительной 120 мин выдержки при 850°C в течение 120 мин, (б) после охлаждения до 20°C. ЭДС-анализ охлажденного покрытия выявил наличие кремния, молибдена и никеля в зоне анализа (рис. 8). Концентрация Ni была близка к значениям, полученным до нагрева, что свиде-

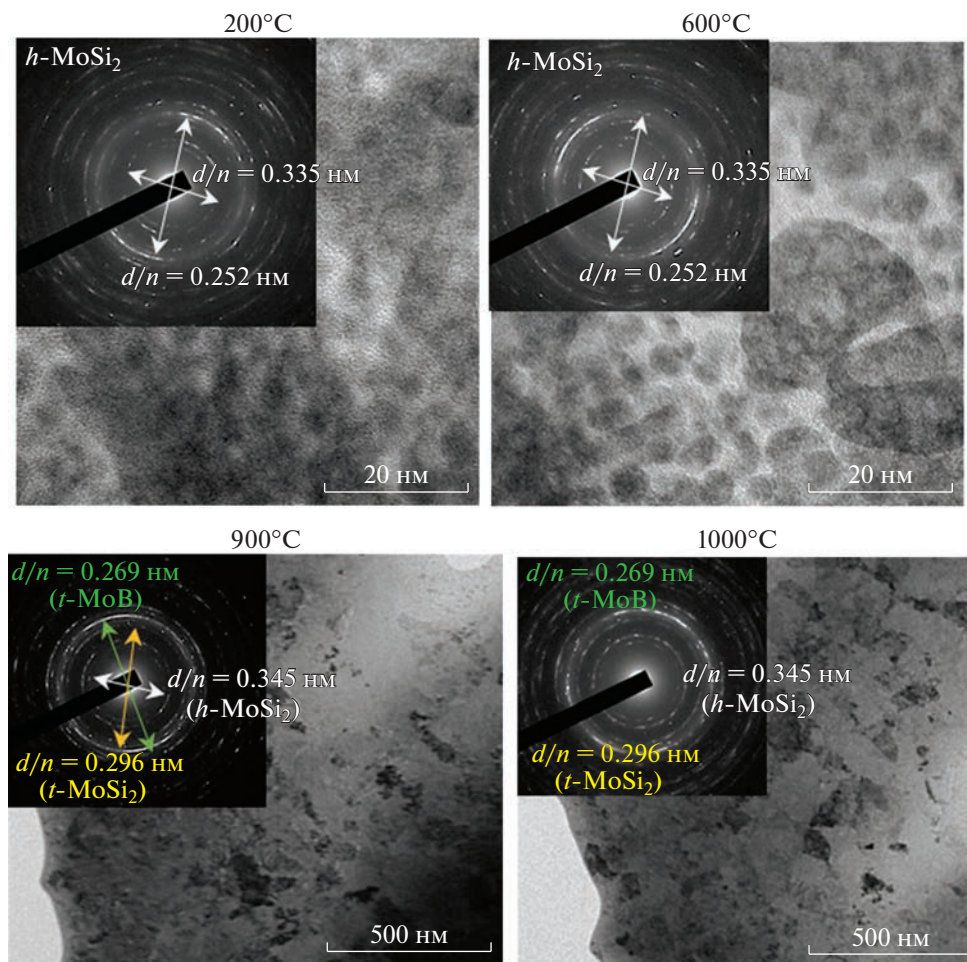


Рис. 7. Светлопольные изображения структуры и электронограммы покрытия *I* при температурах 200, 600, 900 и 1000°C.

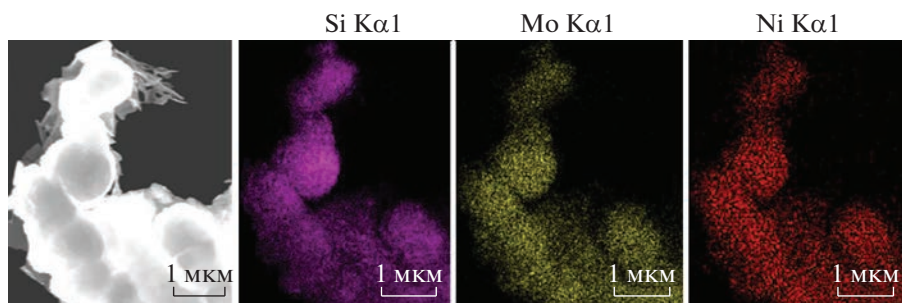


Рис. 8. Данные ЭДС анализа для покрытия *I*, после охлаждения с 1000 до 20°C.

тельствует об отсутствии выраженной диффузии никеля в покрытие.

При нагреве в колонне ПЭМ с 20 до 200°C покрытия Mo-Y-Si-B 3, в исходном состоянии содержащим фазы $h\text{-MoSi}_2$, $t\text{-MoB}$, $\alpha\text{-MoB}$, наблюдалось изменение формы кристаллитов с вытянутой на округлую, при этом размер кристаллитов во всех случаях находился в пределах

3–5 нм (рис. 9). Дальнейшее увеличение температуры с 200 до 600°C не приводило к изменениям в структуре, что также подтверждается показателем FWHM (Full Width at Half Maximum): значения практически не изменяются в этом диапазоне температур (рис. 10).

При увеличении температуры до 800°C для обнаруженных структурных составляющих на элек-

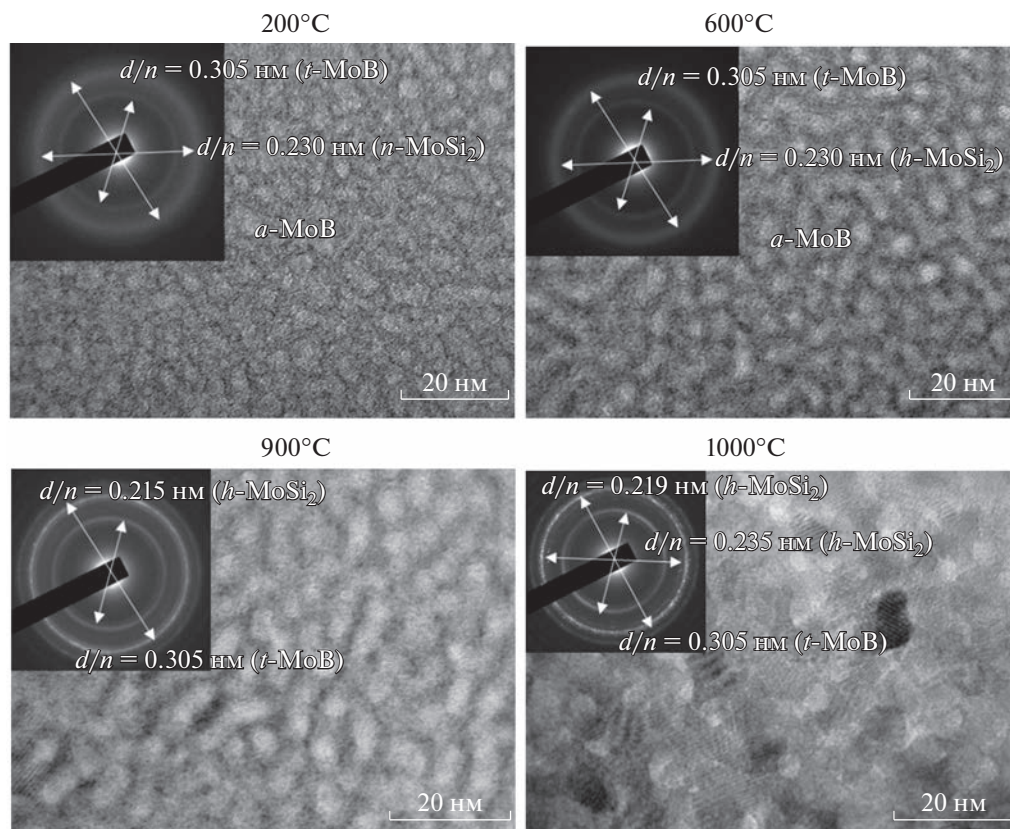


Рис. 9. Светлопольные изображения структуры и электронограммы покрытия 3 при температурах 200, 600, 900 и 1000°C.

тронограммах наблюдаются новые рефлексy с $d/n = 0.305$, 0.268 , 0.215 и 0.186 нм, что соответствует значениям t -MoB ($d/n = 0.305$ и 0.272 нм) и h -MoSi₂ ($d/n = 0.219$ и 0.188 нм). При 900°C на электронограмме покрытия 3 выявлялись основные узкие рефлексy с межплоскостными расстояниями 0.337 , 0.215 и 0.186 нм, относящимися к гексагональной фазе h -MoSi₂, и отражения с $d/n = 0.305$ и 0.268 нм, соответствующее t -MoB. При увеличении температуры до 1000°C наблюдалась интенсивная рекристаллизация покрытия (рис. 9). На электронограммах выявлялись узкие кольца и точечные отражения от линий (101), (110), (003) и (112) фазы h -MoSi₂ ($d/n = 0.340$, 0.235 , 0.219 и 0.188 нм) и линий (101) и (103) фазы t -MoB ($d/n = 0.305$ и 0.269 нм). После охлаждения в покрытии преимущественно присутствуют кристаллиты h -MoSi₂ с межплоскостным расстоянием $d/n = 0.336$ нм. На светлопольных изображениях выявляются разупорядоченные области, подтверждающие наличие следов аморфной фазы a -MoB. Состав покрытия после нагрева, по данным ЭДС, был близок к исходному: 28 ат. % Mo, 49 ат. % Si, 18 ат. % Y и 5 ат. % Ni. Концентрация никеля в покрытии практически не измени-

лась, что свидетельствует об отсутствии выраженной диффузии никеля в покрытие при нагреве.

Таким образом, для базового покрытия Mo-Si-B при 900°C наблюдался фазовый переход гексагональной фазы h -MoSi₂ в тетрагональную t -MoSi₂, а также кристаллизация фазы MoB. В то же время, покрытие Mo-Y-Si-B сохраняло свой фазовый состав (h -MoSi₂, t -MoB, a -MoB) до 1000°C включительно. Таким образом, введение иттрия в состав покрытий Mo-Si-B, приводит к росту их термической стабильности. Диффузии никеля в процессе нагрева покрытий Mo-Si-B и Mo-Y-Si-B не наблюдалось.

3.5. Термическая стабильность: исследование структуры после вакуумных отжигов

Внешний вид покрытий 1 и 3 после отжигов при 600°C не изменялся по сравнению с исходным состоянием. В случае покрытий Mo-Si-B на подложках из Ni, после вакуумных отжигов при температуре 800°C наблюдалось растрескивание и частичное отслоение (рис. 11а). В зоне сохранившегося покрытия присутствовали выемки круглой формы. На РЭМ изображениях выявляются зоны: 1, соответствующая покрытию, содер-

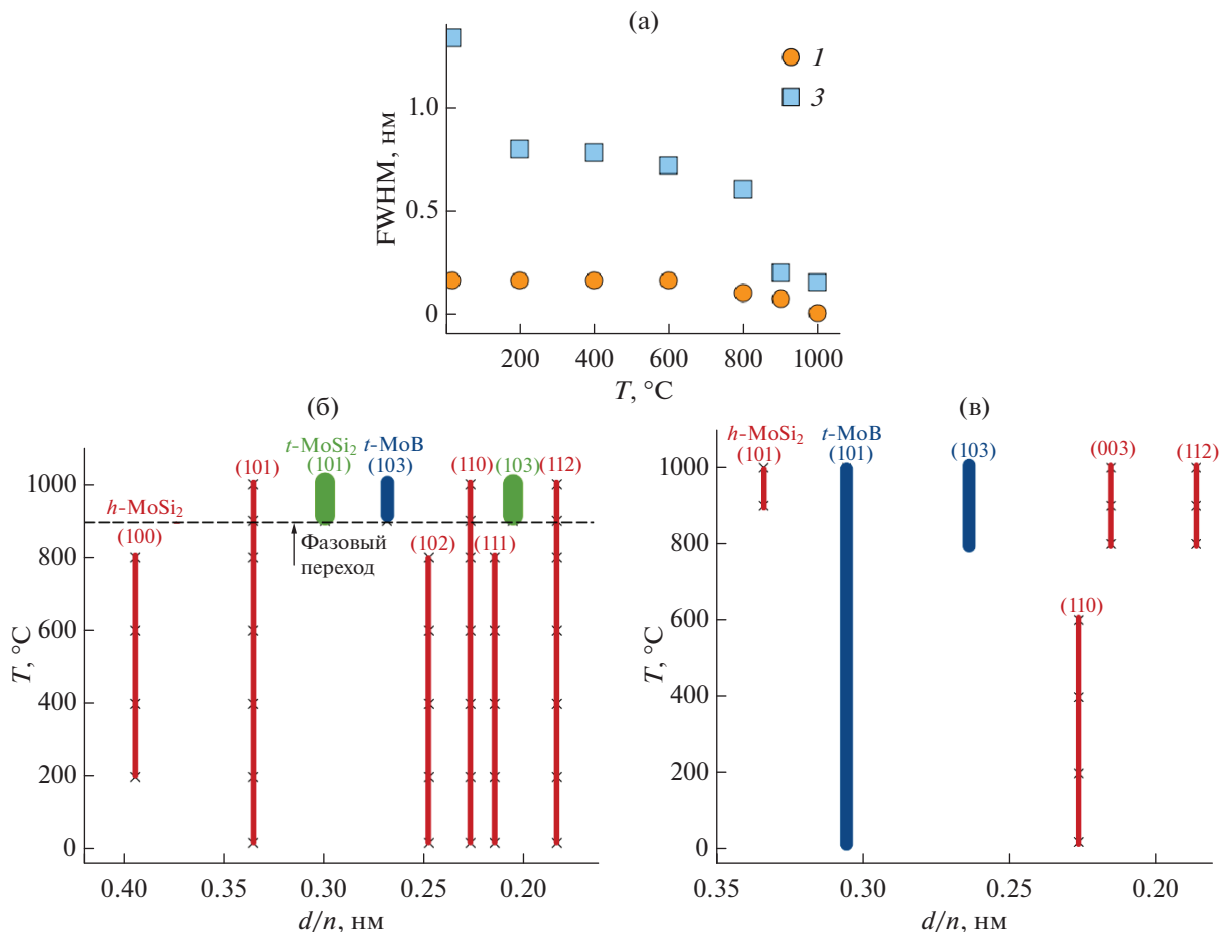


Рис. 10. Температурные зависимости: параметра FWHM (расчет по линии с $d/n = 0.215$ нм) для покрытий 1 и 3 (а), межплоскостных расстояний, определенных из электронограмм, для покрытий 1 (б) и 3 (в).

жащая 56 ат. % Si, 31 ат. % Mo, 13 ат. % B; 2, сформировавшаяся в результате диффузии Ni в покрытие с высокой концентрацией материала подложки: 27 ат. % Si, 11 ат. % Mo и 63 ат. % Ni.

При исследовании поверхности покрытия Mo–Y–Si–B, трещин и отслоений выявлено не было (рис. 11б). По данным ЭДС отожженное при 800°C покрытие Mo–Y–Si–B 3 имело следующий состав: 20 ат. % Si, 20 ат. % Mo, 4 ат. % B, 9 ат. % Y и 47 ат. % Ni. Локальных участков диффузии никеля не наблюдалось. Относительно высокая концентрация никеля может быть связана как с малой толщиной покрытия, в результате чего на результат измерения состава покрытия оказывает влияние Ni-подложка, так и с диффузией никеля. Отметим, что концентрация никеля в покрытии Mo–Y–Si–B на 25% ниже содержания никеля для базового покрытия Mo–Si–B. При 1000°C характер распределения элементов не изменялся. Таким образом, введение Y приводит к росту диффузионно-барьерных свойств покрытий Mo–Si–B, что хорошо соотносится с данными оптиче-

ской эмиссионной спектроскопии после отжигов покрытий на воздухе (раздел 3.3).

Для более подробного изучения процессов рекристаллизации и диффузии элементов подложки в покрытие в процессе нагрева были проведены исследования методом РФА после вакуумных отжигов образцов при температурах 600, 800 и 1000°C. Рентгенограммы покрытий Mo–Si–B и Mo–Y–Si–B представлены на рис. 12.

На дифрактограммах покрытия Mo–Si–B помимо пика от материала подложки fcc-Ni (ICDD 04-0850), выявлялись пики в положениях $2\theta = 22.3^\circ, 39.1^\circ, 41.7^\circ$ и 45.5° , связанные с отражениями от плоскостей (100), (110), (111) и (200) гексагональной фазы $h\text{-MoSi}_2$ (рис. 12а). Отметим, что покрытие Mo–Si–B было текстурировано. Размер кристаллитов фазы $h\text{-MoSi}_2$ (100) составил 35 нм. При 600°C изменений в структуре покрытия не наблюдалось. После вакуумных отжигов при 800°C наблюдалось выделение тетрагональной фазы $t\text{-MoB}$. Увеличение температуры до

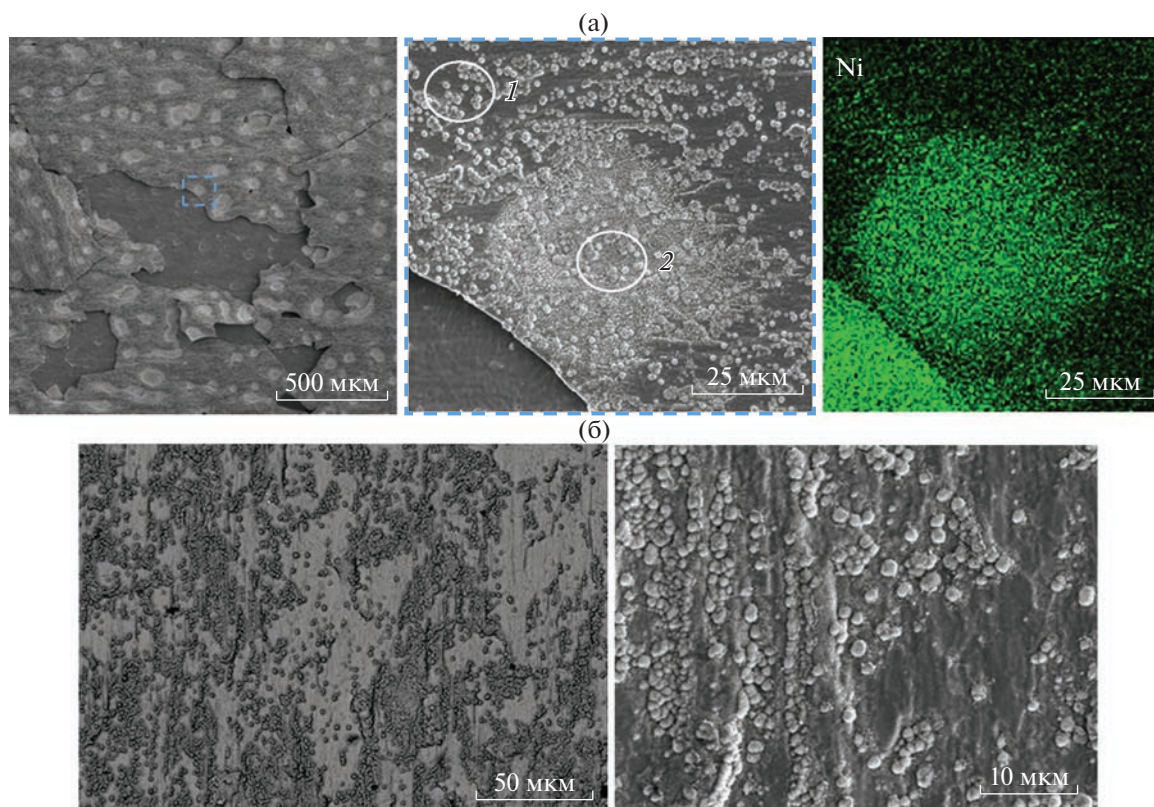


Рис. 11. Данные РЭМ-ЭДС исследований поверхности покрытий 1 (а) и 3 (б), после вакуумного отжига при температуре 800°C (подложка Ni-фольга, время осаждения 10 мин).

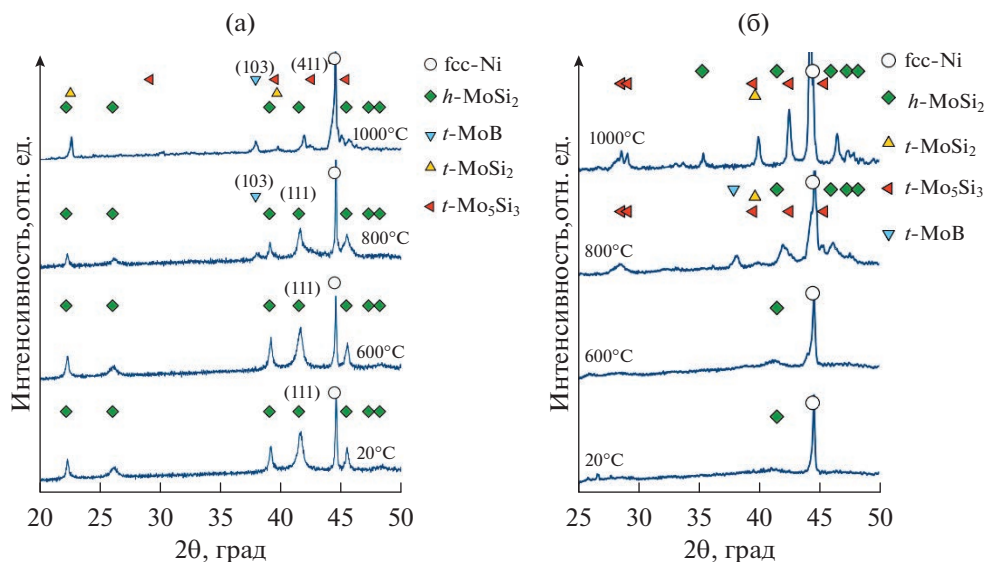


Рис. 12. Рентгенограммы покрытий 1 (а), 3 (б), нанесенных на Ni-фольгу в течение 10 мин, после вакуумных отжигов при температурах 20, 600, 800 и 1000°C.

1000°C привело к образованию тетрагональных фаз $t\text{-MoSi}_2$ и $t\text{-Mo}_5\text{Si}_3$ (ICDD 34-0371).

Таким образом, по данным РФА, для покрытий Mo-Si-B наблюдалась кристаллизация фазы

MoB при температуре 800°C. Увеличение температуры до 1000°C сопровождалось фазовым переходом гексагональной фазы $h\text{-MoSi}_2$ в тетрагональную $t\text{-MoSi}_2$. Причем в покрытии Mo-Si-B,

наблюдалось также образование тетрагональной фазы $t\text{-Mo}_5\text{Si}_3$.

На дифрактограмме покрытия Mo-Y-Si-B в исходном состоянии помимо пика от материала подложки $c\text{-Ni}$, наблюдался широкий пик в положении $2\Theta = 41.5^\circ$, соответствующий фазе $h\text{-MoSi}_2$. Повышение температуры до 600°C не приводило к изменениям в структуре. После вакуумных отжига при 800 и 1000°C наблюдалось выделение тетрагональных фаз $t\text{-MoB}$, $t\text{-MoSi}_2$ и $t\text{-Mo}_5\text{Si}_3$. Важно отметить, что исходная фаза $h\text{-MoSi}_2$ также сохранялась при 1000°C , о чем свидетельствует пик в положении $2\Theta = 37^\circ$ (рис. 126).

Некоторые отличия описанных результатов от данных ПЭМ могут быть объяснены более длительным нахождением образцов при высоких температурах в процессе вакуумного отжига. Времени изотермических выдержек в обоих экспериментах было близким и составляло около 30 мин, но скорость нагрева существенно отличалась: $10\text{--}15$ град/мин — отжиг в вакууме, 100 град/мин — нагрев в колонне ПЭМ (значение определяется требованиями по эксплуатации нагревающего держателя).

ВЫВОДЫ

В данной работе методом магнетронного распыления в режиме постоянного тока были получены покрытия Mo-Si-B и Mo-Y-Si-B на подложках из никеля. Концентрация иттрия в покрытиях варьировалась с помощью металлических сегментов, расположенных в зоне распыления мишени $\text{MoSi}_2\text{--}10\%\text{MoB}$. Все покрытия характеризовались равномерным распределением элементов по толщине. Использование 2 и 4-х сегментов иттрия привело к увеличению концентрации иттрия с 0 до 4 и 7 ат. %, соответственно. Базовое покрытие Mo-Si-B характеризовалось столбчатой структурой с зернами гексагональной фазы $h\text{-MoSi}_2$ размером 50 нм. Дальнейшее увеличение концентрации Y до 4 ат. % приводило к снижению размера зерна $h\text{-MoSi}_2$ до 10 нм и повышению объемной доли аморфной фазы. Увеличение концентрации Y до 7 ат. % привело к формированию покрытий с высоким содержанием аморфной фазы $a\text{-MoB}$, с расположенными в ней нанокристаллитами фаз $h\text{-MoSi}_2$ и $t\text{-MoB}$.

После отжига на воздухе при температуре 700°C толщины оксидных слоев для покрытий были близки и составили 0.2 ± 0.1 мкм. При температурах 800 , 900 и 1000°C базовое покрытие Mo-Si-B характеризовалось максимальной толщиной оксидного слоя: 1.2 , 1.4 и 1.3 мкм, соответственно. Введение в состав Mo-Si-B оптимального количества иттрия (4 ат. %) привело к снижению толщины оксидной пленки в 6 раз при температуре 800°C и в 3 раза при 900 и 1000°C .

В покрытиях Mo-Y-Si-B при нагреве на воздухе выявлено образование поверхностных оксидных слоев на основе Y_2O_3 , препятствующих дальнейшему проникновению атомов кислорода в глубь материала. Покрытие с максимальной концентрацией иттрия при $700\text{--}1000^\circ\text{C}$ имело наилучшие диффузионно-барьерные свойства благодаря повышенной объемной доле аморфной фазы, изолирующей расположенные в ней нанокристаллиты.

При нагреве ламелей покрытий в колонне ПЭМ для базового образца Mo-Si-B при 900°C наблюдался фазовый переход гексагональной фазы $h\text{-MoSi}_2$ в тетрагональную $t\text{-MoSi}_2$, а также кристаллизация фазы $t\text{-MoB}$. В то же время, покрытие Mo-Y-Si-B сохраняло свой фазовый состав ($h\text{-MoSi}_2$, $t\text{-MoB}$, $a\text{-MoB}$) до 1000°C включительно.

Таким образом, введение 4–7 ат. % иттрия в состав покрытий Mo-Si-B приводит к росту их жаростойкости, диффузионно-барьерных свойств и термической стабильности.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект № 0718-2020-0034).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Q.Y. et al. // Surf. Coatings Technol. 2020. V. 402. P. 126310. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2020.126310>
2. Khorram A., Davoodi Jamaloei A., Sepehrnia R. // Optik (Stuttg). 2022. V. 264. P. 169407. <https://doi.org/10.1016/J.IJLEO.2022.169407>
3. Mignanelli P.M., Jones N.G., Perkins K.M. et al. // Mater. Sci. Eng. A. 2015. V. 621. P. 265–271. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2014.10.071>
4. Montazeri S., Aramesh M., Rawal S. et al. // Wear. 2021. V. 474–475. № 203759. <https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2021.203759>
5. Sato A., Chiu Y.L., Reed R.C. // Acta Mater. V. 59. № 1. P. 225–240. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2010.09.027>
6. Tan Y. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 881. № 160581. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.160581>
7. Wang T. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 879. P. 160412. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.160412>
8. Xie Y., Wang M. // J. Alloys Compd. 2009. V. 480. № 2. P. 454–461. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2009.01.100>
9. Xu Y., Li W., Yang X. // Corros. Sci. 2022. V. 196. P. 110033. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2021.110033>
10. Döleker K.M. et al. // Surf. Coatings Technol. 2021. V. 412. P. 127069. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2021.127069>

11. Zheng Y. *et al.* // J. Manuf. Process. 2022. V. 79. P. 510–519. <https://doi.org/10.1016/J.JMAPRO.2022.04.070>
12. Günen A. *et al.* // Surf. Coatings Technol. 2017. V. 311. P. 374–382. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2016.12.097>
13. Seo D., Sayar M., Ogawa K. // Surf. Coatings Technol. 2012. V. 206. № 11–12. P. 2851–2858. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2011.12.010>
14. Kiryukhantsev-Korneev F.V., Novikov A.V., Sagalova T.B. *et al.* // Phys. Metals Metallogr. 2017. V. 118. № 1136–1146. <https://doi.org/10.1134/S0031918X17110059>
15. Lange A., Heilmaier M., Sossamann T.A., Perepezko J.H. // Surf. Coatings Technol. 2015. V. 266. P. 57–63. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2015.02.015>
16. Lu-Steffes O.J., Sakidja R., Bero J., Perepezko J.H. // Surf. Coatings Technol. 2012. V. 207. P. 614–619. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2012.08.011>
17. Su L., Lu-Steffes O., Zhang H., Perepezko J.H. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 337. P. 38–44. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2015.02.061>
18. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Bondarev A.V., Shtansky D.V., Levashov E.A. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. V. 51(5). P. 794–802.
19. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sytchenko A.D., Potanin A.Y. *et al.* // Surf. Coatings Technol. 2020. V. 403. P. 126373. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2020.126373>
20. Terent'eva V.S., Zhestkov B.E. // Russ. J. Phys. Chem. B 2009. V. 3. № 3. P. 391–396. <https://doi.org/10.1134/S1990793109030087>
21. Kudryashov A.E., Lebedev D.N., Potanin A.Y., Levashov E.A. // Surf. Coatings Technol. 2018. V. 335. P. 104–117. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2017.12.025>
22. Kiryukhantsev-Korneev P.V. *et al.* // Lett. Mater. 2020. V. 10. № 4. P. 371–376. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-4-371-376>
23. Zan X. *et al.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2011. V. 29. № 4. P. 505–508.
24. Guo Z. *et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. № 5. P. 2153–2161.
25. Majumdar S. *et al.* // Metall. Mater. Trans. A. 2013. V. 44. P. 2243–2257.
26. Lawal J. *et al.* // Surface and Coatings Technology, 2017. V. 310. P. 59–69.
27. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sytchenko A.D. *et al.* // Surf. Coatings Technol. 2022. V. 442. P. 128141. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2022.128141>
28. Kiryukhantsev-Korneev F.V. // Russ. J. Non-Ferrous Met. 2014. V. 55. № 5. P. 494–504. <https://doi.org/10.3103/S1067821214050137>
29. Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sytchenko A.D., Loginov P.A. *et al.* // Coatings. 2022. V. 12. P. 1570. <https://doi.org/10.3390/coatings12101570>
30. Yang J. *et al.* // Intermetallics. 2022. V. 148. P. 107649. <https://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2022.107649>
31. Yang F. *et al.* // Surf. Coatings Technol. 2022. V. 445. P. 128746. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2022.128746>
32. Musil J. // Surf. Coatings Technol. 2012. V. 207. P. 50–65. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2012.05.073>

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 621.785.5

**ПОВЫШЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ СРЕДНЕУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ
КАТОДНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННЫМ
БОРОАЗОТИРОВАНИЕМ**

© 2023 г. С. А. Кусманов^а, *, И. В. Тамбовский^а, Т. Л. Мухачева^а, С. С. Кораблева^а,
И. А. Кусманова^а, Р. Д. Белов^а

^аКостромской государственной университет, ул. Дзержинского, 17, Кострома, 156005 Россия

*e-mail: sakusmanov@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.08.2022 г.

После доработки 17.01.2023 г.

Принята к публикации 31.01.2023 г.

Изучена возможность повышения износостойкости среднеуглеродистой стали с помощью катодно-электролитно-плазменного бороазотирования в водном электролите борной кислоты и хлорида аммония. Исследовано влияние процессов диффузии, высокотемпературного окисления и эрозии на морфологию и шероховатость поверхности, состав и структуру диффузионных слоев. Рассчитаны коэффициенты диффузии бора и азота. Установлено влияние диффузионных процессов в поверхностном слое стали на ее упрочнение при закалке, вызванное образованием азотистого мартенсита и боридов в зоне диффузии бора и азота на глубине до 100 мкм и увеличением концентрации углерода на глубине от 150 до 500 мкм за счет обезуглероживания поверхности. Установлен механизм изнашивания бороазотированной стали, соответствующий усталостному износу при граничном трении и пластическом контакте. Показана возможность повышения износостойкости в 3.5 раза и микротвердости диффузионного слоя до 1050 HV после катодного бороазотирования при 850°C в течение 30 мин.

Ключевые слова: электролитно-плазменная обработка, бороазотирование, сталь, микротвердость, шероховатость, износостойкость

DOI: 10.31857/S004418562370047X, **EDN:** YRFXWL

ВВЕДЕНИЕ

Повышение износостойкости различных материалов, деталей, узлов механизмов является актуальной задачей материаловедения и смежных отраслей наук. Альтернативой разработки и применения новых материалов является модифицирование поверхности металлических изделий с целью повышения различных эксплуатационных характеристик под технические и технологические задачи. Одним из методов поверхностного модифицирования металлов и сплавов является электролитно-плазменная обработка [1]. Существуют различные разновидности данной технологии, направленные на получение защитных керамикопоподобных покрытий методом плазменно-электролитического оксидирования [2–4], полирование поверхности или удаление поверхностных слоев методом электролитно-плазменного полирования [5], а также модифицирование поверхностных слоев электролитно-плазменным диффузионным насыщением [6], которое нашло широкое применение для обработки стальных изделий.

Лежащий в основе электролитно-плазменной обработки электрохимический процесс позволяет классифицировать данную технологию на катодный и анодный варианты в зависимости от полярности обрабатываемого изделия. В зависимости от насыщающих компонентов электролитно-плазменное диффузионное насыщение принято классифицировать на азотирование, цементацию, борирование и их различные комбинации. Если для обработки малоуглеродистых сталей применяется насыщение поверхности углеродом (цементация), в том числе с добавлением азота и/или бора (нитроцементация, бороцементация, боронитроцементация), то для повышения эксплуатационных характеристик средне- и высокоуглеродистых сталей насыщать поверхность углеродом не имеет особого смысла и проводится борирование или азотирование.

Анализ работ показал возможность повышения износостойкости среднеуглеродистых сталей как катодным, так и анодным вариантами азотирования и борирования. Катодное азотирование среднеуглеродистой стали S0050A в растворе кар-

бамида приводит к некоторому увеличению коэффициента сухого трения от 0.37 до 0.4 [7]. При трении шариком из карбида вольфрама со смазкой коэффициент трения также растет от 0.109 до 0.125, вероятно, из-за повышения шероховатости поверхности. Тем не менее, повышение поверхностной твердости обеспечивает уменьшение объемного износа при сухом трении примерно в 3 раза. Анодное азотирование стали 45 в растворе аммиака и хлорида аммония позволяет снизить коэффициент трения со смазкой по закаленной до 50 HRC стали с 0.17 до 0.12 и интенсивность изнашивания в 9.5 раза при снижении шероховатости поверхности и повышении твердости поверхностного слоя [8]. Катодное борирование стали Н13 в растворе, содержащем буру и гидроксид натрия, способствует повышению износостойкости в 12 раз при испытаниях на абразивный износ по схеме “палец-по-диску” с контртелом из карбида кремния [9]. Анодное борирование в этом же растворе стали 45 в условиях сухого торцевого трения с контртелом из стали 45, закаленной до твердости HRC 45–50, позволяет повысить износостойкость в 7.2 раза при снижении коэффициента трения от 0.26 до 0.16 [10]. Образование боридов и мартенсита закалки после анодного борирования стали 45 в водном растворе борной кислоты и хлорида аммония приводит к повышению износостойкости в 16 раз при сухом трении по диску из закаленной до 50 HRC стали 45 и в 2 раза при трении со смазкой за счет значительного увеличения твердости и снижения шероховатости поверхности [11].

В данной работе предложена возможность совмещения диффузионного насыщения азота и бора при катодной электролитно-плазменной обработке. За основу был взят электролит для анодного борирования стали 45, при обработке в котором следов азота в поверхностном слое не было обнаружено [11]. При использовании катодным способом предполагается участие катионов аммония в насыщении парогазовой оболочки вокруг образца-катода с последующей хемосорбцией на поверхности и диффузией в сталь. Планируется изучение кинетики диффузии бора и азота в структуру стали, влияния продолжительности бороазотирования на изменение твердости поверхностного слоя, морфологию и шероховатость поверхности, а также влияния этих изменений на характеристики трения и износа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катодному электролитно-плазменному бороазотированию КЭПБА подвергались цилиндрические образцы из стали 45 диаметром 10 и длиной 15 мм после их зачистки наждачной бумагой до Ra , равной 1.0 ± 0.1 мкм, и промывания уксусом в ультразвуковой ванне. Обработка осу-

ществлялась в цилиндрическом электролизере (рис. 1). Образец подключался к отрицательному полюсу источника постоянного тока, а рабочая камера к положительному. В электролизере электролит подавался по замкнутому контуру снизу через патрубок, продольно обтекая образец, и далее переливался в поддон, откуда подавался насосом в теплообменник со скоростью 2.5 л/мин, контролируемой ротаметром РМФ-0.16 ЖУЗ с точностью 2.5%. Температура электролита измерялась термодатчиком, помещенной на дне электролизера, и поддерживалась равной $30 \pm 2^\circ\text{C}$. Для диффузионного насыщения стали бором и азотом использовался электролит на основе водного раствора борной кислоты (3%) и хлорида аммония (10%) (здесь и далее будут указаны массовые проценты, если это не оговорено). КЭПБА проводили при температуре 850°C , что соответствовало напряжению 76 В, при варьировании продолжительности насыщения от 5 до 30 мин. После КЭПБА образцы подвергались закалке в электролите отключением напряжения. Напряжение измерялось и контролировалось вольтметром DP6-DV. Температура образцов измерялась термодатчиком MY-K2 с мультиметром APPA109N (точность 3% в интервале температур $400\text{--}1000^\circ\text{C}$). Термодатчик помещался в отверстие образца на расстоянии 2 мм от торца.

Морфология поверхности, дорожки трения и структура модифицированного поверхностного слоя исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии SEM с использованием двулучевой системы Quanta 3D 200i с приставкой для полуколичественного энергодисперсионного элементного анализа EDX с кремниевым дрейфовым детектором Apollo X. Микротвердость образцов измерялась на микротвердометре Falcon 503 при нагрузке 50 г. Шероховатость поверхности исследовалась на приборе TR200. Изменение массы образцов определялось на электронных аналитических весах CitizonCY224C с точностью ± 0.0001 г после промывания образцов дистиллированной водой для удаления следов солей.

Трибологические испытания проводились при сухом трении боковой поверхности образца по диску из стали ХВГ на пути трения 1 км при варьировании нагрузки и линейной скорости скольжения. Измерение температуры трения непосредственно на выходе из зоны контакта с помощью цифрового инфракрасного термометра MLX90614.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология и шероховатость поверхности

По данным SEM анализа поверхностного слоя стали 45 после КЭПБА происходит образование

оксидного и диффузионного слоев (рис. 2). Формирование оксидного слоя связано с протеканием высокотемпературного окисления стальной поверхности, характерного для процессов электролитно-плазменной обработки в водных электролитах [6]. Морфология оксидного слоя определяется действием одновременно протекающих процессов – высокотемпературного окисления и эрозии под действием электрических разрядов, характерных для катодных процессов [12]. Согласно данным профилометрических измерений с увеличением продолжительности обработки наблюдается рост шероховатости поверхности при линейном уменьшении массы образцов (табл. 1), что свидетельствует о разрушении образующегося оксидного слоя разрядами и развитии рельефности поверхности, фиксируемой на SEM изображении поверхности образца после обработки (рис. 3).

Состав диффузионного слоя и кинетика диффузионного насыщения

Диффузионный слой образуется в результате совместного насыщения поверхности стали бором и азотом, входящих в состав электролита. Результаты диффузии отражены в распределении концентрации диффузантов по профилю поверхности (рис. 4). Показан рост концентрации и глубины диффузии бора и азота с увеличением продолжительности КЭПБА, что соответствует классической теории химико-термической обработки. Стоит отметить, что идентификация бора происходит только после 10 мин насыщения, а на глубине более 4 мкм он обнаружен только после 30 мин обработки. Содержание углерода в поверхностном слое отражает процесс обезуглероживания поверхности и диффузии углерода вглубь материала. По данным EDX анализа рассчитаны коэффициенты диффузии бора и азота с использованием следующей математической модели.

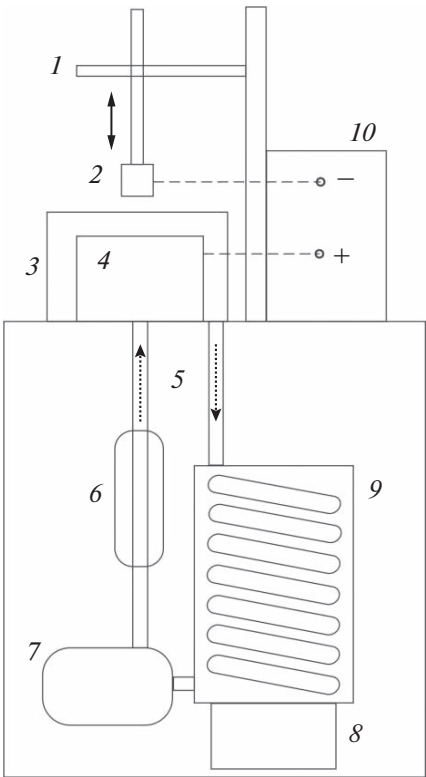


Рис. 1. Схема электролизера для реализации катодной электролитно-плазменной обработки: 1 – держатель-подъемник образца, 2 – образец, 3 – внешний корпус электролизера, 4 – внутренний контур электролизера, 5 – электролит, 6 – ротаметр, 7 – насос, 8 – нагревательный/охлаждающий элемент, 9 – теплообменник, 10 – источник питания.

Решается дифференциальное уравнение диффузии в полубесконечном теле:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2}, \tag{1}$$

где C – концентрация диффундирующего элемента, %; x – горизонтальная координата, м; τ – время, с; D – коэффициент диффузии, м²/с. При следующих краевых условиях:

$$C(x, 0) = C^0, \quad C(0, \tau) = C^S, \quad C(\infty, \tau) = C^0, \tag{2}$$

Таблица 1. Значения убыли массы при обработке Δm , шероховатости поверхности Ra , среднего коэффициента трения μ за последние 100 м пути и убыли массы при трении Δm_{fr} образцов до и после КЭПБА различной продолжительности t . Трибологические испытания проведены при нормальной нагрузке 10 Н и скорости скольжения образца по контртелу 1.555 м/с

t , мин	Δm , мг	Ra , мкм	μ	Δm_{fr} , мг
До КЭПБА	—	1.00 ± 0.10	0.615 ± 0.006	15.9 ± 0.6
5	85 ± 5	1.34 ± 0.12	0.689 ± 0.017	12.6 ± 0.2
10	162 ± 10	1.46 ± 0.13	0.706 ± 0.018	10.9 ± 0.2
20	325 ± 12	1.48 ± 0.13	0.661 ± 0.013	6.9 ± 0.1
30	507 ± 16	1.68 ± 0.15	0.588 ± 0.013	4.6 ± 0.1

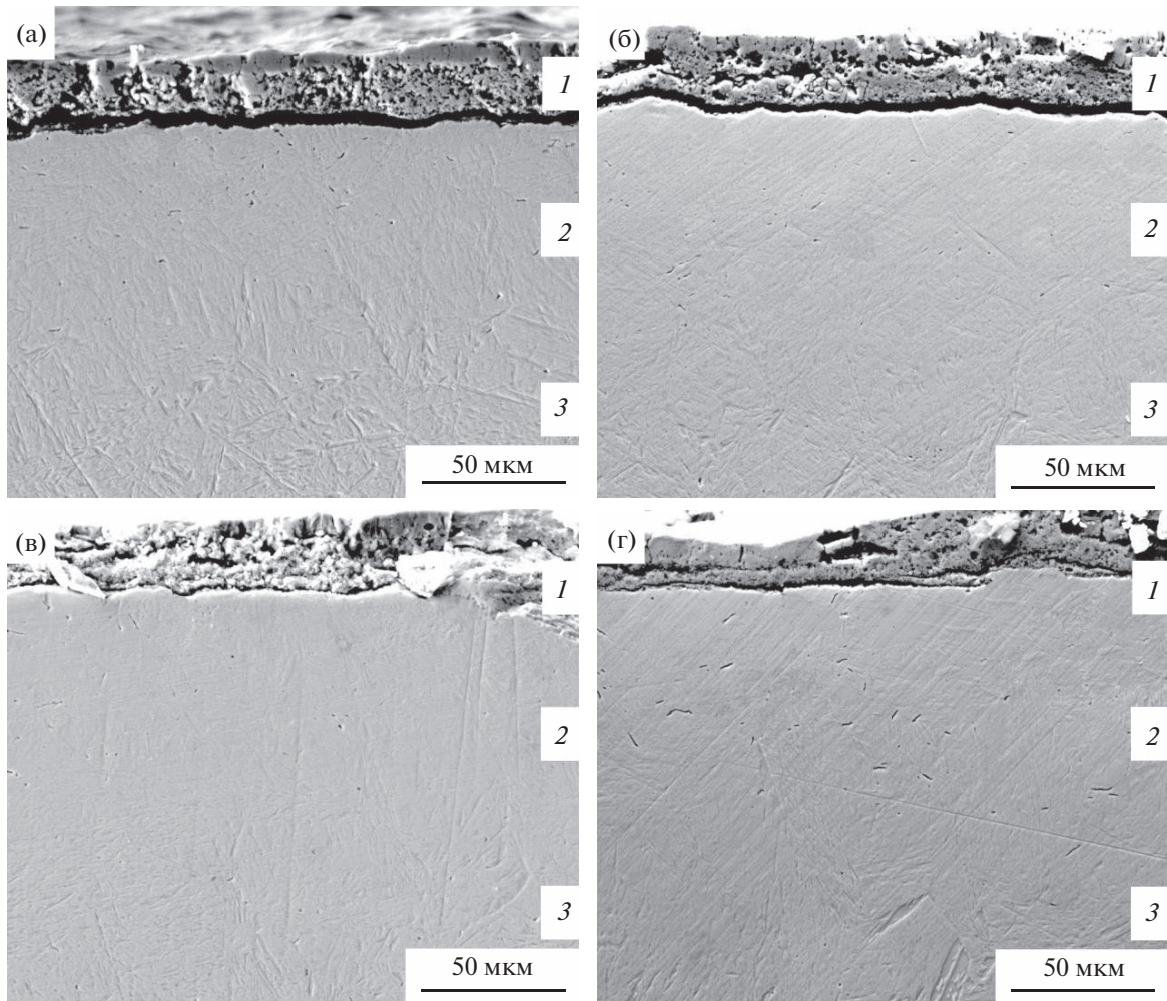


Рис. 2. SEM изображение поперечного сечения поверхностного слоя образцов из стали 45 после КЭПБА различной продолжительности: (а) 5 мин, (б) 10 мин, (в) 20 мин, (г) 30 мин. 1 – оксидный слой; 2 – диффузионный слой; 3 – исходная структура.

где C^0 – начальная концентрация диффузанта в материале образца, %; C^S – концентрация диффузанта на поверхности образца, %.

Решение уравнения (1) при обозначенных условиях известно:

$$C(x, \tau) = C^S - (C^S - C^0) \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_j\tau}}. \quad (3)$$

Для определения коэффициентов диффузии D_j бора и азота применяется метод наименьших квадратов.

Коэффициенты D_j подбираются таким образом, чтобы обеспечить наименьшее значение сумме квадратов отклонений теоретических значений концентраций по уравнению (1) от ее экспериментальных значений. То есть, требуется выполнение условия:

$$F(D_j) = \sum_{i=1}^n \left[C_i^S - (C_i^S - C_i^0) \operatorname{erf} \left(\frac{x_i}{2\sqrt{D_j\tau}} \right) - C_i(x, \tau) \right]^2 = \min. \quad (4)$$

Для определения минимального значения функционала $F(D_j)$ необходимо приравнять его частную производную по переменной D_j к нулю.

В результате получим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(D_j)}{\partial D_j} = & 2 \sum_{i=1}^n \left[C_i^S - (C_i^S - C_i^0) \operatorname{erf} \left(\frac{x_i}{2\sqrt{D_j\tau}} \right) - C_i(x, \tau) \right] \times \\ & \times \exp \left(-\frac{x_i^2}{4D_j\tau} \right) (C_i^S - C_i^0) \frac{x_i}{2\sqrt{D_j^3\tau}}. \end{aligned} \quad (5)$$

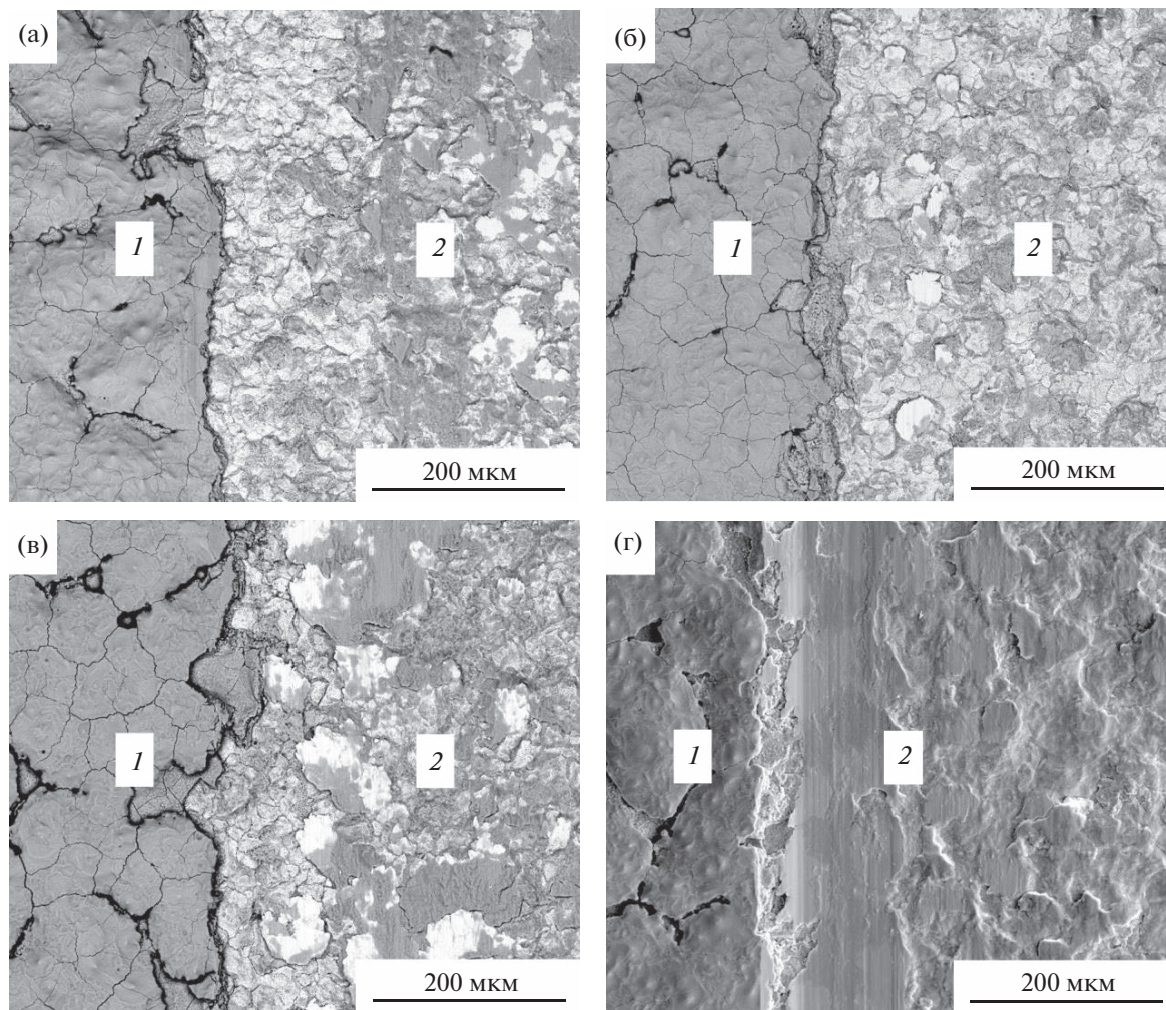


Рис. 3. SEM изображение морфологии поверхности (1) и дорожки трения, полученной при трибологических испытаниях при нормальной нагрузке 10 Н и скорости скольжения 1.555 м/с (2), образцов из стали 45 после КЭПБА различной продолжительности: (а) 5 мин, (б) 10 мин, (в) 20 мин, (г) 30 мин.

Отсюда получим уравнение для определения коэффициентов D_j для всех диффузантов:

$$\sum_{i=1}^n (C_i^S - C_i(x, \tau)) x_i \exp\left(-\frac{x_i^2}{4D_j\tau}\right) - (C_i^S - C_i^0) \sum_{i=1}^n x_i \exp\left(-\frac{x_i^2}{4D_j\tau}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{x_i}{2\sqrt{D_j\tau}}\right) = 0. \quad (6)$$

На основе графического решения данного уравнения получены коэффициенты диффузии бора и азота в сталь 45 при КЭПБА в водном растворе борной кислоты (3%) и хлорида аммония (10%) при температуре 850°C, равные соответственно 0.096 ± 0.002 и 1.026 ± 0.021 мкм²/с.

Микротвердость диффузионного слоя

В результате закалки после диффузионного насыщения происходит увеличение микротвер-

дости, распределение которой в поверхностном слое коррелирует с протеканием диффузионных процессов (рис. 5). При этом после КЭПБА значение микротвердости превышает данный показатель, полученный на аналогичном образце после нагрева до 850°C и закалки со сквозным прокаливанием без диффузионного насыщения (объемная закалка). Такие результаты свидетельствуют о влиянии диффузантов бора и азота на глубине до 100 мкм на упрочнение обезуглероженной поверхности, что связано с образованием азотистого мартенсита и дисперсно распределенных боридов и нитридов, которые образуются при данных температурах диффузионного насыщения [6]. На большей глубине увеличение микротвердости происходит за счет диффузии углерода от поверхности вглубь образца. Максимальное значение микротвердости в 1050 HV и толщины упрочненного слоя порядка 500 мкм достигаются при КЭПБА в течение 20 и 30 мин. Об-

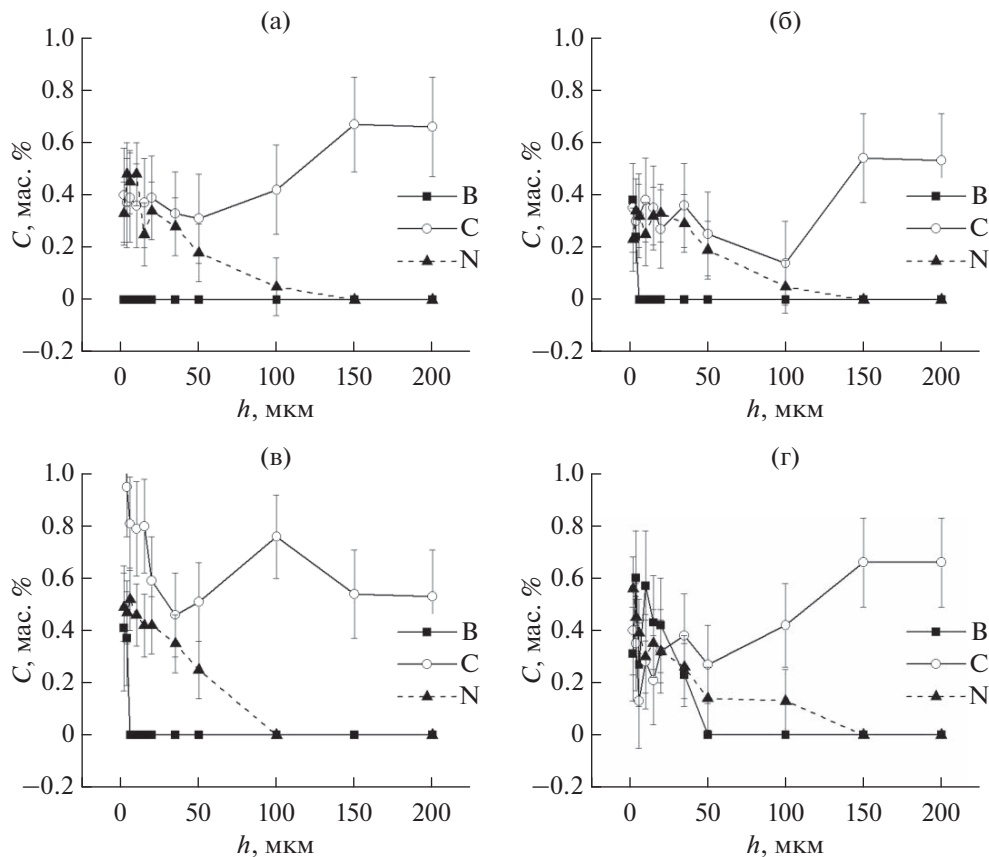


Рис. 4. Распределение концентрации бора, углерода и азота в поверхностном слое образцов из стали 45 после КЭПБА различной продолжительности: (а) 5 мин, (б) 10 мин, (в) 20 мин, (г) 30 мин.

работка длительностью 5 и 10 мин приводит к формированию упроченного слоя, толщиной не более 150 мкм. Наибольшие значения микротвердости при этом не превышают 980 НВ.

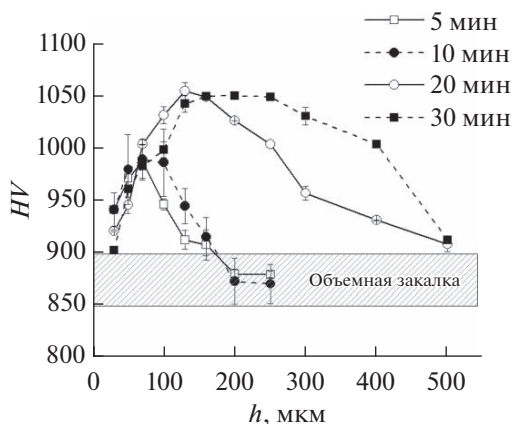


Рис. 5. Распределение микротвердости в поверхностном слое образцов из стали 45 после КЭПБА различной продолжительности.

Трение и износ

Трибологическое поведение бoroазотированной стали коррелирует со структурными изменениями в поверхностном слое (табл. 1). С увеличением продолжительности обработки и, соответственно, толщины и микротвердости упроченного диффузионного слоя, износостойкость поверхности повышается, превышая после 30 мин КЭПБА в 3.5 раза износостойкость необработанной стали. Коэффициент трения снижается с увеличением продолжительности обработки, но становится ниже значения данного показателя для необработанного образца только после 30 мин КЭПБА. Изменение коэффициента трения показывает обратную зависимость от шероховатости — с ростом шероховатости коэффициент трения снижается. Можно полагать, что в случае катодной обработки высокая рельефность поверхности сокращает площадь контакта материала с контртелом и снижает коэффициент трения. Это можно объяснить тем, что рельефность поверхности при катодной обработке создается эрозией поверхности, включая самого сплава, а не только оксидного слоя.

Анализ поверхности дорожек трения после КЭПБА указывает на отсутствие следов абразив-

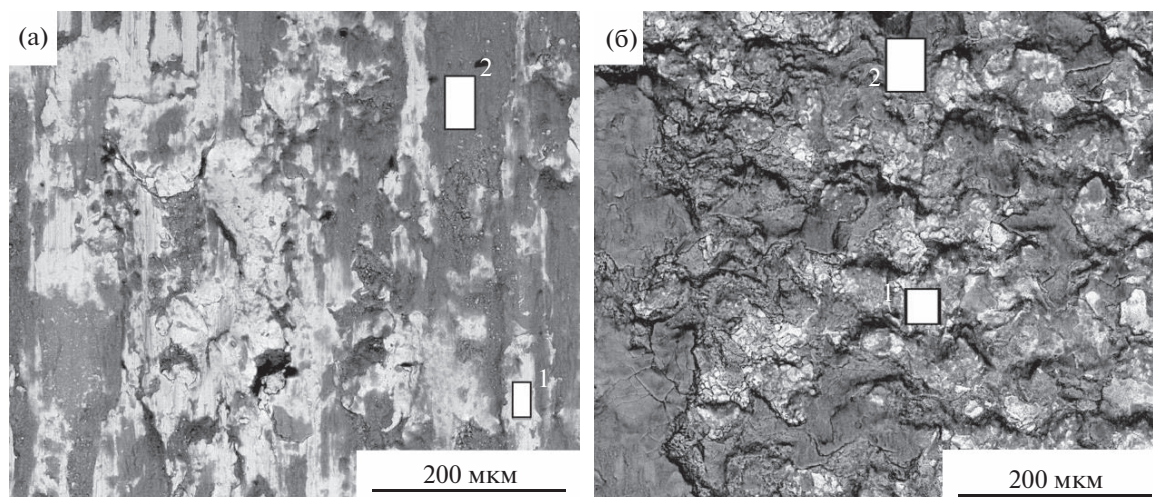


Рис. 6. Области сканирования EDX анализа дорожек трения образцов из стали 45 до обработки (а) и после КЭПБА в течение 30 мин, полученных при трибологических испытаниях при нормальной нагрузке 10 Н и скорости скольжения 1.555 м/с.

ного и адгезионного изнашивания, что подтверждает хорошие антифрикционные свойства модифицированной стали (рис. 3). В то время как на дорожке трения необработанного образца видны участки адгезионного разрушения (рис. 6а). EDX анализ дорожек трения показывает повышенное содержание химических элементов на поверхности, входящих в состав контртела (рис. 6, табл. 2). При этом их содержание на обработанном образце выше, чем на необработанном, что свидетельствует о большей износостойкости поверхности стали после КЭПБА.

Установлено, что механизмом изнашивания модифицированных образцов является усталост-

ный износ при граничном трении и пластическом контакте.

При ненасыщенном пластическом контакте сила внешнего трения численно равна сопротивлению, возникающему при пропахивании материала поверхности менее жесткого элемента пары трения внедрившимися неровностями, и сопротивлению, возникающими в результате межмолекулярных взаимодействий в зонах фактического контакта. При пластических деформациях в зонах контакта молекулярная составляющая коэффициента трения не зависит от сближения между поверхностями твердых тел. Деформационная составляющая коэффициента трения с увеличением сближения возрастает. Поэтому общий

Таблица 2. Элементный состав (мас. %) областей сканирования дорожек трения на образцах из стали 45, представленных на рис. 6

Химический элемент	До КЭПБА		После КЭБА в течение 30 мин	
	область сканирования			
	1	2 (оксидная пленка)	1	2 (оксидная пленка)
B	—	—	0.45 ± 0.24	—
C	1.35 ± 0.15	1.45 ± 0.14	0.68 ± 0.15	1.23 ± 0.18
N	—	—	0.18 ± 0.11	—
O	8.70 ± 0.19	36.34 ± 0.33	11.97 ± 0.16	26.27 ± 0.23
Si	0.35 ± 0.06	0.70 ± 0.05	0.77 ± 0.06	0.97 ± 0.07
Cr	0.08 ± 0.04	0.36 ± 0.04	0.27 ± 0.04	0.35 ± 0.04
Mn	0.52 ± 0.06	0.30 ± 0.05	0.58 ± 0.06	0.46 ± 0.06
Ni	0.19 ± 0.07	0.05 ± 0.06	0.45 ± 0.08	0.27 ± 0.07
Cu	0.05 ± 0.09	—	0.61 ± 0.09	0.38 ± 0.08
Fe	До 100	До 100	До 100	До 100

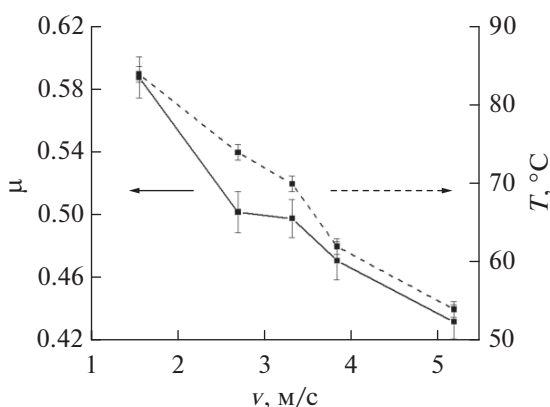


Рис. 7. Зависимость усредненных значений коэффициента трения и температуры на выходе из зоны фрикционного контакта за последние 100 м пути трения от скорости скольжения образцов из стали 45 после КЭПБА в течение 30 мин при нормальной нагрузке 10 Н.

коэффициент трения с увеличением внедрения при пластических деформациях в зонах контакта возрастает.

Скорость скольжения образца по контртелу определяет температуру в зоне фрикционного контакта. Пластическая деформация в зоне фрикционного контакта при комнатной температуре активизирует окисление поверхностей, что визуально наблюдается на SEM изображениях дорожек трения и подтверждается данными EDX анализа (рис. 6, табл. 2).

Увеличение температуры в зоне фрикционного контакта приводит к изменению как молекулярной, так и деформационной составляющих коэффициента трения согласно молекулярно-кинетической теории изнашивания. Молекулярная составляющая коэффициента трения определяется как средними нормальными напряжениями на трибологическом контакте, так и силой сопротивления относительно скольжению или касательными напряжениями на границе образец–контртело. Повышение температуры в зоне фрикционного контакта приводит к уменьшению касательных напряжений, обусловленных вязкостью третьего тела. Таким образом, увеличение температуры в зоне фрикционного контакта понижает молекулярную составляющую коэффициента трения. Деформационная составляющая коэффициента трения зависит от величины относительно внедрения (отношения глубины внедрения неровности к радиусу ее закругления). Чем больше относительное внедрение, тем выше значение деформационной компоненты. Зависимость общего коэффициента трения от температуры обусловлена суммарным эффектом изменения молекулярной и механической составляющих. В слу-

чае пластического контакта более существенную роль оказывает деформационная компонента.

Повышение скорости скольжения приводит к снижению коэффициента трения, так как пластическая деформация локализуется в меньшем приповерхностном объеме (рис. 7). Увеличение скорости скольжения образца по контртелу обеспечивает снижение относительного внедрения поверхностей, в пластическую деформацию втягивается меньший объем образца, поэтому тепловыделение снижается, и температура трибоконтакта падает. Убыль относительного внедрения понижает значения деформационной компоненты коэффициента трения, а, следовательно, и суммарный коэффициент трения.

Рост нагрузки существенно увеличивает отношение внедрения к радиусу единичного выступа на шероховатых поверхностях пары трения. Следовательно, возрастание нагрузки приводит к увеличению поверхностных объемов образца, которые оказываются втянутыми в пластическую деформацию, поэтому количество тепла, выделяющегося при трении, растет, и температура фрикционного контакта также растет (рис. 8). Молекулярная составляющая коэффициента трения в условиях реализации пластических деформаций в трибоконтакте не зависит от прикладываемой нагрузки. Давление на пятнах фактического контакта превышает предел текучести материала, поэтому давление на пятне фактического контакта берется равным твердости более мягкого материала и в дальнейшем оно не зависит от нагрузки, отсюда молекулярная составляющая будет постоянной. Деформационная составляющая растет с увеличением нагрузки, так как она зависит от глубины относительного внедрения выступов, которое увеличивается с повышением нагрузки, и суммарный коэффициент трения также возрастает (рис. 8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показана возможность диффузионного насыщения поверхности среднеуглеродистой стали бором и азотом с помощью катодного электролитно-плазменного бороазотирования в водном электролите на основе борной кислоты (3%) и хлорида аммония (10%) с образованием износостойких упрочненных поверхностных слоев.

2. Изучена кинетика диффузионных процессов, показывающая характерное для химико-термической обработки распределение диффузантов в поверхностном слое. Концентрация бора и азота достигает до 0.57 и 0.56 мас. %, а глубина проникновения до 35 и 100 мкм, соответственно, после КЭПБА при 850°C в течение 30 мин. На основе данных EDX анализа произведен расчет коэффици-

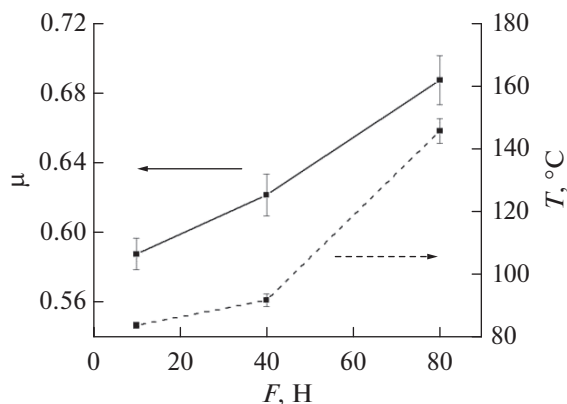


Рис. 8. Зависимость усредненных значений коэффициента трения и температуры на выходе из зоны фрикционного контакта за последние 100 м пути трения от приложенной нормальной нагрузки при скорости скольжения образцов из стали 45 после КЭПБА в течение 30 мин, равной 1.555 м/с.

ентов диффузии, соответствующих $0.096 \pm 0.002 \text{ мкм}^2/\text{с}$ для бора и $1.026 \pm 0.02 \text{ мкм}^2/\text{с}$ для азота.

3. Выявлено, что последующая после КЭПБА закалка в электролите от температуры насыщения приводит к упрочнению поверхностного слоя на глубину до 500 мкм и повышению микротвердости до 1050 HV. Упрочнение происходит за счет образования азотистого мартенсита и дисперсно распределенных боридов в зоне диффузии бора и азота при обезуглероживании поверхностной зоны и, как результат последнего процесса, увеличения концентрации углерода на глубине 150–500 мкм.

4. Показано влияние процессов высокотемпературного окисления и эрозии на формировании морфологии и шероховатости поверхности. Образующийся при обработке в водных электролитах оксидный слой подвергается частичному разрушению, что приводит к развитию рельефности и повышению шероховатости, которая растет с увеличением продолжительности обработки.

5. Трибологические испытания выявили положительное влияние бороазотирования стальной поверхности на повышение износостойкости. Показано, что с увеличением продолжительности обработки происходит снижение коэффициента трения и массового износа. После КЭПБА в течение 30 мин износостойкость повышается в 3.5 раза по сравнению с необработанной сталью. Установлено, что механизмом изнашивания бороазотированных образцов является усталостный износ при граничном трении и пластическом контакте.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10094) Костромскому государственному университету.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A. et al. // Surface and Coatings Technology. 1999. V. 122. P. 73.
2. Aliofkhazraei M., Macdonald D.D., Matykina E. et al. // Applied Surface Science Advances. 2021. V. 5. P. 100121.
3. Jin S., Ma X., Wu R. et al. // Applied Surface Science Advances. 2022. V. 8. P. 100219.
4. Bogdashkina N.L., Gerasimov M.V., Zalavutdinov R.K. et al. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2018. V. 54. P. 331.
5. Belkin P.N., Kusmanov S.A., Parfenov E.V. // Applied Surface Science Advances. 2020. V. 1. P. 100016.
6. Belkin P.N., Yerokhin A.L., Kusmanov S.A. // Surface and Coatings Technology. 2016. V. 307. P. 1194.
7. Nie X., Wang L., Yao Z.C. et al. // Surface and Coatings Technology. 2005. V. 200. P. 1745.
8. Смирнов А.А., Силкин С.А., Белкин П.Н. и др. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 81.
9. Taheri P., Dehghanian Ch., Aliofkhazraei M. et al. // Plasma Processes and Polymers. 2007. V. 4. P. 711.
10. Kuzenkov S.E., Saushkin B.P. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 1996. V. 6. P. 10.
11. Kusmanov S.A., Tambovskiy I.V., Sevostyanova V.S. // Surface and Coatings Technology. 2016. V. 291. P. 334.
12. Kusmanov S.A., Tambovskii I.V., Korableva S.S. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2022. V. 58. P. 323.

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 669.544.546+

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ТИТАНА И УГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

© 2023 г. Н. В. Огорельцева^{a, b, *}, Е. Н. Федорова^{b, c}, Г. Е. Нагибин^b,
И. И. Пузанов^a, А. С. Демьянов^b

^aООО «РУСАЛ Инженерно-технологический центр», ул. Пограничников, 37, стр. 1, Красноярск, 660067 Россия

^bФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

^cКрасноярский филиал «Федерального исследовательского центра информационных и вычислительных технологий»,
пр. Мира, 53, Красноярск, 660049 Россия

*e-mail: Nina.Ogoreltseva@rusal.com

Поступила в редакцию 08.09.2022 г.

После доработки 10.11.2022 г.

Принята к публикации 24.11.2022 г.

Проведены исследования по разработке составов защитных покрытий на основе TiB_2 и различных углеродных наполнителей, а также способу их нанесения на катодные блоки алюминиевых электролизеров. Определены физико-химические свойства (морфология поверхности частиц, гранулометрический и фазовый состав) исходных порошков диборида титана, физико-механических свойства и микроструктура лабораторных образцов защитных покрытий. Показано, что наиболее перспективными являются композиции на основе TiB_2 и углеродного наполнителя МХНУ (масса холоднонабивная низкоусадочная). Проведены высокотемпературные испытания лабораторных образцов покрытий оптимального состава с добавкой 50% МХНУ, которые показали, что покрытие смачивается расплавом алюминия и позволяет уменьшить износ катодных блоков. Покрытие толщиной 20 мм нанесено на подину опытного электролизера локально в виде полос шириной 900 мм вдоль бортов электролизера с учетом профиля износа и в настоящее время проходит промышленные испытания. Результаты мониторинга содержания титана в металле в течение 196 сут после пуска электролизера показывают эффективность использования разработанного покрытия для защиты катодных блоков от износа и увеличения срока службы.

Ключевые слова: алюминиевый электролизер, катодные блоки, защитное покрытие, диборид титана (TiB_2), углеродные наполнители

DOI: 10.31857/S0044185623700377, **EDN:** SFNHIS

ВВЕДЕНИЕ

В процессе эксплуатации алюминиевых электролизеров поверхность катодных блоков подвергается постоянному износу. В электролизерах, работающих на низкой силе тока, разрушение подины происходит медленно и равномерно. При переходе алюминиевой промышленности на высокоамперные электролизеры с обожженными анодами наблюдается быстрый химический и механический износ катодных блоков [1]. Авторами исследования [2] после детального анализа причин разрушения и специфической формы износа современных катодных устройств алюминиевых электролизеров было показано, что наиболее высокая степень локального износа наблюдается от края скоса настыли над блюмами, где отмечаются высокие значения плотности тока, а минимальная — в середине. При этом профиль износа подового блока имеет W-образную форму [1–4].

Поскольку углеродный материал катодных блоков не смачивается жидким алюминием, одним из вариантов уменьшения износа и увеличения срока службы алюминиевого электролизера является разработка смачиваемых алюминием защитных покрытий. Для защиты катодных блоков от эрозионного износа в мировой практике используются смачиваемые алюминием защитные покрытия на основе диборида титана (TiB_2), который характеризуется высокими электропроводными свойствами и высокой стойкостью к расплавам электролита и алюминия.

В работе [5] рассмотрено влияние содержания TiB_2 на стойкость композиционных материалов катодных блоков на основе TiB_2 –С к проникновению натрия при испытаниях на натриевое расширение в лабораторной электролизной ячейке (в течение 1.5 ч при 980°C , 0.5 А/см^2 , криолитовое отношение $\text{КО} = 4$). Для получения композици-

онного материала были использованы следующие компоненты: порошок TiB_2 , средний размер частиц которого $d_{\text{ср}} = 10$ мкм (10–90 мас. %); электрокальцинированный антрацит с размером частиц менее 44 мкм (5–80 мас. %); связующее (5–10 мас. %); упрочняющая добавка (0.5 мас. %). Авторы также исследовали влияние массового содержания диборида титана на смачиваемость поверхности композиционного материала расплавленным алюминием. Показано, что стойкость к проникновению натрия и смачиваемость увеличиваются с увеличением массового содержания диборида титана, по мнению авторов наиболее оптимальными являются составы с содержанием TiB_2 более 70 мас. %.

Авторы работы [6] провели исследования по смачиваемости покрытий на основе TiB_2 жидким алюминием в криолитовых расплавах. Для защиты графитизированных катодных блоков были получены покрытия с различным содержанием диборида титана (15, 25, 50 и 70 мас. %), в качестве связующего в составе материала применялся каменноугольный пек. Показано, что контактный угол смачивания для покрытия уменьшается с увеличением содержания диборида титана. Отмечено, что свойства материалов, содержащих в составе 50 и 70 мас. % TiB_2 , практически не отличаются, после 120 мин эксперимента наблюдается смачивание практически по всей поверхности. Авторы отмечают низкую скорость растворения покрытий на основе TiB_2 при электролизе. В работе также сообщается об использовании в качестве добавки углеродной фибры в количестве 2.5 мас. % для уменьшения трещинообразования покрытий.

Авторы [7] исследовали смачиваемость композиционных материалов углерод/графит/ TiB_2 . Содержание компонентов в композиционном материале составляло (мас. %): TiB_2 – 20–50%; антрацит + графит – 35–55%; связующее (пек) – 25%. Авторы пришли к выводам, что смачиваемость поверхности может быть улучшена за счет уменьшения открытой пористости путем добавления TiB_2 до 50%, высокое содержание углеродосодержащих компонентов в композиционных материалах может привести к образованию Al_4C_3 на границе раздела Al-катод.

В работе [8] обсуждается влияние TiB_2 на сопротивление ползучести и другие механические свойства в отношении с микроструктурными изменениями, которые происходят по причине проникновения электролита и растрескивания графитизированных катодных блоков и композиционного материала графит- TiB_2 при высокотемпературном электролизе алюминия. Авторами исследования показано, что образцы композиционного материала графит- TiB_2 характеризуются лучшим сопротивлением ползучести по сравне-

нию с графитовым образцом. Диборид титана, который хорошо смачивается алюминием, создает на поверхности плотный защитный слой алюминия, который блокирует проникновение электролита. Отмечается также увеличение прочности после испытаний на ползучесть для образцов графит- TiB_2 .

Ранее авторами данной статьи был предложен способ защиты катодных блоков алюминиевых электролизеров, включающий определение участков максимального износа с построением профиля износа, а также предложены составы композиций на основе диборида титана и экологически безопасного связующего для получения защитного покрытия TiB_2 -С [9, 10]. Однако, несмотря на достигнутый требуемый уровень физико-механических свойств и смачиваемость алюминием, при увеличении толщины покрытия более 6 мм, материал характеризуется слабой адгезией к поверхности катодных блоков и склонностью к трещинообразованию, что значительно ограничивает промышленное применение. Еще одним существенным фактором, ограничивающим внедрение покрытий, является высокая стоимость TiB_2 . Введение в состав композиции покрытия углеродных наполнителей и частичная защита участков наибольшего износа позволяет решить обозначенные проблемы.

В данной работе представлены результаты исследований по разработке составов защитных покрытий на основе композиций из смеси порошка диборида титана и различных углеродных наполнителей, определено влияние содержания углеродных наполнителей на микроструктуру и физико-механические свойства покрытий, в том числе, на прочность адгезии к материалу катодного блока. Приводятся результаты промышленных испытаний для выбранного оптимального состава покрытий.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходных для получения защитных покрытий использовались следующие материалы:

1) порошки диборида титана (TiB_2 , ТУ 6-09-03-7-75), которые в тексте данной статьи условно обозначены ДТ-1 и ДТ-2;

2) углеродные наполнители: масса холоднонабивная низкоусадочная (МХНУ), ТУ 1914-027-13684336-2013 (ООО “Элб Новосибирск”), графитовый порошок (ГП) фракций 0–1 мм марки МУИ-99, ТУ № 1916-003-99264460-2010 (ООО “ЧОЭЗ”), углеродная фибра (УФ) “Monsterfiber C”, ТУ 23.99.14-067-38276489-2017 (ООО “Нанотехнологический центр композитов”);

3) огнеупорное водорастворимое экологически безопасное связующее (СВ), ТУ 5746-062-58042865-2011 (ОАО “Полипласт-УралСиб”), ко-

торое относится к малоопасным веществам — 4 класс опасности, коксовый остаток при обжиге при 950°C в течение 5 ч составляет 36,4%.

Для исследования фазового состава исходных порошков TiB_2 выполнялся рентгенофазовый анализ (РФА) на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD7000, Япония (CuK_α -излучение, монохроматор). Истертая в мелкодисперсный порошок проба прессовалась вручную в стандартную кювету из кварцевого стекла. Режим съемки: диапазон от 5° до 70° по шкале 2θ , шаг — 0,03°, скорость сканирования — 1,5 град/мин. Рентгенофазовый анализ был выполнен по программе ИПС РФА с использованием базы данных рентгенофазовых стандартов минералов PDF2 для идентификации фаз и количественного РФА по мультирефлексному методу “корундовых чисел”.

Гранулометрический состав порошков определялся с использованием лазерного прибора для измерения размера частиц Analysette 22 MicroTec plus Fritsch (Германия) согласно методике ISO13320:2020.

Для исследования морфологии поверхности, формы и размеров частиц исходных порошков TiB_2 , а также микроструктуры и элементного состава защитных покрытий применялись метод сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа (СЭМ-ЭДА) на микроскопах JEOL JSM 6490-LV и JSM 7001F (Япония) с приставкой Oxford Inca Energy (Великобритания) для ЭДА. Для исследования микроструктуры вблизи поверхности раздела были подготовлены поперечные срезы образцов с использованием. Образцы шлифовались на бумаге из карбида кремния (до P1000) и очищались в спирте высокой чистоты, высушивались. Первичный визуальный контроль поверхности образцов проводился на оптическом микроскопе Nikon Eclipse LV 100.

Измерение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) образцов защитных покрытий проводилось с помощью индукционного dilatометра DIL402C фирмы Netzsch (Германия) с предварительной калибровкой прибора с использованием корундового стандарта фирмы Netzsch. Исследуемые образцы имели форму параллелепипеда с размерами $25 \times 3 \times 3$ мм³. Измерение ТКЛР проводили со скоростью 5 К/мин в интервале температур от 32,5 до 950°C в атмосфере аргона при продувке со скоростью 30 мл/мин. Были также проведены dilatометрические испытания необожженных образцов покрытий при нагреве до 950°C за 72 ч и охлаждении до 25°C.

При получении лабораторных образцов защитных покрытий использовался лабораторный миксер, весы Mettler Toledo, точностью 0,1 мг, испытательный пресс ИП-100 (максимальная нагрузка 100 кН), шкаф сушильный ШС-80-01 СПУ

и лабораторные электропечи ПВК 1.6—12 и ПВК 1.4—36.

Основные физико-механические свойства полученных покрытий определялись с использованием соответствующих стандартных методик: кажущаяся плотность и открытая пористость по ГОСТ Р ИСО 12985-2014 “Материалы углеродные для производства алюминия. Обожженные аноды и катодные блоки. Часть 2. Определение кажущейся плотности и открытой пористости гидростатическим методом”, предел прочности на сжатие по ГОСТ Р ИСО 18515-2014 “Материалы углеродные для производства алюминия. Катодные блоки и обожженные аноды. Определение предела прочности на сжатие”, удельное электросопротивление по ГОСТ 23776-79 “Изделия углеродные. Методы измерения удельного электрического сопротивления”, испытания на адгезию согласно ISO 4624:2002 “Определение адгезии методом отрыва”.

При проведении промышленных испытаний отбор проб на содержание Ti в металле производился в соответствии с методиками, действующими на предприятии АО “РУСАЛ Саяногорск”. Анализ проводился на оптико-эмиссионном спектрометре ARL3560, за результат измерений принималось среднее арифметическое значение нескольких единичных измерений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные порошки диборида титана

СЭМ-изображения и гранулометрический состав исходных порошков TiB_2 представлены на рис. 1 и 2.

По результатам исследований проб исходных порошков диборида титана установлено, что частицы порошка ДТ-1 имеют форму тонких пластин неправильной геометрии (рис. 1) и характеризуются развитой удельной поверхностью $S_{уд} = 1,2$ м²/г. В порошке отсутствуют крупные фракции, содержание мелких фракций (<10 мкм) составляет 100%. Средний размер частиц — 2,6 мкм.

Частицы порошка ДТ-2 имеют “легообразную” форму и характеризуются гладкой неразвитой поверхностью $S_{уд} = 0,1$ м²/г, присутствуют крупные агломераты частиц неправильной формы. В отличие от ДТ-1, порошок представлен частицами размером от 20 до 120 мкм, не содержит мелких фракций (<10 мкм), средний размер частиц составляет 53,2 мкм (рис. 2).

В табл. 1 представлены основные физические свойства исходных порошков диборида титана.

Для получения защитных покрытий была использована смесь порошков ДТ-1 и ДТ-2 в соотношении 1 : 1, при этом порошок ДТ-2 был предварительно отсеян для исключения крупных

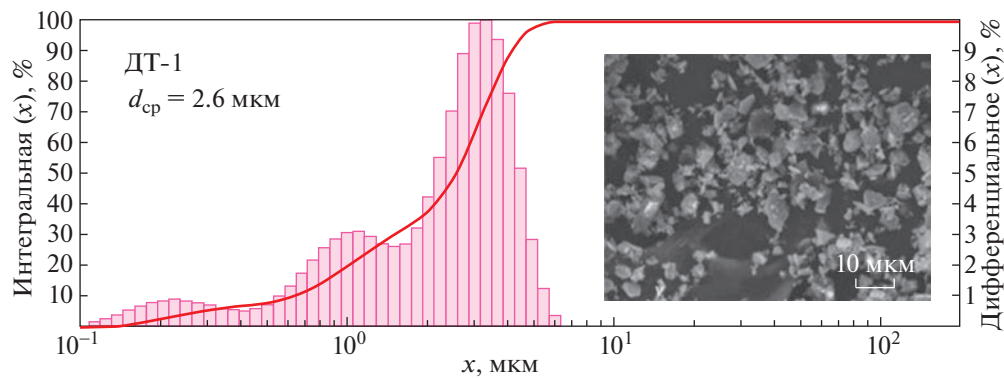


Рис. 1. Результаты гранулометрического анализа и СЭМ-фотография порошка ДТ-1.

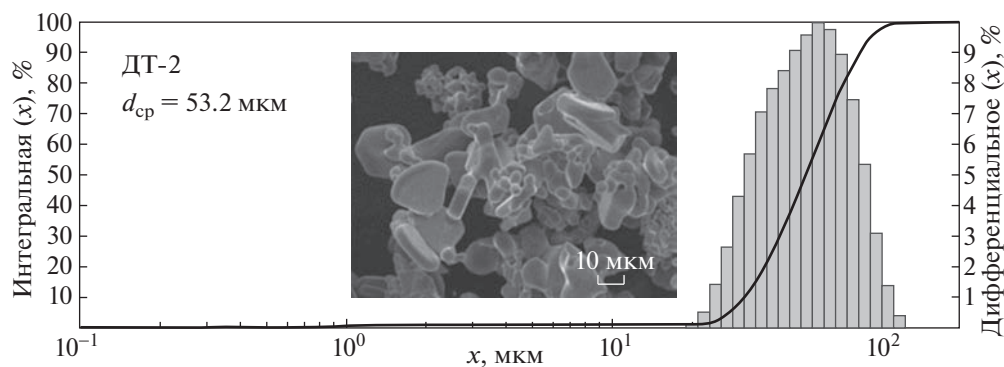


Рис. 2. Результаты гранулометрического анализа и СЭМ-фотография порошка ДТ-2.

фракций >50 мкм с целью получения полимодальной смеси частиц. Использование порошка с полимодальным распределением частиц по размерам способствует улучшению технологических свойств при подготовке композиции для получения защитного покрытия, а также повышению физико-механических свойств готового покрытия, а именно, уменьшению усадки и исключению трещинообразования [10]. Полученный порошок далее в тексте статьи обозначен ДТ.

Согласно результатам РФА, представленным на рис. 3, основной фазой анализируемого порошка ДТ является диборид титана – 95.6 мас. %, в порошке также присутствуют незначительные примеси В₁₃С₂ – 1.89 мас. %, и SiO₂ – 2.45 мас. %.

Наличие диоксида кремния обусловлено пробоподготовкой порошка в кювете из кварцевого стекла.

На рис. 4 представлены дифференциальная гистограмма и интегральная кривая распределения частиц по размерам для порошка ДТ.

Порошок ДТ, который использовался для получения защитных покрытий характеризуется полимодальным распределением частиц по размерам $d_{cp} = 4.8$ мкм.

Получение лабораторных образцов покрытий

Для получения лабораторных образцов защитных покрытий применялись три вида углеродных

Таблица 1. Физические свойства исходных порошков диборида титана

№	Порошок TiB ₂	Средний размер частиц d_{cp} , мкм	Насыпная плотность, г/см ³	Истинная плотность, г/см ³	Спец. площадь поверхности S/V , см ² /см ³	Удельная поверхность, м ² /г*
1	ДТ-1	2.6	1.03	4.13	50088.30	1.2
2	ДТ-2	53.2	1.17	4.39	2330.94	0.1

* В пересчете через специфическую площадь поверхности и истинную плотность материалов.

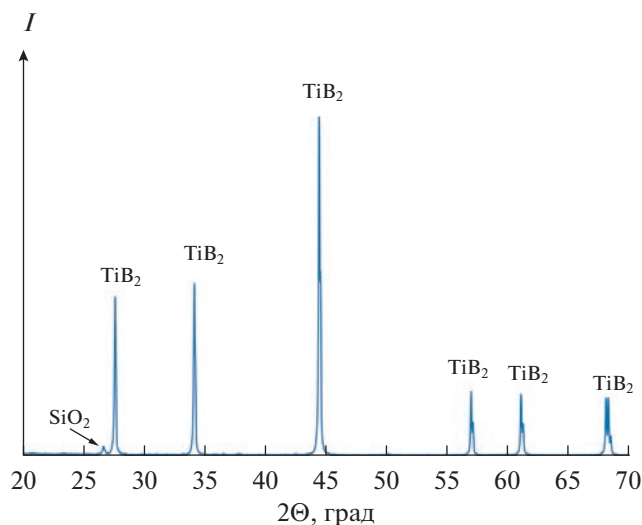


Рис. 3. Дифрактограмма порошка ДТ.

наполнителей: МХНУ, ГП и УФ. Содержание углеродных наполнителей МХНУ и ГП в защитных покрытиях варьировалось от 10 до 50 мас. %. Добавка УФ использовалась в количестве от 1 до 5 мас. %.

Предварительно подготавливался водный раствор связующего в соотношении 1 : 2 (1 часть сухого вещества на 2 части воды). Порошок диборида титана ДТ и углеродные наполнители (МХНУ, ГП, УФ) смешивали между собой в различном массовом соотношении до однородного распределения компонентов по объему. Далее к полученной смеси добавляли необходимое количество водного раствора связующего СВ, затем компоненты тщательно перемешивали миксером до получения однородной композиции по консистенции близкой к вязкой мастике. Полученную композицию наносили на углеродную подложку размерами 50 × 50 мм² методом налива с последующим выравниванием игольчатым валиком, да-

лее высушивали в течение 48 ч при комнатной температуре. После высыхания покрытие обжигалось под слоем углеродной засыпки без доступа кислорода с использованием следующего режима: нагрев с 20 до 950°C со скоростью $v = 0.32^\circ\text{C}/\text{мин}$, выдержка 5 ч при температуре 950°C, охлаждение со скоростью естественного охлаждения печи. В результате обжига в восстановительной среде предполагается формирование композиционного защитного покрытия TiB_2 —С. Толщина покрытий составила 10 ± 1 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-механические свойства лабораторных образцов покрытий

В табл. 2 представлены основные физико-механические свойства лабораторных образцов покрытий на основе композиции TiB_2 , связующего СВ и различных углеродных наполнителей.

Как видно из табл. 2, при введении любого из используемых видов углеродных наполнителей значения плотности снижаются, а открытая пористость увеличивается по сравнению с базовым составом без наполнителей (Состав № 1, табл. 2), что приводит к уменьшению предела прочности на сжатие.

Необходимо отметить, что наиболее существенное снижение физико-механических свойств покрытий наблюдается при использовании в качестве углеродного наполнителя графитового порошка. Например, для состава № 11 (50% ГП) предел прочности $\sigma_{\text{в}}^{\text{сж}}$ уменьшается более, чем в два раза с 40 до 16 МПа. Данный факт объясняется тем, что при изготовлении покрытий с добавками ГП для получения необходимой консистенции требуется использование большего количества связующего, что приводит к высокой открытой пористости и снижению других физико-механических свойств.

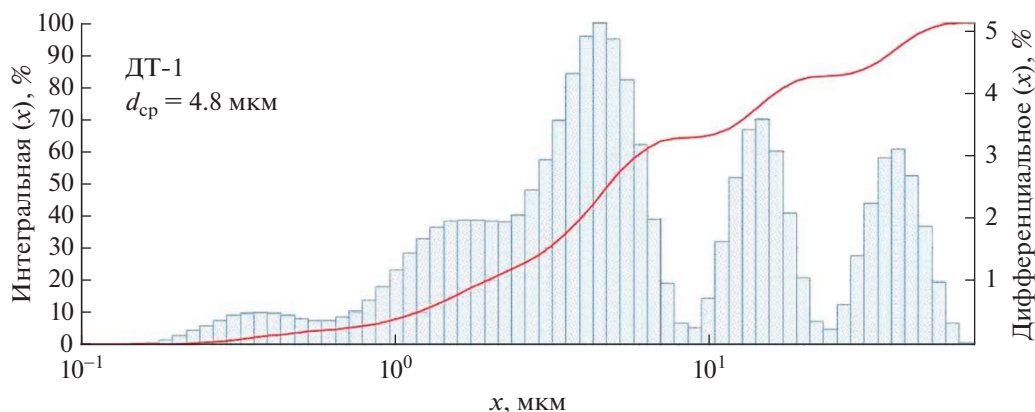


Рис. 4. Дифференциальная гистограмма и интегральная кривая распределения частиц по размерам для порошка ДТ.

Таблица 2. Основные физико-механические свойства лабораторных образцов покрытий на основе композиции TiB_2 , связующего СВ и различных углеродных наполнителей

№	Состав, мас. %	Кажущаяся плотность ρ , г/см ³	Открытая пористость Θ , %	Предел прочности на сжатие $\sigma_{\text{в}}^{\text{сж}}$, МПа
1	100 TiB_2 + 30СВ (базовый)	2.38 ± 0.2	18 ± 2	40 ± 3
Наполнитель масса холодноабивная низкоусадочная (МХНУ)				
2	90 TiB_2 + 10МХНУ + 25СВ	2.04 ± 0.1	15 ± 3	28 ± 1
3	80 TiB_2 + 20МХНУ + 25СВ	1.91 ± 0.2	19 ± 2	21 ± 1
4	70 TiB_2 + 30МХНУ + 23СВ	1.88 ± 0.1	20 ± 2	20 ± 2
5	60 TiB_2 + 40МХНУ + 22СВ	1.86 ± 0.3	21 ± 1	21 ± 1
6	50 TiB_2 + 50МХНУ + 22СВ	1.82 ± 0.3	20 ± 1	20 ± 3
Наполнитель графитовый порошок (ГП)				
7	90 TiB_2 + 10ГП + 29СВ	1.97 ± 0.2	22 ± 1	27 ± 2
8	80 TiB_2 + 20 ГП + 30СВ	1.78 ± 0.3	24 ± 2	18 ± 1
9	70 TiB_2 + 30 ГП + 32СВ	1.66 ± 0.1	23 ± 3	19 ± 3
10	60 TiB_2 + 40 ГП + 34СВ	1.60 ± 0.2	32 ± 2	17 ± 2
11	50 TiB_2 + 50 ГП + 35СВ	1.41 ± 0.1	34 ± 1	16 ± 1
Наполнитель углеродная фибра (УФ)				
12	99 TiB_2 + 1УФ + 31СВ	1.96 ± 0.1	24 ± 1	33 ± 1
13	98 TiB_2 + 2УФ + 33СВ	1.90 ± 0.3	22 ± 3	32 ± 2
14	97 TiB_2 + 3УФ + 36СВ	1.85 ± 0.1	27 ± 1	25 ± 3
15	96 TiB_2 + 4УФ + 40СВ	1.72 ± 0.2	26 ± 2	25 ± 1
16	95 TiB_2 + 5УФ + 45СВ	1.51 ± 0.1	30 ± 3	19 ± 2

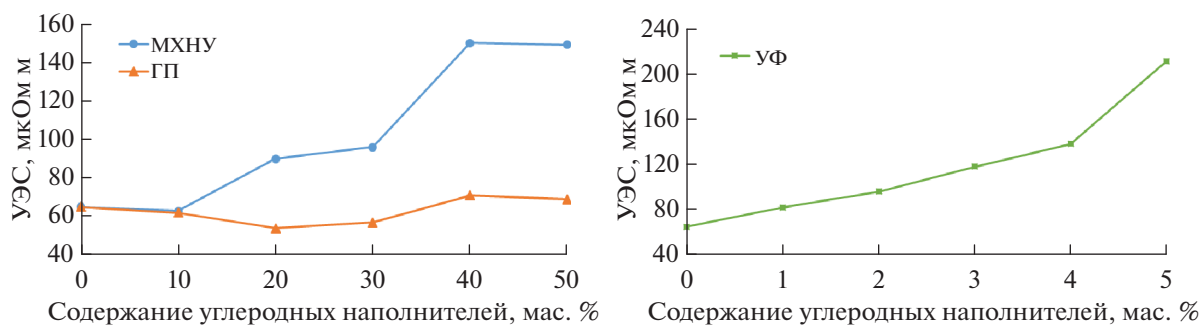
На рис. 5 представлены зависимости значений удельного электрического сопротивления (УЭС) от массового содержания углеродных наполнителей при комнатной температуре.

Из представленных графиков видно, что при введении наполнителя МХНУ значения УЭС увеличиваются с 62 до 150 мкОм м, добавка ГП не приводит к существенному повышению значений УЭС. С увеличением содержания углеродной фибры значения УЭС увеличиваются линейно.

Существенный рост значений УЭС наблюдается при введении 5 мас. % углеродной фибры.

Важно подчеркнуть, что значения УЭС для образцов покрытий с использованием углеродных наполнителей при температуре 950°C снижаются в 1.2–1.5 раза.

На рис. 6 представлены графики зависимости прочности адгезии защитного покрытия к материалу катодного блока при различном содержании углеродных наполнителей.

**Рис. 5.** Зависимости удельного электрического сопротивления от содержания углеродных наполнителей.

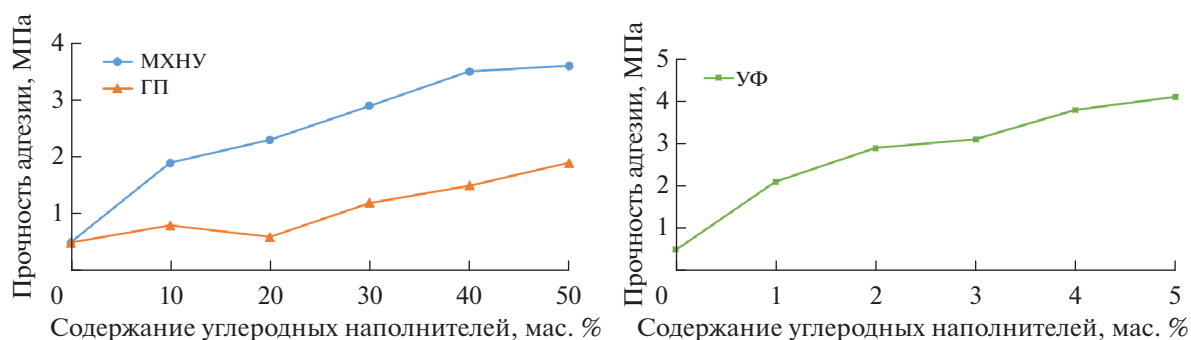


Рис. 6. Зависимость значений прочности адгезии от содержания углеродных наполнителей для покрытий толщиной 10 ± 1 мм.

Как видно из графиков, значения прочности адгезии покрытий к поверхности катодного блока растут с увеличением содержания углеродных наполнителей в составе покрытия. Для материала базового состава значение прочности адгезии не превышает 1 МПа, при введении МХНУ в количестве 50 мас. % значение $\sigma_{адг}$ увеличивается до 3.6 МПа, при использовании 50% ГП в составе композиции $\sigma_{адг}$ увеличивается до 1.9 МПа. При добавке 5 мас. % углеродной фибры прочность адгезии составляет $\sigma_{адг} = 4$ МПа.

Увеличение прочности адгезии при введении углеродных наполнителей объясняется уменьшением термических остаточных напряжений при охлаждении за счет уменьшения различий ТКЛР материала катодного блока и покрытия. Для базового состава покрытий (Состав № 1, табл. 2) ТКЛР составляет $7.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а для углеродного материала катодного блока $\alpha_{кб} = 5.32 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. При введении углеродных наполнителей, например, 40 мас. % МХНУ (Состав № 5, табл. 2), значение ТКЛР покрытия составляет $\alpha_{п} = 5.64 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что также хорошо согласуется с уменьшением деформаций (расширения/усадки) при нагреве и охлаждении в диапазоне температур 20–950°C. Для состава с 40% МХНУ, деформация расширения 0.53%, усадка – 0.58%, в то время как для базового состава значения деформации составляют порядка 0.7%.

Микроструктура лабораторных образцов покрытий

На рис. 7 представлены СЭМ-изображения поперечных срезов лабораторных образцов защитных покрытий. Для базового состава $100\text{TiB}_2 + 30\text{CB}$ (без использования углеродных наполнителей) на поверхности раздела катодный блок/покрытие наблюдаются отслоения (рис. 7а), что хорошо согласуется с результатами определения прочности адгезии. При использовании любого из трех видов углеродных наполнителей, поверхность раз-

дела катодный блок/покрытие характеризуется однородностью, отсутствием трещин и отслоений (рис. 7б, 7г).

На рис. 8 приведены СЭМ-изображения типичной микроструктуры покрытий на основе композиции из порошка диборида титана, 40 мас. % МХНУ и 40 мас. % ГП, соответственно. Результаты ЭДА свидетельствуют о наличии С, Ti, В, как основных химических элементов композиционного материала. В некоторых спектрах идентифицируется незначительное содержание S (0.3–0.7 мас. %) и Na (0.3–1.6 мас. %), которые относятся к продуктам разложения связующего. Некоторые зерна идентифицируются соединением В, Ti, О, что хорошо согласуется с данными РФА, в результате которого было установлено наличие фазы TiBO_3 в количестве 1.5–3 мас. %. Согласно данным РФА основными фазами материалов, представленных на рис. 9, являются С (графит) и TiB_2 .

Таким образом, сопоставив результаты РФА и СЭМ-ЭДА, можно сделать вывод о том, что материалы с наполнителями МХНУ и ГП характеризуются хаотичным распределением крупных включений углерода (зерна МХНУ и ГП) в матрице TiB_2 –С.

При исследовании методами СЭМ-ЭДА поверхности покрытия с добавками углеродной фибры наблюдаются четыре основных типа спектров (рис. 9, табл. 3):

- 1) включения фибры, преимущественно содержащие углерод (94–100 ат. %);
- 2) зерна диборида титана, содержание Ti (25–35 ат. %) и В (50–75 ат. %);
- 3) зерна диборида титана с небольшим содержанием углерода (до 2–7 ат. %);
- 4) соединение, включающее химические элементы Ti, В, С, О (например, спектр 6, табл. 3).

Как было отмечено выше, увеличение содержания углеродных наполнителей в составе композиции приводит к увеличению открытой пористости и снижению уровня физико-механиче-

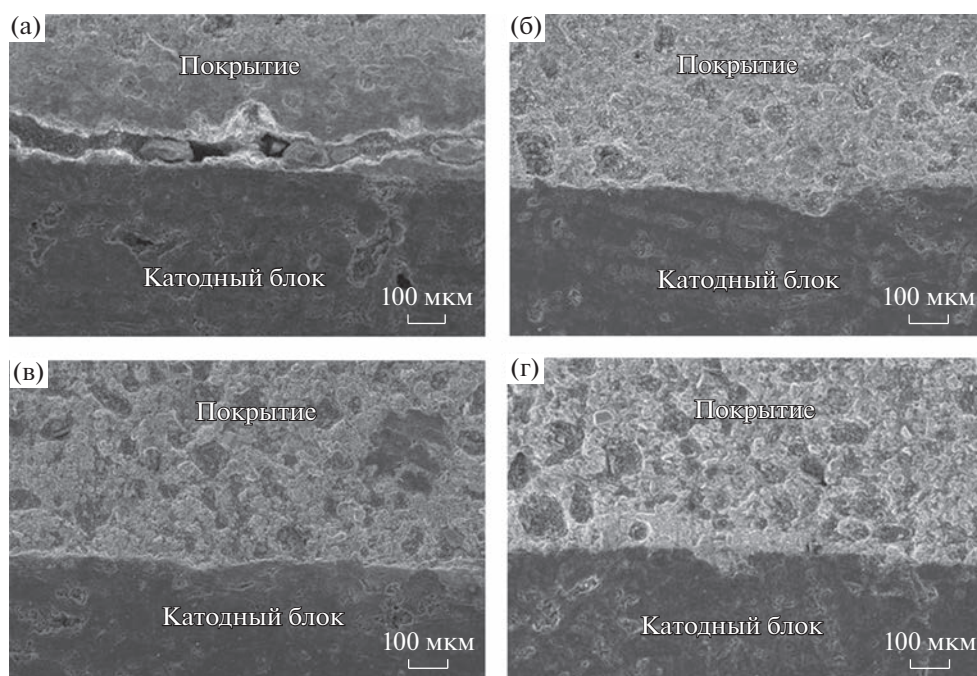


Рис. 7. СЭМ-фотографии поперечных срезов лабораторных образцов защитных покрытий вблизи поверхности раздела катодный блок/покрытие: (а) базовый состав; (б) 10% МХНУ; (в) 10% ГП; (г) 1% УФ.

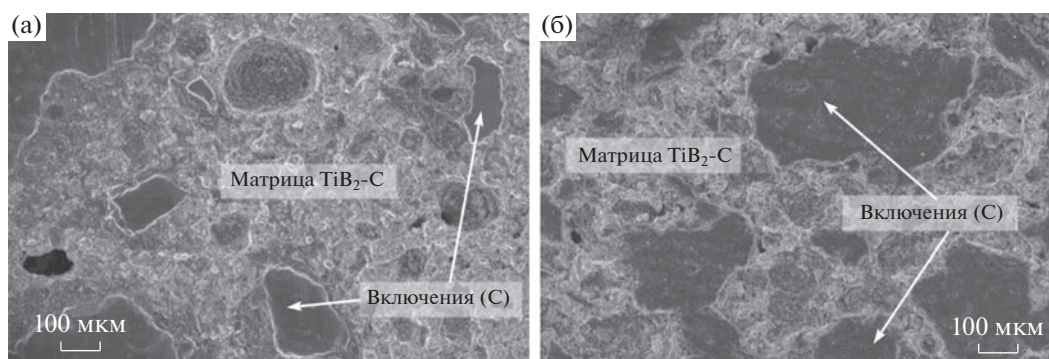


Рис. 8. Характерная микроструктура покрытий: (а) 40% МХНУ; (б) 40% ГП.

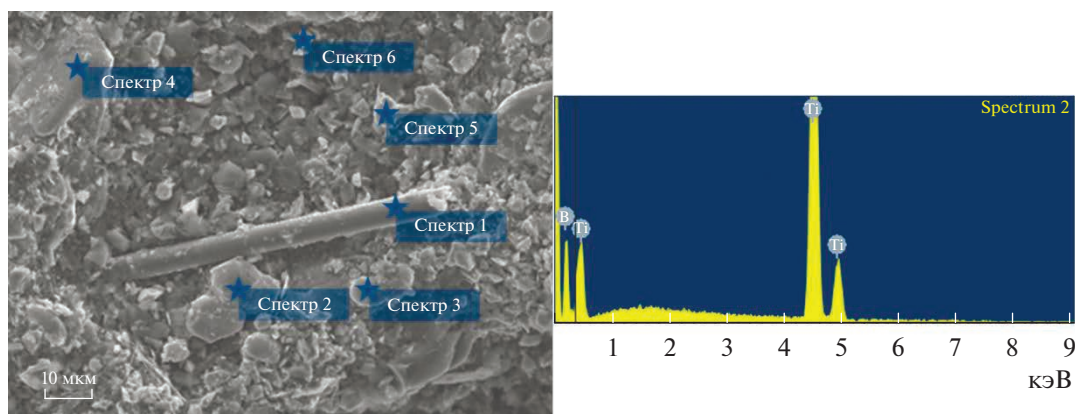


Рис. 9. Характерная микроструктура покрытия с добавкой 1 мас. % УФ и пример записи ЭДА-спектра.

ских свойств покрытий, что хорошо согласуется с исследованиями микроструктуры.

Наиболее существенное снижение свойств наблюдается при использовании в качестве углеродного наполнителя графитового порошка. Использование углеродной фибры в составе композиции покрытий, несмотря на высокие значения предела прочности на сжатие и прочности адгезии к поверхности катодного блока, с точки зрения промышленного нанесения покрытий не является перспективным. Это связано со сложностью равномерного распределения УФ на больших участках поверхности, немаловажным является также более высокая стоимость углеродной фибры. Поэтому наиболее оптимальным вариантом с точки зрения сочетания физико-механических свойств, технологических и экономических факторов является использование МХНУ в качестве углеродного наполнителя. При использовании добавок 40–50 мас. % МХНУ (Составы № 5–6, табл. 2, рис. 5, 6) физико-механические свойства лабораторных образцов покрытий существенно не отличаются, поэтому для испытаний на износ, смачиваемость и промышленных испытаний был выбран наиболее эффективный с экономической точки зрения состав $50\text{TiB}_2 + 50\text{МХНУ} + 22\text{СВ}$.

Износ и смачиваемость поверхности алюминием при электролизе

Испытания на износ для выбранного состава $50\text{TiB}_2 + 50\text{МХНУ}$ при использовании связующего СВ и пластифицированного пека производились в лабораторной ячейке, имитирующей процесс электролиза. Электролиз проводился при следующих параметрах: плотность тока – 0.8 А/см^2 ; скорость вращения – 60 об./мин; время электролиза – 5 ч; температура испытания – 950°C . Износ при электролизе с вращением проводился в натриевом электролите с $\text{КО} = 2.3$.

Внешний вид образца до и после испытаний на износ представлен на рис. 10.

Из рис. 10 видно, что поверхность образца покрытия хорошо смачивается алюминием, поэтому величина износа в лабораторных условиях не была определена количественно. Разработанное покрытие было рекомендовано для проведения промышленных испытаний.

Промышленные испытания

Промышленные испытания проводятся на высокоамперном алюминиевом электролизере с обожжёнными анодами РА-550 [11] на опытном участке АО «РУСАЛ Саяногорск». Защитное покрытие $50\text{TiB}_2 + 50\text{МХНУ} + 22\text{СВ}$ наносилось на участки подины локально в виде полос шириной

Таблица 3. Результаты ЭДА покрытия, содержащего 1% УФ

Номер точечного спектра	Содержание элементов ат. %			
	В	С	О	Ti
1	2.4	94.6	2.8	0.2
2	73.5	—	—	26.5
3	73.6	—	—	26.4
4	65.3	—	—	34.7
5	62.4	7.4	—	30.2
6	47.9	35.6	4.4	11.9

900 мм вдоль бортов электролизера с учетом профиля износа как показано на рис. 11.

Композицию покрытия наносили на поверхность катодных блоков методом налива с последующим выравниванием игольчатым валиком. Толщина покрытия составила $20 \pm 1 \text{ мм}$.

После нанесения композиция высушивалась в течение 48 ч в условиях производственного участка с последующим визуальным контролем, который подтвердил отсутствие трещин и непокрытых участков. Далее покрытие засыпалось тонким слоем графитового материала для исключения окисления покрытия в процессе обжига. Обжиг электролизера осуществлялся методом электрического нагрева, нештатных ситуаций во время обжига не было зафиксировано. Отклонений по токовой нагрузке по анодам и блумсам во время обжига также не происходило. Пуск электролизера проведен в штатном режиме. После пуска отслоений защитного покрытия не наблюдалось.

После пуска электролизера проводилась косвенная оценка износа защитного покрытия по содержанию примеси Ti в металле (рис. 12).



Рис. 10. Внешний вид образца: (а) до испытания на износ; (б) после испытания.

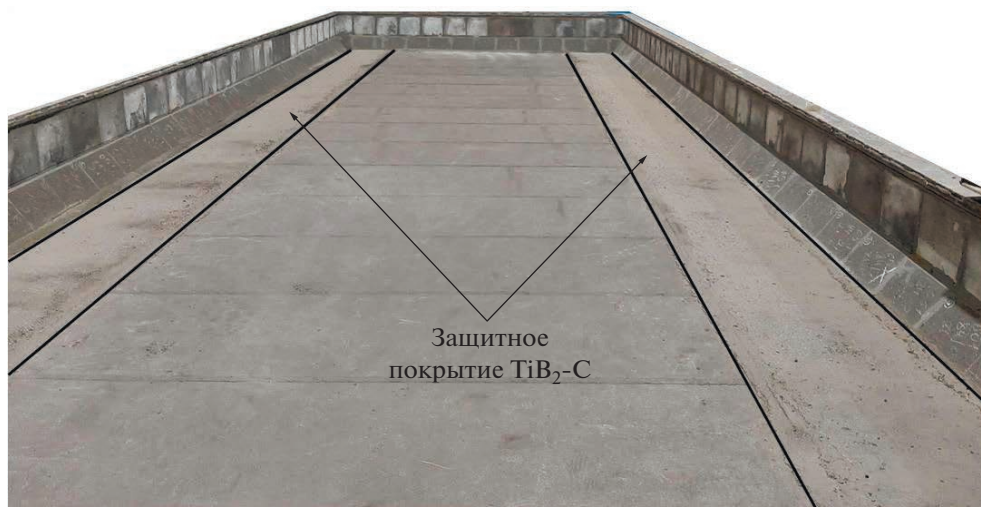


Рис. 11. Нанесенное защитное покрытие на подину электролизера.

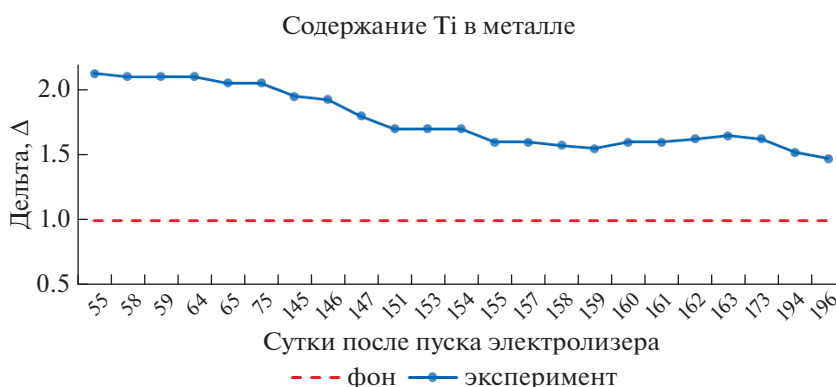


Рис. 12. Содержание титана в металле после пуска электролизера.

Для оценки содержания Ti в металле осуществлялся отбор проб с экспериментального электролизера и других электролизерах – свидетелях, данной серии.

Как видно из графика (рис. 12), содержание титана в течение 196 сут после пуска электролизера уменьшается практически линейно. После 55 сут с момента пуска экспериментального электролизера содержания Ti в металле более чем в 2 раза выше по сравнению с фоновым содержанием титана для электролизеров-свидетелей данной серии. После 196 сут эксплуатации опытного электролизера содержание титана уменьшается, но по-прежнему намного выше фонового содержания ($\Delta = 1.5$).

Таким образом, эксперимент косвенно показывает, что нанесенное покрытие характеризуется сопротивлением износу при электролизе и выполняет свою защитную функцию. В настоящее время испытания продолжаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью уменьшения износа катодных блоков и увеличения срока службы высокоамперных алюминиевых электролизеров с обожженными анодами были получены следующие результаты.

Разработаны составы защитных покрытий на основе диборида титана с различным содержанием углеродных наполнителей: массы холоднонабивной низкоусадочной и графитового порошка в количестве 10–50 мас. %; углеродной фибры в количестве 1–5 мас. %. Было отмечено, что покрытия с использованием ГП в качестве наполнителя показывают относительно низкий уровень физико-механических свойств по сравнению с МХНУ. Ухудшение свойств связано с большим расходом связующего, что приводит к увеличению открытой пористости материала покрытия после обжига и снижению физико-механических свойств. Использование углеродной фибры в составе композиции покрытий, несмотр-

ря на высокие значения предела прочности на сжатие и прочности адгезии к поверхности катодного блока, с точки зрения промышленного нанесения покрытий не является перспективным, что связано со сложностью равномерного распределения УФ на участках поверхности подины и более высокой стоимостью.

Было показано, что использование углеродных наполнителей в составе защитного покрытия позволяет решить проблему низкой адгезии к поверхности катодного блока для покрытий толщиной более 6 мм и повысить стойкость к трещинообразованию после обжига. При толщине лабораторных образцов покрытий 10 ± 1 мм значения прочности адгезии составили от 1.9 до 4 МПа в зависимости от типа наполнителя.

С точки зрения сочетания физико-механических свойств, технологических и экономических факторов в качестве наиболее оптимального варианта для нанесения на подину промышленного электролизера был выбран состав $50\text{TiB}_2 + 50\text{MXNU}$. Данный состав был рекомендован для испытаний в условиях опытного участка на АО «РУСАЛ Саяногорск». Для частичной защиты участков подины с учетом профиля износа было нанесено покрытие толщиной 20 ± 1 мм. Результаты мониторинга содержания титана в металле в течение 196 сут после пуска электролизера показывают эффективность использования покрытий для защиты катодных блоков от износа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sørli M., Øye H.A.* Cathodes in Aluminum Electrolysis, Aluminum Verlag, 3rd edition, 2010. P. 662.
2. *Фещенко Р.Ю., Ерохина О.О.* // Инновация в науке: Сборник статей по материалам LXVI международной научно-практической конференции № 12(61). Часть II. Новосибирск: СиБАК. 2016. С. 66–73.
3. *Dreyfus J.-M., Lacroix S.* // Light Metals. 1999. P. 199–207.
4. *Reny P., Wilkening S.* // Light Metals. 2000. P. 399–404.
5. *Li J., Fang J., Li Q., Lai Y.* // J. Cent. S. Univ. Technol. 2004. V. 11. P. 400–404.
6. *Ibrahim M.O., Foosnæs T., Øye H.A.* // Light Metals. – TMS (The Minerals, Metals & Materials Society). 2006. P. 691–696.
7. *Xue J., Chen X., Gao Y., Zhu J.* // Light Metals. – TMS (The Minerals, Metals & Materials Society). 2010. P. 383–386.
8. *Wang Z., Li H., Zhang C., Xue J., Liu X., Li X., He D.* // Ceramics International. 2021. V. 47. Issue 9. P. 12096–12103.
9. *Ogoreltceva N., Fedorova E., Puzanov I., Zavadyak A., Nagibin G., Kirillova I.* // Procedia Structural Integrity. 2020. V. 28. P. 1340–1346.
10. *Nagibin G.E., Fedorova E.N., Dobrosmyslov S.S., Kirillova I.A., Zavadyak A.V., Puzanov I.I.* Method for the protection of cathode blocks of aluminum electrolytic cells with calcined anodes: protective composition and coating. Patent RU 2724236C9, publ. 22.06.2020, Bull. № 25.
11. *Mann V., Zavadyak A., Puzanov I., Platonov V., Pingin V.* // Light Metals. 2018. P. 715–719.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК 621.793.14+620.193.013

КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕДИЦИНСКОГО СПЛАВА TiNi С БИОИНЕРТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

© 2023 г. В. И. Урбан^{а, *}, В. В. Рубаник^а, В. В. Рубаник мл.^а, Д. А. Багрец^а, В. Г. Дородейко^б,
D. E. L. Vieira^с, A. N. Salak^{с, **}

^аГНУ “Институт технической акустики НАН Беларуси”, Витебск, Республика Беларусь

^бЗАО “Медицинское предприятие Сумур”, Витебск, Республика Беларусь

^сDepartment of Materials and Ceramic Engineering, CICECO-Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, Aveiro, Portugal

*e-mail: ita@vitebsk.by

**e-mail: salak@ua.pt

Поступила в редакцию 29.09.2022 г.

После доработки 27.04.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

Проведен сравнительный анализ барьерных свойств и коррозионной устойчивости биоинертных покрытий из тантала, нитрида циркония, нержавеющей стали марки 12X18H10T, а также алмазоподобного покрытия (DLC), нанесенных на поверхность медицинского сплава Ti–50.8 ат. % Ni (TiNi). Все указанные покрытия характеризуются высокими барьерными свойствами по отношению к выходу никеля в биосреду в течение продолжительного времени, тогда как в случае TiNi без покрытия концентрация никеля в тестовом растворе быстро растет и превышает уровень допустимого количества миграции уже после 60 сут выдержки. Гальванические пары TiNi – биоинертное покрытие демонстрируют коррозионное поведение, определяемое природой материала покрытия. Наиболее устойчивой к гальванической коррозии является пара TiNi – Ta, для которой не было выявлено никаких признаков коррозионных процессов ни на одном из элементов пары после выдержки в модельном растворе в течение 24 ч. Пары TiNi–12X18H10T и TiNi–DLC показывают худшую коррозионную устойчивость среди исследованных пар: обширные области коррозии наблюдались на одном из элементов пар.

Ключевые слова: никелид титана, ZrN покрытие, Ta покрытие, покрытие из нержавеющей стали марки 12X18H10T, алмазоподобное покрытие, гальваническая пара, стационарный потенциал, анодный ток

DOI: 10.31857/S0044185623700523, **EDN:** WSCZSV

ВВЕДЕНИЕ

Интеллектуальные материалы с эффектом памяти формы на основе никелида титана (TiNi) благодаря своим уникальным свойствам, таким как эффект памяти формы и сверхупругость, получили широкое применение в различных сферах хозяйственной деятельности человека для решения разнообразных задач. Одной из таких сфер является медицина, где, в частности, для нужд ортодонтии из проволоки на основе нитинола создают ортодонтические дуги для брекет-систем [1, 2].

В то же время, до сих пор нет единого мнения относительно биоприменимости никелида титана, из-за присутствия в его составе токсичного никеля, [3, 4]. Потенциальная миграция никеля, оказывающая канцерогенное и аллергенное воздействие на биоорганизмы, из сплава в биосреду

по-прежнему является сдерживающим фактором для массового применения TiNi в медицине.

Одним из методов предотвращения диффузии никеля является создание на поверхности TiNi биоинертного барьерного слоя с высокой коррозионной стойкостью [5, 6]. В качестве такого слоя используются нитриды, оксиды и интерметаллиды Ti, Zr и Ta. Они обладают хорошими коррозионными и трибологическими свойствами [7]. Самым распространенным покрытием, на основе перечисленных металлов, является TiN. Благодаря своим декоративным свойствам (золотому цвету), на постсоветском пространстве, оно используется, преимущественно, в ортодонтии, как альтернатива золотым коронкам. На сегодняшний день существует огромная масса работ по исследованию различных свойств покрытия на основе нитрида титана. В связи с этим оно представляет невысокий научный интерес. Более

дорогим и чуть менее распространенным является покрытие на основе ZrN. Оно также широко применяется в медицине и обладает более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с TiN [8, 9]. Среди металлов, обладающих биоинертными свойствами одним из лучших является тантал. В медицине он применяется в качестве материала для протезирования, также на его основе создаются покрытия для имплантатов, например, кардиологических стентов [10, 11]. Главным его недостатком является высокая стоимость.

Также широкое применение в медицине получило алмазоподобное покрытие (DLC). Благодаря твердости алмаза и коэффициенту трения графита оно используется в качестве покрытия искусственных суставов и барьерного слоя для материалов, способных вызвать аллергическую реакцию организма [12, 13].

Другим важным требованием к барьерным слоям и защитным покрытиям является их электрохимическая совместимость с материалом основы для исключения развития коррозионных процессов вследствие электрохимического контакта разнородных металлов в условиях биологической среды, являющейся электролитом [14, 15].

В данной работе была исследована коррозионная устойчивость медицинского сплава TiNi с биоинертными покрытиями различного состава.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для проведения исследования использовали проволоочные образцы из сплава Ti–50.8 ат. % Ni (в дальнейшем – TiNi) диаметром 0.5 мм, закрепленные в виде дуги определенного диаметра на оснастке, моделирующие ортодонтические дуги. Нанесение покрытий производилось на установках УВНИПА-1-001 (“Кварц”, Россия) и ВУ-1Б (СЗОС, Беларусь) различными методами физического осаждения покрытий (ФОП):

- 1) Вакуумно-дуговым осаждением с прямым потоком (ZrN) в течение 22 минут при температуре $T \approx 450^\circ\text{C}$;
- 2) Вакуумно-дуговым осаждением с магнитной сепарацией потока (12X18H10T) в течение 21 мин при температуре $T \approx 400^\circ\text{C}$;
- 3) Импульсным вакуумно-дуговым осаждением (АПП) 15000 импульсов при температуре $T \approx 150^\circ\text{C}$;
- 4) Магнетронным распылением (Ta) в течение 3 минут при температуре $T \approx 20^\circ\text{C}$.

Время осаждения подбиралось таким образом, чтобы обеспечить толщину покрытия ~ 1 мкм.

Хотя согласно данным [16], нержавеющая сталь не относится к биоинертным материалам, выбор 12X18H10T в качестве материала покрытия в данной работе обусловлен ее широким использованием в медицине.

Наиболее распространенным методом исследования коррозионной стойкости является прямое определение степени растворения материала. В этом случае образцы помещают в растворы, моделирующие реальные среды, и через некоторые промежутки времени делают отбор проб жидкости, измеряя концентрации растворенных элементов, т.е. “выход” ионов из материала [17, 18].

Для проведения коррозионных исследований проволоочные образцы TiNi массой 36 ± 1 мг, до и после нанесения биоинертных покрытий, помещали в стеклянные колбы объемом 50 мл из медицинского светозащитного стекла марки ОС; затем колбы заполняли 0.9%-м раствором NaCl (pH 6.31) объемом 20 мл, плотно закрывали и выдерживали в течение от 7 до 60 сут. Определение содержания ионов Ti и Ni в модельном растворе проводили на атомно-эмиссионном спектрометре Vista Pro с индуктивно связанной плазмой.

Исследование электрохимической совместимости TiNi сплава с биоинертными покрытиями осуществляли методами zero-resistance ammeter (ZRA) и open circuit potential (OCP) с помощью потенциостата производства Gamry Instruments. Измерительная ячейка состояла из двух электрически связанных образцов, образующих гальванические пары, в которых одним электродом служил образец TiNi без покрытия (рабочий электрод), другим – образец TiNi с биоинертным покрытием. Таким образом, исследовались 4 гальванические пары, называемые в дальнейшем TiNi–ZrN, TiNi–12X18H10T, TiNi–Ta и TiNi–DLC.

В качестве электролита был выбран 0.3%-й раствор NaCl (pH 7), который моделирует слюну как по кислотности, так и по содержанию хлорида натрия [15]. Концы проволоочных образцов и место крепления покрывали лаком Lacomit, оставляя открытым отрезок проволоки площадью ~ 0.2 см² (рис. 1). Соотношение площадей анода и

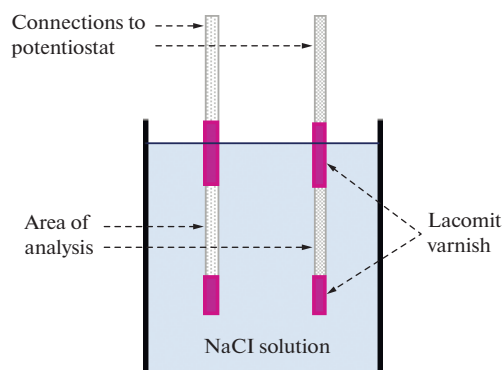


Рис. 1. Измерительная ячейка для исследования образцов TiNi с биоинертными покрытиями методами ZRA и OCP.

катода равнялось 1 : 1. Измерения проводили в течение 24 ч.

Помимо измерений методами ZRA и ОСП осуществлялась визуальная оценка коррозионных повреждений исследуемых гальванических пар.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Материалы, применяющиеся для изготовления изделий медицинского назначения, имеют строгие ограничения по показателям допустимого количества миграции (ДКМ) химических веществ в модельную среду. Для никеля этот показатель равен 0.020 мг/дм³, для титана — 0.100 мг/дм³ [19].

Исследования методом атомно-эмиссионной спектроскопии выявили существенные отличия для TiNi сплава до и после нанесения бионертных покрытий как в динамике выхода никеля, так и в абсолютных значениях его концентрации (рис. 2). Для TiNi без покрытия характерен практически линейный рост и максимальные значения на каждом временном интервале в сравнении с образцами с покрытиями. Более того, после выдержки в течение 60 суток концентрация никеля в растворе составила 0.027 мг/дм³, т.е. превысила ДКМ.

Для образцов с биоинертными покрытиями различного состава характерно замедление динамики выхода никеля после 30 суток выдержки независимо от состава покрытия. Значения концентрации никеля при максимальном времени выдержки (60 сут) варьировались от 0.005 до 0.007 мг/дм³. Следует отметить, что минимальный выход никеля наблюдался для образца с покрытием из нержавеющей стали, имеющим в своем составе никель, что подтверждает тот факт, что некоторые сплавы (в том числе, нержавеющие стали) обладают более высокой биосовместимостью, чем их отдельные компоненты, благодаря защитным свойствам поверхностного оксидного слоя [16].

Концентрация титана в модельном растворе для всех исследуемых образцов была на уровне погрешности измерения и не превышала 0.001 мг/дм³.

Сущность метода ZRA заключается в измерении тока между двумя гальванически связанными проводниками. Измеренный ток пропорционален скорости реакции восстановления на поверхности катодного элемента пары.

Среднее значение плотности анодного тока для гальванической пары TiNi–ZrN составило ~8 нА/см² (рис. 3). Кривая ОСП характеризуется незначительным ростом в течение примерно 9 ч с последующим резким падением, что может быть объяснено формированием пассивирующего слоя на поверхности ZrN (катода) в течение

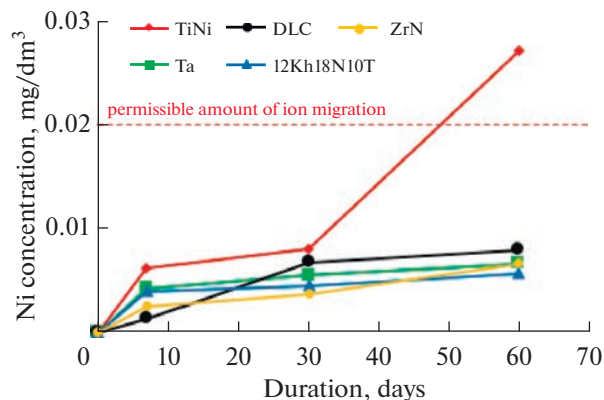


Рис. 2. Концентрация никеля в 0.9%-м растворе NaCl в зависимости от длительности выдержки в нем образцов TiNi с биоинертными покрытиями.

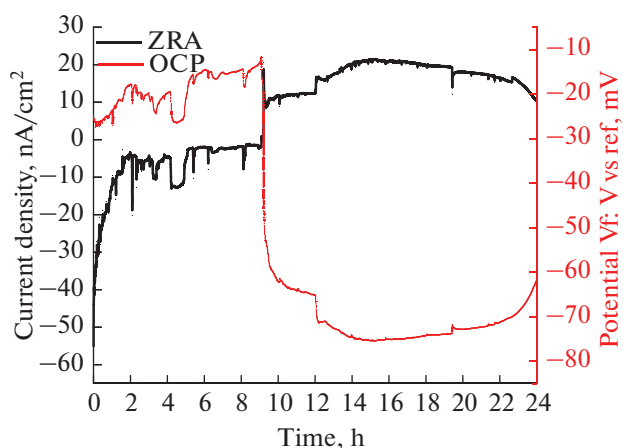


Рис. 3. Спектры ZRA и ОСП гальванической пары TiNi–ZrN, измеренные в течение 24 ч.

первых 9 ч, который затем разрушается, вызывая точечную коррозию покрытия.

Как видно из фотографий образцов после суточной выдержки в растворе 0.3% NaCl (рис. 4), поверхность образца TiNi осталась без видимых измерений, тогда как в некоторых зонах ZrN покрытия видны признаки точечной коррозии, что хорошо согласуется с результатами ОСП измерений.

Значения плотности тока для гальванической пары TiNi–I2X18N10T на протяжении всего времени измерений были близки нулю (рис. 5). Это свидетельствует о высокой степени коррозионной защиты катодного элемента пары (TiNi). Кривая ОСП, напротив, характеризуется периодическими резкими спадами с большой амплитудой, что может быть обусловлено постоянным процессом образования и разрушения оксидного

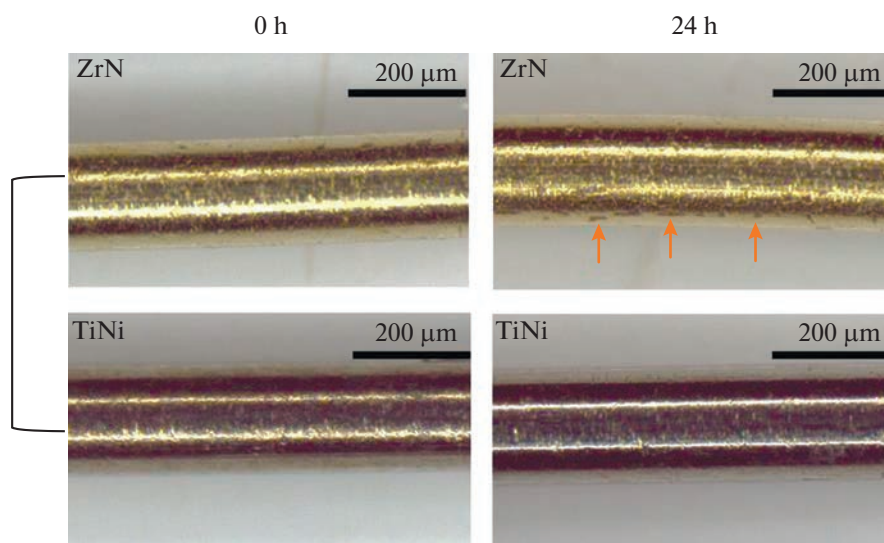


Рис. 4. Фотографии поверхности гальванической пары TiNi–ZrN до и после выдержки в 0.3%-м растворе NaCl в течение 24 ч. Места точечной коррозии указаны стрелками.

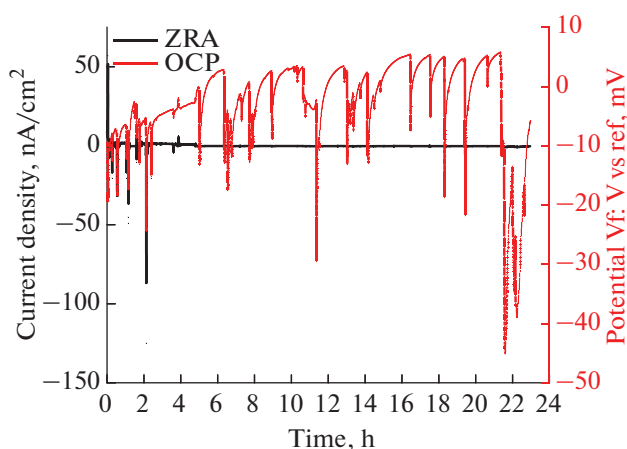


Рис. 5. Спектры ZRA и OCP гальванической пары TiNi–12X18H10T, измеренные в течение 24 ч.

слоя на поверхности электрода с 12X18H10T покрытием.

Признаков поверхностной коррозии на образце TiNi не наблюдалось, что согласуется с крайне малым значением плотности тока (ZRA). Напротив, поверхность образца с 12X18H10T покрытием оказалась полностью пораженной коррозией (рис. 6).

Кривая ZRA гальванической пары TiNi–Ta характеризуется самым высоким из всех гальванических пар ростом значения плотности тока, который замедляется ближе к окончанию периода измерения (рис. 7). Диапазон изменения плотности тока составил от 12.5 до 40 нА/см².

Кривая OCP пары TiNi–Ta демонстрирует постепенное уменьшение потенциала в течение

первых 11–12 ч выдержки. Такое поведение обусловлено формированием пассивирующего слоя на поверхности Ta-покрытия, который замедляет процесс коррозии. В дальнейшем значение потенциала остается стабильным до конца измерения. На поверхностях обоих элементов гальванической пары отсутствуют следы коррозии (рис. 8).

Результаты ZRA для гальванической пары TiNi–DLC демонстрируют довольно стабильное значение тока в течение всех 24 ч измерения (рис. 9). Кривая OCP указывает на возможное образование оксидного слоя на поверхности TiNi электрода, однако этот слой нестабилен: эволюция OCP к более положительному значению сопровождается скачками величины потенциала, которые указывают на частичное разрушение слоя и, как

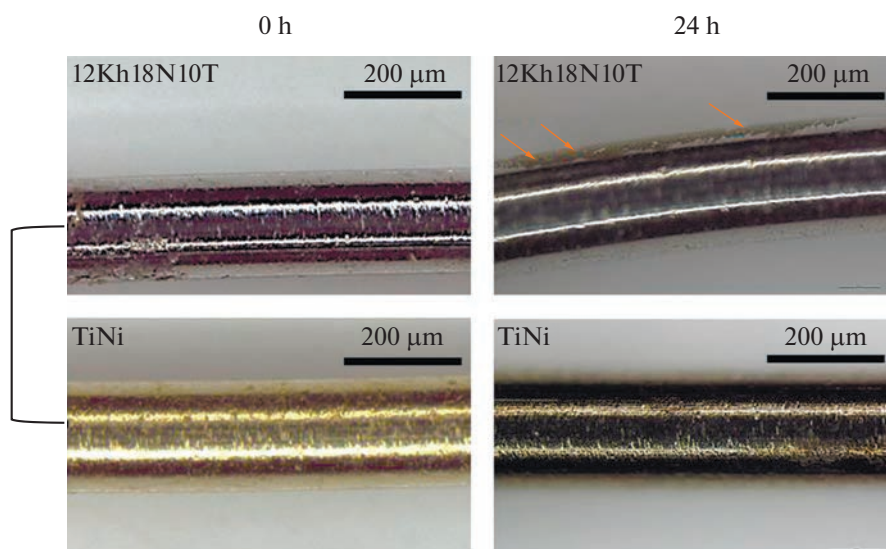


Рис. 6. Фотографии поверхности гальванической пары TiNi–12Kh18N10T до и после выдержки в 0.3%-м растворе NaCl в течение 24 ч. Места точечной коррозии указаны стрелками.

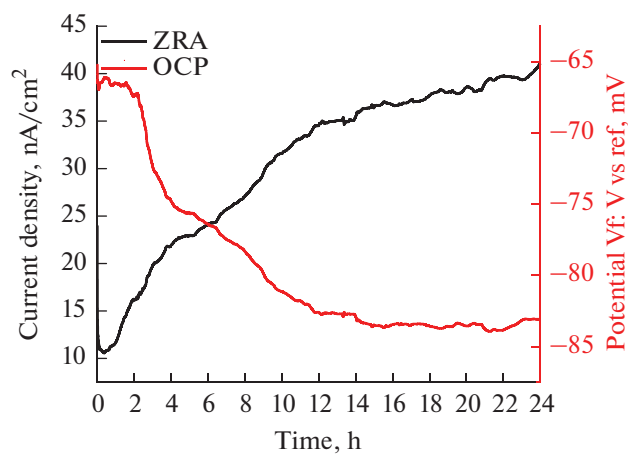


Рис. 7. Спектры ZRA и OCP гальванической пары TiNi–Ta, измеренные в течение 24 ч.

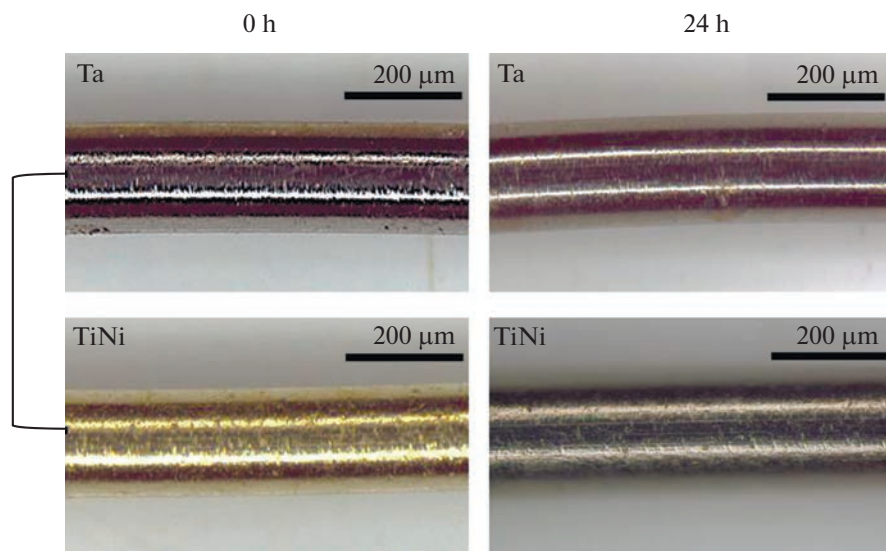


Рис. 8. Фотографии поверхности гальванической пары TiNi–Ta до и после выдержки в 0.3%-м растворе NaCl в течение 24 ч.

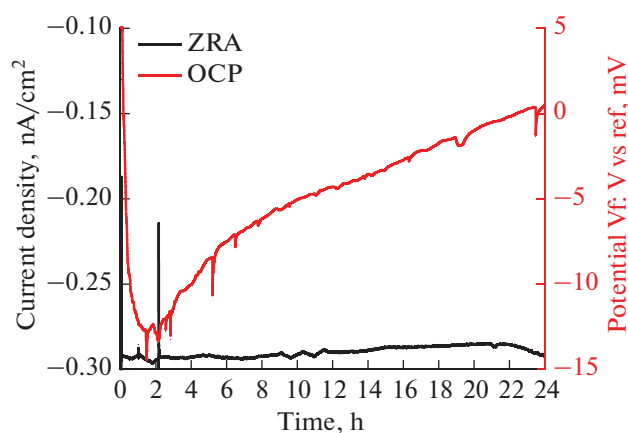


Рис. 9. Спектры ZRA и OCP гальванической пары TiNi–DLC, измеренные в течение 24 ч.

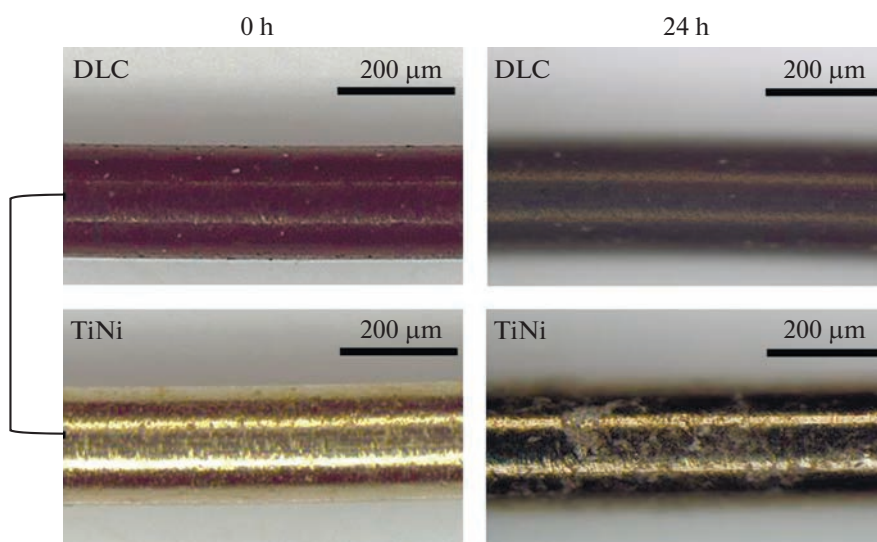


Рис. 10. Фотографии поверхности гальванической пары TiNi–DLC до и после выдержки в 0.3%-м растворе NaCl в течение 24 ч.

следствие, на развитие процесса точечной коррозии на катодном элементе пары. На фотографиях поверхности TiNi хорошо видны признаки коррозии (рис. 10).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате сравнительного анализа были сделаны следующие выводы:

1) Биоинертные покрытия из тантала, нитрида циркония, нержавеющей стали 12X18Н10Т, а также алмазоподобное покрытие, нанесенные на поверхность медицинского сплава Ti–50.8 ат. % Ni методами физического осаждения, характеризуются высокими барьерными свойствами по отношению к выходу никеля в биосреду. Максималь-

ная концентрация никеля в 0.9%-м растворе NaCl после выдержки в нем образцов TiNi с указанными выше покрытиями составила 0.005–0.007 мг/дм³, что существенно ниже допустимого порога. В свою очередь, TiNi сплав без покрытия может быть использован лишь при непродолжительном контакте с биосредой (не более 30–40 сут).

2) Среди исследованных гальванических пар, в которых одним элементов является TiNi сплав, другим — биоинертное покрытие, наибольшую коррозионную устойчивость и электрохимическую совместимость с TiNi продемонстрировали покрытия из тантала и нитрида циркония. Никаких признаков коррозионных процессов не было выявлено ни на одном из элементов пары TiNi–Ta после выдержки в модельном растворе в течение

24 ч. В паре TiNi–ZrN наблюдались лишь небольшие точечные участки коррозии на поверхности ZrN-покрытия. В паре TiNi–12X18H10T покрытие из нержавеющей стали разрушалось по всей площади, а в паре TiNi–DLC участки глубокой коррозии наблюдались на поверхности TiNi сплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюнтер В.Э. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. Томск: Изд-во МИЦ, 2006. 296 с.
2. O'Brien W.J. Dental materials and their selection. Quintessence Publ. Co. Inc. 2002. 418 p.
3. Kasprzak K.S., Bialkowski K. // J. Inorg. Biochem. 2000. V. 79. P. 231–236.
4. Takamura K., Hayashi K., Ishinishi N., Yamada T., Sugioaka Y. // J. Biomed. Mat. Res. 1994. V. 28. P. 583–589.
5. Калита В.И. // Физика и химия обработки материалов. 2000. № 5. С. 28–45.
6. Wang G., Zreiqat H. // Functional Coatings or Films for Hard-Tissue Applications: review, Materials. 2010. № 3. P. 3994–4050.
7. Уелов В.В., Злоцкий С.В., Солодухин И.А., Малашевич А.А. // Журн. Белорусского государственного университета. Физика. 2019. № 2. С. 105–111.
8. Ramoul C., Beliardouh N.E., Bahi R., Nouveau C., Djahoudi A., Walock M.J. // Tribology – Materials, Surfaces & Interfaces. 2019. V. 13(1). P. 12–19.
9. Kim W.G., Kim D.Y., Choe H.C. // J. Korean institute of surface engineering. 2008. V. 41. Issue 4. P. 163–168.
10. Мейснер Л.Л., Лотков А.И., Гудимова Е.Ю., Остапенко М.Е. // Вестник ТГУ. 2013. Т. 18. № 4. С. 1827–1828.
11. Park C., Kim S., Kim H.E., Jang T.S. // Surf. Coat. Technol. 2016. V. 305. P. 139–145.
12. Казбанов В.В., Баталов М.С., Вишневский А.А. // Проблемы здоровья и экологии. 2015. № 2(44). С. 16–23.
13. Ma W.J., Ruys A.J., Mason R.S., Martin P.J., Bendavid A., Liu Z., Ionescu M., Zreiqat H. // Biomaterials. 2007. V. 28. P. 1620–1628.
14. Bahrets D.A., Rubanik V.V., Vieira D.E.L., Salak A.N. // Russian J. Electrochemistry. 2020. V. 56. № 12. P. 989–996.
15. ГОСТ 31577-2012. Протезы зубные металлические с защитными покрытиями, Москва: Стандартинформ, 2013. 11 с.
16. Niinomi M. // JOM. 1999. V. 51. № 6. P. 32–34.
17. Hu T., Chu C., Xin Y., Wu S., Yeung K.W.K., Chu P.K. // J. Materials Research. 2010. V. 25. № 2. P. 350–358.
18. Ünal İ., Zor S., Atapek H. // Materials Science. 2012. V. 47. № 6. P. 830–837.
19. Об утверждении санитарных норм и правил “Требования к изделиям медицинского назначения и медицинской технике”: постановление Совета Министров Респ. Беларусь, 16 дек. 2013 г. № 128 // ЭТАЛОН. Законодательство Республики Беларусь / Нац. Центр правовой информ. Респ. Беларусь. Минск, 2021.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК 669.017:620.197

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НАТРИЯ НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОВОДНИКОВОГО СПЛАВА AlTi0.1, В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl

© 2023 г. И. Н. Ганиев^{а, *}, Г. М. Рахматуллоева^б, Ф. Ш. Зокиров^с, Б. Б. Эшов^б

^аГНУ “Институт химии им. В.И. Никитина” НАН Таджикистана, Душанбе, Таджикистан

^бГНУ “Центр исследования инновационных технологий” НАН Таджикистана, Душанбе, Таджикистан

^сТаджикский технический университет им. М.С. Осими, Душанбе, Таджикистан

*e-mail: ganievizatullo48@gmail.com

Поступила в редакцию 30.06.2022 г.

После доработки 17.10.2022 г.

Принята к публикации 31.10.2022 г.

Приведены результаты экспериментального исследования влияния натрия на анодное поведение алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1, в среде электролита NaCl. Исследования проведены потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 2 мВ/с. Показано, что модифицирование натрием алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 способствует смещению потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации в положительную область значений. Скорость коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 при модифицировании 0.01–0.5 мас. % натрием снижется на 10–20%. От концентрации хлорид-иона, в электролите NaCl отмечено рост скорости коррозии сплавов и смещение в область отрицательных значений величины электрохимических потенциалов.

Ключевые слова: алюминиевый сплав AlTi0.1, натрий, потенциостатический метод, стационарный потенциал, потенциал коррозии, скорость коррозии, электролит NaCl

DOI: 10.31857/S0044185623700432, **EDN:** YPLXBM

ВВЕДЕНИЕ

В большинстве случаев в электротехнике использование алюминия в качестве проводника затруднено, а часто и просто невозможно из-за его низкой механической прочности. Упрочненный холодной деформацией проводниковый алюминий теряет свою прочность при температурах около 100°C. Повышение механической прочности алюминия возможно за счет введения легирующих добавок, т.е. создания сплавов. В таком случае механическая прочность возрастает, вызывая заметное снижение электропроводности [1].

Влияние различных легирующих элементов на электропроводность и прочность алюминия показали, что наибольший рост твердости отмечается при введении малорастворимых легирующих элементов типа: Fe, Zr, Mn, Cr, Ti, Ca и Mg. Эти элементы существенно отличаются по атомным диаметрам от алюминия. Так как электропроводность является основным параметром проводникового материала, то легирующие элементы следует выбирать с учетом их влияния на изменения электропроводности [1].

В настоящее время существует несколько теорий модифицирования, однако нет единого мнения в решении этой проблемы применительно к алюминиевым сплавам. Это обусловлено, во-первых, сложностью процесса модифицирования и его зависимостью от условий плавки и литья и, во-вторых, влиянием неконтролируемых примесей и компонентов, которые могут влиять на измельчение зерна исходного сплава. Вводимая в качестве модификатора добавка в нашем случае титан, должен удовлетворять следующим требованиям: обладать достаточной устойчивостью в расплаве без изменения химического состава; температура плавления добавки должна быть выше температуры плавления алюминия. Кроме того, необходимо структурное и размерное соответствие кристаллических решеток модификатора и алюминия [2–4].

Роль модификаторов сводится к уменьшению поверхностного натяжения на гранях кристалла, что способствует увеличению скорости зарождения центров кристаллизации [5–7]. Замедление роста кристаллов приводит к увеличению числа центров кристаллизации и к измельчению структуры. Однако, четкого разделения на модифика-

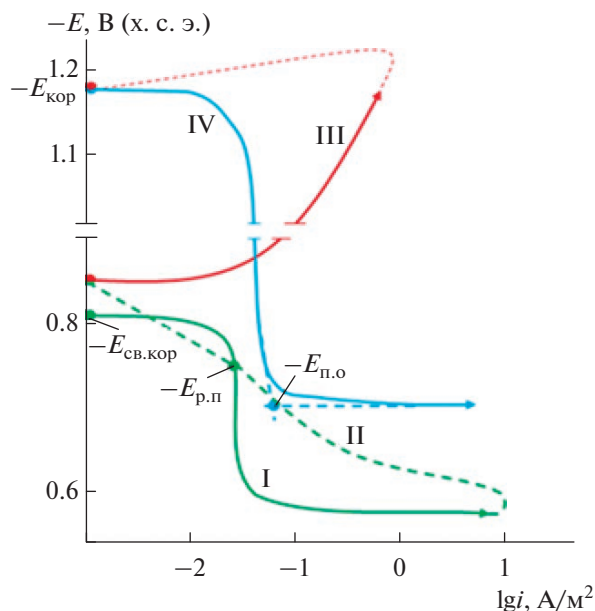


Рис. 1. Полная поляризационная кривая (скорость развертки потенциала 2 мВ/с) алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1, в среде электролита 3% NaCl.

торы первого и второго рода и легирующие элементы нет, так как нет веществ, растворимых только в жидком и абсолютно не растворимых в твердом состоянии [8].

Цель работы заключается в исследовании влияния добавок натрия на коррозионно-электрохимические свойства модифицированного 0.1 мас. % титаном алюминия марки А5, т.е. сплава AlTi0.1.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ

Для приготовления сплавов был использован алюминий марки А5 (ГОСТ 110669-01), титан марки ТГ-90 (ГОСТ 19807-91) и натрий металлический марки На-1 (ГОСТ 3273-75). Из указанных металлов получали сплавы в печах типа СШОЛ и в графитовую изложницу отливали стержни диаметром 8 и длиной 140 мм для электрохимических исследований. Рабочей поверхностью служил торец электрода. Нерабочую часть образцов изолировали смолой (смесь 50% канифоли и 50% парафина). Перед погружением образца в рабочий раствор его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжирили, тщательно промывали спиртом и затем погружали в раствор электролита NaCl. Температуру раствора в ячейке поддерживали постоянной 20°C с помощью термостата МЛШ-8.

Электрохимические испытания образцов проводили на импульсном потенциостате ПИ-50-1.1 потенциостатическим методом в потенциодина-

мическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с, в среде электролита NaCl. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный, вспомогательным—платиновый. Исследования электрохимических свойств тройных сплавов проводили по методике, описанной в работах [9–18].

В качестве примера на рис. 1 представлена полная поляризационная диаграмма для исходного алюминиевого сплава AlTi0.1, в среде электролита 3%-ного NaCl. Образцы потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении, до резкого возрастания тока в результате питтингообразования (рис. 1, кривая 1). Затем образцы поляризовали в обратном направлении (рис. 1, кривая 2) и по пересечению кривых 1 и 2 или по изгибу на кривой 2 определяли величину потенциала репассивации ($E_{р.п.}$). Далее шли в катодную область до значения потенциала -1.2 В для удаления оксидных пленок с поверхности электрода (рис. 1, кривая 3) путем подщелачивания приэлектродной поверхности. Наконец, образцы поляризовали вновь в положительном направлении (рис. 1, кривая 4) и на анодной кривой определяли величину потенциала питтингообразования.

Расчет тока коррозии как основной электрохимической характеристики процесса коррозии проводили по катодной кривой с учетом тафелевской наклонной $b_k = 0.12$ В, с учетом того, что в нейтральных средах процесс питтинговой коррозии алюминия и его сплавов контролируется катодной реакцией ионизации кислорода. Скорость коррозии, в свою очередь, является функцией тока коррозии, находимой по формуле $K = i_{кор} \kappa$, где $\kappa = 0.335$ г/(А ч) электрохимический эквивалент алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты коррозионно-электрохимических исследований алюминиевого сплава AlTi0.1 с натрием, в среде электролита NaCl представлены на рис. 2–5 и в таблице. Исследования показывают, что добавки натрия в пределах 0.01–0.5% способствуют смещению потенциала свободной коррозии в положительную область значений (рис. 2). При этом, чем больше количество модифицирующего компонента (натрия), тем положительнее потенциал свободной коррозии. Последний при переходе от среды электролита 0.03%-ного NaCl к среде электролита 3.0%-ного NaCl становится более отрицательным независимо от количества модифицирующей добавки (натрия) в сплаве AlTi0.1.

В таблице обобщены коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого провод-

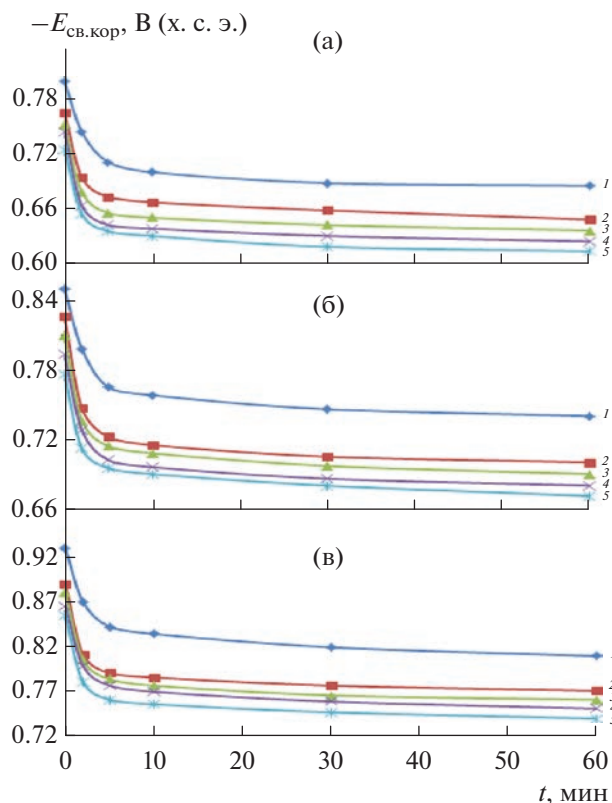


Рис. 2. Временная зависимость потенциала (х. с. э.) свободной коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 (1), содержащего натрий, мас. %: 0.01 (2), 0.05 (3), 0.10 (4), 0.50 (5), в среде электролита 0.03% (а), 0.3% (б) и 3% (в) NaCl.

никового сплава AlTi0.1, в среде электролита NaCl различной концентрации. Как видно, с ростом содержания натрия в исходном сплаве AlTi0.1 потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации смещаются в положительную область значений вследствие формирования устойчивой оксидной пленки на поверхности электрода, в среде электролита NaCl.

Скорость коррозии сплавов, содержащих 0.01–0.5% натрия на 10–20% меньше, чем у исходного алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1. Модифицирование алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 натрием способствует снижению скорости анодной коррозии, о чем свидетельствуют смещение в положительную область анодных ветвей потенциодинамических кривых сплавов с натрием (рис. 3). Видно, что анодные кривые, относящиеся к модифицированным натрием сплавам, располагаются левее кривой исходного алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1, т.е. скорость анодной коррозии у них несколько меньше, чем у исходного сплава AlTi0.1 во всех исследованных средах (рис. 3).

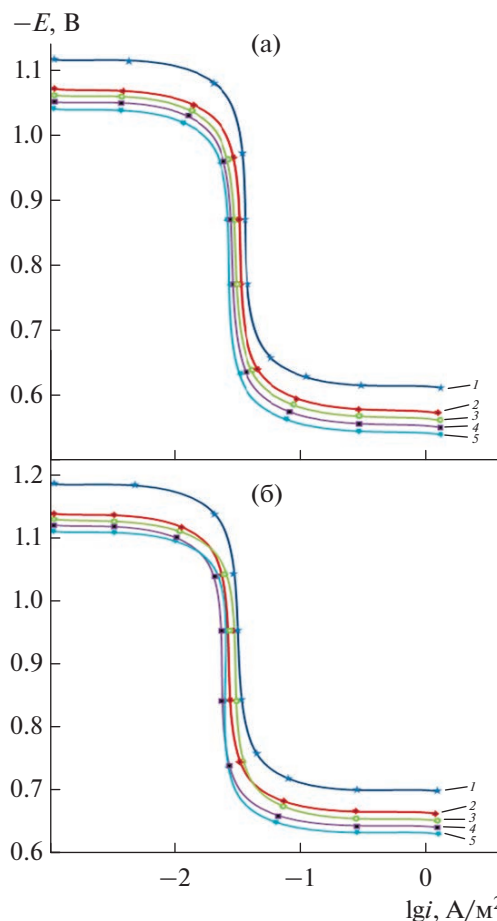


Рис. 3. Анодные ветви потенциодинамических кривых (скорость развертки потенциала 2 мВ/с) алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 (1), содержащего натрий, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5), в среде электролита 0.03% (а) и 3.0% (б) NaCl.

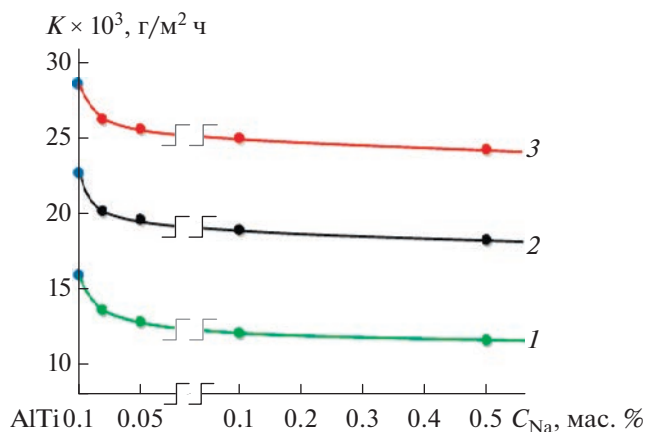


Рис. 4. Зависимость скорости коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 от содержания натрия, в среде электролита 0.03 (1), 0.3 (2) и 3.0% (3) NaCl.

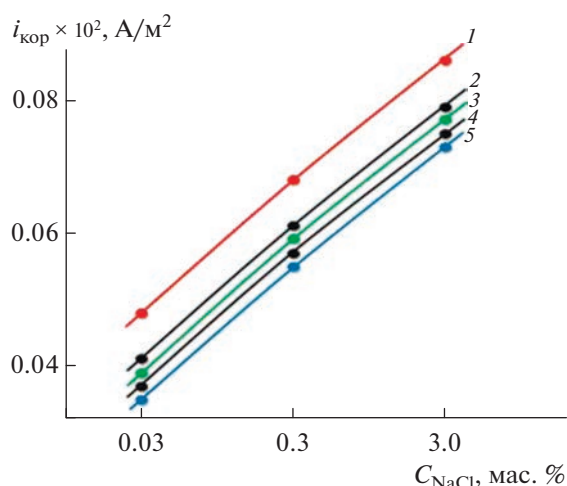


Рис. 5. Зависимость плотности тока коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 (1) с натрием, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5) от концентрации электролита NaCl.

Зависимость скорости коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 от концентрации натрия, в среде электролита 0.03; 0.3 и 3.0%-ного NaCl представлен на рис. 4. Добавки натрия к алюминиевому сплаву AlTi0.1 уменьшают скорость его коррозии во всех исследованных средах электролита NaCl.

На рис. 5 представлена зависимость плотности тока коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 от содержания натрия при различных концентрациях электролита NaCl. Основным показателем коррозии — это плотность тока анодной коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 по мере увеличения концентрации натрия снижается. Модифицирование алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 натрием в пределах 0.05–0.5 мас. % можно считать оптимальным, так как эти сплавы характеризуются минимальной скоростью коррозии. С увеличением концентрации хлорид-иона наблюдается увеличение скорости коррозии, как исходного алюминиевого сплава, так и модифицированного натрием сплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сплавы алюминия относятся к материалам с большой химической активностью, которые легко вступают в соединение с кислородом. В результате такого процесса на их поверхности мгновенно образуются тонкие оксидные пленки, толщина которых в естественных условиях достигает 0.01–0.02 мкм и может быть увеличена путем химического или анодного оксидирования до 5 или 50 мкм, соответственно [19, 20].

Таблица 1. Коррозионно-электрохимические характеристики (х. с. э.) алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с натрием, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание натрия в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х. с. э.)				Скорость коррозии	
		$-E_{\text{св. кор}}$	$-E_{\text{кор}}$	$-E_{\text{п. о}}$	$-E_{\text{р. п}}$	$i_{\text{кор}} \times 10^2, \text{ А/м}^2$	$K \times 10^3, \text{ г/м}^2 \text{ ч}$
0.03	0.0	0.685	1.120	0.610	0.660	0.048	16.0
	0.01	0.648	1.075	0.570	0.620	0.041	13.7
	0.05	0.636	1.066	0.560	0.610	0.039	13.0
	0.1	0.624	1.054	0.551	0.600	0.037	12.3
	0.5	0.613	1.043	0.541	0.591	0.035	11.7
0.30	0.0	0.740	1.150	0.650	0.690	0.068	22.7
	0.01	0.700	1.108	0.610	0.649	0.061	20.4
	0.05	0.690	1.100	0.600	0.640	0.059	19.7
	0.1	0.680	1.090	0.591	0.631	0.057	19.0
	0.5	0.671	1.080	0.582	0.622	0.055	18.4
3.00	0.0	0.809	1.180	0.700	0.750	0.086	28.8
	0.01	0.770	1.148	0.668	0.719	0.079	26.4
	0.05	0.760	1.138	0.660	0.710	0.077	25.7
	0.1	0.750	1.129	0.651	0.701	0.075	25.1
	0.5	0.739	1.120	0.642	0.692	0.073	24.4

Коррозионная стойкость алюминия и его сплавов в различных агрессивных средах во многом зависит от стойкости в этих средах оксидной пленки, а также от химического состава сплава, вида термической обработки поверхности детали. Известно, что на коррозионную стойкость алюминиевых сплавов отрицательно влияют добавки железа, никеля, олова, свинца и других примесей, образующих различные фазы [20].

Коррозионная стойкость таких сплавов определяется не только химическим составом, но и характером кристаллизации избыточных фаз, определяющих их структуру, то есть формой их выделения. Как известно, модификацией (измельчением) двойных и тройных эвтектик в структуре сплава можно значительно изменить как механические свойства, так и коррозионную стойкость. Повышение качества алюминиевых сплавов неразрывно связано с разработкой новых марок сплавов и прогрессивных технологических процессов плавки и литья, обеспечивающих повышение технико-экономических показателей производства и применение изделий из них. Качество изделий зависит также от химического состава и структуры литого металла [19, 20].

Положительное действие натрия на анодные свойства алюминиевого проводникового сплава $AlTi0.1$ не может объясняться только улучшением электрохимических показателей анодного процесса или уплотнением защитного фазового слоя оксидов малорастворимыми продуктами окисления. Стойкость алюминия зависит также от изменения структуры при модифицировании его титаном и натрием, то есть от величины кристаллов фаз в структуре сплавов. Как известно, модификаторами структуры сплава могут служить металлы, имеющие малую межатомную связь и следовательно, низкую температуру плавления, малую прочность и твердость. К таким металлам относятся и щелочные металлы.

Таким образом, установлено положительное влияние добавок натрия на анодные характеристики и скорости коррозии алюминиевого проводникового сплава $AlTi0.1$, в среде электролита $NaCl$. Установленные закономерности могут использоваться при разработке состава новых проводниковых сплавов на основе алюминия для нужд электротехники и кабельной техники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Захаров М.В., Лисовская Т.Д. // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1965. № 3. С. 51–55.
2. Мальцев М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1984. 282 с.
3. Куцова В.З., Погребна Н.Є. Хохлова Т.С. Алюміній та сплави на його основі. навч. Посібник. Д.: Пороги, 2004. 135 с.
4. Оно А. Затвердевание металлов. М.: Металлургия, 1980. 147 с.
5. Чалмерс Б. Теория затвердевания. М.: Металлургия, 1986. 287 с.
6. Тушинский Л.И. Теория и технология упрочнения металлических сплавов. Новосибирск: Наука, 1990. 306 с.
7. Калинина Н.Е. Термоупрочняющая обработка многокомпонентных алюминиевых сплавов. Новые процессы термической обработки. Харьков: ННЦХФТ., 2004. С. 171–199.
8. Ганиев И.Н., Пархуттик П.А., Вахобов А.В., Куприянова И.Ю. Модифицированием силуминов стронцием. Минск: Наука и техника, 1985. 152 с.
9. Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. М.: Химия, 1972. 240 с.
10. Ганиев И.Н. // Журн. прикладной химии. 2004. Т. 77. № 6. С. 939–943.
11. Ганиев И.Н., Алиев Дж.Н., Нарзуллоев З.Ф. // Журн. прикладной химии. 2019. Т. 92. № 11. С. 1420–1426.
12. Ганиев И.Н., Нуров Н.Р., Якубов У.Ш., Ботуров К. // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. 2022. Т. 24. № 1. С. 62–69.
13. Ганиев И.Н., Додхоев Э.С., Якубов У.Ш. // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. 2021. Т. 77. № 1. С. 19–23.
14. Зокиров Ф.Ш., Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Сангов М.М. // Докл. АН Республики Таджикистан. 2019. Т. 62. № 1–2. С. 93–98.
15. Ганиев И.Н., Додхоев Э.С., Сафаров А.Г., Якубов У.Ш. // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. 2021. Т. 23. № 1. С. 13–19.
16. Ганиев И.Н., Файзуллоев Р.Дж., Зокиров Ф.Ш. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2021. № 58(84). С. 33–37.
17. Бокиев Л.А., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Хакимов А.Х., Якубов У.Ш. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2019. № 3 (37). С. 79–89.
18. Зокиров Ф.Ш., Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Сангов М.М. // Вестник Таджикского технического университета. Серия: Инженерные исследования. 2018. № 3 (43). С. 30–33.
19. Строганов Г.Б., Ротенберг В.А., Гершман Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием. М.: Металлургия, 1977. 272 с.
20. Постников Н.С. Коррозионностойкие алюминиевые сплавы. М.: Металлургия. 1976. 301 с.

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 54.08

АЦЕТОН-НЕЙТРАЛЬНЫЙ АДСОРБЦИОННЫЙ СЕНСОР ВЛАЖНОСТИ ВЫДЫХАЕМОГО ВОЗДУХА ПРИ ДИАГНОСТИКЕ САХАРНОГО ДИАБЕТА

© 2023 г. В. Н. Симонов^{a, b, *}, А. А. Фомкин^a, А. В. Школин^a, И. Е. Меньщиков^a

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ),
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

^bНациональный-исследовательский ядерный университет “Московский инженерно-физический институт”,
Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия

*e-mail: simonov.valer@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.02.2023 г.

После доработки 23.04.2023 г.

Принята к публикации 11.05.2023 г.

Разработан ацетон-нейтральный адсорбционный сенсор влажности выдыхаемого воздуха, который может быть использован в методике диагностики диабета. В конструкции сенсора использовали молекулярное сито — цеолит КА, гранула которого приклеена к пластине кварцевого резонатора продольных колебаний. Порог чувствительности сенсора по парам воды составляет 0.05% относительной влажности. Вследствие проявления молекулярно ситового эффекта молекулы ацетона проникают в поры цеолита лишь при концентрациях выше ~5%. Поэтому сенсор чувствителен к адсорбции паров воды и не чувствителен к парам ацетона, а также другим летучим органическим соединениям, содержащимся в выдыхаемом воздухе. Содержание ацетона и других биомаркеров заболеваний в выдыхаемом воздухе, может быть определено соответствующим специальным сенсором для определения сахарного диабета, рака легких, дисфункции органов пищеварительной системы и других заболеваний.

Ключевые слова: кварцевые сенсоры влажности, промышленные микропористые адсорбенты, активные угли, цеолиты, сахарный диабет

DOI: 10.31857/S004418562370050X, **EDN:** YEQQVM

ВВЕДЕНИЕ

Среди заболеваний, связанных с нарушением метаболизма, наиболее тяжелые социально-экономические потери общество несет от сахарного диабета (СД) и его осложнений. Поэтому методы быстрой неинвазивной диагностики СД и оценки состояния таких пациентов представляют большой практический интерес. Регистрация летучих органических соединений (ЛОС) в выдыхаемом воздухе является перспективным подходом для оперативного неинвазивного анализа метаболических процессов в организме [1–3]. Для надежного обнаружения определенной стадии СД необходим контроль достаточно большого числа летучих органических соединений (ЛОС) [4–8]. Однако, одним из основных маркеров СД является ацетон, т.к. контроль ацетона в выдыхаемом воздухе обеспечивает 76% чувствительности и 81% специфичности при разделении пациентов с диабетом и здоровых лиц [9].

В нормальных условиях концентрация ацетона в выдыхаемом воздухе у здоровых людей не

превышает 3–5 мг/м³ (1.24–2.07 ppm). У людей, болеющих сахарным диабетом концентрация ацетона достигает 8–10 мг/м³ (3.31–4.14 ppm) [10].

Создание новых высокоэффективных сорбционно-селективных сенсоров ацетона создает предпосылки для разработки новой методики определения наличия диабета. В пористых структурах адсорбентов величина адсорбции зависит как от физико-химических свойств каждого компонента, его парциального давления, так и от пористой структуры адсорбента, химического состояния его поверхности. Основные объемные компоненты выдыхаемого воздуха включают: азот (N₂ ~ 79.7 об. %); кислород (O₂ ~ 16.3 об. %); углекислый газ (CO₂ ~ 4 об. %). Однако их адсорбция и изменение ее в зависимости от условий жизнедеятельности человека относительно невелики. Иначе обстоит дело с парами воды. В [11] было показано, что относительная влажность Ψ выдыхаемого воздуха в спокойном состоянии у разных людей и в разное время находится в диапазоне 41.9–91.0% (~1.8–5.3 об. %). Сорбционная

активность паров воды при таких концентрациях по отношению ко многим адсорбентам, имеющим высокую чувствительность к парам ацетона, весьма велика, что затрудняет определение ацетона в выдыхаемом воздухе. Сравнение приведенных значений концентрации ацетона и воды однозначно указывает на необходимость снижения влажности выдыхаемого воздуха для надежного определения концентрации ацетона сорбционными сенсорами. С этой целью в блок подготовки анализируемого воздуха наряду со средствами осушки вводится сенсор влажности анализируемого газового потока [12–14]. Данная работа посвящена разработке такого сенсора.

В соответствии с этим в разрабатываемой методике в блок подготовки компонентного состава газового потока введены сенсоры влажности и паров ацетона. В данной работе моделирование процесса селективной сорбции паров ацетона осуществляли путем специального задания модельных смесей определенной влажности и концентрации паров ацетона.

СЕНСОР ПАРОВ ВОДЫ

Полностью осушить выдыхаемый воздух без потерь паров ацетона практически невозможно, но можно понизить их концентрацию до приемлемых контролируемых значений, например, методом селективной сорбции воды на молекулярно-ситовом адсорбенте. Сенсор паров воды (СПВ) должен быть малочувствительным к другим парам и газам, входящим в состав выдыхаемого воздуха. Для упрощения всей системы контроля состава воздуха, желательно, чтобы конструкция СПВ была однотипна с разработанным ранее сенсором паров ацетона [15].

Известно, что размеры пор адсорбента во многом определяют его адсорбционные свойства. Подбирая адсорбенты по размерам пор, можно эффективно управлять чувствительностью и селективностью адсорбционных сенсоров при условии, что свойства адсорбента сохраняются при изготовлении сенсора. Исследуемые в данной работе сенсоры реализуются на кварцевом резонаторе продольных колебаний [16]. Это позволяет использовать в сенсоре объемные фрагменты промышленных адсорбентов, присоединяя эти фрагменты компаундом к торцу кварцевого резонатора (КР). В результате добротность колебательной системы остается достаточно высокой, а структура и адсорбционные свойства адсорбента не изменяются. Поэтому такой подход представляется перспективным для решения поставленной задачи. Учитывая, что размеры молекул ацетона и воды составляют соответственно 6.16 и 2.8 Å [17], логично выбрать адсорбент для СПВ с размером пор в промежутке между этими значениями. Из ряда цеолитов марок: КА (размер

пор ~3 Å), NaA (~4 Å), CaA (~5 Å), CaX (~8 Å), NaX (8–10 Å) в качестве такого адсорбента в данной работе рассматривается цеолит марки КА.

Известно, что цеолит КА наряду с уникальным свойством адсорбировать практически только воду, имеет и ряд свойств, которые осложняют его использование в сенсоре. Во-первых, для полного извлечения воды из цеолита его необходимо регенерировать, нагревая до 400–500°C, что затруднительно при работе с КР, во-вторых, ярко выраженная нелинейность изотермы адсорбции воды в области от нуля до единиц процента относительной влажности затрудняет обработку выходного сигнала сенсора. В данной работе использовали цеолит КА без глубокой регенерации, что приводит к снижению эффективности адсорбционной способности материала, но зато позволяет использовать ту часть изотермы адсорбции (свыше 2% влажности), которая имеет достаточно плавный монотонный характер [18].

Это позволяет, при необходимости, обойтись частичной регенерацией цеолита путем нагрева до температур 120–130°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ, РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изготовления экспериментальных образцов сенсоров были использованы кварцевые резонаторы частотой 100 кГц (ОАО “Пьезо”, Россия). КР имел размеры 27 × 3.5 × 0.7 мм. Размеры фрагмента цеолита КА после присоединения к КР и последующей подшлифовки составили ~0.4 × 1.0 × 2.0 мм.

Присоединение адсорбента к КР осуществлялось эпоксидным компаундом по ограниченной области, чтобы влияние адсорбента и компаунда на добротность КР было минимальным. После сборки сенсор подвергали термической обработке в течение нескольких часов при температуре 120–130°C для удаления из пор цеолита КА излишков воды и летучих компонентов компаунда, которые адсорбируются в процессе изготовления сенсора. Конструкция СПВ отличается от конструкции сенсора паров ацетона, описанного в [15], только материалом адсорбента.

В качестве анализируемого газа использовали смеси азота с парами воды или парами ацетона. В испытаниях использовали азот высокой чистоты (ГОСТ 9293-74), воду квалификации “бидистиллят” (ГОСТ Р 58144-2018), ацетон квалификации “чистый для хроматографии” (ТУ 6-09-1707-77). Испытания СПВ проводили на стенде, изображенном на рис. 1, при температуре 22 ± 3°C.

Необходимую концентрацию смеси формировали в баллоне 1 (рис. 2), который при открытых кранах 7 перед началом испытаний продували сухим азотом из баллона 2 для удаления посторонних компонентов. Для пассивного термостатиро-

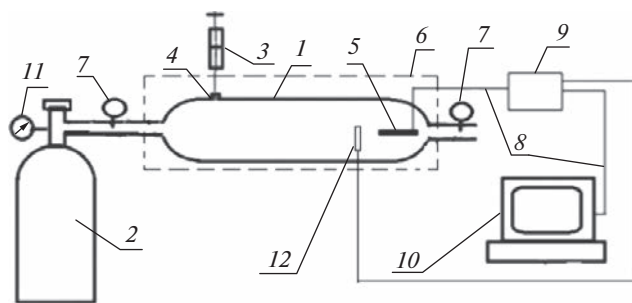


Рис. 1. Стенд для испытания сенсоров. 1 – баллон для подготовки газовой смеси, 2 – баллон с сухим азотом, 3 – микрошприц, 4 – мембрана, 5 – СПВ, 6 – тепловая изоляция, 7 – краны, 8 – линия связи, 9 – микропроцессор, 10 – компьютер, 11 – редуктор, 12 – кварцевый датчик влажности.

вания сенсора баллон 1 обернут в тепловую изоляцию 6.

Сенсор СПВ 5 соединен линией связи 8 с микропроцессором 9 и компьютером 10. Давление в баллоне 1 (~110 кПа) контролировали манометром редуктора 11, а влажность – кварцевым сенсором влажности 12 (ОКБА, г. Ангарск). Возбуждение и снятие показаний с сенсора 12 осуществляли в той же системе, что и сенсора 5, т.к. оба имеют частотный выходной сигнал. Частота f сенсора измерялась процессором 8 и обрабатывалась в компьютере 9 [8]. Воспроизводимость измеренных значений частоты лежала в пределах ± 0.01 Гц, сопротивления и добротности КР $\pm 5\%$, относительной влажности смеси $\pm 1\%$.

Испытания СПВ проводились в два этапа. Первый этап заключался в определении рабочей характеристики СПВ “частота – относительная влажность” в диапазоне относительной влажности 98–1% и определении порога чувствительности сенсора к парам воды вблизи нижнего диапазона значений влажности. Второй – в определении критического значения $C_{акр}$ концентрации паров ацетона C_a , при котором реакция СПВ на пары ацетона становится сравнимой с порогом чувствительности к парам воды.

Методика испытаний на первом этапе

Измерения проводили для контроля степени осушки выдыхаемого воздуха, когда влажность смеси изменяется от верхнего (~98%) до максимально достижимых нижних значений влажности, определяемых погрешностью сенсора 12 ($\pm 1\%$).

В баллон 1 объемом ~3 л микрошприцем вводили дистиллированную воду в количестве, необходимом для достижения насыщения объема и сенсоров 5, 12 парами воды (~0.8 мл). Затем открывали краны 7, продували баллон 1 сухим азо-

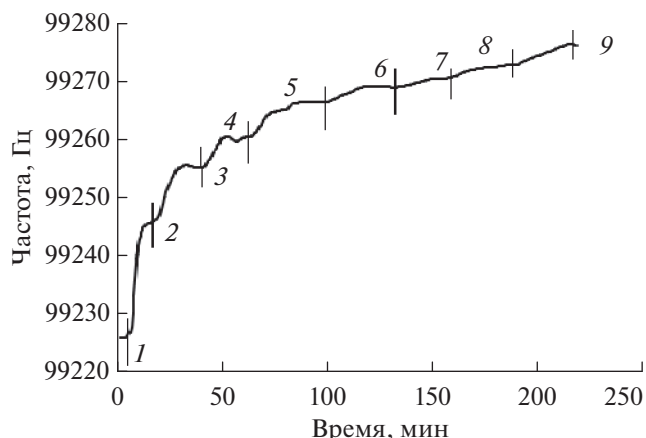


Рис. 2. Изменение частоты СПВ от времени десорбции паров воды при последовательных воздействиях паров различных значений Ψ , %: 1 – 98.0; 2 – 83.6; 3 – 60.9; 4 – 37.3; 5 – 22.2; 6 – 16.9; 7 – 11.0; 8 – 7.0; 9 – 2.1.

том в течение 3–5 мин и перекрывали краны 7. Выжидали окончания процесса десорбции паров воды, фиксируя в непрерывном режиме с интервалом (1–1.5) мин показания сенсоров влажности 5 и 12 в пакете анализа *Excel*. Затем краны 7 открывали и повторяли процедуру задания следующего значения влажности.

При установившемся значении влажности вблизи 2% в программном пакете *Excel* вычисляли нестабильность частоты как стандартное отклонение частоты в каждом измерении от установившегося среднего значения.

Методика испытаний на втором этапе

Испытания второго этапа проводили после окончания испытаний первого этапа при установившемся значении влажности 2%, продолжая процесс измерения частоты СПВ. Впрыскивали в баллон микрошприцем 3 через мембрану 4 ацетон в количестве, необходимом для достижения в баллоне вначале микроконцентраций паров ацетона 100, 500, 2000 ppm (2%), контролируя величину изменений частоты СПВ. Поскольку вплоть до $C_a = 2\%$ изменений частоты не происходило, перешли к увеличению концентрации ацетона. Диапазон концентраций ацетона расширили вплоть до 40% с целью изучения адсорбции паров ацетона цеолитом КА при более высоких концентрациях. Испытания проводили при температуре 298 К и влажности смеси в баллоне 2%.

Результаты испытаний СПВ под воздействием паров воды

На рис. 2 приведена серия переходных процессов реакции частоты СПВ на скачкообразные переходы влажности, начиная с участков 98–83.6%,

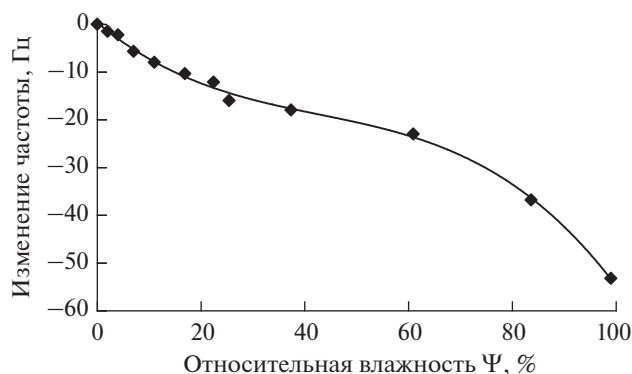


Рис. 3. Изменение частоты СПВ от относительной влажности Ψ .

затем 83.6–60.0% и т.д. Окончания переходных процессов, соответствующих каждому значению задаваемой влажности, отмечены на рис. 2 вертикальными отрезками линий и цифрами, соответствующими значениям влажности, указанным в подписи под рисунком. Отметим, что процессы изменения частоты сенсора на каждом участке имеют плавный характер. Такой же плавный характер имели переходные процессы изменения частоты описанного в [5] сенсора паров ацетона на активном угле AP-1. Нестабильность частоты при 2.0% влажности составила ~ 0.03 Гц.

Зависимость установившихся значений изменений частоты сенсора для каждой заданной влажности от значения этой влажности, приведена на рис. 3. Эта зависимость является рабочей характеристикой СПВ.

Среднее значение коэффициента преобразования СПВ в области минимального значения влажности $\Psi = 2\%$ равно $df/d\Psi \sim 0.6$ Гц на 1%. Следовательно, при нестабильности частоты 0.03 Гц порог чувствительности сенсора по влажности составляет $\psi \sim 0.05\%$. Эти две характеристики: коэффициент преобразования и порог чувствительности СПВ могут быть использованы для коррекции показаний сенсора паров ацетона в системе анализа концентрации ацетона. Результаты испытания на втором этапе приведены на рис. 4.

Характер изменений частоты СПВ под воздействием паров ацетона существенно отличается от характера изменений частоты под воздействием паров воды. В первый момент после поступления в объем баллона порции ацетона частота СПВ несколько возрастает, затем резко падает и потом вновь возрастает, устанавливаясь на некотором уровне между минимальным измененным значением и значением до поступления паров. Такой характер адсорбционного процесса, возможно, вызван локальными термодинамическими изменениями температуры в процессе адсорбции или

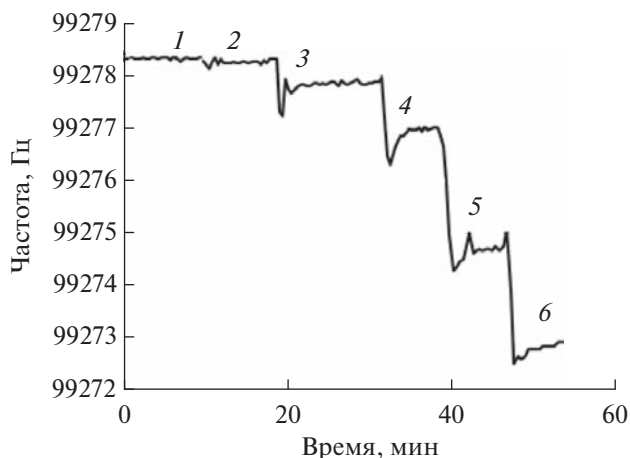


Рис. 4. Изменение частоты СПВ от времени при подаче в баллон ацетоно-азотных смесей различной концентрации C_a : 1 – 2%, 2 – 10%, 3 – 17%, 4 – 25%, 5 – 30%, 6 – 40%.

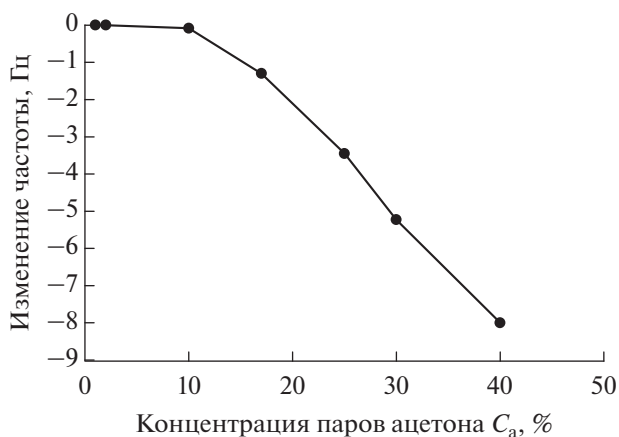


Рис. 5. Зависимость частоты СПВ от концентрации паров ацетона C_a .

процессом вытеснения из цеолита паров воды адсорбируемыми парами ацетона. Более точное объяснение требует специальных исследований, которые могут оказаться весьма полезными, поскольку использование подобных переходных процессов может в несколько раз повысить быстродействие адсорбционных сенсоров.

На рис. 5 представлена зависимость частоты СПВ от концентрации ацетона C_a , построенная по данным рис. 4.

Из рисунка следует, что в области $C_a \leq 2\%$ сенсор не чувствует влияние адсорбции паров ацетона. Первые вызванные ацетоном заметные изменения частоты, как отмечено выше, проявились при $C_a \sim 10\%$. Сдвиг частоты при этой концентрации составили 0.083%. Используя эти данные, методом линейной интерполяции получаем, что

изменение частоты сенсора под действием ацетона проявляется вблизи концентрации ~5%. Пары ацетона такой концентрации не содержатся в выдыхаемом воздухе человека. Поэтому рассмотренный СПВ может использоваться в системе контроля паров ацетона без каких-либо средств учета их влияния на его показания. Более того, он может быть использован не только для диагностики сахарного диабета, но и других заболеваний, биомаркеры которых имеют размеры молекул, сопоставимые с размерами молекул ацетона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе молекулярного сита — цеолита КА разработан ацетон-нейтральный адсорбционный сенсор влажности выдыхаемого воздуха для ранней диагностики диабета. Испытание сенсора в диапазоне влажности газовой фазы 1–98% показало, что максимальное значение порога чувствительности сенсора к парам воды составляет ~0.05%, а к парам ацетона ~5%. Такая низкая чувствительность сенсора к парам ацетона позволяет высокоэффективно использовать его при регистрации содержания паров ацетона в выдыхаемом воздухе.

Работа показала, что применение молекулярно-ситового эффекта открывает возможности создания спектра сенсоров для систем контроля специфических маркерных компонентов различных заболеваний, таких как рак легких, нарушения метаболизма и дисфункции органов пищеварения и др.

Работа выполнена в ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН в соответствии с государственным заданием (Проект № 122011300053-8), планом Научного совета РАН по физической химии, тема № 22-03-460-01), а также в Национальном исследовательском ядерном университете “МИФИ” в соответствии с индивидуальным инициативным планом исследовательской работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jones M., Harrison J.M. // *Diabetes Technol Ther.* 2002. V. 4(3). P. 351–359.
<https://doi.org/10.1089/152091502760098500>
2. Boots A.W., Bos L.D., van der Schee M.P., van Schooten F.J., Sterk P.J. // *Trends Mol. Med.* 2015. V. 10. № 21. P. 633.
<https://doi.org/10.1016/j.molmed.2015.08.001>
3. Kistenev Y.V., Borisov A.V., Kuzmin D.A., Bulanov A.A. // *AIP Conf. Proc.* 2016. V. 1760. P. 020028.
<https://doi.org/10.1063/1.4960247>
4. Phillips M., Cataneo R.N., Cheema T., Greenberg J. // *Clin. Chim. Acta.* 2004. V. 344. P. 189.
<https://doi.org/10.1016/j.cccn.2004.02.025>
5. Кусменев Ю.В., Тетенева А.В., Сорокина Т.В. // *Оптика и спектроскопия*, 2020. Т. 128. № 6. С. 805–810.
6. Novak B.J., Blake D.R., Meinardi S., Rowland F.S., Pontello A., Cooper D.M., Galassetti P.R. // *PNAS.* 2007. V. 104. № 40. P. 15613.
<https://doi.org/10.1073/pnas.0706533104>
7. Stephens J.W., Khanolkar M.P., Bain S.C. // *Atherosclerosis.* 2009. V. 202. № 2. P. 321.
<https://doi.org/10.1016/j.atherosclerosis.2008.06.006>
8. Krzystek-Korpacka M., Salmonowicz B., Boehm D., Berdowska I., Zielinski B., Patryn E., Noczynska A., Gamian A. // *Clinical Biochemistry.* 2008. V. 41. P. 48.
<https://doi.org/10.1016/j.clinbiochem.2007.10.003>
9. Greiter M.B., Keck L., Siegmund T., Hoeschen C., Oeh U., Paretzke H.G. // *Diabetes Technology & Therapeutics.* 2010. V. 12. № 6. P. 455.
10. Das S., Pal S., Mitra M. // *J. Med. Biol. Eng.* 2016. V. 36. P. 605.
11. Mansour E., Vishinkin R., Rihet S. // *Measurement of temperature and relative humidity in exhaled breath*, 2019. Sensors and Actuators B Chemical.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.12737121>
12. Di Francesco F., Loccioni C., Fioravanti M., Russo A., Pioggia G., Ferro M., Roehrer I., Tabucchi I.S., Onor M. // *J. Breath Research.* 2008. V. 2(3). No. 037009.
<https://doi.org/10.1088/1752-7155/2/3/037009>
13. Di Gilio A., Palmisani J., Ventrella G., Facchini L., Catino A., Varesano N., Pizzutillo P., Galetta D., Borelli M., Barbieri P., Licen S., de Gennaro G. // *Molecules.* 2020. V. 25(24). № 5823.
<https://doi.org/10.3390/molecules25245823>
14. Harshman S.W., Pitsch R.L., Davidson C.N., Lee E.M., Scott A.M., Hill E.M., Mainali P., Brooks Z.E., Strayer K.E., Schaeublin N.M., Wiens T.L., Brothers M.C., Drummond L.A., Yamamoto D.P., Martin J.A. // *J. Breath Research.* 2020. V. 14. № 036004.
<https://doi.org/10.1088/1752-7163/ab7e3b>
15. Симонов В.Н., Артамонова С.Д., Фомкин А.А., Школин А.В., Меньщиков И.Е. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2022. Т. 58. № 4. С. 1–7.
16. Фомкин А.А., Симонов В.Н. // *Пьезорезонансный сенсор микроконцентрации веществ* / Патент РФ № 2722975. Госреестр изобретений РФ, 05.06.2020.
17. Nadykto A.B., Yu Fangqun // *J. Geophysical Research Atmospheres.* 2003. V. 108 (D23). P. 4717.
<https://doi.org/10.1029/2003JD003664>
18. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир. 1976.
19. Simonov V.N., Fomkin A.A., Vlasov D.A. et al. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* 2019. V. 55. № 4. P. 803–806.
<https://doi.org/10.1134/S2070205119040233>