Том 57, номер 6, 2021

Физико-химические процессы на межфазных границах	
Адсорбция диоксида углерода (CO ₂) в модельных углеродных структурах с щелевидными микропорами	
В. Ю. Яковлев, А. В. Школин, А. А. Фомкин, В. Н. Гореликов, И. Е. Меньщиков	563
К условиям расслоения двухкомпонентного адсорбционного слоя при адсорбции по изотерме Фрумкина—Дамаскина	
Э. М. Подгаецкий	574
Физико-химические и медико-биологические свойства углеродных сорбентов, модифицированных биологически активными веществами	
Л. Г. Пьянова, В. А. Дроздов, Н. В. Корниенко, М. В. Тренихин, А. В. Лавренов	581
Гидратация карбоксильного волокнистого сорбента в различных ионных формах	
Ю. С. Перегудов, Л. П. Бондарева, Б. А. Обидов, С. И. Нифталиев	588
Сорбция воды ароматическими полиамидами	
А. Е. Чалых, Т. Ф. Петрова, В. К. Герасимов, Ю. В. Антипов, А. Д. Алиев, В. В. Матвеев	595
Наноразмерные и наноструктурированные материалы и покрытия	
Формирование металл-оксидных гетероструктур при низкотемпературном окислении сплавов на основе системы Fe—18Cr	
В. А. Котенев	609
Синтез и тестирование защитного слоя на поверхности литиевого электрода для литий-воздушного аккумулятора	
С. В. Долгополов, О. В. Корчагин, О. В. Трипачев, В. А. Богдановская, В. Н. Андреев	618
Повышение устойчивости к коррозии пассивирующихся металлов путем электрохимического нанесения локальных наноразмерных покрытий	
А. Ф. Дресвянников, А. Н. Ахметова, А. Е. Денисов	624
Особенности коалесценции золота на поверхности различных носителей в ходе каталитического окисления СО	
И. В. Лукиянчук, М. С. Васильева, А. А. Сергеев, А. В. Непомнящий, М. М. Серов, Б. Л. Крит	631
Новые вещества, материалы и покрытия	
Диссипативные процессы в наполненных акрилатных полимерах различной эластичности	
Т. Р. Асламазова	640
Влияние длительности импульсов на структуру, механические, триботехнические и оптические характеристики покрытий Zr–B–N, полученных методом PMS	
Ф. В. Кирюханцев-Корнеев, А. Д. Сытченко, Е. А. Левашов	650
Электрохимическое осаждение и свойства композиционных покрытий никель–хром–оксил графена	

В. Н. Целуйкин, А. С. Джумиева, А. В. Яковлев, А. С. Мостовой

Твердофазная диффузия водорода через мембрану из аморфного сплава $Fe_{92}Si_6B_2$ и ее влияние на механические характеристики некристаллической среды

Т. Н. Плужникова, В. А. Федоров, Д. В. Балыбин, А. Д. Березнер, Ю. Л. Михлин, Д. Ю. Федотов

660

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2021, том 57, № 6, с. 563–573

__ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ____ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ _____

УДК 544.723.212

АДСОРБЦИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА (СО₂) В МОДЕЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУРАХ С ЩЕЛЕВИДНЫМИ МИКРОПОРАМИ

© 2021 г. В. Ю. Яковлев^{1, 2, **}, А. В. Школин^{1, *}, А. А. Фомкин¹, В. Н. Гореликов^{3, ***}, И. Е. Меньшиков¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект, 31, Москва, 119071 Россия

²Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН,

Большая Тульская ул., 52, Москва, 115191 Россия

³Государственный научный центр Российской Федерации Федеральное государственное унитарное предприятие Исследовательский центр имени М.В. Келдыша, Онежская ул., 5, Москва, 125438 Россия

> *e-mail: shkolin@bk.ru **e-mail: y_vladislav@mail.ru ***e-mail: mn264@yandex.ru Поступила в редакцию 06.04.2021 г. После доработки 11.05.2021 г. Принята к публикации 18.05.2021 г.

На основе теории объемного заполнения микропор Дубинина с использованием свойства линейности изостер рассчитана адсорбция диоксида углерода на модельных супрамолекулярных структурах с щелевидными микропорами. В расчетах использованы модели углеродных адсорбентов с щелевидными микропорами шириной от 0.5 до 2.5 нм, полученными путем исключения последовательно одного, двух и т.д. до семи слоев гексагонального углерода в кристаллической решетке графита. Рассчитана интегральная энергия адсорбции для модельных структур и промышленных углеродных адсорбентов. Показана зависимость гравиметрической плотности диоксида углерода от температуры и давления.

Ключевые слова: адсорбция, диоксид углерода, модельные адсорбенты, пористая структура, биотопливо, биодизель, теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ), микропоры, выращивание водорослей

DOI: 10.31857/S0044185621060206

введение

Использование угля, нефти, природного газа для выработки энергии приводит к увеличению выбросов парниковых газов и, в частности двуокиси углерода, СО₂, в атмосферу [1, 2]. Истощение источников ископаемого топлива и увеличение выбросов СО₂ вызвало увеличение активности исследований в области альтернативных и возобновляемых источников энергии. Все более востребованными становятся такие виды энергии как солнечная, ядерная, ветряная и биоэнергия. Среди возобновляемых источников энергии в качестве альтернативного топлива стало уделяться большее внимание производству биотоплива и разработке технологии устойчивой биоэнергетики [3-5]. Водоросли являются одними из самых быстрорастущих растений в мире, и, соответственно, одним из наиболее перспективных источников биотоплива. Около 50% их веса – это липидное масло, которое может быть использовано для изготовления дизельного топлива – биодизеля для легковых автомобилей, грузовиков и самолетов [6, 7].

Как правило, водоросли растут при температурах в диапазоне от 10 до 40°С [8]. Ниже этого диапазона замедляется кинетика роста, а выше – клетки водорослей погибают. Поэтому для эффективного роста водорослей поддержание температуры внутри этих пределов имеет первостепенное значение. Кроме того, для роста и фотосинтеза водоросли нуждаются в углекислом газе (CO₂). Оптимальная концентрация CO₂ в воздухе для максимального роста, находится в диапазоне от 22–35% [9].

Для создания газовой смеси на основе воздуха, обогащенного CO₂, могут быть использованы адсорбционные технологические комплексы, включающие: адсорбционную и каталитическую очистку входящих воздушных потоков, адсорбционные PSA или TSA установки, селективно адсорбирую-



Рис. 1. Упрощенная схема технологического процесса производства биодизеля.

щие CO_2 из воздуха, технологических сдувок или свалочных газов, систему компримирования с последующим адсорбционным аккумулированием при повышенных давлениях. Упрощенная схема технологического процесса производства биодизеля составленная на основании данных [10] представлена на рис. 1.

В упрощенном виде (рис. 1) процесс производства биодизеля начинается со стадии газоподготовки, на которой собираются газообразные продукты сгорания топлива, свалочные газы, побочные газовые продукты промышленных процессов, разделяются и полученный углекислый газ (CO_2) очищаются и концентрируется. Далее, полученный CO_2 подается на водорослевую ферму, где в процессе фотосинтеза в жидкой среде питательных веществ происходит рост водорослей. Выращенные водоросли подвергаются фильтрации, сушке, экстракции липидов. На заключительном этапе получают биодизель.

В [10] показано, что для производства 1 т биодизеля необходимо около 18 т диоксида углерода. Для хранения и использования диоксида углерода в количестве, необходимом для обеспечения технологического процесса требуются энергоэффективные системы концентрирования и аккумулирования. Одним из перспективных направлений решения задачи может быть использование адсорбционных аккумуляторов СО₂ в таких системах, заполненных адсорбентом. При этом количество запасаемого газа может быть в 3-4 раза больше, по сравнению с объемом без адсорбента. Поиск оптимальных адсорбентов для энергоэффективных систем хранения двуокиси углерода СО₂ в технологии получения биодизеля на основе водорослей, является важной и актуальной задачей.

Целью данной работы является теоретический анализ адсорбционной активности пористых структур адсорбентов и оценка оптимальных термодинамических условий адсорбционного аккумулирования диоксида углерода.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Адсорбционная активность твердых тел в основном определяется химическим состоянием поверхности и степенью ее развития. Высокие величины адсорбции, характерные для систем аккумулирования газов и паров, достигаются при адсорбции на микропористых адсорбентах [11]. Адсорбированный СО₂ в таких микропористых адсорбентах находится в адсорбционном поле, создаваемом перекрывающимися полями противоположных стенок микропор твердого тела, адсорбция происходит по механизму объемного заполнения микропор [11]. В таких системах энергия адсорбции определяется взаимодействием молекул двуокиси углерода с поверхностью адсорбента и энергией ассоциации молекул адсорбата в микропорах [12]. По классификации М.М. Дубинина поры с радиусами r < 0.6 - 0.7 нм относятся к микропорам, в интервале 0.6-0.7 < *r* < 1.5-1.6 нм - к супермикропорам, в интервале 1.5 - 1.6 < r < 100 - 100200 нм – к мезопорам и при *r* > 100–200 нм – к макропорам [13].

Исследования адсорбции СО₂ на адсорбентах разного происхождения: активных углях [14], целитах [15, 16], силикагелях [17], алюмогелях [16], фуллеренах [16], углеродных нанотрубках [18], металлорганических пористых структурах [19], графенах [20], показали, что адсорбционная емкость в процессах сорбции-десорбции существенно зависит от удельного объема микропор адсорбента и их ширины (радиуса). При построении реальных адсорбционных процессов имеет значение гидрофобность поверхности адсорбента. Для решения задач адсорбшионного аккумулирования двуокиси углерода к адсорбенту предъявляется комплекс требований: возможность получения адсорбентов с большим объемом микропор, гидрофобность поверхности, высокая энергия адсорбции, гибкость технологии получения адсорбентов. С этой точки зрения, для решения задачи высокоэффективного аккумулирования CO₂, оптимальными являются углеродные микропористые адсорбенты [21].

Модели щелевидных микропористых углеродных структур

Пористая структура микропористых углеродных адсорбентов часто представляется в виде щелевидных пор [23]. Микропоры образуются в графитоподобных нанокристаллитах карбонизата путем селективного выгорания слоев гексагонального углерода в процессе активации.

При этом ширина микропор определяется числом выгоревших слоев. В модельных адсорбентах микропоры разделены слоями гексагонального углерода, не подвергшегося выгоранию.

В работе исследовали микропористые структуры, поры которых, разделены однослойными, двухслойными и трехслойными углеродными графеновыми стенками (рис. 2). Элементы этого подхода использовались нами ранее для описания адсорбции квантовых газов водорода [24], неона [25], метана [26].

Последовательное выгорание слоев гексагонального углерода при активации углеродного адсорбента приводит к образованию щелевидных микропор разной ширины [27]. Моделирование структур с последовательно удаленными гексагональными слоями из графитоподобной структуры может дать прогноз наиболее эффективных микропористых структур – адсорбентов диоксида углерода [28, 29]. В качестве модельной структуры использовали нанокристаллит графита (рис. 2) в котором: расстояние между гексагональными слоями углерода в графите, отсчитанное по центрам атомов *c* = 0.335 нм [30]; плотность графита $\rho_{gr} = 2.267$ г см⁻³ [31]; поверхностная плотность атомов углерода в гексагональном слое графита $\rho_{ac} = 0.3818$ атом Å⁻² [31], ионный радиус атома углерода *R*_{ac} = 0.7 Å [32].

В модели адсорбента с микропорами, разделенными однослойными углеродными графеновыми стенками для анализа выбраны структуры с выгоранием последовательно одного из трех AУ 1 : 3 (рис. 2а), двух из четырех AУ 2 : 4 и так далее до семи AУ 7 : 9 слоев углерода¹. В элементарном графитовом кристалле ограничение количества выгоревших слоев связано с предельным размером пор 3.0–3.2 нм по классификации М.М. Дубинина [11], в которых процесс адсорбции осуществляется по механизму объемного заполнения.



Рис. 2. Ячейка модельной микропористой структуры со степенью активации, соответствующей: а – одному выгоревшему гексагональному слою углерода (белые кружки) из трех слоев (AУ 1:3) и однослойными гафеновыми стенками между порами (темные кружки), б – одному выгоревшему гексагональному слою углерода (светлые кружки) из пяти слоев (AУ 1:5) и двуслойными стенками между порами (темные кружки), в – одному выгоревшему гексагональному слою углерода (белые кружки) из семи слоев (AУ 1:7) и трехслойными стенками между порами (темные кружки), X_0 – эффективная ширина микропоры, c – расстояние между атомами (слоями), $d = 2R_{ac}$ – диаметр атома.

Микропористые углеродные адсорбенты с порами, разделенными однослойной углеродной графеновой стенкой, является приближением, которое можно использовать в качестве ориентира - теоретически возможного предела микропористой структуры углеродных адсорбентов. Практически указанная задача трудно реализуема при производстве адсорбентов из-за высокой химической активности углерода [30]. В связи с этим, для исследования также выбрали модельные адсорбенты с микропорами, разделяющимися двухслойной и трехслойной углеродными стенками, как наиболее реалистичные при синтезе углеродных адсорбентов. В данном случае подразумевается выгорание от одного АУ 1:5 (рис. 2б) и АУ 1:7 (рис. 2в), до семи АУ 7 : 11 и АУ 7 : 13 слоев углерода соответственно. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Для оценки параметров пористой структуры адсорбентов использовали результаты расчетов основанных на геометрических моделях пор. Удельный объем микропор определяли по (1):

$$W_0 = \frac{(N_1 + 1)c - 2R_{\rm ac}}{N_2 m_C \rho_{\rm ac}},\tag{1}$$

где $m_C = 1.99 \times 10^{-26}$ кг масса атома углерода; N_1 – число выгоревших слоев углерода; N_2 – число оставшихся слоев

Эффективную ширину микропор определяли на основе представлений о кристаллической ре-

Здесь и далее АУ *N* : *M*, где *N* – количество выгоревших слоев углерода в поре, *M* – общее количество слоев углерода, из которых была образована ячейка моделирования поры – элементарный графитовый кристаллит.

Таблица 1. Характеристики пористой структуры модельных адсорбентов с щелевидными микропорами, разделенными однослойными/двуслойными/трехслойными углеродными стенками

Структура	AY 1:3/1:5/1:7	AY 2:4/2:6/2:8	AY 3:5/3:7/3:9	AY 4:6/4:8/4:10	АУ 5:7/5:9/5:11	AY 6:8/6:10/6:12	АУ 7:9/7:11/7:13
Эффективная ширина микропор X ₀ , Å	5.3	8.7	12.0	15.4	18.7	22.1	25.4
Удельный объем микропор, W_0 , см $^3 r^{-1}$	0.70/0.35/0.23	1.14/0.57/0.38	1.58/0.79/0.53	2.02/1.01/0.67	2.46/1.23/0.82	2.90/1.45/0.97	3.34/1.67/1.11
Характеристическая энер- гия адсорбции бензола E_0 , кДж моль ^{-1}	45.3	27.7	20.0	15.6	12.8	10.9	9.4
Характеристическая энер- гия адсорбции диоксида углерода <i>E</i> _{CO2} , кДж моль ⁻¹	9.8	6.0	4.3	3.4	2.8	2.4	2.0
Плотность адсорбента с микропорами d_{ad} , г см $^{-3}$	1.137/1.515/1.705	0.758/1.137/1.364	0.568/0.909/1.137	0.455/0.758/0.974	0.379/0.649/0.852	0.325/0.568/0.758	0.284/0.505/0.682

шетке графита и модели выгорания слоев углерода при термохимическом синтезе (2).

$$X_0 = c(N_1 + 1) - 2R_{\rm ac}, \tag{2}$$

При $N_1 = 0$ получаем значения $X_0 = 0.195$ нм, это расстояние между гексагональными слоями углерода в графите. Оно настолько мало, что не позволяет молекулам газа проникать в него и, несмотря на наличие удельного объема $W_0 = 0.256$ см³/г, он не может учитываться при расчете адсорбционных процессов.

Структурно-энергетические характеристики модельных структур

Величины адсорбции диоксида углерода определяли на основе математического аппарата Теории объемного заполнения микропор (TO3M) по уравнению Дубинина—Радушкевича (3) [11].

$$a = a_0(T) \exp\left(-\left(\frac{A}{\beta E_0}\right)^2\right),\tag{3}$$

где a — адсорбция, определяемая как полное содержание адсорбата в микропорах; a_0 — предельная величина адсорбции при давлении p равном давлению насыщенного пара p_s ; A — дифференциальная мольная работа адсорбции; E_0 — характеристическая энергия адсорбции в пересчете на стандартный пар бензол; W_0 — удельный объем микропор, β — коэффициент аффинности.

Использование бензола как стандартного пара при расчете адсорбционных равновесий на таких моделях адсорбентов правомерно, так как максимальный размер молекул бензола — 0.527 нм [31] (по результатам измерения вязкости), а минимальный 0.34 нм, не препятствуют его адсорбции даже в структуре АУ 1:3 — модели с самыми узкими порами. В (3) $a_0(T) = W_0 \rho_{ad}$ – предельная величина адсорбции диоксида углерода на линии давления насыщенного пара при $T_{t,t}$ и давлении $p_s(T_{t,t})$.

Дифференциальную мольную работу адсорбции определяли по (4).

$$A = RT \ln \left(f_{\rm s} / f \right), \tag{4}$$

где R — универсальная газовая постоянная; $f_{\rm s}$ — летучесть насыщенного пара диоксида углерода; f — летучесть равновесной фазы.

На линии насыщения считали, что плотность адсорбата ρ_{ad} при температуре тройной точки близка к плотности жидкого диоксида углерода $\rho_l^{CO_2}$. Величину предельной адсорбции (a_0^b) при $T_{t,t}$ определяли по (5):

$$a_0^b(T) = W_0 \rho_l^{\mathrm{CO}_2},\tag{5}$$

где W_0 , (см³/г) — удельный объем микропор адсорбента.

Обычно, в интервале температур от температуры тройной точки $T_{t,t}$ до критической T_{cr} температурную зависимость предельной адсорбции рассчитывали по методу Дубинина—Николаева (6) [11].

$$a_0 = a_0^b \exp\left[-\alpha \left(T - T_{\text{кип}}\right)\right],\tag{6}$$

где a_0^b – предельная величина адсорбции при $T_{t,t}$; $\alpha = -(d \ln a_0/dT)_{ps} = \text{const}$ – термический коэффициент предельной адсорбции (ТКПА), имеющий положительный знак – адсорбция падает с ростом температуры. Здесь индекс p_s означает процесс на линии давления насыщенного пара.

Определение термического коэффициента предельной адсорбции α для адсорбированного диоксида углерода в интервале $T_{\rm t,t} \leq T \geq T_{\rm kp}$ по методу [11] дает значение $\alpha_{\rm CO_2}^* = 1.34 \times 10^{-3} \, {\rm K}^{-1}$.

Стандартную характеристическую энергию адсорбции в пересчете на бензол определяли по (7) [27, 33].

$$E_0(\kappa Дж/моль) = 12/x_0,$$
 (7)

где $x_0 = X_0/2$ (нм) — полуширина (радиус) микропор без учета радиусов атомов углерода.

Характеристическую энергию адсорбции диоксида углерода определяли по

$$E_{\rm CO_2} = \beta_{\rm CO_2} E_0, \tag{8}$$

где β_{CO_2} — коэффициент аффинности, определяемый как отношение парахоров диоксида углерода и бензола $\beta_{CO_2} = P_{CO_2}/P_{C_6H_6}$ [11].

Парахор диоксида углерода и бензола определяли по уравнению [34]:

$$P = \frac{M\sigma^{\frac{1}{4}}}{\rho^{\text{жид}} - \rho^{\text{пар}}},\tag{9}$$

где M — молярная масса; σ — поверхностное натяжение; $\rho^{\text{жид}}$ — плотность жидкости, г/см³; $\rho^{\text{пар}}$ плотность пара, г/см³. Все расчетные параметры брались для температуры кипения.

Значение Парахора бензола $P_{C_6H_6} = 207.1 \, \text{Дж}^{1/4} \, \text{см}^{5/2}$ /моль, диоксида углерода $P_{CO_2} = 76.9 \, \text{Дж}^{1/4} \, \text{см}^{5/2}$ /моль. Таким образом, $\beta_{CO_2} = 0.371$.

В табл. 1 представлены результаты расчета эффективной ширины микропор X_0 , удельного объема микропор W_0 , стандартной характеристической энергии адсорбции бензола E_0 и плотности адсорбентов с микропорами d_{ad}.

Как следует из табл. 1, с увеличением числа выгоревших гексагональных слоев графита, происходит увеличение эффективной ширины микропор, и соответственно увеличение объема микропор, что, приводит к уменьшению характеристической энергии адсорбции и плотности адсорбента. Наибольшая характеристическая энергия адсорбции диоксида углерода $E_{\rm CO_2} = 0.371 E_0$ кДж/моль для модели с шелевидными микропорами, разделенными однослойными стенками. При выгорании трех слоев углерода, структура АУ 3:5, объем микропор увеличивается более чем в два раза, по сравнению со структурой с одним выгоревшим слоем АУ 1:3. А при выгорании 7 слоев объем увеличивается в 5 раз. При этом характеристическая энергия адсорбции СО2 падает примерно в 5 раз, что может привести к существенному снижению его адсорбции в соответствии с (3), т.к. адсорбция линейно зависит от объема микропор и экспоненциально от энергии адсорбции.

Также в табл. 1 представлены результаты расчета структурно-энергетических характеристик щелевидных адсорбентов с микропорами, разделенными двухслойными углеродными стенками. Структура АУ 1:5 соответствует микропорам, образованным в результате выгорания одного слоя углерода; АУ 2 : 6 — двух слоев и т.д. В структуре АУ 7 : 11 единичные микропоры образованы семью выгоревшими углеродными слоями.

Для структур с микропорами, разделенными двумя углеродными слоями, сохраняются значения эффективной ширины микропор и характеристической энергии адсорбции, как и для микропор разделенных одинарным слоем. При этом более чем в два раза увеличивается плотность адсорбентов, и, как следствие, уменьшается удельный объем микропор. Также как и в случае с адсорбентами, микропоры которых разделены однослойными углеродными стенками, с увеличением числа выгоревших слоев происходит увеличение эффективной ширины микропоры, увеличение удельного объема микропор, уменьшение характеристической энергии адсорбции примерно в 5 раз, при этом плотность адсорбента уменьшается ~ в 3 раза.

Для модельных адсорбентов с щелевидными порами, разделенными трехслойными углеродными стенками с увеличением числа выгоревших слоев от 1 до 7, объем микропор увеличивается примерно в 5 раз, а плотность пористой структуры уменьшается примерно в 2.5 раза (см. табл. 1). Характеристическая энергия и ширина микропор остались неизменными.

Адсорбат

Для расчета адсорбции диоксида углерода на модельных структурах использовали следующие физико-химические параметры. Для тройной точки: температура $T_{t.t} = 216.59$ K; давление $p_{\rm S}^{T_{t.t}} = 5.18$ бар; плотность жидкого диоксида углерода при $T_{t.t} p_l^{T_{t.t}} = 1.19$ г/см³; молекулярная масса M = 44.011 г/моль. Для критической точки: $T_{\rm cr} = 304.19$ K; $P_{\rm cr} = 73.82$ бар [35].

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

На модельных структурах микропористых углеродных адсорбентов рассчитали предельные величины адсорбции диоксида углерода при температуре плавления. Результаты расчетов адсорбции диоксида углерода на структурах разделенных однослойной углеродной стенкой представлены в табл. 2.

Гравиметрическую плотность диоксида углерода в адсорбенте при соответствующей температуре определяли по (10):

$$G = a_0 M, \tag{10}$$

где a_0 — адсорбция CO₂ при соответствующих условиях; M — молярная масса CO₂.

Структура	AY 1 : 3	АУ 2:4	АУ 3:5	АУ 4:6	АУ 5:7	АУ 6:8	АУ 7:9
Предельная адсорбция диоксида углерода, a_0 , ммоль г ^{-1}	18.8	30.7	42.6	54.5	66.4	78.3	90.2
Гравиметрическая плотность диоксида углерода, G , г $_{\rm CO_2}/$ г	0.828	1.352	1.875	2.399	2.922	3.446	3.969
Объемная плотность диоксида углерода $V_{\rm a}, {\rm m}^3~({\rm CO}_2~{\rm htg})/{\rm m}^3$	511	556	579	592	602	608	613

Таблица 2. Предельные адсорбционные характеристики модельных адсорбентов с щелевидными микропорами, разделенными однослойными углеродными стенками при 216 К, 0.518 МПа

Здесь: м³ (СО₂ нтд) – объем диоксида углерода, выраженный в единицах объема газа находящегося при нормальной температуре 293 К и давлении 1 бар.

Объемную плотность диоксида углерода в единице объема адсорбента определяли, как:

$$V_a = G \frac{\mathbf{d}_{ad}}{\rho_{\text{CO}_2}^{(\text{HTII})}},\tag{11}$$

где $\rho_{CO_2}^{(HTR)}$ — плотность диоксида углерода при T = 293 К и давлении P = 1 бар.

Из табл. 2 следует, что с увеличением числа выгоревших слоев гексагонального углерода от 1 до 7 величина адсорбции и гравиметрическая плотность увеличивается ~ в 5 раз, а объемная плотность меняется всего на 20%.

Для целей насыщения воздуха диоксидом углерода необходимо определить какая модельная система наиболее эффективно может аккумулировать CO₂, а затем по потребности выдавать его в систему выращивания водорослей.

Для этого были проведены расчеты гравиметрической плотности диоксида углерода для всех модельных адсорбентов при давлении 10 и 1 атм.

Затем по (12) была определена разница, т.е. то количество CO₂, которое может быть использовано для обогащения воздуха, находящегося при атмосферном давлении.

$$\Delta G = G^{10} - G^1,$$
 (12)

где G^{10} — гравиметрическая плотность диоксида углерода в адсорбенте при давлении 10 атм; G^1 — то же при давлении 1 атм.

На рис. З представлена зависимость гравиметрической плотности CO_2 при изменении давления от 10 до 1 атм от удельного объема микропор при температуре T = 313 К для модельных углеродных адсорбентов, микропоры которых образованы однослойными, двухслойными и трехслойными углеродными стенками. На кривых присутствует ярко выраженный максимум. Максимальное значение ΔG соответствует модельным адсорбентам микропоры которых образованы однослойными углеродными стенками. С увеличением толщины стенок микропор максимальное значение, заметно снижается и смещается в область меньших значений удельного объема микропор. С учетом присутствия у реальных адсорбентов распределения пор по размерам ориентировались на максимальное значение соответствующее модельным адсорбентам, микропоры которых образованы двуслойными углеродными стенками. Выбор модели двухслойных стенок так же более предпочтителен изза все еще высокой адсорбции CO₂ по сравнению с моделью трехслойных стенок. В соответствии с рис. 3 удельный объемом микропор оптимальной пористой структуры $W_0 = 0.65 \text{ см}^3/\text{г}.$

На рис. 4 представлена зависимость ΔG от удельного объема микропор модельных углеродных адсорбентов, микропоры которых образованы двухслойными углеродными стенками, при температурах 273, 293, 313 К.

На кривых присутствует ярко выраженный максимум, что позволяет определить оптимальную пористую структуру. Так же наблюдается смещение максимума с увеличением температуры в сторону уменьшения удельного объема микропор. Для задач обеспечения жизнедеятельности водорослей необходимо задаться температурным диапазоном 293–313 К. С заданными условиями получим, что наиболее эффективные модельные адсорбенты обладают удельным объемом микропор в диапазоне $W_0 = 0.6-0.8 \text{ см}^3/\text{г}.$

Для систем хранения газов, в том числе и диоксида углерода, зачастую важно знать как гравиметрическую, так и объемную плотность аккумулирования для оптимизации свойств систем хранения. На рис. 5 и 6 представлены зависимости предельной объемной плотности V_a , м³(нтд)/м³ от предельной гравиметрической плотности *G*, г/г аккумулированного при 10 бар (рис. 5) и выдаваемого из системы хранения при давлениях от 10 до 1 бар (рис. 6) на моделируемых структурах при температурах 293 K (а) и 313 K (б). Стрелками на рисунках 5 и 6 показаны направления повышения



Рис. 3. Зависимость выдаваемого количества CO_2 от удельного объема микропор при его десорбции в интервале давлений от 10 до 1 атм, T = 313 К для модельных углеродных адсорбентов: микропоры 1 - с однослойными; 2 - двухслойными; 3 - трехслойными.

эффективности аккумулирования CO₂. Также на рисунке выделены области более темным цветом наиболее эффективных модельных адсорбентов.

Несмотря на то, что при давлениях близких к p_s наиболее эффективными являются модельные адсорбенты с широкими порами (например АУ 7 : 9, АУ 7 : 11), при малых давлениях до 10 бар, эффективными структурами, в тех или иных условиях становятся АУ 1 : 3, АУ 2 : 4, АУ 4 : 6, АУ 3 : 5 (см. рис. 5 и 6). По совокупности свойств, как следует из рис. 5 и 6 наиболее эффективными для систем хранения диоксида углерода являются углеродные адсорбенты близкие по параметрам пористой структуры к модельному адсорбенту АУ 2 : 4.

Для выбора наиболее эффективного адсорбента воспользуемся подходом, предложенном в работе [25], рис. 7. Сплошные линии на рис. 7 – характеристики модельных адсорбентов. Кривая А – адсорбенты. микропоры которых разделены однослойными углеродными стенками. Кривая Вадсорбенты, микропоры которых разделены двухслойными углеродными стенками. Кривая С – адсорбенты, микропоры которых разделены трехслойными углеродными стенками. С увеличением объема микропор плотность характеристической энергии уменьшается, причем с увеличением числа углеродных слоев в стенке микропоры кривые смещаются в область малых значений объема микропор.

Символами на рис. 7 указаны плотности стандартной характеристической энергии адсорбции от удельного объема микропор для промышленных адсорбентов, синтезированных преимущественно из растительного сырья (скорлупа кокосового ореха, торф, каменный уголь). По данным рентгенофазового анализа эти микропористые



Рис. 4. Зависимость выдаваемого количества CO_2 при десорбции от 10 до 1 атм для модельных углеродных адсорбентов, микропоры которых образованы двух-слойными углеродными стенками, от удельного объема микропор при температурах, К: 1 - 273; 2 - 293; 3 - 313.

углеродные адсорбенты включают в себя углеродные графитоподобные нанокристаллиты, в которых микропоры появляются в результате парогазовой активации [23].

Как следует из рис. 3, 5, 6 и с учетом рис. 7 для поставленных целей аккумулирования диоксида углерода наиболее перспективны адсорбенты с высокой интегральной характеристической энергией адсорбции и имеющие высокий объем микропор до 0.6–0.8 см³/г. Модельные структуры АУ 2:6, АУ 2:4, АУ 1:3 соответствуют данному условию. В этот диапазон попадают также промышленные адсорбенты N-15 (поз. 25), N-115 (поз. 26), P-3 (поз. 29), рис. 7.

выводы

Проведена оценка адсорбционной активности модельных микропористых углеродных структур в которых микропоры разделены одно-, двух- и трех-слойными графеновыми стенками. Придельная величина адсорбции при температуре тройной точки для данных систем была достигвет 90 ммоль/г, гравиметрическая плотность 4 Γ_{CO_2}/Γ , объемная плотность 613 м³ (CO₂ нтд)/м³.

При реализации технологии обогащения воздуха углекислым газом, для наиболее эффективного выращивания водорослей, в технологии производства биодизеля, наиболее эффективной структурой является структура AУ 2 : 4, с шириной микропор, соответствующей удалению 2-х углеродных слоев и разделенных двухслойными графеновыми стенками. Такая микропористая углеродная структура позволяет аккумулировать в пределе до 423 м³ (CO₂ нтд)/м³ при T = 293 K и



Рис. 5. Зависимость предельной объемной плотности V_a , м³(нтд)/м³ от предельной гравиметрической плотности *G*, г/г аккумулированного диоксида углерода на моделируемых структурах при давлении 10 бар и температурах *T*, K: 293 (a), 313 (б). Стрелками указаны направления повышения эффективности аккумулирования CO₂ по осям.



Рис. 6. Зависимость объемной плотности V_a , $m^3(нтд)/m^3$ от гравиметрической плотности G, г/г диоксида углерода на моделируемых структурах при выдаче газа от 10 до 1 бар и температурах T, K: 293 (a), 313 (б). Стрелками указаны направления повышения эффективности аккумулирования CO₂ по осям.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 57 № 6 2021



Рис. 7. Зависимости плотности характеристической энергии адсорбции от удельного объема микропор. Сплошные линии – зависимости для модельных углеродных адсорбентов, микропоры которых образованы: A – однослойными, B – двухслойными, C – трехслойными углеродными стенками. Точками отмечены характеристики для промышленных углеродных адсорбентов: 1 – P-464; 2 – S-1; 3 – L-9; 4 – L-10; 5 – L-5; 6 – L-3; 7 – L-7; 8 – N-4B; 9 – P-10; 10 – C-1; 11 – C-7; 12 – L-6; 13 – N-4KB; 14 – T-4; 15 – N-4; 16 – L-1; 17 – N-3RX; 18 – C-6; 19 – N-R3E; 20 – P-5; 21 – P-Д; 22 – N-1R; 23 – C-2; 24 – T-6; 25 – N-15; 26 – N-115; 27 – P-300; 28 – T-3; 29 – P-3; 30 – P-700; 31 – P-08; 32 – PBM.

P = 10 бар и выдавать в систему обогащения воздуха углекислым газом до 305 м³(CO₂ нтд)/м³ при T = 293 К и изменении давления от 10 до 1 бар.

На основе полученных данных можно сделать вывод, что применение такого перспективного углеродного адсорбента с оптимальными характеристиками пористой структуры близкими AУ 2 : 4 позволяет сократить объем системы хранения в 3 раза и увеличить гравиметрическую плотности диоксида углерода в системе хранения на 40 мас. %.

Из полученных данных по адсорбции CO_2 на модельных адсорбентах следует, что для реализации технологии получения биодизеля из водорослей наиболее перспективны адсорбенты N-15 (поз. 25), N-115 (поз. 26), P-3 (поз. 29), рис. 7.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № АААА-А19-119120590117-5 "Фундаментальные физико-химические закономерности адсорбции, адсорбционного разделения, адсорбционно-электрохимических ионообменных процессов в нанопористых материалах и основы целенаправленного синтеза новых адсорбентов".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Mathimani T., Kumar T.S., Chandrasekar M., Uma L., Prabaharan D. // Renew. Energy. 2017. V. 105. P. 637– 646.

- Hadbook of Air Pollution Technology / Edited by Calvert S., Englund H.M. // A Wiley-Interscience Publication. New York. 1984.
- Anto S., Pugazhendhi A., Mathiman T. // Biocatal. Agric. Biotechnol. 2019. V. 20. P. 101–179.
- Koley S., Khadase M.S., Mathimani T., Raheman H., Mallick N. // Energy Convers. Manag. 2018. V. 163. P. 111–121.
- Escorsim A.M., Cordeiro C.S., Ramos L.P., Ndiaye P.M., Kanda L.R.S., Corazz M.L. // The J. Supercritical Fluids. 2015. V. 96. P. 68–76.
- Hulst C. Van Der. Microalgae Cultivation Systems // Analysis of microalgae cultivation systems and LCA for biodiesel production. 2012. 67 p.
- 7. Чернова Н.И., Киселева С.В., Коробкова Т.П., Зайцев С.И. // Альтернативная энергетика и экология. ISJAEE. 2008. № 9. С. 68–74.
- Huang Q., Jiang F., Wang L., Yang C. // Engineering. 2017. V. 3. P. 318–329.
- Kasiri S., Abdulsalam S., Ulrich A., Prasad V. // Chem. Eng. Sci. 2015. V. 127. P. 31–39.
- Yuan J., Kendall A., Zhang Y. // GCB Bioenergy. 2015. V. 7. P. 1245–1259.
- 11. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: ВАХЗ, 1972.
- Школин А.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Анучин К.М., Меньщиков И.Е., Пулин А.Л. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 6. С. 563–571. (Shkolin A.V., Fomkin A.A., Tsivadze A.Y., Anuchin K.M., Men'shchikov I.E., Pulin A.L. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2016. V. 52. P. 955–963.)
- 13. Дубинин М.М. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Ленинград: Наука, 1978. С. 4–9.
- Sevilla M., Fuertes A.B. // J. Colloid and Interface Science. 2012. V. 366. № 1. P. 147–154.
- Ranjani V., Siriwardane, Ming-Shing Shen, Edward P., Fisher, James Losch // Energy Fuels. 2005. V. 19. I. 3. P. 1153–1159.
- 16. Choi S., Drese J.H., Jones C.W. // ChemSusChem. 2009. V. 2. P. 796–854.
- 17. *Anyanwu J.-T., Wang Y., Yang R.T.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. V. 59. № 15. P. 7072–7079.
- Cinke M., Li I., Bauschlicher C.W., Ricca Jr.A., Meyyappan M. // Chemical Physics Letters. 2003. V. 376. I. 5–6. P. 761–766.
- 19. Saha D., Bao Z., Jia F., Deng S. // Environ. Sci. Technol. 2010. V. 44. № 5. P. 1820–1826.
- 20. Takeuchi K., Yamamoto S., Hamamoto Y. et al. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. I. 5. P. 2807–2814.
- 21. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной технологии. М.: Химия, 1987.
- 22. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск, ИК СО РАН. 1991.
- Дубинин М.М. Микропористые системы углеродных адсорбентов // Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. М.: Наука, 1983. С. 100.
- 24. Яковлев В.Ю., Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 5. С. 420–428. (Yakovlev V.Y.,

Shkolin A.V., Fomkin A.A., Men'shchikov I.E. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. № 5. P. 754–762.)

- Яковлев В.Ю., Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е. // Журн. физической химии. 2018. Т. 92.
 № 3. С. 444–450. (Yakovlev VY, Shkolin A.V., Fomkin A.A., Men'shchikov I.E. // Russian J. Physical Chemistry A. 2018. V. 92. no. 3. P. 550–556.)
- Школин А.В., Фомкин А.А., Яковлев В.Ю., Меньщиков И.Е. // Коллоидный журн. 2018. № 4. Т. 80. С. S3–S16. (Shkolin A.V., Fomkin A.A., Yakovlev V.Yu., Men'shchikov I.E. // Colloid J. 2018. V. 80. № 6. Р. 739–750.)
- Дубинин М.М. Адсорбция в микропорах / Под ред. Дубинина М.М., Серпинского В.В. М.: Наука, 1983. С. 186–192.
- Фомкин А.А., Синицын В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 2. С. 163–169.

- Cracknell R., Gordon P., Keith E. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 494.
- 30. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: СО РАН, 1995. С. 513.
- 31. *Паулине Л*. Природа химической связи. М.: Хим. лит., 1947. С. 440.
- 32. Vainshtein B., Fridkin V., Indenbom V. Structure of Crystals, 2nd edition. Modern Crystallography. B.: Springer-Verlag. 1995. P. 82.
- Men'shchikov I.E., Shiryaev A.A., Shkolin A.V., Visotskii V.V., Khozina E.V., Fomkin A.A. // Korean J. Chem. Eng. 2021. V. 38. № 2. P. 276–291.
- 34. Бретинайдер С. Свойство газов и жидкостей. М.: Химия, 1966. С. 536.
- Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. Москва: Наука, 1972. 720 с.

__ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ _____

УДК 541.13622

К УСЛОВИЯМ РАССЛОЕНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО АДСОРБЦИОННОГО СЛОЯ ПРИ АДСОРБЦИИ ПО ИЗОТЕРМЕ ФРУМКИНА–ДАМАСКИНА

© 2021 г. Э. М. Подгаецкий*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Институт прикладной механики Российской академии наук, Ленинский просп., 32a, Москва, 119991 Россия

> *e-mail: Podgaetsky@mail.ru Поступила в редакцию 03.03.2021 г. После доработки 12.07.2021 г. Принята к публикации 13.07.2021 г.

Исследуется система двух уравнений совместной адсорбции из жидкого раствора по изотерме Фрумкина—Дамаскина. Выводятся аналитически условия единственности решения этих уравнений относительно поверхностных концентраций адсорбатов в терминах трехпараметрического описания изотермы при заданных значениях их объемных концентраций. Неединственность решений традиционно трактуется как возможность расслоения адсорбционного слоя. На частных примерах приведены результаты численных расчетов неединственности этих решений, возникающей при нарушении условий единственности.

Ключевые слова: совместная адсорбция, изотерма Фрумкина–Дамаскина, условия расслоения **DOI:** 10.31857/S0044185621060188

введение

В [1] рассматривался равновесный двухкомпонентный адсорбционный слой — частиц "а" с поверхностной концентрацией $\tilde{\Gamma}_1$ и частиц "b" с поверхностной концентрацией $\tilde{\Gamma}_2$, образованный из жидкого раствора таких же частиц "а" и "b" на электронейтральной поверхности твердого тела, но с учетом ее деформации ϑ . Выведенные в [1] уравнения изотерм совместной адсорбции базируются на уравнениях совместной адсорбции на твердой недеформированной поверхности

$$B_{l}c_{l}\big|_{\vartheta=0} = A_{l}(\Gamma_{1},\Gamma_{2}), \qquad (1)$$

$$B_2 c_2 \Big|_{\vartheta=0} = A_2(\Gamma_1, \Gamma_2), \tag{2}$$

где B_1 , B_2 — безразмерные константы, Γ_1 , Γ_2 — безразмерные значения $\tilde{\Gamma}_1$, $\tilde{\Gamma}_2$ частиц "а" и "b", адсорбируемых единичной площадью твердой поверхности

$$\Gamma_1 = \frac{\tilde{\Gamma}_1}{\Gamma_*}, \quad \Gamma_2 = \frac{\tilde{\Gamma}_2}{\Gamma_*},$$
 (3)

а $\Gamma_* = \Gamma_{\infty}$ — максимальное суммарное значение $\tilde{\Gamma}_1$ и $\tilde{\Gamma}_2$, адсорбируемое единичной площадью твердой поверхности, c_1, c_2 — соответствующие безразмерные объемные концентрации. Система уравнений (1), (2) неизбежно с определенного этапа ведет к поиску условий, при которых обеспечивается единственность значений Γ_1, Γ_2 при заданных c_1, c_2 , т.е. решений уравнений (1), (2) относительно Γ_1, Γ_2 . Такое условие при однокомпонентной адсорбции по изотерме, например Фрумкина, [2]

$$B_{l}c_{l|\vartheta=0}_{|_{\Gamma_{2}=0}} = \frac{\Gamma_{1}\exp(-2a_{l}\Gamma_{1})}{1-\Gamma_{1}} = A_{F}(\Gamma_{1}), \qquad (4)$$

где *a*₁ – аттракционная постоянная Фрумкина; имеет простой вид

 $a_1 < 2$.

Значения $a_1 > 2$ традиционно трактуются как возможность образования при определенных значениях объемной концентрации c_1 двух поверхностных фаз [3] по аналогии с уравнением Ван-дер-Ваальса. Двухфазность в адсорбционном слое также может быть вызвана физико-химически одинаковыми молекулами "а" и "b", но с разной ориентацией к твердой поверхности при их адсорбции [4]. В этом случае описание такой ситуации математически не отличается от общей постановки в системе (1), (2).

ИСХОДНЫЕ УРАВНЕНИЯ

В [5, 6] исследование уравнений (1), (2) проводилось в частном случае совместной адсорбции – по изотерме Фрумкина–Дамаскина [7]

$$A_{1} = \frac{\Gamma_{1} \exp(-2a_{1}\Gamma_{1} - 2a_{3}\Gamma_{2})}{1 - \Gamma_{1} - \Gamma_{2}},$$
 (5)

$$A_{2} = \frac{\Gamma_{2} \exp(-2a_{2}\Gamma_{2} - 2a_{3}\Gamma_{1})}{1 - \Gamma_{1} - \Gamma_{2}},$$
 (6)

в области Δ значений переменных Γ_1, Γ_2

$$\Delta: 0 < \Gamma_1 + \Gamma_2 < 1, 0 < \Gamma_1, 0 < \Gamma_2,$$
(7)

используя сформулированный в [5] общий критерий единственности решения системы (5), (6) относительно Γ_1, Γ_2

$$J\left(\frac{A_{1},A_{2}}{\Gamma_{1},\Gamma_{2}}\right) \neq 0, \quad (\Gamma_{1},\Gamma_{2}) \in \Delta,$$
(8)

где J — якобиан преобразований $A_1(\Gamma_1, \Gamma_2), A_2(\Gamma_1, \Gamma_2)$

$$J \equiv \frac{\partial A_1}{\partial \Gamma_1} \frac{\partial A_2}{\partial \Gamma_2} - \frac{\partial A_1}{\partial \Gamma_2} \frac{\partial A_2}{\partial \Gamma_1},\tag{9}$$

но в частном случае значений a_1, a_2, a_3 , когда $a_1 = a_2$.

В последующем анализе это ограничение не обязательно и будут выводиться достаточные условия по параметрам a_1, a_2, a_3 , при которых условие (8) выполняется.

Подставляя функции $A_1, A_2 - (5), (6) - в$ левую часть (8), получим выражение функции $J(\Gamma_1, \Gamma_2)$

$$J = \frac{e^{g} J_{0}}{\left(1 - \Gamma\right)^{4}},$$
 (10)

где

где

$$J_{0} \equiv [\Gamma_{1} + (1 - 2a_{1}\Gamma_{1})(1 - \Gamma)] \times \\ \times [\Gamma_{2} + (1 - 2a_{2}\Gamma_{2})(1 - \Gamma)] - \Gamma_{1}\Gamma_{2}[1 - 2a_{3}(1 - \Gamma)]^{2},$$
(11)
$$g \equiv -2a_{1}\Gamma_{1} - 2a_{2}\Gamma_{2} - 2a_{3}\Gamma_{2} - 2a_{3}\Gamma_{1},$$
$$\Gamma \equiv \Gamma_{1} + \Gamma_{2}.$$

Знакоопределяющий множитель J_0 в (11) можно представить в виде

$$J_{0} = \Gamma_{1}\Gamma_{2} + \Gamma_{1}(1 - 2a_{2}\Gamma_{2})(1 - \Gamma) +$$

+ $\Gamma_{2}(1 - 2a_{1}\Gamma_{1})(1 - \Gamma) + (1 - \Gamma)^{2}(1 - 2a_{1}\Gamma_{1}) \times$
 $\times (1 - 2a_{2}\Gamma_{2}) - \Gamma_{1}\Gamma_{2} + 4a_{3}\Gamma_{1}\Gamma_{2}(1 - \Gamma) -$
 $- 4\Gamma_{1}\Gamma_{2}a_{3}^{2}(1 - \Gamma)^{2} = (1 - \Gamma)[\Gamma_{1}(1 - 2a_{2}\Gamma_{2}) +$
+ $\Gamma_{2}(1 - 2a_{1}\Gamma_{1}) + (1 - \Gamma)(1 - 2a_{1}\Gamma_{1})(1 - 2a_{2}\Gamma_{2}) +$
 $+ 4a_{3}\Gamma_{1}\Gamma_{2} - 4a_{3}^{2}\Gamma_{1}\Gamma_{2}(1 - \Gamma)] \equiv (1 - \Gamma)J_{s},$ (12)

$$J_{s} \equiv G_{0} + G_{1},$$

$$G_{0} \equiv \Gamma_{1}(1 - 2a_{2}\Gamma_{2}) + \Gamma_{2}(1 - 2a_{1}\Gamma_{1}) +$$

$$+ (1 - \Gamma)(1 - 2a_{1}\Gamma_{1})(1 - 2a_{2}\Gamma_{2}) =$$

$$= 2a_{2}(1 - 2a_{1}\Gamma_{1})\Gamma_{2}^{2} - 2a_{2}\Gamma_{2} \times$$

$$\times [1 - 2a_{1}\Gamma_{1}(1 - \Gamma_{1})] + 1 - 2a_{1}\Gamma_{1}(1 - \Gamma_{1}),$$

$$G_{1} \equiv 4a_{3}\Gamma_{1}\Gamma_{2}[1 - a_{3}(1 - \Gamma)].$$
(12a)

Якобиан (9) с учетом представлений (10)–(12), (12а) примет вид

$$J = \frac{e^{g} J_{0}}{\left(1 - \Gamma\right)^{4}} = \frac{e^{g} J_{s}}{\left(1 - \Gamma\right)^{3}}.$$
 (13)

Знакоопределяющим множителем для якобиана J в области Δ согласно равенства (13) является функция J_s , а условие (8) можно заменить неравенством

$$J_s > 0, \ (\Gamma_1, \Gamma_2) \in \Delta \tag{14}$$

вследствие равенства

$$J|_{\Gamma_1=\Gamma_2=0} = J_s|_{\Gamma_1=\Gamma_2=0} = 1 > 0.$$
 (14a)

Найдем вначале условия при которых $J_s > 0$ на всей границе области Δ .

Пусть $\Gamma_2 = 0$. Тогда границей Δ является отрезок $0 < \Gamma_1 < 1$, а необходимым условием для неравенства (14) на этом отрезке является

$$J_{s}|_{\Gamma_{2}=0} = \Gamma_{1} + (1 - \Gamma_{1})(1 - 2a_{1}\Gamma_{1}) =$$

= 1 - 2a_{1}\Gamma_{1} + 2a_{1}\Gamma_{1}^{2} \equiv f_{1} > 0, (15)
0 < \Gamma_{1} < 1.

Решением неравенства (15) будет (Приложение 1)

$$a_1 < 2.$$
 (16)

Полагая теперь $\Gamma_1 = 0$, придем к условию

$$J_{s}|_{\Gamma_{1}=0} = \Gamma_{2} + (1 - \Gamma_{2})(1 - 2a_{2}\Gamma_{2}) =$$

= 1 - 2a_{2}\Gamma_{2} + 2a_{2}\Gamma_{2}^{2} > 0, \quad 0 < \Gamma_{2} < 1. (17)

Аналогично неравенству (15) найдем решение неравенства (17)

$$a_2 < 2.$$
 (18)

Пусть теперь $\Gamma \equiv \Gamma_1 + \Gamma_2 = 1$. Тогда, полагая $\Gamma_2 = 1 - \Gamma_1$ из (14) и (12а), придем к необходимому условию

$$J_{s}|_{\Gamma=1} = 1 - 2(a_{1} + a_{2})\Gamma_{1}(1 - \Gamma_{1}) + 4a_{3}\Gamma_{1}(1 - \Gamma_{1}) =$$

= $2(a_{1} + a_{2} - 2a_{3})\Gamma_{1}^{2} - 2(a_{1} + a_{2} - 2a_{3})\Gamma_{1} + 1 > 0, (19)$
 $0 < \Gamma_{1} < 1 - \Gamma_{2}.$

Из (19) получим решение этого неравенства относительно величины $(a_1 + a_2 - 2a_3)$, аналогичное решениям неравенств (15) и (17)

$$a_1 + a_2 - 2a_3 < 2. \tag{20}$$

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 57 № 6 2021

Неравенство (20), как и (16), (18), являются необходимыми для выполнения условия (14). Поэтому нарушение любого из них ведет к неединственности решений уравнений (1), (2), но не при любых значений c_1 , c_2 .

Выразим теперь производную функции J_s по a_2 с учетом равенств (12) и (12а)

$$\frac{\partial J_s}{\partial a_2} = \frac{\partial (G_0 + G_1)}{\partial a_2} = \frac{\partial G_0}{\partial a_2} =$$

$$= -2\Gamma_1\Gamma_2 - 2\Gamma_2(1 - \Gamma)(1 - 2a_1\Gamma_1) = (21)$$

$$= -2\Gamma_2[\Gamma_1 + (1 - \Gamma)(1 - 2a_1\Gamma_1)] = -2\Gamma_2 \times$$

$$\times [1 - \Gamma_2 - 2a_1\Gamma_1(1 - \Gamma_2) + 2a_1\Gamma_1^2] = -2\Gamma_2F_1(\Gamma_1),$$

$$F_1 \equiv 2a_1\Gamma_1^2 - v_1\Gamma_1 + 1 - \Gamma_2, \quad v_1 \equiv 2a_1(1 - \Gamma_2).$$
 (21a)

Аналогично найдем с учетом (12), (12а) производную функции J_s по a_1

$$\frac{\partial J_s}{\partial a_1} = \frac{\partial (G_0 + G_1)}{\partial a_1} = \frac{\partial G_0}{\partial a_1} =$$
$$= -2\Gamma_1 [1 - \Gamma_1 - 2a_2\Gamma_2(1 - \Gamma_1) + 2a_2\Gamma_2^2] = (22)$$
$$= -2\Gamma_1 F_2(\Gamma_2),$$

$$F_2 \equiv 2a_2\Gamma_2^2 - v_2\Gamma_2 + 1 - \Gamma_1, \ v_2 \equiv 2a_2(1 - \Gamma_1).$$
 (22a)

В Приложении 2 показано, что при условиях (16), (18) выполняются неравенства

$$F_{1}(\Gamma_{1}) > 0, \quad 0 < \Gamma_{1} < 1 - \Gamma_{2},$$

$$F_{2}(\Gamma_{2}) > 0, \quad 0 < \Gamma_{2} < 1 - \Gamma_{1}.$$
(23)

Из (23) с учетом (21), (22) вытекают условия монотонной зависимости функции J_s по параметрам a_1 и a_2

$$\frac{\partial J_s}{\partial a_1} < 0,$$
 (23a)

$$\frac{\partial J_s}{\partial a_2} < 0.$$
 (23b)

В Приложении 3 выведены с учетом (16), (18), (23a), (23b) условия (24)–(27)

$$a_1 < 1 + a_3,$$
 (24)

$$a_2 < 1 + a_3,$$
 (25)

$$a_1 + a_3 < 4,$$
 (26)

$$a_2 + a_3 < 4,$$
 (27)

при которых выполняется неравенство (14),

При этом можно отметить, что условие (20), необходимое для выполнения неравенства (14) следует из (24) и (25). Действительно, складывая левые части этих неравенств и соответственно их правые части, получим неравенство (20).

Из (14), (13) получим в итоге

$$J > 0, \ (\Gamma_1, \Gamma_2) \in \Delta.$$
⁽²⁸⁾

То есть выполняется условие единственности (8) решения уравнений (5), (6) относительно Γ_1, Γ_2 , реализуемое при выполнении неравенств (16), (18), (24)–(27).

Неединственность решений уравнений (1), (2) возникает при нарушении условия (8), т.е. условия (28), но, как отмечено в [6], не при любых значениях $c_1 > 0$, $c_2 > 0$, а в определенных их областях.

ПРИМЕРЫ ЧИСЛЕННОГО РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЙ (5), (6)

Рассмотрим частный случай уравнений (5), (6)

$$a_1 = a_2 = 0,$$
 (29)

$$\beta_1 = \frac{\Gamma_1 \exp(-2a_3\Gamma_2)}{1 - \Gamma_1 - \Gamma_2},\tag{30}$$

$$\beta_2 = \frac{\Gamma_2 \exp(-2a_3\Gamma_1)}{1 - \Gamma_1 - \Gamma_2},\tag{31}$$

$$\beta_1 \equiv B_1 c_1, \quad \beta_2 \equiv B_2 c_2. \tag{31a}$$

Исследования системы уравнений (5), (6) при $a_3 \neq 0$ выпали из поля зрения работ [7, 8], поэтому рассматриваемый теперь случай (29), но при $a_3 \neq 0$, представляет интерес. Разделив уравнение (30) на уравнение (31), получим уравнение

$$\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2}\exp(2a_3\Gamma_1-2a_3\Gamma_2)=\beta_{12},\qquad(32)$$

$$\beta_{12} \equiv \frac{\beta_1}{\beta_2}.$$
 (32a)

Используя условие (29), найдем решение уравнения (31) относительно Γ_2

$$\Gamma_2 = \frac{\beta_2(1-\Gamma_1)}{\beta_2 + \exp(-2a_3\Gamma_1)} \equiv f_2(\Gamma_1).$$
(33)

Заменяя уравнение (31) его решением (33) относительно Γ_2 , получим два уравнения

$$\beta_1 = \frac{\Gamma_1 \exp(-2a_3 f_2)}{1 - \Gamma_1 - f_2},$$
(34)

$$\frac{\Gamma_1}{f_2} \exp(2a_3\Gamma_1 - 2a_3f_2) = \beta_{12}, \tag{35}$$

и каждое из них может служить для определения Γ_1 . Логарифмируя левую и правую части (35), придем к уравнению

$$-a_3 = \frac{\ln(\beta_{12}y)}{2\Gamma_1(y-1)},$$
(36)

где

$$y \equiv \frac{f_2}{\Gamma_1}.$$
 (36a)

Заменяя уравнение (35) уравнением (36), получим в итоге вместо (34), (35) два уравнения

$$1 = \frac{\Gamma_1 \exp(-2a_3 f_2)}{(1 - \Gamma_1 - f_2)\beta_1} = \frac{\exp(-2a_3 f_2)}{d} \equiv \Phi_0(\Gamma_1), \quad (37)$$

$$-a_{3} = \frac{\ln(\beta_{12}y)}{2\Gamma_{1}(y-1)} \equiv \Phi_{3}(\Gamma_{1}), \qquad (38)$$

где

$$d \equiv \frac{\beta_1(1 - \Gamma_1 - f_2)}{\Gamma_1}.$$
 (38a)

Каждое из уравнений (37), (38) с учетом определения *у* в (36а), *d* в (38а) и *f*₂ в (33) является уравнением относительно единственного неизвестного Γ_1 при заданных всех других параметрах, входящих в эти уравнения. Значения Γ_2 в качестве решения системы (5), (6) и соответствующие найденному Γ_1 следует определять по выражению функции *f*₂ (33).

Далее ограничимся отрицательными значениями *a*₃

$$a_3 < 0.$$
 (39)

В случае (39) для функции $f_2(\Gamma_1)$ получим условие ее монотонного убывания по переменной Γ_1

$$\frac{\partial f_2}{\partial \Gamma_1} = \beta_2 \frac{2a_3(1 - \Gamma_1)e^{-2a_3\Gamma_1} - (\beta_2 + e^{-2a_3\Gamma_1})}{(\beta_2 + e^{-2a_3\Gamma_1})^2} < 0, \quad (40)$$

так как $\beta_2 > 0, 0 \le \Gamma < 1.$

Из (40) следует также монотонная зависимость функции $y(\Gamma_1)$

20

$$\frac{\partial y}{\partial \Gamma_1} = \frac{\partial}{\partial \Gamma_1} \left(\frac{f_2}{\Gamma_1} \right) = \frac{\frac{\partial f_2}{\partial \Gamma_1} \Gamma_1 - f_2}{\Gamma_1^2} < 0, \quad 0 < \Gamma_1 < 1.$$
(41)

Введем теперь точку Γ_z в интервал
е $0 < \Gamma_z < 1$ из условия

$$y\Big|_{\Gamma_1=\Gamma_z}=1.$$
 (42)

Подставляя в (42) выражение у из (36а) с учетом (33), получим трансцендентное уравнение для определения Γ_z

$$\beta_2 = \frac{\Gamma_z e^{-2a_3\Gamma_z}}{1 - 2\Gamma_z}, \ 0 < \Gamma_z < 0.5.$$
(43)

Функция $y(\Gamma_1)$ с учетом (35) и (42) удовлетворяет краевым условиям

$$y|_{\Gamma_1=0} = +\infty, \quad y|_{\Gamma_1=\Gamma_z} = 1.$$
 (44)

Полагая вначале $\beta_1 \neq \beta_2$, будем считать $\beta_1 > \beta_2$, т.е.

$$b_{12} > 1.$$
 (45)

Из (41) и (42) находим

$$y > 1, \quad 0 < \Gamma_1 < \Gamma_z. \tag{46}$$

Из (45) и (46) следует

$$\Phi_3(\Gamma_1) > 0, \quad 0 < \Gamma_1 < \Gamma_z. \tag{47}$$

При этом из (44) получим асимптотику функции $\Phi_3(\Gamma_1)$ на концах интервала $0 < \Gamma_1 < \Gamma_z$

$$\Phi_3|_{\Gamma_1=+0} = +\infty, \quad \Phi_3|_{\Gamma_1=\Gamma_z=0} = +\infty.$$
(48)

Вид зависимости функции $\Phi_3(\Gamma_1)$ в соседнем интервале $\Gamma_z < \Gamma_1 < 1$ определяется неравенством (Приложение 4)

$$\frac{\partial \Phi_3}{\partial \Gamma_1} > 0, \quad \Gamma_z < \Gamma_1 < 1. \tag{49}$$

Введем также единственную с учетом (49) точку Γ_0 в интервале $\Gamma_7 < \Gamma_0 < 1$, где

$$\Phi_{3}|_{\Gamma_{1}=\Gamma_{0}} = \left[\frac{\ln(\beta_{12}y)}{2\Gamma_{1}(y-1)}\right]_{\Gamma_{1}=\Gamma_{0}} = 0, \quad \beta_{12}y|_{\Gamma_{1}=\Gamma_{0}} = 1. \quad (50)$$

Используя определение у в (36а) и выражение функции f_2 (33), из (50) найдем трансцендентное уравнение для определения Γ_0

$$\beta_1 = \frac{\Gamma_0(\beta_2 + e^{-2a_3\Gamma_0})}{1 - \Gamma_0}.$$
 (51)

Из (41), (42) и (45) придем к неравенствам

$$\beta_{12}y > 1, \ \Gamma_z < \Gamma_1 < \Gamma_0, \ y \Big|_{\Gamma_1 = \Gamma_0} = \frac{1}{\beta_{12}} < 1.$$
 (52)

Условия (52) и (41) с учетом определения функции Φ_3 в (36) приводят к неравенству

$$\Phi_3(\Gamma_1) < 0, \quad 0 < \Gamma_z < \Gamma_1 < \Gamma_0. \tag{53}$$

Асимптотика функции $\Phi_3(\Gamma_1)$ при $\Gamma_1 \rightarrow 1$ вытекает с учетом (33) из равенства

 $y\big|_{\Gamma_1=1}=0,$

$$\Phi_3\big|_{\Gamma_1=1} = +\infty. \tag{54}$$

Поэтому область значений Γ_1 , где возможно наличие корней уравнения (38) при $a_3 < 0$, с учетом (47) и (53) сужается к двум интервалам

$$0 < \Gamma_1 < \Gamma_z, \quad \Gamma_0 < \Gamma_1 < 1. \tag{54a}$$

При этом вследствие монотонного роста функции $\Phi_3(\Gamma_1)$ в области (49) корень уравнения (38) в интервале $\Gamma_0 < \Gamma_1 < 1$ является единственным.

Таким образом уравнение (38) при условии (45) и с учетом асимптотик функции $\Phi_3(\Gamma_1)$ (48) может иметь в области $0 < \Gamma_1 < \Gamma_z$ неединственное решение, а в области $\Gamma_0 < \Gamma_1 < 1$ единственное.

Пусть теперь

$$\beta_{12} = 1.$$
 (55)

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 57 № 6 2021

В случае (55) точки Γ_z и Γ_0 согласно их определению в (43) и в (51) совпадают. При этом сингулярность функции $\Phi_3(\Gamma_1)$ в этой точке исчезает

$$\lim_{\Gamma_{1} \to \Gamma_{z}} \Phi_{3}(\Gamma_{1}) = \lim_{\Gamma_{1} \to \Gamma_{z}} \frac{1}{2\Gamma_{1}} \lim_{y \to 1} \frac{\ln y}{y-1} =$$

$$= \frac{1}{2\Gamma_{z}} \lim_{y \to 1} \frac{y^{-1}}{1} = \frac{1}{2\Gamma_{z}} > 0.$$
(56)

Равенство $\Gamma_0 = \Gamma_z$ и условие (56) означают, что область $\Gamma_z < \Gamma_1 < \Gamma_0$, где $\Phi_3(\Gamma_1) < 0$, исчезает, т.е. при условии (55)

$$\Phi_3(\Gamma_1) > 0, \quad 0 < \Gamma_1 < 1. \tag{57}$$

При этом функция $\Phi_3(\Gamma_1)$ на концах интервала 0 < Γ_1 < 1 с учетом ее определения (38) имеет асимптотики

$$\Phi_3 |_{\Gamma_1 = 0 + 0} = +\infty, \ \Phi_3 |_{\Gamma_1 = 1 - 0} = +\infty.$$
 (58)

Возможное отсутствие решений уравнения (38), например, при $-a_3 < 1$ ($a_3 < 0$), будет означать лишь, что решение системы (30), (31) следует искать среди корней уравнения (37), т.к. краевые значения функции $\Phi_0(\Gamma_1)$ в интервале $0 < \Gamma_1 < 1$

$$\Phi_0|_{\Gamma_1=0} = 0, \ \Phi_0|_{\Gamma_1=1-0} = +\infty$$
 (59)

обеспечивают существование корня в этом интервале.

Учитывая краевые значения (58) функции Φ_3 , парное (неединственное) решение уравнения (38) находится при заданном значении $a_3 < 0$ (как пересечение графика функции $\Phi_3(\Gamma_1)$ с горизонтальной прямой $-a_3$) в интервале $0 < \Gamma_1 < \Gamma_z$, если $\beta_{12} > 1$. График этой функции легко рассчитывается. Если же $\beta_{12} = 1$, то решение системы (30), (31) следует искать среди корней обоих уравнений (38) и (37) в зависимости от величины ($-a_3$), т.е. от критерия единственности в данных условиях (24).

В табл. 1–5 приведены рассчитанные указанным способом значения Γ_1 и Γ_2 и соответствующие значения функций Φ_3 и Φ_0 при фиксированных β_1, β_2, a_3 , и значения Γ_z и Γ_0 , рассчитанные из уравнений (43) и (51), когда $\Gamma_z \neq \Gamma_0$.

Полученные численно результаты полностью соответствуют условиям единственности (16), (18), (24)–(27) ($-a_3 < 1$ при условии (29)) в табл. 1, 2 и демонстрируют возможность неединственности (при $-a_3 > 1$), но при определенных значениях β_1, β_2 – табл. 3–5.

В случае однокомпонентной адсорбции по изотерме Фрумкина (4) при $a_1 > 2$ (притяжение между молекулами адсорбата) как известно, образуется S-образность ее формы. При $a_1 < 0$ (отталкивание между молекулами) S-образность ис-

Таблица 1.
$$a_3 = -0.9, \beta_1 = 4, \beta_2 = 2$$

Γ_1	Γ_2	Φ_3	Φ_0	Γ_z	Γ_0
0.665	0.12617	0.8991	0.9991	0.3418	0.478

Таблица 2. $a_3 = -0.9, \beta_1 = 4, \beta_2 = 4$

Γ_1	Γ_2	Φ_0
0.398	0.398	0.9998

Таблица 3.
$$a_3 = -1.5$$
, $\beta_1 = 4$, $\beta_2 = 2$

Γ_1	Γ ₂	Φ_3	Φ_0	Γ_z	Γ_0
0.741	0.0461	1.499	0.9992	0.3071	0.364

Таблица 4. $a_3 = -1.5$, $\beta_1 = \beta_2 = 4$

Γ_1	Γ_2	Φ_3	Φ_0
0.1622	0.5956	1.5006	0.9994
0.596	0.1619	1.5009	1.0007

Таблица 5. $a_3 = -3$, $\beta_1 = 4$, $\beta_2 = 2$, $\Gamma_z = 0.2419$, $\Gamma_0 = 0.316$

Γ_1	Γ_2	Φ_3	Φ_0
0.0946	0.481	3.0008	0.9993
0.054	0.559	2.9989	1.0001
0.794	0.00345	3.0003	1.0005

чезает. Для двухкомпонентной изотермы (5), (6) Фрумкина—Дамаскина полученные результаты уже в частном случае (29) (табл. 4, 5) демонстрируют обратный случаю однокомпонентной адсорбции эффект — неединственность решения системы (30), (31) при $a_3 < 0$ (отталкивание между молекулами "а" и "b") с ростом величины ($-a_3$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследовалась система нелинейных уравнений двухкомпонентной адсорбции в задаче об условиях расслоения в таком адсорбционном слое при адсорбции по изотерме Фрумкина—Дамаскина.

2. Выведены аналитически условия единственности решения нелинейных уравнений двухкомпонентной адсорбции относительно поверхностных концентраций каждого компонента при заданных их объемных концентрациях в случае трехпараметрического описания совместной адсорбции по изотерме Фрумкина—Дамаскина. 3. На частном примере параметров двухкомпонентной адсорбции по изотерме Фрумкина—Дамаскина показано, что большое значение параметра взаимодействия между молекулами разных адсорбатов (но при отталкивании — отрицателное) приводит к неединственности решения нелинейных уравнений совместной адсорбции, в отличие от случая однокомпонентной адсорбции при отрицательных значениях аттракционного параметра Фрумкина.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Знак параболической функции f_1 (15) при $0 < \Gamma_1 < 1$

$$f_1 \equiv 1 - 2a_1\Gamma_1 + 2a_1\Gamma_1^2$$

определяется ее корнями $\Gamma_1^{(1)}, \Gamma_1^{(2)}$

и

$$\Gamma_1^{(1,2)} = \frac{1}{2} \left[1 \mp \sqrt{1 - \frac{2}{a_1}} \right].$$
(60)

Если $a_1 < 0$, то $\Gamma_1^{(1)} < 0$ и $\Gamma_1^{(2)} = \frac{1}{2} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{2}{a_1}} \right] > 1$

$$f_1 > 0, \ 0 < \Gamma_1 < 1.$$
 (61)

Если $0 < a_1 < 2$, то оба корня (60) мнимые и

$$f_1 > 0, \quad -\infty < \Gamma_1 < +\infty. \tag{62}$$

Если же
$$a_1 > 2$$
, то $0 < \Gamma_1^{(1)} < 0.5 < \Gamma_1^{(2)} < 1$ и

$$f_1 \begin{cases} > 0, \quad 0 < \Gamma_1 < \Gamma_1^{(1)} \\ < 0, \quad \Gamma_1^{(1)} < \Gamma_1 < \Gamma_1^{(2)} < 1 \end{cases}$$
(63)

Из (61)–(63) следует, что условию (15) неравенства (63) не удовлетворяют. Значит решением неравенства (15) является

 $a_1 < 2$.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Найдем знак параболической функции $F_1(\Gamma_1)$ (21а) в случае

$$a_1 > 0 \tag{64}$$

и при условии (15).

С учетом определения *v*₁ в (21а) и ограничения (16) из (64) найдем

$$0 < v_1 < 4.$$
 (65)

Из условия (65) следует, что дискриминант d_1

$$d_1 \equiv v_1^2 - 4v_1 < 0.$$

То есть функция $F_1(\Gamma_1)$ при всех Γ_1 корней не имеет и

 $F_1(\Gamma_1)>0, \ -\infty<\Gamma_1<+\infty, \ 0<\Gamma_2<1. \eqno(66)$

Если $v_1 = 0$ ($a_1 = 0$), то неравенство (66) также выполняется при всех Γ_1 и $0 \le \Gamma_2 < 1$. Пусть теперь

$$a_1 < 0.$$
 (67)

Тогда единственным положительным корнем параболы $F_1(\Gamma_1)$ является $\Gamma_1 = \Gamma_a$, где

$$\Gamma_{a_{1}} \equiv \frac{1 - \Gamma_{2}}{2} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{4}{v_{1}}} \right] > 1 - \Gamma_{2}, \ F_{1} \Big|_{\Gamma_{1} = \Gamma_{a_{1}}} = 0 \quad (68)$$

$$F_1(\Gamma_1) > 0, \ 0 < \Gamma_1 < \Gamma_{a_1}, \ 0 < \Gamma_2 < 1.$$
 (69)

Так как согласно (68) $\Gamma_{a_1} > 1 - \Gamma_2$ из (69) и (66) следует, что при $a_1 > 0$ или $a_1 < 0$

$$F_1(\Gamma_1) > 0, \ 0 < \Gamma_1 < 1 - \Gamma_2, \ 0 < \Gamma_2 < 1.$$
 (70)

Для функции $F_2(\Gamma_2)$ неравенство

$$F_2(\Gamma_2) > 0, \ 0 < \Gamma_2 < 1 - \Gamma_1, \ 0 < \Gamma_1 < 1$$
 (71)

выводится при условии (18) совершенно аналогично выводу (70).

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Пусть параметры *a*₁, *a*₂, *a*₃ удовлетворяют условиям

$$a_1 < 1 + a_3,$$
 (72)

$$a_2 < 1 + a_3,$$
 (73)

$$a_1 + a_3 < 4,$$
 (74)

$$a_2 + a_3 < 4.$$
 (75)

Введем величину *а_m* из условия

$$a_1 < a_m < \min(1 + a_3, 4 - a_3),$$
 (76)

$$a_2 < a_m < \min(1 + a_3, 4 - a_3).$$
 (77)

Чтобы неравенства (76), (77) были возможны, необходимо и достаточно выполнить условия

$$a_1 < \min(1 + a_3, 4 - a_3),$$
 (78)

$$a_2 < \min(1 + a_3, 4 - a_3).$$
 (79)

Каждое неравенство (78), (79) выполняется как следствие соответствующего неравенства в (72), (73).

Так как

$$\min(1+a_3, 4-a_3) \le 1+a_3,\tag{80}$$

то из каждого неравенства (76), (77) с учетом (80) получим одинаковое следствие

 $a_m < 1 + a_3$

$$a_m - a_3 < 1.$$
 (81)

Так как

или

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 57 № 6 2021

$$\min(1+a_3, 4-a_3) \le 4-a_3, \tag{82}$$

то из каждого неравенства (76), (77) с учетом (82) получим тоже одинаковое следствие

$$a_m < 4 - a_3$$

Или

$$a_m + a_3 < 4.$$
 (83)

Таким образом a_m при заданных a_1, a_2, a_3 с условиями (72)–(75) существует и удовлетворяет неравенствам

$$\max(a_1, a_2) < a_m < \min(1 + a_3, 4 - a_3).$$
(84)

При этом правый конец диапазона a_m в (84) может превышать 2 (например, при $a_3 = 1.5$). Поэтому, при условиях (72)–(75) можно принять ограничение для a_m

$$a_m < 2.$$
 (85)

Из которого с учетом (76), (77) следует с необходимостью

$$a_1 < a_m < 2, \quad a_2 < a_m < 2,$$
 (86)

а из (86) придем к необходимым для неравенства (14) ограничениям (16), (18).

Теперь, согласно полученному в [6] результату функция J_s удовлетворяет при условии (85), (81), (83) неравенству

$$J_{s}\Big|_{\substack{a_{1}=a_{m}\\a_{2}=a_{m}}}>0.$$
 (87)

С учетом полученных в (23а) и (23b) условий монотонного убывания функции J_s по параметрам a_1, a_2 и неравенств (86) выполняется неравенство (14)

$$J_{s} > J_{s} |_{a_{1}=a_{m}} > 0$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Представим функцию Φ_3 (38) в виде

$$\Phi_3 \equiv \frac{\ln(\beta_{12}y)}{2\Gamma_1(y-1)} = \frac{\ln(\beta_{12}y)}{2[f_2(\Gamma_1) - \Gamma_1]} \equiv \frac{U}{2V},$$
(88)

где

$$U \equiv \ln(\beta_{12}y), \quad V \equiv f_2 - \Gamma_1. \tag{88a}$$

Дифференцируя равенство (88) по Γ_1 имеем

$$\frac{d\Phi_3}{d\Gamma_1} = \frac{\frac{dU}{d\Gamma_1}V - U\frac{dV}{d\Gamma_1}}{2(V)^2}.$$
(89)

С учетом определения функций *U*, *V* в (88а) для их производных найдем

$$\frac{dV}{d\Gamma_1} = \frac{df_2}{d\Gamma_1} - 1, \tag{90}$$

$$\frac{dU}{d\Gamma_1} = \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \Gamma_1} = y^{-1} \frac{\partial y}{\partial \Gamma_1}.$$
(91)

Учитывая неравенство (40) для производной $\frac{df_2}{d\Gamma}$ из (90) имеем

$$\frac{dV}{d\Gamma_1} < 0, \quad 0 < \Gamma_1 < 1. \tag{92}$$

Подставляя в (91) представление у из (36а) с учетом (40) получим

$$\frac{dU}{d\Gamma_1} = \frac{1}{y\Gamma_1^2} \left[\frac{df_2}{d\Gamma_1} \Gamma_1 - f_2 \right] < 0, \quad 0 < \Gamma_1 < 1.$$
(93)

Так как в области $\Gamma_{z} < \Gamma_{1} < 1$

$$y < 1, V < 0, \Gamma_z < \Gamma_1 < 1,$$
 (94)

то из (89) с учетом (92)–(94) приходим к неравенству (49)

$$\frac{d\Phi_3}{d\Gamma_1} > 0, \quad \Gamma_z < \Gamma_1 < 1.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Подгаецкий Э.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 4. С. 155.
- 2. *Фрумкин А.Н.* // Тр. хим. ин-та им. Л.Я. Карпова. 1925. № 4. С. 56.
- 3. *Оуара К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. и др. //* Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.
- 4. Дамаскин Б.Б. // Электрохимия. 1977. Т. 12. № 6. С. 816.
- 5. *Подгаецкий Э.М.* // Электрохимия. 1974. Т. 10. № 4. С. 666.
- 6. Подгаецкий Э.М. // Электрохимия. 1975. Т. 11. № 11. С. 1759.
- 7. Дамаскин Б.Б. // Электрохимия. 1969. Т. 5. № 2. С. 346.
- Харкац Ю.И. // Электрохимия. 1980. Т. 16. № 12. С. 1820.

_ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ____ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ _____

УДК 546.26:661.183:615.47.014.47:615.281.9

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

© 2021 г. Л. Г. Пьянова^{1, *}, В. А. Дроздов¹, Н. В. Корниенко¹, М. В. Тренихин¹, А. В. Лавренов¹

¹Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки "Федеральный исследовательский центр "Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук" (Омский филиал) (ЦНХТ ИК СО РАН, ИК СО РАН), Институт катализа СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск – 40, 644040 Россия

> *e-mail: medugli@ihcp.ru Поступила в редакцию 05.08.2020 г. После доработки 22.04.2021 г. Принята к публикации 29.04.2021 г.

Путем химической модификации поверхности мезопористого углеродного материала (300–400 м²/г) биологически активными веществами (молочная кислота, лизоцим, N-винилпирролидон, бетулин) получены новые сорбенты медицинского назначения. Определены их структурно-морфологические характеристики. Проведена оценка антиоксидантных и биоспецифических свойств.

Ключевые слова: углеродные сорбенты, молочная кислота, лизоцим, N-винилпирролидон, бетулин, медико-биологические свойства

DOI: 10.31857/S0044185621050211

введение

Модифицирование поверхности пористых углеродных материалов биологически активными веществами (полимеры, белки, аминокислоты, гидроксикислоты и т.д.) относится к ключевым способам получения новых сорбентов медицинского назначения [1–4]. В результате модифицирования расширяются спектр и эффективность применения углеродных сорбентов. Разнообразие и сочетание биоспецифических свойств модификаторов позволяет получать сорбенты комплексного действия [5–7].

Известны исследования по синтезу композитов полимолочная кислота – углеродные наноматериалы (углеродные нанотрубки, материалы на основе графена) для медицинских целей полимеризацией *in situ*. Метод включает смешивание углеродного наноматериала с чистым мономером или раствором мономера в присутствии катализаторов и последующей поликонденсацией [8]. Отечественными учеными ведутся исследования о возможности применения природных биологически активных веществ (бетулин) как компонентов материалов медицинского применения. Установлено, что иммобилизация бетулина в структуре материала повышает эффективность его применения и расширяет спектр действия [9]. Китайскими учеными разработаны пористые микрочастицы, содержащие лизоцим и полимолочную кислоту в качестве лекарственного средства для лечения заболеваний легких [10].

В ЦНХТ ИК СО РАН разработаны методики синтеза гранулированных углеродных сорбентов медицинского и ветеринарного назначений, модифицированных олигомерами молочной кислоты, поливинилпирролидоном и бетулином [11, 12]. Продолжаются исследования по модифицированию углеродной поверхности комплексами биологически активных веществ (поливинилпирролидон-бетулин, молочная кислота-лизоцим) [13].

В рамках данной работы изучены физико-химические и медико-биологические свойства углеродных сорбентов, модифицированных композициями молочной кислотой с лизоцимом, и Nвинилпирролидона с бетулином. Дана оценка перспективам их применения в лечебной практике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного образца использовался гранулированный мезопористый углеродный сорбент (УС) с удельной площадью поверхности 300–400 м²/г (ЦНХТ ИК СО РАН, Россия). Для



Рис. 1. ТГ-ДТА термограммы модифицированных углеродных сорбентов, УС-МК-ЛИЗ (а), УС-ПВП-Б (б).

модифицирования использовали молочную кислоту (МОСРЕАКТИВ, Россия), лизоцим ("Sigma-Aldrich", Германия), N-винилпирролидон ("Merck", Германия) и бетулин (ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск).

Получение сорбента, модифицированного молочной кислотой (УС-МК-ЛИЗ), включало в себя пропитку гранул углеродного сорбента 50 мас. % водным раствором молочной кислоты при массовом соотношении сорбент : раствор модификатора 1 : 1 с последующей сушкой при температуре не выше 185° С в течении суток. Дополнительное модифицирование проводят 1 мас. % раствором лизоцима в ацетатном буфере (рН 7.4) при температуре 4°С и массовом соотношении сорбент : раствор 1 : 1.

Модифицирование углеродного сорбента поли-N-винилпирролидоном совместно с бетулином (УС-ПВП-Б) проводили путем пропитки углеродного материала 2.5 мас. % раствором бетулина в N-винилпирролидоне при объемном соотношении сорбент/раствор бетулина в N-винилпирролидоне 1 : 2 на водяной бане при температуре 70°С с последующей сушкой при 150°С.

Контроль процесса модифицирования углеродного сорбента по изменению текстуры и определение количества нанесенного модификатора осуществляли методами низкотемпературной адсорбции азота (анализатор Gemini 2380, Міcromeritics, США) и термического анализа (термоанализатор DTG-60H, Shimadzu, Япония). Морфологию поверхности исследуемых образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (электронный микроскоп JSM-6460LV, JEOL, Япония с энергодисперсионной приставкой для рентгеновского микроанализа INCA_{X-Act}, "Oxford Instruments", Англия). Перед началом исслелования проволили вакуумное напыление на образец сорбента платиновой пленки толщиной 10-15 нм. Изучали по 5-10 гранул сорбента. Исследования проводили при напряжении 15-20 кВ для обеспечения контрастности электронных снимков. ЭДС микроанализ проводили на 4-6 участках поверхности гранул каждого из исследуемых сорбентов.

Антиоксидантные свойства сорбентов оценивали по степени разложения водного раствора пероксида водорода. Константы скорости реакции разложения пероксида водорода (k) без сорбента и в присутствии исследуемых сорбентов рассчитывали по результатам газометрического метода. Использовали 3% раствор пероксида водорода объемом 30 см³, масса образца составляла 0.5000 ± 0.0002 г, продолжительность эксперимента – 1 ч [13].

Активность ферментов антиоксидантной системы (супероксиддисмутазы, каталазы, глутатионпероксидазы, глутатионредуктазы) гемолизата эритроцитов после контакта с исследуемыми сорбентами при соотношении сорбент/гемолизат = = 1/9 в течение 1 ч определяли по стандартным методикам [14].

Для оценки биоспецифических свойств применяли метод секторных посевов (метод Голда). Количественный учет роста микроорганизмов определяли путем высева из пробирки со смесью "образец—микроорганизм" при соотношении 1 : 1 через определенные промежутки времени термостатирования (0–48 ч) на чашки Петри с простым питательным агаром.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены термограммы модифицированных углеродных сорбентов, полученные в области температур до 700°С.

В температурном интервале 20–650°С для обоих модифицированных образцов на кривых ДТА

Образец	Удельная поверхность $(S_{\text{БЭТ}}), \text{ м}^2/\text{г}$	Суммарный объем пор $(V_{\Sigma}), { m cm}^3/{ m r}$	Общее содержание модификатора, мас. %
УС	345	0.366	_
УС-МК-ЛИЗ	28	0.076	10.7
УС-ПВП-Б	48	0.128	9.3

Таблица 1. Текстурные характеристики углеродных сорбентов и содержание модификаторов по данным термического анализа

наблюдаются выраженные экзотермические пики. Наиболее значимые потери массы происходят в области 200–400°С и составляют 9–11 мас. %. Экзоэффекты в области 200–400°С очевидно связаны с разложением нанесенных модификаторов. Полученные ранее термограммы исходного углеродного сорбента показывают, что он начинает медленно окисляться с потерей массы лишь при температурах выше 650°С [15].

Для образца УС-МК-ЛИЗ в области температур 230–400°С наблюдается один пик потери массы с экзоэффектом на кривой ДТА при 350°С. В образце УС-ПВП-Б наблюдается несколько пиков потери массы. Общая потеря массы для модифицированных образцов УС-МК-ЛИЗ и УС-ПВП-Б составляет 23.5 и 36.3 мас. % соответственно.

В результате модифицирования наблюдается снижение удельной площади поверхности и суммарного объема пор сорбентов (табл. 1). Важно отметить, что мезопористый характер структуры модифицированных сорбентов сохраняется. Распределение мезопор по размерам не меняется и средний диаметр пор составляет 10-11 нм. При этом общий объем пор углеродного сорбента, модифицированного композицией N-винилпирролидон-бетулин остается выше, чем углеродного сорбента, модифицированного композицией молочная кислота-лизоцим при практически одинаковом содержании модификаторов. По-видимому, на значения удельной поверхности и пористости модифицированных сорбентов, прежде всего, влияет разное распределение модификаторов по внешней поверхности и в порах образцов.

Электронно-микроскопические изображения поверхности гранул исходного и модифицированных углеродных сорбентов представлены на рис. 2 и 3.

Гранулы исходного углеродного сорбента характеризуются гладким рельефом поверхности и округлой формой (рис. 2а). Видно, что в процессе модифицирования размер и форма гранул сорбента сохраняются. Однако при этом наблюдаются изменения рельефа и морфологии поверхности модифицированных образцов. На поверхности образца УС-МК-ЛИЗ (рис. 26) видны частицы модификатора неправильной формы с размерами от 10 мкм и более, распределенные локально в виде "островков".

На поверхности образца УС-ПВП-Б модификатор распределен в виде полимерной пленки (рис. 3).

Из данных табл. 2 видно, что имеет место заметное различие содержания углерода и кислорода на поверхности углеродного сорбента до и после модифицирования. Этот результат характерен для всех исследованных участков поверхности модифицированных образцов (рис. 4). На поверхности модифицированных образцов содержание кислорода существенно выше, чем в исходном (0.05 мас. % О) и может достигать на отдельных участках поверхности образца УС-МК-ЛИЗ величины 14.31 мас. %, в то время как для образца УС-ПВП-Б лишь величины 2.15 мас. % кислорода. В образце УС-МК-ЛИЗ отличия в содержании кислорода на различных участках поверхности гранул варьируются примерно в 5 раз (табл. 2, рис. 4). Это указывает на неоднородное распределение композиции модификаторов на поверхности гранул сорбента УС-МК-ЛИЗ. Практически одинаковые значения содержания кислорода 2.0-2.2 мас. % на различных участках поверхности гранул сорбента УС-ПВП-Б свидетельствует о равномерном распределении композиции модификаторов поли-N-винилпирролидон-бетулин на его поверхности.

Газометрическим методом определены константы скорости реакции разложения пероксида

Таблица 2. Данные рентгеновского микроанализа поверхности углеродных сорбентов

Образец	Содержание элемента, мас. %			
образец	углерод	кислород		
УС	99.95 (спектр 5)	0.05 (спектр 5)		
УС-МК-ЛИЗ	85.69 (спектр 3)	14.31 (спектр 3)		
	97.24 (спектр 4)	2.76 (спектр 4)		
УС-ПВП-Б	97.96 (спектр 1) 97.85 (спектр 2)	2.04 (спектр 1) 2.15 (спектр 2)		



Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки гранул образцов УС (а) и УС-МК-ЛИЗ (б).

водорода в присутствии углеродных сорбентов (табл. 3).

Полученные данные показывают, что углеродные сорбенты, как исходный, так и модифицированные, на порядок ускоряют разложение пероксида водорода по сравнению с системой без сорбента. Это может свидетельствовать о наличии антиоксидантных свойств у исходного и модифицированного углеродных сорбентов.

Таблица З.	Сонстанты скорости реакции разложения п	e-
роксида вод	орода и объем выделившегося кислорода	

Исследуемая система	Константа скорости <i>k</i> , мин ⁻¹	Объем кислорода, см ³
3% H ₂ O ₂	6.5×10^{-5}	0.45
$3\% H_2O_2 + YC$	2.5×10^{-4}	2.05
3% H ₂ O ₂ + УС-МК-ЛИЗ	1.8×10^{-4}	2.75
3% H ₂ O ₂ + УС-ПВП-Б	1.0×10^{-4}	2.95

Результаты исследования активности ферментов антиоксидантной системы супероксиддисмутазы (СОД), каталазы (КАТ), глутатионпероксидазы (ГПО), глутатионредуктазы (ГР) гемолизата эритроцитов после контакта с исследуемыми углеродными сорбентами в сравнении с контролем К (без контакта с сорбентами) представлены в табл. 4.

Все исследованные углеродные сорбенты повышают активность ферментов антиоксидантной системы: супероксиддисмутазы (СОД), каталазы (КАТ), глутатионпероксидазы (ГПО), глутатионредуктазы (ГР) в различной степени. Углеродный сорбент УС увеличивает активность супероксиддисмутазы в 1.1 раза, каталазы в 1.1 раза и глутатионпероксидазы в 1.1 раза по сравнению с контролем К. Углеродный сорбент, модифицированный композицией олигомеры молочной кислоты лизоцим УС-МК-ЛИЗ увеличивает активность супероксиддисмутазы в 1.1 раза по сравнению с контролем К. Углеродный сорбент, модифицированный композицией поли-N-винилпирролидон бетулин УС-ПВП-Б увеличивает активность су-



Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки гранул модифицированного углеродного сорбента УС-ПВП-Б.



Рис. 4. ЭМ-изображения поверхности образцов углеродных сорбентов с указанием участков, для которых выполнен локальный элементный анализ.

пероксиддисмутазы в 1.2 раза и глутатионредуктазы в 1.6 раза по сравнению с контролем К.

Исходный углеродный сорбент способствует снижению роста микроорганизмов только через 24 ч после контакта. Для углеродного сорбента, модифицированного композицией олигомеры молочной кислоты — лизоцим УС-МК-ЛИЗ, наблюдается полное отсутствие роста микроорганизмов уже через 3 ч после контакта и сохраняется в дальнейшем. Углеродный сорбент, модифицированный композицией поли-N-винилпирролидон бетулин УС-ПВП-Б, способствует прекращению

ПЬЯНОВА и др.

Образец	СОД, ед.	КАТ, мкат.	ГПО, мкмоль/мин	ГР, мкмоль/мин
K	0.85 (0.71-1.00)	13.2 (10.3–14.6)	92.3 (65.7–90.0)	6.1 (5.2–6.7)
УС	0.93 (0.83–1.07)	15.1 (14.0–16.5)	104.8 (89.3–108.7)	5.5 (5.1-6.3)
УС-МЛ-ЛИЗ	0.92 (0.84–0.97)	12.0 (11.0–12.6)	76.2 (60.5-87.3)	6.2 (5.9–7.1)
УС-ПВП-Б	0.99 (0.93–1.07)	12.1 (11.7–13.1)	90.7 (79.9–119.9)	9.8 (9.3–10.9)

Таблица 4. Активность антиоксидантных ферментов гемолизата эритроцитов после контакта с углеродными сорбентами, Me (LQ – HQ)

Таблица 5. Результаты медико-биологической оценки биоспецифических свойств углеродных сорбентов

Тест-культуры/Время контакта, ч	0	3	6	24	48		
			УС				
Staphylococcus aureus	Рост 10 ⁶	Рост 10 ⁵	Рост 10 ²	Роста нет	Роста нет		
Pseudomonas aeruginosa	Рост 10 ⁶	Рост 10 ³	Рост 10 ²	Роста нет	Роста нет		
Klebsiella pneumoniae	Рост 10 ⁶	Рост 10 ⁴	Рост 10 ⁴	Роста нет	Роста нет		
Escherichia coli	Рост 10 ⁶	Рост 10 ³	Рост 10 ³	Роста нет	Роста нет		
Смесь Candida albicabs/ Escherichia coli	Рост 10 ⁶	Рост 10 ² /Рост 10 ²	Рост 10 ² /Рост 10 ²	Роста нет/Роста нет	Роста нет/Роста нет		
	УС-МК-ЛИЗ						
Staphylococcus aureus	Рост 10 ⁶	Роста нет	Роста нет	Роста нет	Роста нет		
Pseudomonas aeruginosa	Рост 10 ⁶	Роста нет	Роста нет	Роста нет	Роста нет		
Klebsiella pneumoniae	Рост 10 ⁶	Роста нет	Роста нет	Роста нет	Роста нет		
Escherichia coli	Рост 10 ⁶	Роста нет	Роста нет	Роста нет	Роста нет		
Смесь Candida albicabs/ Escherichia coli	Рост 10 ⁶	Роста нет/Роста нет	Роста нет/Роста нет	Роста нет/Роста нет	Роста нет/Роста нет		
УС-ПВП-Б							
Staphylococcus aureus	Рост 10 ⁶	Рост 10 ⁵	Рост 10 ³	Роста нет	Роста нет		
Pseudomonas aeruginosa	Рост 10 ⁶	Рост 10 ⁴	Рост 10 ³	Роста нет	Роста нет		
Klebsiella pneumoniae	Рост 10 ⁶	Рост 10 ⁵	Рост 10 ³	Роста нет	Роста нет		
Escherichia coli	Рост 10 ⁶	Рост 10 ⁵	Рост 10 ⁵	Рост 10 ²	Роста нет		
Смесь Candida albicabs/ Escherichia coli	Рост 10 ⁶	Рост 10 ⁵ /Рост 10 ⁵	Рост 10 ⁴ /Рост 10 ⁵	Рост 10 ² /Рост 10 ²	Роста нет/Роста нет		

роста микроорганизмов и их смеси по истечению 24 ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены углеродные сорбенты, модифицированные композициями биологически активных веществ: олигомерами молочной кислоты с иммобилизованным лизоцимом (УС-МК-ЛИЗ) и поли-N-винилпирролидоном совместно с бетулином (УС-ПВП-Б). Установлено, что в процессе модифицирования углеродного сорбента снижается удельная площадь поверхности и суммарный объем пор: в 12.3 и 4.8 раза для образца УС-МК- ЛИЗ, в 7.2 и 2.9 раза для образца УС-ПВП-Б, но средний диаметр мезопор в обоих сорбентах одинаков и составляет 10–11 нм. Методом термического анализа определено количество нанесенных модификаторов, которое составляет 10.7 мас. % для образца УС-МК-ЛИЗ и 9.3 мас. % для образца УС-ПВП-Б. Исследование поверхности методом сканирующей электронной микроскопии показало, что для углеродного сорбента, модифицированного олигомерами молочной кислоты с иммобилизованным лизоцимом наблюдается локальное, в виде "островков", распределение композиции модификатора на поверхности. Для сорбента, модифицированного поли-N-винилпирролидоном сов-

586

местно с бетулином композиция модификатора распределена в виде равномерной полимерной пленки. Методом рентгеновского локального анализа установлено различие в элементном составе поверхности исходного и модифицированных образцов углеродного сорбента. Наблюдается увеличение содержания кислорода на поверхности сорбентов по сравнению с исходным образцом до 14.31% (УС-МК-ЛИЗ) и до 2.15% (УС-ПВП-Б). Установлена антиоксидантная способность исследуемых углеродных сорбентов в отношении модельной системы (пероксил водорода). Показана способность исследуемых углеродных сорбентов увеличивать активность ферментов антиоксидантной системы в различной степени. Проведена микробиологическая оценка биоспецифических свойств сорбентов. Исследуемые образцы проявляют свою активность в отношении микрорганизмов и их смеси в различной степени. Полученные модифицированные образцы представляют интерес для применения в медицине и ветеринарии в качестве материалов комплексного действия (антибактериального, антиоксидантного и т.д.).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к. м. н., доценту E.C. Ефременко (ОмГМУ) за участие в изучении антиоксидантных свойств сорбентов, д. м. н., профессору E.B. Наумкиной (ОмГМУ) за организацию изучения биоспецифических свойств и Н.В. Антоничевой (ЦНХТ ИК СО РАН) за проведение термического анализа.

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП "Национальный центр исследования катализаторов" Института катализа СО РАН.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Gupta T.K., Budarapu P.R., Chappidi S.R. et al. // Current Medicinal Chemistry. 2019. V. 26(38). P. 6851–6877.
- Nezakati T., Cousins B.G., Seifalian A.M. // Archives of Toxicology. 2014. V. 88. P. 1987–2012.
- 3. Saliev T. // J. Carbon Research. 2019. V. 5. P. 29-51.
- 4. *Тихомирова А.Д.* // Известия СПбГТИ. 2016. № 33. С. 77-80.
- 5. *Gao X., Wang S., Xu Y. et al.* // Plos one. 2018. V. 5. P. 1–14.
- 6. *Wang W., Cao N., Dong J. et al.* // The Royal Society of Chemistry Advances. 2019. V. 9. P. 23362–23373.
- 7. Petuhov O., Lupascu T., Behunová D. et al. // J. Carbon Research. 2019. V. 5. P. 31–44.
- Gonçalves C., Gonçalves I.C., Magalhães F.D. et al. // Polymers. 2017. V. 9. P. 269–306.
- 9. *Куринова М.А.* // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (Smartex). 2017. № 1. С. 201–206.
- Kang Y.-Q., Zhao C., Chen A.-Z. et al. // Materials. 2013. V. 6. P. 3571–3583.
- Дроздов В.А., Пьянова Л.Г., Лавренов А.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 6. С. 573–581.
- Пьянова Л.Г, Лихолобов В.А., Седанова А.В. и др. // Российский химический журн. 2018. Т. LXII. № 1–2. С. 169–178.
- Пьянова Л.Г., Дроздов В.А., Седанова А.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 6. С. 544–548.
- 14. Долгих В.Т., Пьянова Л. Г., Ефременко Е.С. и др. // Вестник СурГУ. Медицина. 2019. № 2(40). С. 95–99.
- Пьянова Л.Г, Лихолобов В.А., Дроздов В.А. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 3. С. 278–284.

____ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ____ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ ____

УДК 544.726

ГИДРАТАЦИЯ КАРБОКСИЛЬНОГО ВОЛОКНИСТОГО СОРБЕНТА В РАЗЛИЧНЫХ ИОННЫХ ФОРМАХ

© 2021 г. Ю. С. Перегудов^{1, *}, Л. П. Бондарева¹, Б. А. Обидов¹, С. И. Нифталиев¹

¹ФГБОУ ВО "Воронежский государственный университет инженерных технологий", проспект Революции, 19, Воронеж, 394036 Россия *e-mail: inorganic 033@mail.ru

> Поступила в редакцию 22.12.2020 г. После доработки 12.07.2021 г. Принята к публикации 13.07.2021 г.

Рассчитаны характеристики гидратации карбоксильных волокнистых материалов в металлических формах. Проведено сопоставление полученных характеристик с селективностью волокна ВИОН КН-1 к катионам металлов. Показано, что обмен ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} сопровождается перестройкой во второй гидратной оболочке ионообменников, характеризующейся уменьшением количества воды. Энтальпия дегидратации и общее количество воды уменьшаются при переходе от натриевой формы к ионным формам волокнистого сорбента. По результатам термического анализа определены температурные интервалы и количество удаляемой воды для каждой ступени дегидратации ионных форм волокна. Для Cu^{2+} -, Ni^{2+} -, Pb^{2+} -форм волокнистого сорбента наблюдаются наибольшие различия в количестве выделившейся воды на разных ступенях дегидратации по сравнению с другими формами. Установлено, что изменение количества воды средней гидратации при переходе от рабочей к обмениваемой форме сорбента совпадает с наиболее вероятным рядом селективности изученных катионов к волокну ВИОН КН-1.

DOI: 10.31857/S0044185621060164

введение

Межфазный перенос растворителя оказывает влияние на ионообменное равновесие в набухающих материалах. Для объяснения механизма ионообменных процессов необходимо знать состояние воды в фазе ионообменника. Степень гидратации ионов, зависящая от их зарядов и радиусов, является одним из важных факторов, определяющих их подвижность и химическую активность. Гидратация ионов во многом определяет их поведение в растворе и способность сорбироваться, она влияет на скорость передвижения ионов, на условия их сближения и адсорбции на границе раздела фаз. Большая и устойчивая гидратная оболочка затрудняет перемещение ионов в воде и сближение с активными центрами обмена. При перемещении обмениваемых ионов происходит их взаимодействие с определенным количеством молекул воды. На скорость и глубину протекания сорбшии будет оказывать влияние кинетически неравноценная вода в сорбентах. При изучении ближней гидратации важную роль играют кинетические свойства раствора, то есть диффузия и самодиффузия [1, 2]. Сведения о межфазном переносе воды и характеристиках гидратации при протекании ионного обмена помогут выбрать оптимальные условия процесса сорбции.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Исследованию гидратации зернистых ионообменных материалов в ионных формах посвящено много работ. Наименее изучены хемосорбционные волокнистые материалы ВИОН.

Изотермы адсорбции воды на анионообменной смоле в ионных формах Cl⁻ и Br⁻ показали, что максимальное число гидратации этих анионов составляет три, когда они связаны с активными группами. По мере поступления большего количества молекул воды порядка 40% ионов диссоциируют из ионообменных групп. На основе полученных результатов обсуждалась селективность разделения этих ионов. Установлено, что для двух анионообменных смол с функциональными триметиламмониевыми и диметиламмониевыми группами, селективность к Br⁻-иону выше. Средние числа гидратации для данного аниона не зависят от структуры активной группы. В то время как степень ионной ассоциации между анионом и ионообменными группами зависит от типа функциональной группы. Подтверждено, что более сильная ионная ассоциация наблюдается для смолы с диметиламмониевыми группами и согласуется с более низкой селективностью иона Br⁻ к этой смоле [3, 4].

Установлено, что катион К⁺ частично дегидратируется при переносе внутрь катионообменной смолы, в то время как ионы Rb^+ и Sr^{2+} сохраняют свои первичные гидратационные структуры [5].

Содержание воды определяли в пяти сильноосновных анионообменных смолах с функциональными триметиаммониевыми группами, имеющими различную обменную емкость и степень сшивки дивинилбензолом в одно-, двух-, трех- и четырехзарядных анионных формах. Показано. что гидратационные числа слабо гидратированных анионов Cl⁻, Br⁻, ClO₄⁻ и сильно гидратированного иона F⁻ не зависят от обменной емкости и незначительно снижаются с увеличением сшивки до 8%. В то время как для сильно гидратированного иона Н₂РО₄⁻ число гидратации заметно уменьшается с ростом обменной емкости и

степени сшивки [6].

Установлено, что молекулы воды вблизи тетраметиламмониевых групп в анионообменной смолы стабилизированы в клатратоподобную структуру, чистой воды. В катионообменной смоле структура воды сильно отличается от чистой воды и напоминает структуру, обнаруженную в водном растворе серной кислоты [7].

В процессах ионного обмена необходимо учитывать гидратацию ионов и функциональных групп сорбентов. При изменении ионной формы сорбентов происходит перераспределение воды, что приводит к изменению характеристик гидратации и сорбции ионообменных, в том числе карбоксильных, материалов [8, 9].

Литературные данные по селективности карбоксильных ионообменников к катионам металлов весьма противоречивы [10-13]. Имеются основания предполагать, что для волокнистого карбоксильного ионообменника наиболее вероятен следующий ряд избирательности катионов:

$$Cu^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^{+}.$$

Сродство катионов меди(II) к карбоксильному волокну значительно выше, чем остальных катионов переходных металлов и катионов свинца(II), для которых избирательность сравнима. Вероятно, этим и обусловлено различие положения катионов Ni²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ в рядах селективности.

Числа гидратации сорбируемых ионов по-разному изменяются в зависимости от обменной емкости и степени сшивки. Однако практически отсутствует информация о перераспределении воды при смене ионной формы сорбентов и его связи с сорбционными характеристиками. Целью работы являлось изучение особенностей гидратации карбоксильного волокнистого сорбента в различных ионных формах, определение термодинамических и количественных характеристик общей гидратации и распределения кинетически неравноценной воды в фазе сорбента для установления зависимости между гидратацией карбоксильного ионообменника и его селективностью.

МЕТОДИКА

В качестве объекта исследования служил волокнистый сорбент ВИОН КН-1 с функциональными группами –СООН, его характеристика дана в работе [14]. Подготовку волокнистого ионообменника проводили по стандартным методикам [15]. Исходное волокно находилось в натриевой форме. Солевые формы сорбента получали динамическим методом, пропуская растворы соответствующих солей с концентрацией 0.1 моль/дм³ через волокно.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ

Изотермы сорбции паров воды получали изопиестическим методом. Для этого выдерживали навески солевых форм волокна над насыщенными растворами солей с различным парциальным давлением водяного пара до установления равновесия. Поглощение паров воды солевыми формами волокна ВИОН КН-1 проводили при 298 К в диапазоне активности воды (a_w) от 0.111 до 0.980 [15]. Установление равновесия определяли по постоянной массе образцов волокна, количество поглощенной воды определяли гравиметрическим методом [16, 17].

Экспериментальные исследования дегидратации образцов волокна в солевых формах проводили на приборе синхронного термического анализа (ТГ-ДТА/ДСК) модели STA 449 F3 Jupiter, фирмы NETZSCH в атмосфере азота [16, 18]. Для исследования использовали образцы волокна массой 0.1 г, которые выдерживали при активности воды 0.980. Точность измерения температуры методами дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) составляет 0.1°С. Для обработки полученных кривых ДСК и ТГ использовали программное обеспечение NETZSCH Proteusи MS Excel. после чего строили дифференциальные кривые dДСК и dTГ. Эксперименты проводили по программе нагрева от 20 до 430°С со скоростью 5 К/мин в оксидированных алюминиевых тиглях в среде газообразного азота класса 5 с расходом продувочного газа - 60 см³/мин. В результате проведенных исследований получены 4 зависимости: кривая потери

2021

№ 6

том 57



Рис. 1. Изотермы сорбции воды волокном ВИОН КН-1 в свинцовой и кадмиевой формах (*n*, моль H₂O/моль функциональных групп).

массы (ТГ), зависимость изменения массы образца от температуры; кривая тепловых эффектов (ДСК), из которой следует, что реакция эндотермическая; кривая скорости потери массы (ДТГ), то есть производная по времени; кривая скорости изменения ДСК (производная от ДСК), которая позволяет уточнить температуры начала и конца процесса дегидратации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Набухание ионообменных сорбентов в воде сопровождается образованием структуры межмолекулярных водородных связей, различающихся по энергии [19]. Полимерная матрица, функциональные группы и противоионы обладают разной гидратационной способностью, влияющей на кинетическую неоднородность растворителя у об-



Рис. 2. Изменение энергии Гиббса гидратации с увеличением количества воды в свинцовой и кадмиевой формах волокна ВИОН КН-1 при 298 К.

разцов ионообменного волокна в различных солевых формах [9, 20–22]. Изучение сорбции паров воды позволяет получить информацию о механизме влагопоглощения ионными формами волокна. Количественной характеристикой поглощения воды волокном служат изотермы сорбции паров воды (рис. 1).

Как видно из рис. 1 изотермы имеют s-образный вид. Каждый участок изотерм соответствует разному характеру взаимодействия паров воды с ионными формами волокна. Начальный участок соответствует гидратации противоионов Pb²⁺, Cd²⁺ и карбоксильных групп волокна. Образовавшийся слой сорбированных молекул воды притягивает дополнительные молекулы воды. В результате наблюдается увеличение количества поглощаемой воды свинцовой формой волокна до значения *a*_w равной 0.5, кадмиевой – 0.65. Полученные данные и приведенные в работах [9, 20, 21] позволили установить, что общее количество сорбированной воды (n_{∞} , моль H₂O/моль $\Phi\Gamma$) волокном ВИОН КН-1 уменьшается в ряду солевых форм:

$$Na^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Cd^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}.$$

По результатам изопиестического метода вычислены значения свободной энергии Гиббса гидратации ($\Delta_h G$) волокна ВИОН КН-1 в Cd²⁺, Pb²⁺-формах (рис. 2) по формуле, приведенной в работе [15]:

$$\Delta_{\rm h}G = nRT \ln a_{\rm w} - RT \int_{0}^{a_{\rm w}} nd \ln a_{\rm w}.$$

Известно, что набухание полимеров протекает в две стадии. Первая стадия — это связывание мо-

Ионная форма	$\Delta_{\mathrm{deh}} H$, Дж/г	$-\Delta_{ m h}G^{\circ},$ кДж/г	n_∞ , моль ${ m H_2O}/{ m моль} \Phi \Gamma$
Na ⁺	1234	103.2	14.9
Mg^{2+}	1637	116.9	13.0
Ca ²⁺	452	97.3	10.4
Cu ²⁺	274	72.8	4.9
Ni ²⁺	211	63.2	6.9
Zn^{2+}	192	117.6	5.1
Cd^{2+}	158	64.8	10.4
Pb ²⁺	386	76.3	8.1

Таблица 1. Термодинамические характеристики предельной гидратации волокнистого сорбента ВИОН КН-1 в металлических формах при 298 К

лекул воды определенными группами макромолекулы, сопровождающееся выделением теплоты. Вторая – это диффузия, протекающая без выделения теплоты и сопровождающая ростом энтропии системы [23]. При n < 1 гидратация волокна в свинцовой форме характеризуется большей величиной $\Delta_h G$ по сравнению с кадмиевой формой. При сорбции до 4 моль воды наблюдается увеличение $\Delta_h G$, что соответствует наиболее интенсивному взаимодействию молекул воды и активных центров солевых форм волокна. Данный участок кривых соответствует поглощению солевыми формами ВИОН КН-1 воды ближней гидратации. Поглощение воды дальней гидратации волокном сопровождается незначительным изменением величины $\Delta_h G$. При полном набухании волокна энергия Гиббса имеет постоянное стандартное значение ($\Delta_h G^\circ$), приведенное в табл. 1.

Данные по дегидратации карбоксильного волокна ВИОН КН-1 позволяют получить информацию по распределению кинетически неоднородной воды в ионных формах волокнистого сорбента. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии в виде термоаналитических кривых на примере Cd^{2+} -формы волокна ВИОН КН-1 представлены на рис. 3. По кривым потери массы рассчитана степень превращения массы α (отношение массы образца в определенный момент времени к общему изменению массы в конце процесса).



Рис. 3. Термограмма кадмиевой формы волокна ВИОН КН-1.

По результатам ДСК рассчитаны энтальпии дегидратации ($\Delta_{deh}H$, Дж/г) карбоксильного волокна ВИОН КН-1 в различных ионных формах (табл. 1). Как видно из данных табл. 1, для *s*-металлов наблюдаются более высокие значения энтальпии дегидратации и количества поглощенной воды при предельной степени набухания, чем для *d*- и *p*-металлов. Следует отметить более существенные различия в энтальпиях гидратации ионных форм карбоксильного волокна, чем в энергиях Гиббса. Общее количество воды и энтальпия дегидратации уменьшается при переходе от натриевой формы к ионным формам карбоксильного волокна.

Для определения температурного интервала и количества воды, удаляемого с примерно одинаковой скоростью, построены графики зависимостей $-\lg \alpha$ от 1/T (рис. 4). Приведенные зависимости являются ступенчатыми, состоящие из трех участков. Начальные участки соответствуют выделению молекул воды, расположенных в области дальней гидратации и образующих связи по типу диполь-дипольного взаимодействия. На втором участке выделяются молекулы растворителя и их ассоциаты, находящиеся вблизи функциональных групп волокна и противоионов. На третьем участке дегидратации выделяются молекулы воды, взаимодействующие с карбоксильными группами волокна и противоионами по ион-дипольному типу [15].

В табл. 2 приведены количественные характеристики кинетически неравноценной воды в различных солевых формах волокна ВИОН КН-1 в области предельного набухания определенные ранее [9, 20, 21] и в настоящей работе.

Разница температур дегидратации ионных форм карбоксильного волокна составила для дальнесвязанной воды 22 градуса, среднесвязанной 35 градуса, ближнесвязанной 50 градусов. Удаление воды ближней гидратации из Ni²⁺- и Zn²⁺-форм волокна осуществляется в одинаковом интервале температур. Для Ca²⁺, Mg²⁺, Cd²⁺-форм также наблюдаются близкие интервалы температур удаления ближнесвязанной воды, но более высокие, чем для Ni²⁺- и Zn²⁺-форм. Можно предположить, что ионы Ni²⁺ и Zn²⁺ обладают боле высокой селективностью к карбоксильному волокну, чем ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} . Наибольшее различие в количестве выделившейся воды на разных ступенях дегидратации наблюдается для Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Na⁺-форм волокнистого сорбента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По методике, предложенной в работе [8], определена энергия Гиббса межфазного переноса растворителя ($\Delta_w G$) при обмене ионов натрия на



Рис. 4. Зависимость lgα от 1000/*Т* для образцов волокна ВИОН КН-1 в свинцовой и кадмиевой формах.

изученные катионы. Эта величина представляет собой разницу между энергиями Гиббса ионообменной сорбции и непосредственно обмена катионов и описывает вклад изменения гидратации сорбента при переходе от одной ионной формы к другой. Также определено изменение характеристик общей гидратации и распределения кинетически неравноценной воды при переходе от исходной натриевой формы волокнистого сорбента к формам поглощенных ионов, представленные в табл. 3.

Согласно полученным данным наиболее существенные перестройки в гидратной оболочке волокнистого сорбента происходят в области среднесвязанной воды. При обмене изученных катионов происходит уменьшение количества воды средней гидратации (Δx_2), то есть воды расположенной вблизи противоионов и функциональных групп и участвующей в образовании связи между сорбентом и сорбатом. Ионные формы волокна по уменьшению количества выделившейся на второй стадии воды можно расположить в следующий ряд:

$$Cu^{2+} > Zn^{2+} = Ni^{2+} = Pb^{2+} > Cd^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}.$$

Существенную роль в энергетических характеристиках ионного обмена играет энергия Гиббса межфазного переноса воды $\Delta_w G$. Данная величина является аддитивной составляющей энергии Гиббса сорбции наряду с энергией полного ион-

n	Форма волокна	Ступень дегидратации	Интервал температуры ступеней дегидратации <i>T</i> , K	Количество выделившейся воды, x , моль $H_2O/моль \Phi\Gamma$	Массовая доля воды, выделившейся на каждой ступени, %	
1	Na ⁺	Ι	303-323	2.1	14	
		II	323-354	9.3	61	
		III	354-446	3.8	25	
2	Cu ²⁺	Ι	303-325	1.0	20	
		II	325-350	1.9	39	
		III	350-428	2.0	41	
3	Ni ²⁺	Ι	293-329.5	2.8	41	
		II	329.5-356	2.3	33	
		III	356-393	1.8	26	
4	Zn ²⁺	Ι	293-326	1.7	33	
		II	326-356	2.2	43	
		III	356-393	1.2	24	
5	Ca ²⁺	Ι	303-330	3.3	31	
		II	330-374	3.5	33	
		III	374-453	3.8	36	
6	Mg ²⁺	Ι	303-323	4.3	33	
		II	323-367	4.5	35	
		III	367-453	4.2	32	
7	Cd^{2+}	Ι	304-318	3.7	36	
		II	318-366	3.1	30	
		III	366-453	3.6	34	
8	Pb ²⁺	Ι	303-331	3.6	44	
		II	331-391	2.4	30	
		III	391-453	2.1	26	

Таблица 2. Количественные характеристики кинетически неравноценной воды в ионообменном волокне ВИОН КН-1

Таблица 3. Характеристики изменения общей гидратации и распределения энергетически неравноценной воды при изменении ионных форм волокнистого сорбента ВИОН КН-1 при 298 К

Конечная ионная форма	Изменение общего количества воды (Δx, моль H ₂ O/моль ΦΓ)	Изменение общего количества воды дальней гидратации (Δx ₁ , моль H ₂ O/моль ΦГ)	Изменение общего количества воды средней гидратации (Δx ₂ , моль H ₂ O/моль ΦГ)	Изменение общего количества воды ближней гидратации (Δx ₃ , моль Η ₂ O/моль ΦΓ)	Энергия Гиббса межфазного переноса растворителя (–Δ _w G, кДж/моль)
Mg^{2+}	-2.2	2.2	-4.8	0.4	550.0
Ca ²⁺	-4.6	1.2	-5.8	0	390.4
Cu ²⁺	-10.3	-1.1	-7.4	-1.8	644.5
Ni ²⁺	-8.3	0.7	-7.0	-2.0	638.7
Zn^{2+}	-9.1	-0.4	-7.1	-2.6	612.3
Cd^{2+}	-4.8	1.6	-6.2	-0.2	505.95
Pb ²⁺	-7.1	1.5	-6.9	-1.7	353.2

ного обмена катионов. Формы волокна по увеличению $\Delta_w G$ можно расположить в следующий ряд:

$$Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > Cd^{2+} > Ca^{2+} > Pb^{2+}.$$

Сравнение двух последовательностей изменения характеристик гидратации с наиболее вероятным рядом селективности изученных катионов показывает, что изменение количества воды средней гидратации симбатно селективности катионов к волокну ВИОН КН-1. Изменение гидратации, являясь энергетически выгодным процессом, лишь облегчает сорбционный процесс в целом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, природа противоиона оказывает влияние на распределение кинетически неоднородной воды в ионных формах волокнистого сорбента, так для изученных ионов *d*- и *p*-металлов характерны большие различие в долях дальне-, средне- и ближнесвязанной воды, чем для ионов кальция и магния. При обмене изученных катионов металлов на карбоксильном волокне в натриевой форме наблюдаются значительные изменения в области среднесвязанной воды. Переход от натриевой к металлическим формам волокна ВИОН КН-1 сопровождается уменьшением энтальпии дегидратации и общего количества воды. Установлено, что изменение количества воды средней гидратации при переходе от рабочей формы сорбента к форме обмениваемых катионов совпадает с рядом их селективности к карбоксильному волокну ВИОН КН-1.

Работа выполнена в соответствие с Координационным планом секции "Адсорбционные явления" научного совета РАН по физической химии № 20-03-460-06.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
- 2. Риман В., Уолтон Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии. М.: Мир, 1973. 375 с.
- 3. *Okada T., Harada M.* // Analytical Chemistry. 2004. V. 76. № 15. P. 4564.
- Harada M., Okada T. // J. Chromatography A. 2005.
 V. 1085 . № 1. P. 3.

- 5. *Harada M., Okada T.* // Chemical Communications. 2008. V. 16. № 41. P. 5182.
- 6. *Yuchi A., Kuroda S., Takagi M. et al.* // Analytical chemistry. 2010. V. 82. № 20. P. 8611.
- Yamanaka K., Kawakami M., Kameda Y. et al. // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 2019. V. 92. № 8. P. 1341.
- Бондарева Л.П., Астапов А.В., Селеменев В.Ф. и др. // Журн. физической химии. 2018. Т. 92. № 8. С. 1323.
- 9. Перегудов Ю.С., Бондарева Л.П., Астапов А.В. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. Вып. 4. С. 42.
- 10. Soldatov V.S., Zelenkovskii V.M., Kosandrovich E.G. // Reactive and Functional Polymers. 2016. № 102. P. 147.
- Треймион Б. Разделение на ионнобменных смолах / Пер. с франц. под ред. Чмутова К.В., Кремера Н.А. М.: Мир, 1967. 432 с. Trémillon B. Les separations par les resins échangeuses d'inos. / Paris. Monographies de chimie minérale. 1965. 383 p.
- 12. Ion Exchange Technology I Theory and Materials / Ediors *Luqman I.M.*, Springer Dordrecht Heidelberg New York London, 2012. 550 p.
- Pehlivan E., Altun T. // J. Hazardous Materials. 2007. № 140. P. 299.
- 14. Зверев М.П. Хемосорбционные волокна. М: Химия, 1981. 192 с.
- 15. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Я. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 280 с.
- Котова Д.Л., Селеменев В.Ф. Термический анализ ионообменных материалов. М.: Наука. 2002. 157 с.
- Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю. Практикум по ионному обмену. Воронеж: ВГУ, 2004. 160 с.
- Kobari D. The Japan Society for Analytical Chemistry. 2005. V. 54. № 7. P. 627.
- Углянская В.А., Чикин Т.А., Селеменев В.Ф. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. 208 с.
- Астапов А.В., Перегудов Ю.С., Копылова В.Д., Кузнецова И.В. // Журн. физической химии. 2008. Т. 82. № 5. С. 960.
- Астапов А.В., Перегудов Ю.С., Копылова В.Д., Попова К.А. // Журн. физической химии. 2010. Т. 84. № 3. С. 566.
- Астапов А.В., Перегудов Ю.С., Копылова В.Д. // Журн. физической химии. 2011. Т. 85. № 7. С. 1359–1362.
- Вода в дисперсных системах / Под ред. Дерягина Б.В., Чураева Н.В., Овчаренко Ф.Д. и др. М.: Химия, 1989. С. 31.

__ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ____ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ _____

УДК 544.015.3

СОРБЦИЯ ВОДЫ АРОМАТИЧЕСКИМИ ПОЛИАМИДАМИ

© 2021 г. А. Е. Чалых¹, Т. Ф. Петрова^{1, *}, В. К. Герасимов¹, Ю. В. Антипов^{1, 2}, А. Д. Алиев¹, В. В. Матвеев¹

¹ФГБУН "Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук", Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

²АО "Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения", Московская область, г. Хотьково, 141370 Россия

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

Поступила в редакцию 22.12.2020 г. После доработки 12.07.2021 г. Принята к публикации 13.07.2021 г.

Методами статической сорбции определены изотермы сорбции паров воды арамидными волокнами и пленками различной природы. Методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа исследованы структурно-морфологические характеристики арамидных волокон. Показано, что исследованные промышленные арамиды являются рентгеноаморфными мезофазами. Определены коэффициенты диффузии воды в арамидах различной термической предыстории. Наибольший интерес представляет область высокой влажности, где для волокон и пленок-мембран наблюдается достаточно резкое возрастание коэффициентов диффузии, которое связано с повышением сегментальной подвижности арамидов и началом процесса расстекловывания сорбентов. Рассчитан фактор усложнения путей переноса при переходе от мембран сополиамидов к волокнам. Сорбционная емкость промышленных арамидных волокон во всем интервале активности паров воды существенно ниже сорбционной емкости пленок, мембран и модельных сорбентов. Показано, что в качестве "непроницаемых частиц" в арамидах выступают паракристаллические мезофазы. Показано, что абсорбированная вода в полимерах может существовать в неассоциированном состоянии или в виде кластеров. Определено число молекул воды, входящее в состав кластеров.

Ключевые слова: ароматические полиамиды, диффузия, сорбция воды, изотермы сорбции, параметры взаимодействия, кластеризация, модель двойной сорбции, паракристаллические мезофазы

DOI: 10.31857/S004418562106005X

введение

Одно из перспективных направлений, активно развивающееся в полимерном материаловедении, связано с созданием гибридных композитов. Примерами таких систем являются материалы, сочетающие в своем составе углеродные и арамидные, стеклянные и углеродные, керамические и арамидные волокна [1-4]. Некоторые композиты наполняют одновременно волокнами и дисперсными частицами различной природы. Многочисленными исследованиями показано, что гибридные композиты позволяют создавать относительно недорогой материал, обладающий повышенной жесткостью и прочностью в широком интервале условий эксплуатации. Например, гибридные композиционные материалы на основе УВ и кевлара примеряются для изготовления высоко-, средне-, малонагруженных элементов авиационного и космического назначения [5].

В то же время гибриды характеризуются достаточно высокой вероятностью расслоения, особенно в условиях повышенной влажности, сложностью при пропитке связующим, поскольку каждый компонент композита обладает различными физико-химическими, коллоидно-химическимии сорбционными свойствами.

В частности, это касается взаимодействия волокон с парами воды. В нашей предыдущей работе показано [6], что углеродные волокна типа УКН-М-6К (ООО "Аргон"), Umatex – UMT40-3K-ER, Umatex – UMT42-12K-EP (K010), HTS-F13-12K-800 tex, Aksaca-03-A38 характеризуются сорбционной емкостью паров воды в интервале относительного давления паров P/P_0 (от 0.1 до 1.0) от 0.5 до 1.3 мас. %, а максимальная сорбционная емкость УВ определяется наличием кислородсодержащих групп, образующихся на стадии термоокислительной и электрохимической обработки волокон.

Полимер	Средняя доля фе	нильных групп	d* = / 23 x ³	<i>T</i> _c **, K	
	в мета-положении	в пара-положении	<i>a</i> ,1/CM		
ФС-1	0.875	0.125	1.33	553	
ФС-2	0.800	0.200	1.32	563	
ФС-3	0.675	0.325	1.33	_	
ФС-4	0.125	0.875	1.34	750**	

Таблица 1. Некоторые характеристики ароматических ПА*

* Согласно данным гидростатического взвешивания.

** Согласно данным ДСК.

Арамидные волокна более активно поглощают воду из окружающей среды и характеризуются нестабильностью свойств при длительной эксплуатации и хранении во влажных средах. Так, согласно [5, 7] равновесное количество поглошенной арамидами влаги составляет 9–10 мас. % для всех марок. При этом процесс поглощения воды АВ сопровождается увеличением их размеснижением прочностных показателей. DOB. уменьшением хрупкости материала, изменением формы образцов. В работе [8] на примере модельных арамидных волокон, полученных на основе поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА), полиамидбензимидазола (ПАБИ), поли-*п*-бензамида (ПБА) показано, что при сорбции воды наблюдаются процессы вторичной кристаллизации волокон, усадки и изменения деформационнопрочностных характеристик. Все эти процессы, обусловленные в конечном счете перераспределением паров воды между элементами гибридного материала, реализуются при хранении и эксплуатации. Очевидно, что прогнозирование этих процессов, с одной стороны, и разработка рекоменлаций по их регулированию, с другой. требует детальной информации о взаимодействии ароматических полиамидов с водой.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния архитектуры макромолекул арамидов на их сорбционные свойства и описание механизма взаимодействия паров воды с функциональными группами мономерных звеньев.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использованы промышленные арамидные волокна среднестатистических сополимеров, полученных на основе пара-фенилендиамина и терефталоилхлорида: Русар-С 600, Русар-С 58,8, Армос НК-600, Русар НТ; волокна Терлон и НСВМ двух модификаций — исходное ориентированное и то же волокно после ориентационной кристаллизации.

Помимо волокон были исследованы пленочные материалы из сополимеров ароматических полиамидов ФС, полученных по реакциям поликонденсации мономеров пара- и мета-фенилендиамина. Характеристики сополимеров представлены в табл. 1. Все образцы волокон и пленок арамидов получены в АО "НПП "Термотекс", Россия.

Пленки ароматических сополиамидов ФС-1-ФС-4 формировали из 5% растворов в ДМФА при комнатной температуре и медленном испарении растворителя в течение 5-7 сут ФС-1, ФС-2-ФС-4 в течение 2-3 сvт. Улаление остаточного растворителя проводили вымачиванием пленок в воде при нормальных условиях в течение 10 сут. Полнота удаления ДМФА за указанное время подтверждена данными масс-спектрометрического термического анализа, согласно которому в продуктах десорбции при повышенных температурах ни молекулярных, ни осколочных ионов амилных растворителей не обнаружено. Перед проведением сорбционных экспериментов образцы вакуумировали до постоянного веса при остаточном давлении ~10⁻² Па.

С целью получения обобщенной информации о сорбционных свойствах арамидов в статье также были использованы результаты сорбции паров воды волокнами из поли-*n*-бензамида (ПБА), поли-*n*-парафенилентерефталамида (ПФТА) и аморфными волокнами из полиамидбензимидазола (ПАБИ) [8].

Изучение процессов взаимодействия паров воды с различными сорбентами проводили на вакуумных весах Мак-Бена и эксикаторным методом с использованием режимов интегральной и интервальной сорбции [9]. И в том, и другом случае в изобарно-изотермических условиях определяли количество сорбированных (десорбированных) образцами арамидов паров воды и гексана при различных значениях относительного давления паров P/P_0 и заданной температуре T. В вакуумных весах Мак-Бена масса образца определялась по растяжению калиброванной кварцевой спирали, точность измерения составляла 10⁻⁵ г. В эксикаторном методе измерения проводили на весах HR-200 A&DCo. LTD (Япония). Все образцы перед проведением измерений кондиционировали в сухом эксикаторе при нулевой влажности.


Рис. 1. Типичные микрофотографии исходной поверхности фрагментов арамидных волокон Русар-С600 (а), НСВМ 29.4 (б).

Структурно-морфологические исследования арамидов проводили методами электронной микроскопии, комбинационного рассеяния и рентгеноструктурного анализа. Образцы моноволокон, нитей или пленок устанавливали на электропроводящий полимерный скотч и методом термовакуумного напыления на поверхность образцов наносили слой углерода (~1.5 нм) для "снятия" электрических зарядов, появляющихся на поверхности диэлектриков при их просмотре в сканирующей микроскопе JSM-U3 (Япония), снабженным энергодисперсионным микроанализатором WINEDAX (Германия) [10].

Для выявления тонкой структуры образцы подвергали травлению в плазме кислородного разряда в течение 40 мин (глубина протравливания ~150-200 нм). Энергия электронов в зоне травления 5-6 эВ, давление кислорода 0.1 мм рт. ст., время травления 20 мин. Просмотр протравленной поверхности осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием одноступенчатых угольно-платиновых реплик на электронном микроскопе ЕМ 301 (Philips, Голландия). Степень ориентации фибриллярных образований волокон оценивали по результатам структурно-морфологических исследования протравленных поверхностей методом атомно-силовой микроскопии. Измерения проводили на микроскопе Eniroscop (Bruker) в режиме полуконтактной моды [11]. Использовали кантилевер NSP 30 фирмы TipsNano. Резонансная частота 300 кГц. Радиус кривизны кантилевера ~10 нм.

Фибриллярную структуру волокон выявляли на образцах после механического и ультразвукового диспергирования.

Степень кристалличности образцов оценивали методами комбинационного рассеяния (КР) и рентгеноструктурного анализа [12]. Спектры КР были получены на спектрометре Senterra "Bruker". Регистрацию спектров проводили при 180-гралусной геометрии. с использованием полупроводниковых лазерных источников с длинами волн 532 и 785 нм при мощности излучения 0.2 и 1 мВт и 50-ти кратном увеличении объектива (диаметр площадки, с которой получали спектры, составляет ~3 мкм). Спектральное разрешение составляет 4 см⁻¹; время накопления сигнала – 500 с. Во всех спектрах КР наблюдались типичные для арамидов линии 1360, 1588 см⁻¹ (основной тон) и в области 2600-3200 см⁻¹ (область обертонов и составных полос) [13].

Широкоугловое рентгеновское рассеяние арамидных волокон изучали с помощью малоуглового дифрактометра SAXS производства фирмы AntonPaar (Австрия). В работе использовано Cu K_{α} (медное) излучение (длина волны 1.54 Å). Регистрация рассеянного образцом сигнала осуществляется на детектор типа Imaging Plate.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные микрофотографии арамидных волокон, фрагментов нитей и жгутов представлены на рис. 1, 2.

Информацию о внутренней структуре моноволокон получали, исследуя продукты механического диспергирования и разрушения арамидных волокон при растяжении. На рис. 2 представлены типичные микрофотографии зоны разрушения волокон при растяжении. Можно видеть, что арамидное волокно разрушается путем разрывов фибрилл, после которого трещина распространя-



Рис. 2. Фибриллярная структура арамидных волокон Русар-С600 (а), НСВМ 29.4 (б) после разрушения.



Рис. 3. Электронные микрофотографии тонкой структуры арамидного волокна НСВМ до (а) и после (б) травления. Стрелки указывают направление ориентации.

ется вдоль волокна, в результате чего волокна распадаются на множество микрофибрилл. Расщепление волокон, как правило, сопровождалось обрывом отдельных продольно расположенных в центре волокон фибрилл и их агрегатов. Принято считать, что причины такого растрескивания связаны со слабой адгезией между фибриллами, пористостью и дефектностью межфибриллярного пространства.

На рис. 3–6 представлена информация о наноразмерной морфологии внешней оболочки арамидных волокон, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии. Можно видеть, что волокна, несмотря на близость их химической структуры, отличаются друг от друга по своей структурно-морфологической организации. Так, волокна НСВМ и Русар-С 600 характеризуются паркетной структурой микрофибрилл, которая при движении фигуративной точки к поверхности волокон переходит в доменную структуру. Оболочки волокна Русар-С 58.8 характеризуются преимущественно доменной структурой, элементом которой являются анизодиамитричные образования, ориентированные перпендикулярно направлению ориентации волокон. Волокна Русар НТ занимают промежуточное положение между Русар-С600 и Русар-С 58.8, поскольку их структурно-морфологическая организация характеризуется сочетанием элементов паркетной и доменной структуры.

Особо следует обратить внимание на фазовые образования, расположенные на поверхности исходных волокон (рис. 5). Поперечный размер этих образований достигает 100–200 нм. Мы предполагаем, что формирование отмеченных надмолекулярных структур связано с фазовым равновесием растворов арамидных полимеров. Согласно данным Папкова и Куличихина [14], растворы арамидов характеризуются сочетанием жидкокристаллического равновесия и аморфного расслоения. Вариация температурно-концентрационных условий синтеза и формования волокон позволяет смещать их структуру в сторону образования жидких кристаллов (элементы, представ-



Рис. 4. Электронные микрофотографии тонкой структуры арамидного волокна Русар-С 58.8 (а) и Русар-С600 (б). Стрелки указывают направление ориентации.



Рис. 5. Микрофотографии тонкой структуры арамидного волокна Армос НК-600 (а), Русар НТ (б).

ленные в виде паркетных структур) или в сторону аморфного расслоения (элементы доменных образований). Фазовые образования, представленные на рис. 5, мы связываем с ММР арамидных макромолекул.

Анализ дифрактограмм исследованных волокон показал, что они являются рентгеноаморфными (рис. 6). Степень кристалличности прогретого Русар-С600 и Русар НТ-1 при 350°С достигает ~20 мас. %. При этом на дифрактограммах появляются три разрешенных пиков, два из которых очень узки и интенсивны. Таким образом, согласно данным структурно-морфологических исследований арамидные волокна следует рассматривать как упорядоченные системы с мезофазами паркетного ЖК-типа. На рис. 7 предложена схема надмолекулярной организации арамидных волокон, согласующаяся с литературными данными.

Принято считать, что поглощение воды происходит в дефектах и аморфных областях волокнообразующего ПА за счет сорбции третичным



Рис. 6. Дифрактограммы арамидных волокон Русар-С600 (1) и Русар 58.8 (2) в исходном состоянии (1, 2) и после прогрева в течение 60 мин при 350° C (3).



Рис. 7. Схема надмолекулярной организации арамидных волокон. *1* – поверхностная оболочка, *2* – переходный слой, *3* – нанофибриллы в ядре волокна [5].

азотом [15, 16]. Фибриллярная структура арамидов, наличие в них пор и капилляров, присутствие активных амидных групп определяет сорбционную емкость и особенности взаимодействия волокон с водой. Так, водопоглощение промышленных волокон типа кевлар-29, кевлар-129, кевлар-119 – 7 мас. %, кевлар-68 – 4.2 мас. %, кевлар-49 – 3.5 мас. %, кевлар-149 – 1.2 мас. %, терлон–2 мас. %, армос – 6 мас. %, СВМ – 6 мас. % [5, 7].

Однако, исследования по определению удельной поверхности образцов арамидных волокон методом сорбции паров гексана в интервале p/p_0 от 0.1 до 0.8 и расчеты с помощью уравнения полислойной адсорбции БЭТ показали, что промышленные волокна, полученные по технологии мокрого и сухо-мокрого формования, обладают весьма слабо развитой пористой структурой, параметры которой изменяются в диапазоне от 0.1–20 м²/г, а суммарный объем пор от 0.1 до 1.0 см³/г (табл. 2).

Сополимеры арамидов также относятся к рентгеноаморфным системам с неконролируе-

мой упорядоченностью. Пленки ФС-1 и ФС-4 (рис. 8) имеют сложную ячеистую микроструктуру, состоящую из плотно упакованных доменов размером 80-200 нм, которые, в свою очередь, состоят из глобулярных образований размером ~30 нм. В работе [2] предполагается, что глобулы соответствуют свернутыми на себя одной или нескольких макромолекул, а вторичные (домены) относятся к паракристаллическим структурам с неконтролируемой упорядоченностью. В некоторых работах их отождествляют с блобами по Де Жену [17]. Недавние исследования структуры аморфных пленок арамидов, полученных из разбавленных растворов полимеров, также установили наличие зернистой структуры с участками параллельной упаковки макромолекул.

Анализ полученных микрофотографий поверхности арамидных волокон (преимущественно боковых поверхностей) позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, морфология поверхности арамидных волокон на макроскопическом (микронном) уровне однотипна (рис. 11). Этот вывод касается как моноволокон, извлеченных из нитей, так и из жгутов и тканей.

Во-вторых, в нитях всех образцов среди моноволокон встречаются протяженные извилистые образования, которые мы идентифицировали как ленты и фибриллы. Мы предполагаем, что эти образования связаны с процессами локальных разрушений при механических воздействиях на моноволокна и нити при их переработке. Доля этих образований (по площади) не превышает ~1 мас. %. Распределены они крайне неравномерно по длине нитей.

В-третьих, ориентация арамидов приводит к разрушению доменной структуры и способствует формированию надмолекулярной паракристаллической мезоструктуры.

Во всех спектрах КР (рис. 9) арамидных волокон наблюдаются типичные для этой группы материалов линии 701, 1300 см⁻¹ [13]. Однако, характер полос и их интенсивность позволяют говорить, что все исследованные образцы обладают слабой упорядоченностью, связанной главным образом с локальной конформационной организаций фрагментов макромолекул.

Волокно	Удельная поверхность, м ² /г	Сорбционная емкость паров гексана при <i>p/p</i> ₀ = 0.95, г/г
Pycap-C600	12.9	0.053
Pycap-C 58.8	11.8	0.065
Армос НК-600	9.9	0.028
Pycap HT-1	4.5	0.015
Pycap HT-4	12.4	0.041

Таблица 2. Удельная поверхность арамидных волокон

200 нм (5)

Рис. 8. Электронные микрофотографии тонкой структуры пленок арамидных сополимеров ФС-4 (а) и ФС-1 (б).

Кинетика сорбции и диффузия паров воды арамидными волокнами

Типичные кинетические кривые сорбции паров воды приведены на рис. 10 и 11.

Несмотря на то, что образцы волокон в условиях сорбционных измерений находились в стеклообразном состоянии, все кинетические кривые сорбции имели нормальный фиковский вид: количество сорбированного (десорбированного) пара линейно зависит от $t^{1/2}$, линейная зависимость выполняется в пределах более 60% от степени заполнения сорбата $\gamma = M/M_{\infty}$; сорбционные кривые, определенные для одного и того же интервала *p*/*p*₀ совпадают, если данные нанести на график в виде зависимости M_t/M_{∞} от $t^{1/2}/R$. Здесь M_t и M_{∞} – количество паров, сорбированное волокном радиуса *R* при времени *t* и в состоянии сорбционного равновесия, соответственно. Принципиально важно, что кинетика установления сорбционного равновесия в режимах интегральной и интервальной сорбции при всех влажностях носит фиковский характер и всю кинетическую кривую можно описать одним коэффициентом диффузии.

Никаких побочных эффектов, связанных с появлением аномалий сорбции (экстремальной или двухстадийной) на волокнистых сорбентах не наблюдается, что свидетельствует о их стабильной с кинетической точки зрения структурной организации. Исключение составляют HCBM 29.4, для которого в области высокой влажность $p/p_0 > 0.95$ наблюдается экстремальная кинетика сорбции, которая сопровождается появлением сорбционно-десорбционным гистерезисом [18].

Для пленок—мембран сополиарамидов Φ C-4 нормальная фиковская сорбция при $p/p_0 > 0.4$ постепенно переходит в псевдонормальную с ярко выраженным замедлением на стадии установления равновесия.

Дальнейшее увеличение p/p_0 связано с появлением двухстадийной кинетики. В соответствии с моделью Лонга [19] на первой стадии такой сорбции наблюдается установление сорбционного равновесия за счет диффузионного насыщения исходной структуры сорбентов. На второй — процесс установления сорбционного равновесия контролируется диффузией и релаксацией напряжений в полимерном сорбенте благодаря перестройкам структуры полимерного сорбента под действием осмотического давления растворенных молекул воды. Заметим, что этот процесс сопровождается появлением сорбционно-десорб-



Рис. 9. Спектры комбинационного рассеяния волокон Русар 58.8 (*1*), Армос НК (*2*), Русар-С600 (*3*), Русар НТ-4 (*4*).

Образец	Тип стуктуры	Размер доменов, нм	Объемная доля доменов	Фазовое сстояние
ФС-1	Домены	32 ± 6	0.38	Аморфное
ФС-2	Домены	35 ± 5	0.52	Аморфное
ФС-3	Домены	36 ± 5	0.44	Аморфное
ФС-4	Сегрегированные домены	170 ± 20	0.31	Аморфное

Таблица 3. Параметры надмолекулярной структуры пленок арамидов

ционного гистерезиса, что свидетельствует о необратимости структурных перестроек арамидов.

Из экспериментальных данных, используя уравнения (2) и (3) для времени $t_{0.5}$ достижения величины $M_t/M_{\infty} = 0.5$, были рассчитаны средние трансляционные коэффициенты диффузии паров воды в арамидных волокнах (1) и пленках – мембранах (2):

$$D = 0.599 R^2 / \pi^2 t_{0.5}, \tag{1}$$

$$D = 1.96L^2 / \pi^2 t_{0.5}.$$
 (2)

Здесь *R* – радиус волокна, *L* – толщина мембраны.

Зависимости коэффициентов диффузии воды в арамидных волокнах и пленках-мембранах представлены на рис. 12. Видно, что в обоих случаях концентрационную зависимость коэффициентов диффузии можно удовлетворительно представить в виде простой экспоненциальной функции $D = D(0) \exp(\alpha C)$, где D(0) – коэффициент диффузии при $C \rightarrow 0$, α – эмпирическая константа, характеризующая пластифицирующее действие сорбата. Интересно отметить, что значение α одинаково для волокон и пленок-мембран, что говорит о тождественности механизма пластификации проходных цепей аморфных фаз арамидов. Весь диапазон концентраций можно разбить на две области: I и II (рис. 12). Наибольший интерес представляет область высокой влажности (II), где для волокон и пленок-мембран наблюдается достаточно резкое возрастание коэффициентов диффузии. Мы связываем этот эффект с повышением сегментальной подвижности арамидов и началом процесса расстекловывания сорбентов. Заметим, что согласно данным ДСК, температура стеклования волокон в присутствии остаточного содержания воды ~150°С

Коэффициенты диффузии паров воды в арамидных волокнах на порядок меньше, чем для сополиарамидных пленок. Этот результат мы связываем с различием в надмолекулярной организации сорбентов. Для мембран характерно статистически однородное распределение доменов по объему, тогда как для волокон фрагменты паракристаллических доменов ориентированы вдоль оси ориентации, а перенос паров воды происходит в направлении, перпендикулярном их ориентации. Вероятно, наличие такой структуры снижает суммарную скорость переноса не только за счет сокращения доступного объема, но и за счет усложнения путей переноса и увеличения средней длины пути переноса, т.е. снижает сум-



Рис. 10. Интегральная (а) и интервальная (б) кинетика сорбции паров воды при $p/p_0 = 0.95$ (1, 2) и $p/p_0 = 0.61$ (3–5) волокнами 1, 3 – Русар С600; 2, 4 – НСВМ 29; 4, 5 – Русар НТ-4 и пленками ФС-1 при 25°С при p/p_{S} : (а) 0.3, (б) 0.57.



Рис. 11. Интервальная кинетика сорбции паров воды пленкой ароматического полиамида Φ C-4 при 25°C при p/p_0 : (a) 0.3, (b) 0.57, (b) 0.72.

марную скорость переноса. Экспериментально фактор т усложнения путей переноса при переходе от мембран сополиамидов к волокнам оценивали на основании модели Клют и Майкельса [19] по отношению коэффициентов диффузии

$$D_2/D_1 = 1/t$$

где D_1 — коэффициент диффузии в пленку, D_2 — коэффициент диффузии паров воды в волокно. Численные значения т приведены в табл. 4. Можно видеть, что для исследованных промышленных волокон т изменяется в диапазоне от 6.5 до 9.5. Заметим, что рассчитанный таким образом фактор усложнения путей переноса имеет оценочный характер, поскольку сравниваются трансляционные коэффициенты диффузии в средах с разной степенью упорядоченности.

Мы связываем этот эффект с влиянием термической и технологической предыстории волокон на их структурно-морфологическую организацию. На основании выражения Майкелса и Бикслера $t \cong \phi_{a_M}^{-2}$, связывающего фактор усложнения путей переноса с содержанием непроницаемых паракристаллических мезоморфных частиц, мы оценили долю этих частиц в виде брусков, пластин, лент в волокнах по сравнению с долей сфер и эллипсоидов с однородным распределением в пленках и мембранах (табл. 4). Таким образом, найдено, что параллельная укладка мезофаз при ориентационной вытяжке эквивалентна vвеличению степени кристалличности, что также приводит к дополнительной блокировке транспортных каналов.

Сорбция паров воды

Известно [19–21], что тщательный анализ изотерм сорбции позволяет получать дополнительную информацию о структуре сорбента, доступности его активных центров, состоянии сорбированных молекул, гидратных числах функциональных групп мономерных звеньев макромолекул и т.п. На рис. 13—15 представлены типичные экспериментальные изотермы сорбции паров воды арамидными волокнами, пленками, мембранами. Для сравнения там же приведены изотермы сорбции модельных образцов арамидов, заимствованных из работы [8] и рассчитанных по гидратным числам функциональных групп мономерных звеньев [22].

Можно видеть, что сорбционная емкость промышленных арамидных волокон во всем интервале активности паров воды p/p_0 существенно ниже сорбционной емкости их мембран и модельных сорбентов (рис. 15). Традиционно, такое "выпадение" изотерм относят на счет кристаллической фазы полимерных сорбентов, которая, как правило, не участвует в процессе сорбции [19–21]. Действительно, если воспользоваться



Рис. 12. Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии паров воды в Φ C-1 (*1*), Φ C-2 (*2*), Φ C-3 (*3*), Φ C-4 (*4*), Русар 58.8 (*5*), Армос НК (*6*), Русар C-600 (*7*), Русар НТ-4 (*8*), Русар НТ-1 (*9*) при температуре 25°C.

	=	-
Волокно	Фактор τ	Доля непроницаемых частиц
Pycap C-600	6.5	0.61
Pycap C-58.8	6.7	0.62
Армос НК-600	9.5	0.68
Pycap HT-4	9.4	0.67

Таблица 4. Значения фактора усложнения путей переноса при переходе от арамидных мембран к волокнам

концепцией групповых вкладов Ван Кревелена [22] и рассчитать изотерму сорбции арамидов в предположении полной доступности амидных групп мономерных звеньев (рис. 8, кривая 2), а затем по отношению сорбционных емкостей реальных и модельного сорбента оценить степень недоступности функциональных групп арамидов, то оказывается, что она изменяется в диапазоне от 0.37 до 0.75 и существенно зависит от термической и технологической предыстории волокон.

Ранее нами было показано, что все исследованные ароматические сорбенты являются рентгеноаморфными системам с неконролируемой упорядоченностью. Это означает, что в качестве "непроницаемых частиц" в арамидах выступают паракристаллические мезофазы. Наибольшая доля этих образований характерна для арамидных волокон Русар НТ-4, ПФТА, ПБА и ПАБИ, наименьшая — для пленок и мембран ФС и ПАБИ после обработки водой не подвергнутых ориентационной вытяжке. Если воспользоваться информацией о способности арамидов образовывать сетку водородных связей между макромолекулами и их укладкой в ориентированных структурах, то можно предполагать, что в ориентированных волокнах водородные связи в областях мезофаз насыщены и эти амидные группы не участвуют в сорбции молекул воды. Это, в свою очередь означает, что именно мезофазы арамидных сорбентов в процессах сорбции и массопереноса выступают в качестве непроницаемых частиц, тождественных кристаллитам.

Очевидно, что степень недоступности или долю непроницаемых мезоморфных частиц можно количественно оценить по отношению сорбционной емкости данного сорбента *S* к сорбционной емкости модельной изотермы Ван Кревелена S_0 при некоторой влажности внешней среды $(S/S_0) = \varphi_{am}$.

По нашему мнению, параметр недоступности может быть использован при выборе оптимальных условий переработки волокон, с целью регулирования их прочностных и деформационных параметров. Полученные по сорбционным измерениям значения ϕ_{am} сопоставлены с ϕ_{am} , оцененными по результатам диффузии. Линейная корреляционная зависимость позволяет сделать вывод о тождественности механизмов влияния жидкокристаллических мезофаз с незавершенной структурной организацией на статические



Рис. 13. Изотермы сорбции паров воды арамидными волокнами (a): *1* – Русар-С600 без замасливателя, *2* – HCBM 29.4, *3* – Русар С-58.8, *4* – Армос HK-600, *5* – Русар HT-1, *6* – ткань УПТ-1, *7* – Русар HT-4; и пленками арамидных полимеров (б): ФС-1 – *1*, ФС-2 – *2*, ФС-3 – *3*, ФС-4 – *4*; волокна HCBM_{исх.} – *5*, HCBM_{крист.} – *6*, терлон – *7*.



Рис. 14. Сорбция воды неориентированными (1, 2) и ориентированными (3-5) ароматическими полиамидами: $1 - \Phi C-1$, $\Phi C-2$, $\Phi C-3$; $2 - \Phi C-4$; 3 - CBM исходный; 4 - CBM закристаллизованный; 5 - волокно терлон при 25°C.

равновесные и динамические диффузионные процессы.

Как видно из рис. 11—15, изотермы для всех изученных ароматических полиамидов имеют *S*-образный вид и принадлежат ко второму типу по классификации Роджерса [19]. Сорбционные емкости аморфных образцов сополиамидов, за исключением ФС-4, практически совпадают между собой во всем интервале p/p_0 . Образец ФС-4, отличающийся высокой концентрацией в цепи арильных групп в параположении, обладает существенно меньшей сорбционной емкостью. Заметим, что теоретическая изотерма сорбции, рассчитанная на основе метода групповых вкладов [22], также превышает полученные экспериментальные значения для ароматических ПА, и соответствует результатам для ПА-6. При объяснении наблюдаемых расхождений следует иметь в виду, что гидратные числа, предложенные Ван-Кревеленом, относятся к случаю полной доступности амидных групп. Очевидно, введение в гетероцепь арильных группировок уменьшает доступность амидных групп для молекул воды, причем этот эффект более выражен в случае параположения ароматических ядер. Если воспользоваться зависимостью сорбционной емкости от соотношения NHCO/(CH₂), в цепи алифатических полиамидов, то можно показать, что переход от метак пара-ароматическому полиамиду тождественен переходу от ПА-6 к ПА-8.

Изомерия положения амидных групп приводит к образованию соответствующих изомерных ароматических полиамидов. Следует отметить, что поворот по цепи изомерных полиамидов амидной группы приводит к образованию ароматических полиамидов, различающихся направлением дипольного момента амидной связи по отношению к ароматическому ядру, что не сказывается на значениях гидратных числах функциональной группы.

В отличие от работы [23], где экспериментальные изотермы арамидных волокон анализировали в рамках теории объемного заполнения пори-



Рис. 15. Зависимость величины сорбции паров воды от относительного давления p/p_0 волокнами из (a) – ПФТА (1, 2), ПБА (3, 4) и (б) – ПАБИ (5, 6) до (1, 3, 5) и после обработки водой (2, 4, 6).

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 57 № 6 2021

ЧАЛЫХ и др.



Рис. 16. Разложение изотерм сорбции паров воды Русар-С600 (а) и Армос НК (б); 1 – мода Ленгмюра, 2 – мода Флори-Хаггинса, 3 - исходная изотерма.

стых сорбентов, мы обрабатывали изотермы сорбции в рамках модели "двойной сорбции" [18]: $C = C_{\text{FH}} + C_{L}$. Эта модель предполагает, что часть молекул сорбата растворяется в полимере в соответствии с теорией полимерных растворов Флори-Хаггинса ($C_{\rm FH}$), тогда как другая $C_{\rm L}$ – иммобилизуется на доступных активных центрах макромолекул, что описывается уравнением, аналогичным уравнению монослойной адсорбции Ленгмюра. В качестве физических моделей описания можно выбрать и более сложные выражения, однако это, по нашему мнению, не приводит к получению принципиально иных результатов.

Таблица 5. Константы уравнения Лэнгмюра и Флори-Хаггинса

Сорбент	$C_{\infty},$ г/г	C_{∞}/C_{\max}	χ
ПА-6	0.0091	0.05	1.46
ФС-1	0.0272	0.20	1.57
ФС-2	0.0272	0.20	1.57
ФС-3	0.0272	0.20	1.57
ФС-4	0.0094	0.11	1.67
Терлон	0.0043	0.08	2.07
ΠΦΤΑ 1	0.0030	0.12	2.65
ΠΦΤΑ 2	0.0027	0.08	2.50
ПБА 3	0.0324	0.69	3.29
ПБА 4	0.0311	0.59	2.96
ПАБИ 5	0.0089	0.20	2.28
ПАБИ 6	0.0133	0.10	1.42
Pycap-C600	Нет	0	1.97
Pycap HT-1	Нет	0	2.44
Pycap HT-4	Нет	0	2.97
Армос НК-600	Нет	0	2.04

Связь между относительным давлением паров сорбата и концентрацией сорбата в сорбенте описывается уравнениями

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \ln\left(\frac{P}{P_o}\right) =$$

$$= \ln\left(C_{\rm FH}\right) + \left(1 - \frac{1}{r}\right)\left(1 - C_{\rm FH}\right) + \chi\left(1 - C_{\rm FH}\right)^2,$$
(3)

где $C_{\rm FH}$ – объемная концентрация сорбата в системе сорбат–сорбент, χ – параметр взаимодей-ствия Флори–Хаггинса, *r* – степень полимеризации полимерного сорбента.

$$C_{\rm L} = \frac{C_{\infty} k \frac{P}{P_o}}{1 + k \frac{P}{P_o}},\tag{4}$$

где C_{∞} – емкость монослоя в модели адсорбции Лэнгмюра или сорбционная емкость доступных активных центров, k – энергетическая характеристика.

Типичный пример разложения изотерм сорбции на Лэнгмюровскую и Флори-Хаггинсовскую моды приведен на (рис. 16).

Константы уравнений (3) и (4) – χ , C_{∞} определяли численным методом "градиентного спуска" минимизируя среднее отклонение расчетной изотермы от экспериментально полученной [18]. Результаты разделения представлены в табл. 5.

В начальной области изотермы до $p/p_0 < 0.3$, где преимущественно реализуется мода Лэнгмюра, осуществляется заполнение молекулами воды свободных активных центров, которыми являются группы – NH–СО–, расположенные в вакансиях избыточного свободного объема полимера и "незадействованные" в образовании межмолекулярной сетки водородных связей. Долю таких центров можно оценить по отношению $C_{\infty}/C_{\text{max}}$.

606



Рис. 17. Концентрационная зависимость интеграла кластерообразования молекул воды в арамидных волокнах (а) и числа молекул воды в кластерах (б) для Русар-С600 (*1*), Армос НК (*2*), Русар НТ (*3*).

Можно видеть, что этот параметр весьма чувствителен к термической и технологической предыстории сорбентов. Так, для образцов, полученных через раствор (мокрым методом формирования волокон и мембран) доля свободных центров колеблется в диапазоне от 10 до 20 мас. %. Термический отжиг приводит к снижению этого параметра, а ориентационная вытяжка — к полному исчезновению.

В интервале относительной влажности от 0.35 до 1.0 изотермы сорбции хорошо аппроксимируются уравнением Флори—Хаггинса с парными параметрами взаимодействия χ, изменяющимися в диапазоне от 1.57 до 2.65.

Интересно отметить, что χ для арамидных сополимеров близко к парному параметру алифатического полиамида ПА-6, для которого $C = 1.46 \pm 0.02$ [24]. Различие в значениях парных параметров взаимодействия исследованных систем мы связываем с разными значениями параметров растворимости арамидных сорбентов. Дополнительную информацию о состоянии молекул воды в арамидных сорбентах получали, используя уравнения Старквезера [24]. Известно [24], что количественной характеристикой образования ассоциатов-кластеров сорбированными молекулами воды в матрице полимера является интеграл кластеризации G_{11}/v_1

$$G_{11}/v_1 = -(1 - \varphi_1) \left\{ d(a_1/\varphi_1) da_1 \right\} - 1, \tag{5}$$

где v_1 , ϕ_1 и a_1 — мольный объем, объемная доля и активность компонента 1. Интенсивность кластерообразования в растворах определяется тем, насколько отношение G_{11}/v_1 превышает значение —1. Напомним, что для идеального раствора $G_{11}/v_1 = -1$ [24]. Для исследованных нами систем граничное значение сорбционной емкости, характеризующее начало кластерообразования, $p/p_0 \cong 0.5$. Интересно отметить, что максимум кластеризации приходится на относительную влажность, близкую к переходу в высокоэластическое состояние системы, после чего интенсивность кластеризации падает. На участке падения интенсивности кластеризации резко увеличивается сорбционная емкость и, соответственно, гидратные числа.

Среднее число молекул воды в кластерах N_c определяли по уравнению (7)

$$N_c = \varphi_1(G_{11}/v_1 + 1) + 1.$$
 (6)

Величины N_c , рассчитанные из уравнения (6), представлены на рис. 18б. Можно видеть, что среднее число молекул в кластере изменяется с изменением состава раствора по кривой с экстремумом, расположенным в средней области влажности. При этом количество молекул в кластере достигает 8. Вероятно, процесс кластерообразования сопровождается изменением межмолекулярного расстояния, появлением пластифицирующего эффекта, нарушением ЖК-порядка, что сопровождается повышением сорбции водяного пара и структурной аморфизацией. Действительно, для всех сорбентов наблюдается слабовыраженный сорбционно-десорбционный гистерезис, свидетельствующий о перестройке их структуры в процессе сорбции.

Полученные изотермы были проанализированы в рамках концепции гидратных чисел. Известно, что для прогнозирования сорбционных свойств полимеров широко используется концепция групповых вкладов, согласно которой каждой функциональной группе мономерного звена независимо от молекулярной массы цепей присуще свое гидратное число. Видно (рис. 18), что модельные и экспериментальные значения гидратных чисел характеризуются линейной корре-



Рис. 18. Корреляционная зависимость гидратных чисел арамидных волокон (1-6) и пленок (7-9), полученных из экспериментальных данных, от теоретических значений (*) в координатах Де Бура [22].

ляционной зависимостью в координатах Де Бура и имеют одинаковый вид, однако численного соответствия не наблюдается, что связано с различной доступность активных центров волокон.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что с помощью сорбционных измерений возможно проводить структурный анализ сорбционных растворов. Разработанный нами метод позволяет установить, имеет ли место ассоциация и какова степень диссоциации молекул воды; каков характер их ассоциации; наличие образований с постоянным стехиометрическим составов; какова степень недоступности функциональных групп полимерной матрицы. При этом предлагаемый подход использует единственное значение парного параметра, которое является фундаментальной характеристикой взаимодействия полимеров с водой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00722).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баженов С.А., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология. М.: Интеллект, 2010. С. 352.
- 2. *Strong A.B.* Fundamentals of Composite Manufacture. Materialsand Application. SME. 2008. P. 683.
- Мэттьюз Ф., Ролиниз Р. Композиционные материалы. Механика и технология. М.: Техносфера, 2004. С. 408.
- Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные материалы. СПб.: НОТ. 2009. С. 379.

- Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. С. 624.
- Чалых А.Е., Петрова Т.Ф., Антипов Ю.В., Алиев А.Д., Матвеев В.В., Телицына М.Ю. Сорбция воды углеродными волокнами // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 1. С. 23–32.
- Соколов Л.Б., Герасимов В.Д., Савинов В.М., Беляков В.К. Термостойкие ароматические полиамиды. М.: Химия, 1975. С. 256.
- 8. Иовлева М.М., Коновалова Л.Я., Негодяева Г.С., Сокира А.Н., Авророва Л.В., Волохина А.В., Папков С.П. Структурные особенности полимеров, выявляемые методом сорбции паров воды // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 10. С. 776–778.
- 9. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Методы исследования диффузии и вязкости. М.: Химия, 1979. С. 304.
- Чалых А.Е., Алиев А.Д., Рубцов А.Е. Электроннозондовый рентгеноспектральный анализ в исследовании полимеров. М.: Наука, 1999. С. 192.
- 11. *Молчанов С.П.* Многопараметрическая атомно-силовая микроскопия в физикохимических исследованиях микро- и нано-объектов. Дис. ... канд. хим. наук. М. ИФХЭ РАН. 2007. С. 147.
- Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Бином, 2012. С. 546.
- Будницкий Г.А. // Химические волокна. 1990. № 2. С. 5–13.
- Папков С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров М.: Химия, 1971. С. 362.
- 15. *Краков В.Э.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1985.
- Смотрина Т.В., Гребенщиков В.Ф., Бусыгин К.П., Смотрин В.А., Жиженков В.В., Квачадзе П.Г. // Высокомолекулярные соед. А. 2017. Т. 59 № 2. С. 165– 173.
- Рамбиди Н.Г. Структура полимеров от молекул до макромолекул. Долгопрудненский изд. дом "Интеллект", 2009. С. 261.
- Чалых А.А. Влияние деформационно-прочностных характеристик полимеров на их адгезионные свойства. Дис. ... канд. хим. наук. ИХФ РАН. 2003. С. 176.
- Роджер К. Сб. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968. С. 229–321.
- 20. *Чалых А.Е.* Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. С. 311.
- Гребенников С.Ф., Эльтеков Ю.А. Сорбция в полимерных системах. СПб.: ФГБОУВПО "СПГУТД", 2014. С. 286.
- 22. Van Krevelen D.V., Nijenhuis K. Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions. Elsevier Science & Technology. Oxford, United Kingdom. 2009. P. 1031.
- Жиженков В.Ф., Гребенников С.Ф., Бусыгин К.П., Смотрина Т.В., Смотрин В.А., Квачадзее П.Г. // Высокомолек. соед. А. 2017. Т. 59. № 2. С. 156–164.
- Вода в полимерах. Под ред. С. Роуленда. М.: Мир, 1984. С. 555. Water in Polymers. Editor Stanley P. Rowland. Washington. D. C. American Chemical Society. 1980. P. 555.

_ НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ____ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Fe-18Cr

© 2021 г. В. А. Котенев*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

> *e-mail: m-protect@mail.ru Поступила в редакцию 12.05.2021 г. После доработки 14.06.2021 г. Принята к публикации 14.07.2021 г.

Методами спектральной эллипсометрии. Раман-спектроскопии. Оже-электронной спектроскопии с послойным травлением исследованы кинетика окисления и распределение химического состава по глубине металл-оксидного слоя при низкотемпературном (300°С) газовом окислении сплава Fe–18Cr при разных степенях вакуумирования системы (0.0001–1 Торр). Зарегистрировано сильное активирующее действие давления кислорода (0.02 Торр), соответствующего активно-пассивному переходу с экстремумом скорости оксидирования. Оно сопровождается перераспределением химического состава по глубине поверхностного оксида, связанном как с прямым окисление железа и хрома на границе оксид-газ, так и с обменными реакциями (типа реакции замещения) оксидов железа и хрома в объеме оксидного слоя. Первоначально на поверхности в результате прямого окисления быстро вырастает структурно-чувствительный слой окислов железа и хрома в количестве, недостаточном для пассивации, а далее при диффузии хрома из металла и реакции замещения хрома с окислами железа в объеме слоя окислов железа формируются оксиды хрома типа полуторной окиси хрома и хромистой шпинели. При пассивации сплава, падение скорости роста оксида при дальнейшем повышении давления кислорода связано с локализацией формирования зашитных окислов хрома в тонком неоднородном слое при перемещении фронта реакции магнетита с хромом от границы раздела оксид-газ к границе металл-оксид.

DOI: 10.31857/S0044185621060139

введение

Контроль и управление твердофазными реакциями синтеза новых металл-оксидных наноматериалов становится в настоящее время одной из насущных проблем современных нанотехнологий. Реакции этого типа лежат в основе многочисленных процессов химической промышленности, металлургии, микроэлектроники и др. [1– 7], связанных с формированием и трансформацией сложных металл-оксидных наноструктур.

Состав и структура многослойных металл-оксидных слоев, как правило, зависят от состава внешней среды, состава оксидируемого металла (сплава), температуры окисления [8]. Существующий опыт по исследованиям процессов оксидирования сплавов на основе системы Fe—Cr позволяет заключить, что в состав оксидного слоя при изотермическом оксидировании сплавов на основе железа и хрома входит железо-хромистая шпинель с формулой Fe(Fe_{2-x}Cr_x)O₄ или твердый раствор Fe_{2-x}Cr₂O₃ (0 < x < 2), а также окислы железа [9, 10]; последовательность слоев в окалине, образованной на воздухе, следующая: Fe-Cr/шпинель/Fe₃O₄/Fe₂O₃. Согласно данным [11], ниже 500-600°С на сталях аналогичного состава образуется оксидный слой, основную часть которого составляет твердый раствор $Fe_{2-x}Cr_{2}O_{3}$ (0 < x < 2), т.е. полупроводник переменного состава, где х меняется в зависимости от температуры и времени окисления. В зависимости от величины *х* ромбоэдрический Fe–Cr оксид способен проявлять как *n*-, так и *p*-тип проводимости [12]. Внешний тонкий слой оксида составляет α -Fe₂O₃ – оксид *n*-типа с незначительным отклонением от стехиометрии, доминирующими дефектами которого являются анионные вакансии [13]. Очевидно, многокомпонентный металл-оксидный слой, в котором тип проводимости меняется по его толщине, представляет несомненный интерес в микро- и наноэлектронике при создании новых гетероструктур [6].

Однако вышеописанные примеры относятся в основном к случаям окисления при средних и вы-

соких температурах (500°С и выше), чему посвящено значительное количество коррозионных работ по толстослойному термооксидированию нержавеющих сталей с получением, как правило, весьма дефектной окалины¹, и что не позволяет однозначно предсказывать свойства гораздо более совершенных оксидов, формируемых при гораздо более низких температурах. В этой связи исследование процессов оксидирования при пониженных температурах (до 300-500°С) и различных давлениях окислителя может предоставить большие возможности для мягкого (низкотемпературного) роста металл-оксидных гетероструктур на многокомпонентных сплавах. Особый интерес в последнее время представляют гетероструктуры с изменяющимся по глубине составом тонкого поверхностного металл-оксидного слоя (электроника, катализ, "фотонно-кристаллическая" оптика и др.).

В отличие от высокотемпературных "керамических" реакций, рассматриваемых в рамках термодинамических моделей оксидирования типа Вагнеровской [8], низкотемпературные топохимические реакции позволяют сформировать метастабильные фазы, осуществляя кинетический, а не термодинамический контроль, используя различие скоростей диффузии в твердом состоянии разных частиц, поскольку они соответствуют различиям в реакционной способности [2-4]. Как правило, во многих сложных оксидах один класс ионов, будь то катион или анион, часто значительно более подвижен при данной температуре. Как следствие, эти подвижные частицы (катионы или анионы) могут быть встроены или удалены из материнской фазы при низкой температуре в условиях, в которых окружающая решетка является фактически неизменной, с образованием метастабильных фаз, которые обычно недоступны при высокотемпературном синтезе. Твердофазные реакции этого типа (например, реакции замещения) можно сопоставить с "топохимическими", которые, в отличие от большинства высокотемпературных реакций с трансформацией фаз, сохраняют основную структурную топологию материнской фазы.

Очевидно, наноматериалы и наноструктуры, где формирование градиента состава осуществляется за счет топохимических реакций с образованием метастабильных фаз, могут обладать выраженными функциональными свойствами (полупроводниковыми, каталитическими, адсорбционными, фотонно-кристаллическими и др.), существенно превосходящими свойства простых оксидных слоев. Особый интерес представляют электронные свойства металл-оксидных гетероструктур. В частности, в работе [6] был описан новый 3мерный металл-оксидный мемристор на основе магнетит-гематитовых гетероструктур.

Ранее при исследовании окисления железа и бинарных сплавов железо-хром был зарегистрирован эффект низкотемпературноой пассивности (или активно-пассивного перехода) в условиях вакуумирования при росте в системе парциального давления окислителя, скорость окисления металла сначала растет, а по достижении критической степени вакуумирования начинает падать [15]. В отличие от явления высокотемпературной пассивности [16], которое проявляется для хромистых сталей при температурах свыше 1000°С и объясняется исходя из термодинамической модели Вагнера [17], явление низкотемпературной пассивности сплавов железо-хром проявляется при достаточно умеренных температурах (200-300°С и выше) и может быть рассмотрено исходя из кинетической модели формирования системы окисных фаз в объеме растущего оксидного слоя за счет топохимических реакций обменного типа. Очевидно, развиваемые в последнее время представления о метастабильности фаз и структур в ходе низкотемпературных топохимических реакций могут быть полезными при разработке новых металл-оксидных гетероструктур, формируемых при мягком оксидировании многокомпонентных сплавов.

В данной работе с использованием комплекса физических и структурных методов (методов спектральной эллипсометрии, Раман-спектроскопии, Оже-электронной спектроскопии) исследовано перераспределение химического состава по глубине оксидного слоя при низкотемпературном (300°С) газовом окислении сплава Fe-18Cr при различных степенях вакуумирования в области активно-пассивного перехода, соответствующего экстремальной скорости оксидирования.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Зеркально отполированный образец сплава Fe-18Cr промывали дистиллированной водой и спиртом, высушивали и вносили в вакуумную камеру, снабженную печкой. В качестве вакуумной системы использовалась препаративная камера электронного спектрометра LAS-300 фирмы RIBER, в которой проводилось окисление. Заданная степень вакуумирования достигалась штатными безмасляными средствами откачки. Предельный вакуум 10⁻¹⁰ Торр. Предусматривалось вымораживание водяных паров системой азотных ловушек. Состав остаточных газов контролировался магнитным масс-спектрометром.

Значительное количество работ, как правило, коррозионной направленности, посвящено поискам условий термообработки, при которых на поверхности нержавеющей хромистой стали образуется защитный слой значительной толщины, максимально обогащенный оксидами хрома. Как правило, это вакуумное термооксидирование при высоких температурах [14].

Окисление при низких степенях вакуумирования $(10^{-4}-10^{-1}$ Торр, 570 К) проводили по методике с предварительной вакуумно-термическкой обработкой образца. Для этого предварительно осуществлялся высоковакуумный отжиг при вакууме 10^{-8} Торр и температуре 670 К при непрерывном эллипсометрическом контроле. Отжиг прекращался, когда эллипсометрические параметры прекращали ощутимо изменяться (примерно 2 ч).

Эллипсометрические измерения проводили на спектральном эллипсометре, описанном в [18], совмещенном на базе обратно-проходной схемы с препаративной камерой электронного спектрометра RIBER. В качестве спектрального источника излучения эллипсометра использовали монохроматор МДР-4, снабженный ксеноновой лампой с телескопической системой для фокусировки излучения на поверхность образца.

Распределение химического состава по глубине оксида и толщину поверхностного оксида определяли методом эллисометрической спектральной томографии [19, 20], априорно допуская его состав: полуторный оксид хрома Cr_2O_3 , гематит Fe_2O_3 , магнетит Fe_3O_4 , хромит $FeCr_2O_4$, термодинамически обусловленные и экспериментально регистрируемые (по результатам спектроскопии комбинационного рассеяния) для выбранных условий оксидирования. Спектры оптических параметров данных оксидов брали из [21–23], сплава (подложки) — определялись в контрольном эксперименте на исходном отожженном образце в приближении эффективной подложки [24].

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

Для контроля атомного состава поверхностных оксидных слоев и распределения элементов по глубине оксидных слоев, образовавшихся после окисления, был использован метод Ожеэлектронной спектроскопии [25–27] в комбина-



Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния от оксидированного образца, полученного при оксидировании сплава Fe-18Cr, при температуре 300°C при степени вакуумирования 0.01 Торр.

ции с распылением поверхности пучком ионов аргона [25]. В расчетах использовали пик хрома 526 эВ, пик железа 650 эВ и пик кислорода 510 эВ [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для контроля фазового состава оксидных слоев первоначально были исследованы спектры комбинационного рассеяния (КР). На рис. 1 приведены спектры КР от образца, окисленного при 2×10^{-2} Topp.

Наблюдаемые в спектрах КР полосы в основном соответствуют оксидам железа, хрома и шпинели [28-30]. Слабые полосы 296. 368 см⁻¹ в низкочастотной области спектра можно отнести к гематитовой фазе α -Fe₂O₃. Полосу 607 см⁻¹ можно отнести к гематитовой фазе, а полосу 686 см⁻¹ – как к магнетитовой фазе, так и фазе хромита. Полоса 756 см⁻¹ характерна для фаз ү-Fe₂O₃ или Fe_3O_4 , а широкая полоса 858 см⁻¹ ранее сопоставлялась с окисными фазами хрома в валентном состоянии Cr(III)/Cr(VI). Полосы 1054 и 1140 см⁻¹ относятся к фазам полуторной окиси хрома (Cr_2O_3) , а широкая полоса 1400 см⁻¹ относится к фазе хромита FeCr₂O₄. Таким образом, спектры КР образца соответствуют наличию в оксиде фаз окислов железа (Fe_2O_3 и Fe_3O_4), а также Cr_2O_3 и хромита FeCr₂O₄. Полосы окислов железа выражены слабее окислов хрома.

Спектры эллипсометрических параметров, полученные при различных степенях вакуумирования на различных стадиях процесса окисления приведены на рис. 2. Томографическая обработка спектров проводилась исходя из термодинамических данных и полученных экспериментальных данных КР, по которым при окислении сплавов железо-хром в изотермических условиях печного нагрева при температуре 570 К термодинамически возможно образование окислов железа (магнетит и гематит) и окислов хрома (Cr_2O_3 и хромита Fe Cr_2O_4). Использовалась расчетная методика, описанная в [19, 20]. Для каждого момента времени определялось по отдельности полное по всей глубине оксидного слоя содержание окислов железа и хрома в неоднородном поверхностном оксиде (рис. 3, 4).

Из полученных кинетических кривых содержания индивидуальных оксидов (рис. 3, 4) видно, что на самой начальной стадии окисления быстро вырастает слой окислов хрома с толщиной ~2 А, практически независимой от степени вакуумирования и, судя по толщине — практически незащитный. Далее процесс окисления сплава по существу — двухстадиен.

На первой стадии в течение 3–20 мин (в зависимости от степени вакуумирования) преимущественно растут окислы железа и в небольшом количестве окислы хрома (рис. 3, 4), диффундирующие через оксидный слой из металла к границе раздела металл–газ. Сравнение спектров отожженного сплава со спектром оксида после начальной стадии окисления (2 мин) показали, что оптически параметры окислов железа более всего соответствовали фазам магнетита и гематита.

Характерной особенностью кривых рис. З является все более раннее отступление от логарифмического закона роста на начальных стадиях окисления по мере роста давления кислорода. Период, в течение которого окислы железа образуются с высокой скоростью, с ростом парциального давления кислорода сокращается (рис. 5), что при неизменной экспозиции выражается как максимум прироста толщины оксидного слоя при определенной степени вакуумирования. На рис. 6 приведена зависимость прироста толщины оксида за 1 ч, от степени вакуумирования, рассчитанная по экстремальным точкам кинетических кривых (рис. 3), откуда следует, что в области 2×10^{-2} Торр реализуется активно-пассивный переход.

В целом ряде работ, где исследовались начальные стадии изобарного окисления железа и сплавов на его основе предполагалось, что торможение окисления железа в основном обусловлено образованием и развитием во времени оксида α -Fe₂O₃, который растет на поверхности Fe₃O₄ и блокирует рост последнего вследствие своего высокого диффузионного сопротивления [15]. Исходя из этого, активно-пассивный переход железа можно связать с тем, что при повышении парциального давления кислорода оксид α -Fe₂O₃ образуется из Fe₃O₄ все быстрее (рис. 5) и, соответственно, раньше блокирует рост слоев Fe₃O₄. Средняя скорость окисления во времени при этом существенно падает. Очевидно, активно-пассивный переход (переход с 1 стадии на 2 стадию) сплавов Fe-Сг при данных условиях окисления также связан с участием в образовании на внешней границе оксид-газ блокирующего слоя α -Fe₂O₃ с включением Cr₂O₃.

На второй стадии наблюдается процесс падения содержания окислов железа, сопровождаемый медленным ростом окислов хрома (рис. 3, 4). Оба процесса примерно совпадают по началу. Отсюда следует, что данная картина соответствует началу протекания реакции замещения, когда рост оксидов хрома протекает за счет медленного восстановления железа из оксидов железа [8, 31]:

$$Fe_{3}O_{4} + 2Cr \Longrightarrow FeCr_{2}O_{4} + 2Fe, \qquad (1)$$

$$3FeCr_2O_4 + 2Cr => 4Cr_2O_3 + 3Fe.$$
 (2)

Результатом этой реакции замещения может быть накопление шпинели $FeCr_2O_4$ во время частичного восстановления или оксида Cr_2O_3 во время полного восстановления $FeCr_2O_4$ в оксидной пленке. Большее сродство к кислороду Cr по сравнению с Fe, является движущей силой данной реакции замещения. Кинетику накопления шпинели можно аппроксимировать логарифмической функцией времени.

Количество Cr, переносимого через границу раздела сплав—оксид во время окисления, ограничено диффузией в сплаве и условиями на этой границе раздела и на начальных стадиях не подвержено диффузионным ограничениям. Однако при больших экспозициях может происходить истощение хрома в металлической матрице и результирующее торможение реакции замещения.

Таким образом, в процессе оксидирования происходит трансформация оксидного слоя как результат процессов роста оксидов железа и их взаимной трансформации (магнетита в гематит) на 1 стадии, и далее реакции замещения окислов железа с хромом с образованием слоя окислов хрома по реакциям (1), (2).

Восстановление Fe₃O₄ может быть представлено как двухэтапный процесс: перенос Сг в реакционную зону и реакция восстановления Fe_3O_4 и формирования FeCr₂O₄ (илиCr₂O₃). Причиной ускорения реакции замещения (1) с ростом давления кислорода может быть интенсификация катодной реакции ионизации кислорода на границе оксид-газ и соответствующее ускорение пассивации сплава сплошным слоем гематита. Действительно, после формирования в конце 1 стадии сплошного пассивирующего слоя α -Fe₂O₃, активность кислорода в оксидном слое резко падает, поэтому доля катионов хрома, ранее потреблявшихся реакцией прямого окисления на границе оксид-газ, существенно уменьшается, что, очевидно, увеличивает долю катионов хрома в реакции замещения (1), приводя к ее



Рис. 2. Спектры эллипсометрических параметров ψ и Δ на различных стадиях окисления сплава Fe–18Cr при 570 K и степенях вакуумирования 0.0009 (а), 0.008 (б), 0.02 (в), 0.5 Торр (г).

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 57 № 6 2021



Рис. 3. Кинетика роста окислов железа при окислении сплава Fe–18Cr при 570 К и различных степенях вакуумирования.



Рис. 5. Период ускоренного роста окислов железа при окислении сплава Fe–18Cr при 570 К в функции степени вакуумирования *P*.

ускорению. При этом, очевидно, происходит смещение профиля шпинели FeCr₂O₄ в оксидной пленке от внешней границы оксид–газ к внутренней границе металл–оксид.

Вышеприведенные доводы о причинах пассивации сплава можно существенно дополнить данными спектротомографии в пространстве химических составов неоднородного поверхностного оксида, когда в результате предварительного высоковакуумного отжига на поверхности уже создан слой оксида, максимально обогащенный хромом [14].

Неоднородность оксидного слоя выражается в изменяющемся по глубине объемном соотношении окислов железа и хрома, оптические параметры которых сильно различаются. На полуколичественном уровне это означает, что объемная



Рис. 4. Кинетика роста окислов хрома при окислении сплава Fe–18Cr при 570 K и различных степенях вакуумирования.



Рис. 6. Прирост общей толщины оксида при окислении стали X18 при 570 К за 1 ч при различных степенях вакуумирования *P*.

доля $\theta = V(Fe_3O_4)/V(Cr_2O_3 + Fe_3O_4)$ окислов железа — функция координаты х по глубине слоя ($\theta = \theta(x)$). Ограничение двумя простыми окислами представляется оправданным, так как оптические параметры окисла хрома и хромита близки, и у магнетита с гематитом они гораздо ближе, чем, например, у магнетита с окислами хрома.

На рис. 7 приведены спектры эллипсометрических параметров: (а) после 1 ч отжига сплава при вакууме 10^{-8} Торр и температуре 670 К и (б) после часового окисления отожженного образца при 2×10^{-2} Торр и температуре 570 К.

Дискретизацию полученных спектров осуществляли с шагом 20 нм. При этом поиск $d = (d_1, ..., d_N)$ соответствовал поиску толщин *N*-подслоев неоднородного слоя, разбитого мысленно на 6-подслоев, в каждом из которых θ



Puc. 7. Спектры эллипсометрических параметров Δ (a) и ψ (б), полученные на отожженной поверхности (1 ч, 10⁻⁸ Topp, 670 K) и после 1 ч окисления (0.02 Topp) при 570 K; λ – длина волны света, нм.



Рис. 8. Рассчитанные профили объемного содержания *Т* окислов хрома и окислов железа в неоднородном поверхностном оксид, полученные на отожженной поверхности (1 ч, 10^{-8} Topp, 670 K) и после 1 ч окисления (0.02 Topp) при 570 K; *x* – координата "в глубину" оксида.

(объемная доля окислов железа) имела заданное значение от 0 до 1 с шагом 0.2 ($\theta = 0 : 0.2 : 1$). Рассчитанные по полученным спектрам сглаженные профили содержания оксидов железа и хрома по глубине приведены на рис. 8.

Для контроля данных спектротомографии элементный состав полученных оксидных пленок параллельно контролировали методом Ожеспектроскопии в сочетании с бомбардировкой поверхности пучком ионов аргона. В расчетах использовали пик хрома 526 эВ, пик железа 650 эВ и пик кислорода 510 эВ [25–27].

Полученные Оже-профили распределения элементов по глубине оксида как на отожженном, так и на окисленном образце приведены на рис. 9. Видно, что на полуколичественном уровне профили по данным эллипсометрии соответствуют данным Оже-профилирования. Что касается несовпадения Оже-профилей при "приближении" к подложке (5 и 20 мин), то при этом на Ожеспектр окисла начинает накладываться спектр подложки. При таких тонких общих толщинах анализируемых слоев (порядка десятков А), когда глубина съема Оже-сигнала – порядка общей толщины слоя, говорить о локальности Ожеспектрального метода достаточно проблематично. Использованный в данной работе томографический метод лишен этого недостатка и позволяет четко отделить и выявить окисленные формы сплава.

Как и следовало ожидать [14], после вакуумного отжига поверхностный слой в основном обогащен окислами хрома и обеднен окислами железа. Первые, по данным электронной спектроскопии, **KOTEHEB**



Рис. 9. Оже-профили содержания A(%) элементов (кислорода, хрома, железа) в неоднородном поверхностном оксиде, полученные на отожженной поверхности (1 ч, 10^{-8} Topp, 670 K) и за 1 ч окисления (0.01 Topp) при 570 K; t – время травления аргоновым пучком, мин.

локализованы у границы раздела оксид-газ. С дальнейшим окислением образца в вакууме 2×10^{-2} Торр при 570 К объемное содержание окислов железа растет. Область формирования окисленного хрома смешается к границе металлоксид. Общая толщина поверхностного оксида существенно увеличивается. Поскольку окислялся образец, поверхность которого уже была обогащена окислами хрома, то можно заключить, что при 2 \times 10⁻² Торр на начальных стадиях преимущественно растут окислы железа, а судя по полученным профилям, его катионы в ходе окисления диффундируют через полученный в результате высоковакуумного отжига тонкий слой окислов хрома, не обладающий высокими защитными свойствами.

Из рис. 7, 8 также видно, что для двух различных условий оксидирования были получены два типа профилей распределения состава оксидного слоя. При отжиге (670 K, 10^{-8} Topp) поверхностный оксид состоит главным образом из Cr₂O₃ и частично окислов железа. При этом окислы хрома концентрируются около границы раздела оксид—газ. При понижении температуры до 570 K и повышении давления в камере до 0.02 Торр происходит образование оксидного слоя, преимущественно обогащенного окислами железа с наличием окислов хрома, концентрирующихся около границы раздела металл—оксид.

Очевидно, априорно предположенная в томографических расчетах смесь $Fe_3O_4 + Cr_2O_3$ может формально рассматриваться как шпинель переменного (по глубине) состава $Fe(Fe_{2-x}Cr_x)O_4$, по существу представляющая собой твердый раствор Cr_2O_3 в Fe_3O_4 . Когда локальное содержание хрома в такой шпинели превышает критическое значение, в данной точке толщины оксида реализуются условия формирования оксидной фазы Cr_2O_3 . При этом Cr_2O_3 может выделяться в виде индивидуальной фазы по реакции (2). Место локализации данной реакции зависит от температуры и парциального давления кислорода в камере. Поэтому можно подобрать условия, при которых избирательность оксидирования хромистых сплавов определяется не просто соотношением общего объемного содержания окислов железа и хрома в неоднородном поверхностном оксиде, а пространственной локализацией субслоя окислов хрома в объеме оксида.

Из предложенной модели вытекают основные причины пассивации и механизм формирования гетероструктуры оксидного слоя на сплаве Fe-Cr при его оксидировании в области давлений активно-пассивного перехода. Это рост блокирующих слоев гематита на внешней границе оксидгаз и формирование защитных окислов хрома в очень тонком неоднородном слое при смещении фронта реакции магнетита с хромом от границы раздела оксид-газ к границе металл-оксид. При росте парциального давления кислорода в вакуумной камере фронт формирования слоя защитных окислов хрома Cr₂O₃ смещается от границы раздела оксид-газ все ближе к границе раздела металл-оксид, а слой получается все менее проницаемым.

выводы

Таким образом, описать явление низкотемпературного окисления и пассивации сплавов на основе системы Fe18Cr с формированием металлоксидной гетероструктуры в области активнопассивного перехода можно следующим образом. Первоначально на поверхности сплава происходит прямое окисление компонентов сплава (железа и хрома) с преимущественным формированием оксидов железа (магнетит). По достижении критической толщины слой магнетита покрывается сплошным пассивирующим слоем гематита, блокирующим поверхность и резко понижающим активность кислорода в нижележащем оксидном слое магнетита. В результате доля катионов хрома, диффундирующих из сплава к границе оксид-газ, существенно уменьшается, что увеличивает долю катионов хрома в реакции замещения (1) в объеме оксидного слоя. В результате происходит смещение области формирования шпинели в оксидной пленке от внешней границы оксид-газ к внутренней границе металл-оксид. Реакция (1) не зависит от активности кислорода в оксиде. Большее сродство к кислороду Cr по сравнению с Fe является движущей силой данной реакции замещения. Поэтому в результате последующей обменной реакции хрома с окислами железа (реакции замещения) в объеме слоя магнетита формируются защитные оксиды хрома типа полуторной окиси хрома (2) и хромистой шпинели переменного состава (1). При пассивации сплава, падение скорости роста оксида при повышении парциального давления кислорода в камере, как видно из результатов томографического анализа, связано с локализацией формирования защитных окислов хрома в очень тонком неоднородном слое при смещении фронта реакции замещения магнетита с хромом от границы раздела оксид-газ к границе металл-оксид.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Розовский А.Я.* Кинетика топохимических реакций. М: "Химия", 1974. 224 с.
- Gopalakrishnan J. // Chem. Mater. 1995. V. 7. № 7. P. 1265–1275.
- Hayward M.A. // Semicond. Sci. Technol. 2014. V. 29. P. 064010.
- Testa-Anta M., Rodríguez-González B., Salgueiriño V. // Part. Part. Syst. Charact. 2019. P. 1900283.
- 5. Продан Е.А., Павлюченко М.М., Продан С.Л. Закономерности топохимических реакций. Минск: "Наука и техника", 1976. 264 с.
- Kotenev V.A., Vysotskii V.V. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2019. V. 55. P. 880–887.

- Revina A.A., Suvorova O.V., Pavlov Y.S. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2019. V. 55. P. 888–894.
- Окисление металлов / Под ред. Бенара Ж. М.: Металлургия, 1968. Т. 2. 448 с. [Oxydation des Metaux / Ed. Benard J. Paris: Gauthier-Villars, 1962. V. 2.]
- 9. *Rahmel A., Schenk W.* Korrosion und Korrosionsschutz von Stahlen. Weinhein: Chemie, 1977. S. 214.
- 10. *Shibagaki S., Koga A., Shirakawa Y. et al.* // Thin Solid Films. 1997. V. 303. P. 101–106.
- Haiduga M., Kucera J. // Korore Mater. 1986. V. 24. № 6. P. 666.
- Whittle P.D., Wood G.C. // J. Electrochem. Soc. 1968.
 V. 115. № 2. P. 133.
- Ettabirov M., Dupre B., Gleitzer C. // Reactivity of Solids. 1986. V. 1. P. 329.
- 14. *Greyling C.J., Roux J.P.* // Corr. Sci. 1984. V. 24. № 8. P. 675.
- 15. *Котенев В.А.* // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 4. С. 341–351.
- 16. Фокин М.Н., Опара Б.К., Медведева Н.И., Серегин Е.П. // ДАН СССР. 1972. Т. 206. № 6. С. 1405—1408.
- Hoar T.R., Price L.E. // Trans. Faraday Soc. 1958.
 V. 34. № 8. P. 867–874.
- 18. *Котенев В.А.* // Защита металлов. 2000. Т. 36. № 4. С. 405–413.
- 19. Kotenev V.A. // Proc. SPIE. 1992. V. 1843. P. 259.
- 20. Котенев В.А. // Защита металлов. 1997. Т. 33. С. 270.
 - 21. Tanaka T. // Jap. J. Appl. Phys. 1979. V. 18. P. 1043.
 - 22. *Idczak E., Oleszkiewicz E. //* Thin Solid Films. 1981. V. 77. P. 301.
 - 23. Винчелл А.Н., Винчелл Г.В. Оптические свойства искуственных минералов. М.: Мир, 1967. С. 98.
 - 24. Azzam R., Bashara N. Ellipsometry and Polarized Light. M.: Mir, 1981.
 - 25. Методы анализа поверхностей / Под ред. Зандерны А.Н. М.: Мир, 1979. С. 31.
 - Jensen C.P., Mitchell D.F., Graham M.J. // Corros. Sci. 1982. V. 22. № 12. P. 1125.
 - 27. Allen G.C., Dyke J.M., Harris S.J., Morrist A. // Oxidation of Metals. 1988. V. 29. № 5–6. P. 391–408.
 - 28. Cvelbar U., Chen Z., Sunkara M.K., Mozetic M. // Small. 2008. V. 4. P. 1610.
 - McCarty K.F., Boehme D.R. // J. Solid State Chemistry. 1989. V. 79. P. 19.
 - Ningshen S., Kamachi Mudali U., Ramya S., Baldev R. // Corrosion Sci. 2011. V. 53. P. 64.
 - 31. *Акимов А.Г.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1984. № 10. С. 17.

_ НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ _____ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.653.1:546.34:544.65:541.138

СИНТЕЗ И ТЕСТИРОВАНИЕ ЗАЩИТНОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЛИТИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ЛИТИЙ-ВОЗДУШНОГО АККУМУЛЯТОРА

© 2021 г. С. В. Долгополов^{1,} *, О. В. Корчагин¹, О. В. Трипачев¹, В. А. Богдановская¹, В. Н. Андреев¹

¹Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук, пр-т Ленина, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия *e-mail: svd888@mail.ru

Поступила в редакцию 30.09.2020 г. После доработки 15.06.2021 г. Принята к публикации 22.06.2021 г.

Проведена оптимизация методики синтеза слоя карбоната лития на поверхности литиевого электрода. В результате был получен ряд образцов без добавок и с добавкой поливинилиденфторида. Тестирование на воздухе показало, что образец со слоем карбоната лития с добавкой поливинилиденфторида показывает лучшие результаты продолжительности работы на воздухе, чем образцы из чистого лития и лития, покрытого слоем карбоната лития. Описаны возможные причины данного явления.

Ключевые слова: литий-воздушный аккумулятор, литиевый анод, защитный слой, карбонат лития, поливинилиденфторид

DOI: 10.31857/S0044185621060061

ВВЕДЕНИЕ

Разработке новых материалов для литий-воздушных аккумуляторов [1-4] уделяется значительное внимание. В том числе ряду направлений, таких как создание бифункциональных катализаторов для положительного электрода и эффективных условий для их функционирования. Особое внимание уделяется развитию подходов для повышения стабильности литиевого анода. Использование кислорода воздуха вместо чистого кислорода в литий-воздушном аккумуляторе (ЛВА) является одним из условий его практической реализации [5-9]. Основной проблемой. затрудняющей создание ЛВА, использующего кислород из окружающего воздуха (так называемый свободно дышащий электрод), является активное взаимодействие литиевого анода с компонентами воздуха, что приводит к быстрому выходу системы из строя. Для решения данной проблемы предлагается нанесение защитного слоя на поверхность лития. Он должен обеспечивать защиту литиевого анода, в первую очередь, от паров воды (H_2O) и других примесей в воздухе, обладать высокой проводимостью по ионам лития, при малой толщине и низком сопротивлении. По литературным данным [10–13] в качестве защитного слоя часто применяют соли лития: карбонат лития (Li₂CO₃) или фторид лития (LiF). При этом остаются нерешенными вопросы методики нанесения данных материалов на поверхность электрода.

Целью данной работы является оптимизация методики синтеза слоя из карбоната лития на поверхности литиевого электрода, синтез защитной пленки на поверхности анода и оценка ее характеристик. В задачи входило тестирование полученных образцов в ЛВА со свободно дышащим катодом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все работы по сбору ячейки и синтезу зашитной пленки проводили в перчаточном боксе, заполненном аргоном. Нанесение слоя карбоната лития на литиевый электрод проводили в ячейке Swagelok [1], через которую пропускали углекислый газ (СО₂). Для увеличения растворимости углекислого газа в электролите [10] в него вводили ионную жидкость – 1-бутил-3-метилимидазолий бис(трифторметилсульфонил) имида, в количестве 25% от общего объема. Электролит представлял собой 1 М раствор LiClO₄ в смеси диметилсульфоксида (ДМСО) и тетраглима (ТГМ) (в соотношении 1 : 1 по объему). Сепаратором служили два слоя: фильтровальная бумага и коммерческий материал Celgard 2500. Введение ТГМ позволило улучшить смачиваемость сепаратора Celgard 2500, который практически не впитывает электролит на основе чистого ДМСО.

В качестве катода использовали газодиффузионный слой (ГДС) с нанесенной активной массой. В ее состав входили сульфид молибдена (IV) (MoS₂) и сажа XC-72 в количестве 15% (по массе) для повышения электропроводности, поливинилиденфторид (ПВДФ) использовали в роли связующего вещества. Масса смеси на положительном электроде составляла 600 мкг/см². Плотность тока при синтезе пленки составляла 210 мА/г (MoS₂ + сажа). Время 1 цикла – 2 ч при диапазоне потенциалов от 2.0 до 4.8 В. Количество циклов изменяли по мере необходимости.

При синтезе защитной пленки была частично использована методика, описанная в работе [10]. На основании предварительных экспериментов, в эту методику был внесен ряд модификаций, одна из которых включала использование композитного сепаратора, состоящего из фильтровальной бумаги (со стороны положительного электрода) и материала Celgard 2500 (со стороны отрицательного электрода). Данная модификация позволила предотвратить срастание защитного слоя с сепаратором. При этом гидрофобные свойства материала Celgard могут обеспечить дополнительную защиту лития от влаги при функционировании системы на воздухе.

Для выяснения возможности улучшения защитных свойств пленки на поверхности анода был получен ряд образцов с добавлением перед синтезом в состав электролита 5% раствора ПВДФ в ДМСО. В ряде статей [13—16] было показано, что в его присутствии на поверхности лития образуется полимерный слой, снижающий образование дендритов в процессе работы литиевого аккумулятора. Массовую долю ПВДФ рассчитывали, как процент от массы перхлората лития (LiClO₄), растворенного в объеме электролита.

Тестирование анодов проводили в ячейке Swagelok [1] при плотности тока равной 500 мА/г ($MoS_2 + caжa$). Составы сепаратора, электролита и катодного материала, а также параметры работы системы: диапазон потенциалов циклирования и продолжительность цикла — были аналогичны тем, что приведены для этапа синтеза защитной пленки. Тестирование образцов проводили до достижения системой порога в 2 В на стадии разряда или пока емкость системы не начнет снижаться. В работе использовали аноды из чистого лития, лития со слоем из Li₂CO₃, лития со слоем Li₂CO₃ + + ПВДФ. Для каждого варианта литиевого электрода было протестировано минимум по 3 образца.

Параллельно с тестированием систем проводили исследования влияния атмосферного воздуха на внешний вид литиевого электрода с защитным слоем. Для этого образцы выносили на воздух и фотографировали через 5 мин, 1, 2 и 24 ч. Были получены снимки для анодов из чистого лития, лития после синтеза слоя карбоната лития на поверхности и лития после синтеза карбоната лития с добавкой ПВДФ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первым из вопросов, которые необходимо решить, являлся выбор количества циклов для синтеза защитной пленки. Для отработки модифицированной методики исследования проводили в атмосфере чистого кислорода. Процесс синтеза включает послойное нанесение слоя Li₂CO₃ на поверхность образца. Во время этапа заряда карбонат лития образуется на литиевом электроде. во время этапа разряда – он растворяется, оставляя на поверхности атомарный углерод, как побочный продукт реакции синтеза. Согласно данным работы [10], процесс растворения слоя на стадии разряда имеет выход менее 100%, что и будет давать послойный рост Li₂CO₃ на поверхности образца. При этом последним шагом синтеза должен быть этап заряда системы для наработки слоя карбоната лития.

 $4\text{Li}(\text{TB}) + 3\text{CO}_2(\Gamma) \rightarrow 2\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{TB}) + C(\text{TB}).$

Авторы работы [10] показали, что с увеличением количества циклов происходит существенное увеличение площади под годографом импеданса, что указывало на рост сопротивления образующейся пленки. В качестве оптимального варианта ими было выбрано десять циклов.

В данной работе было проведено тестирование анодов в атмосфере чистого кислорода (7 ppm H_2O) после десяти и двадцати циклов синтеза. На основании полученных результатов (рис. 1) был выбран вариант синтеза с 10 циклами, ячейка с которым проработала на 40% дольше, чем с образцом из чистого лития.

В табл. 1 представлены данные, показывающие количество циклов работы при использовании анода без и с нанесенной защитной пленкой в атмосфере воздуха. По результатам циклирования ЛВА с различными отрицательными электродами, система с чистым литием в качестве анода работает в среднем 45.3 цикла (табл. 1). Нанесение на поверхность анода слоя на основе карбоната лития приводит к снижению времени работы почти на 44%. Анод, полученный при синтезе защитной пленки с добавлением ПВДФ, показал повышение вдвое циклируемости по сравнению с данными для чистого лития.

Положительное влияние добавки ПВДФ на продолжительность работы системы на воздухе может быть связано с рядом процессов, протекающих при синтезе слоя карбоната на поверхности литиевого анода. В процессе контакта с поверхностью лития поливинилиденфторида, в полимере



Рис. 1. Результат тестирования литиевых анодов в атмосфере чистого кислорода (7 ppm H_2O). Приведены результаты для образцов со слоем карбоната лития после 10 и 20 циклов синтеза и для чистого лития. Плотность тока при циклировании была равна 210 мA/г ($MoS_2 + cawa$).

может происходить изменение изомерии молекулы из α -ПВДФ, для которого характерно неупорядоченное расположение атомов водорода и фтора относительно цепи, в β -ПВДФ, с расположением атомов фтора с одной стороны цепи (обращенной к литию) и атомов водорода с другой [14, 17]. В этом случае электростатическое взаимодействие фтора и лития будет увеличивать прочность нанесенного слоя.

В процессе циклирования возможно также протекание побочных реакций, связанных с частичным разложением органических молекул как электролита, так и добавки ПВДФ. Авторы работы [12] показали, что в процессе циклирования ЛКИ, содержащего в растворе 1 М LiF₃SO₃ в ТГМ добавку фторэтиленкарбоната, происходит образование на аноде устойчивого полимерного слоя с ионами лития, при этом включение фторида лития (LiF) в нанесенный слой обеспечивает его проводимость.

Аналогично работе [12] в процессе синтеза может происходить частичное разложение молекул ПВДФ (рис. 2). Тогда от полимера отделяются частицы H+ и F-, с последующим образованием молекулы HF, которая в дальнейшем взаимодействуют с литием с образованием LiF. В результате



Рис. 2. Возможные реакции с участием $\Pi B \Box \Phi$, протекающие на литиевом аноде в процессе синтеза слоя Li_2CO_3 .

поверхность лития может покрываться защитным слоем сложной структуры, состоящим из карбоната лития, фторида лития и полимерной пленки. При этом соли лития, включенные в полимер, будут работать как пути для транспорта ионов лития между электродом и электролитом.

Измерение импеданса проводили на приборе Solartron Sl 1287. В качестве показателя образования слоя на поверхности лития рассматривали изменения в годографах импеданса, измеренных до и после синтеза. Из рис. За видно, что после работы системы в течение десяти циклов в атмосфере углекислого газа, наблюдается незначительное изменение формы годографа. В то время как в случае синтеза с добавлением к электролиту раствора ПВДФ (рис. 36) наблюдается существенное изменение годографа импеданса как относительно чистого лития, так и предыдущего образца. Это говорит об осаждении слоя полимера, обеспечивающего увеличение времени шиклирования при одновременном незначительном увеличении сопротивления по сравнению с пленкой, полученной без ПВДФ.

Омическое сопротивление системы ($R_{\rm By}$) определяли как координату точки пересечения высокочастотного участка годографа импеданса с осью действительных чисел (Re(Z')) (рис. 3в). Как видно (табл. 1), в результате синтеза наблюдается рост сопротивления системы в ~1.6–1.7 раза независимо от присутствия добавки ПВДФ в электролите. Из этого можно сделать вывод, что полимерный слой ПВДФ является проводящим, так же как и слой Li₂CO₃, и не оказывает заметного влияния на сопротивление системы в режиме циклирования.

Таблица 1. Сравнение продолжительности работы систем ЛВЭ с разными анодами. В качестве катода использовали ГДС со смесью MoS₂ и сажи. Плотность тока была равна 500 мА/г (MoS₂ + сажа). Значение количества циклов соответствует средней величине, определенной на основании минимум 3-х экспериментов

Тип анода	Число циклов на воздухе	<i>R</i> _{вч} , Ом
Li чистый	45.3 ± 4.7	56.4 ± 3.2
Li Li ₂ CO ₃	25.3 ± 5.3	89.2 ± 1.7
Li Li_2CO_3 + 5% ПВДФ	86.0 ± 2.3	97.5 ± 7.2



Рис. 3. Результаты измерения импеданса системы до проведения синтеза защитного слоя в атмосфере углекислого газа (1) и после синтеза защитного слоя (2) в отсутствии ПВДФ (а) и с добавлением 5% раствора ПВДФ (б). Отдельно на рисунке (б) показан годограф до синтеза слоя на электроде. На рисунке (в) приведен годограф для системы с чистым литием и обозначена точка в высокоомной области, характеризующая сопротивление системы.

Параллельно с испытаниями ЛВА проводили исследования влияния атмосферного воздуха на внешний вид литиевого электрода с защитным слоем. В качестве образцов выступали кусочек чистого лития и аноды из лития после синтеза слоя Li₂CO₃ на поверхности и лития после синтеза Li₂CO₃ с добавкой ПВДФ.

При разборе ячейки после синтеза было отмечено (табл. 2), изменение цвета поверхности литиевого электрода. Собственно литий покрывается оксидом черного цвета и через 24 ч становится серым. Для образцов с защитной пленкой цвет изменялся от серебристо-белого до различных оттенков серого. При этом металлический блеск исчезал, и цвет становился темносерым в зависимости от количества циклов синтеза.

Как видно (табл. 2), поверхности обоих образцов с нанесенным защитным слоем быстро становятся белыми. Вполне вероятно, это связано с присутствием электролита на поверхности электрода, т.к. он был выставлен на воздух сразу после извлечения из ячейки и не подвергался сушке. После получаса пребывания на воздухе образец с добавлением ПВДФ незначительно изменился под действием компонентов воздуха, в отличие от образца без ПВДФ. Следовательно, многокомпонентная защитная пленка, включающая ПВДФ, и модифицирующая поверхность более устойчива к

ДОЛГОПОЛОВ и др.

Таблица 2. Изменение внешнего вида при пребывании на воздухе незащищенного лития, лития с защитным покрытием на основе карбоната лития и на основе карбоната лития и ПВДФ

	Li	Li Li ₂ CO ₃	$Li Li_2CO_3 + \Pi B Д \Phi$
Начало			
30 мин			
1 ч			
24 ч			-

влиянию примесей из воздуха, что согласуется с результатами циклирования данных образцов на воздухе (табл. 1).

выводы

Предложена модифицированная методика синтеза защитного слоя карбоната лития на по-

верхности литиевого электрода. В качестве сепаратора использована комбинация материала Celgard и фильтровальной бумаги. В состав электролита введен ТГМ для улучшения смачивания комбинированного сепаратора. На примере ПВДФ показана возможность использования специальных добавок в электролит для повышения характеристик защитного слоя.

622

Модифицированные литиевые электроды были протестированы в ячейке ЛВА. Показана хорошая воспроизводимость результатов циклирования и, соответственно, характеристик синтезированного защитного покрытия. Введение ПВДФ в электролит на этапе синтеза оказывает незначительное влияние на омическое сопротивление системы и приводит к увеличению продолжительности работы ЛВА почти в 2 раза. Можно предположить, что полученный положительный эффект обусловлен образованием на литиевом электроде полимерного защитного слоя с включениями фторида и карбоната лития.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Корчагин О.В., Тарасевич М.Р., Трипачев О.В., Богдановская В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 4. С. 345.
- Korchagin O.V., Bogdanovskaya V.A., Tripachev O.V., Emets V.V. // Electrochemistry Communications. 2018. V. 90. P. 43.
- 3. Корчагин О.В., Богдановская В.А., Трипачев О.В. и др. // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 6. С. 644.

- 4. Богдановская В.А., Корчагин О.В., Тарасевич М.Р. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 3. С. 232.
- 5. Тарасевич М.Р., Андреев В.Н., Корчагин О.В., Трипачев О.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53 № 1. С. 3.
- 6. *Zhang X*. Metal–Air Batteries: Fundamentals and Applications. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2018. P. 1–61.
- 7. Sun Y. // Nano Energy. 2013. V. 2. P. 801.
- 8. Aleshin G.Yu., Semenenko D.A., Belova A.I. et al. // Solid State Ionics. 2011. V. 184. P. 62.
- 9. *Farooqui U.R., Ahmad A.L., Hamid N.A.* // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. V. 77. P. 1114.
- Asadi M., Sayahpour B., Abbasi P. et al. // Nature. 2018. V. 555. P. 502.
- 11. Qiao Y., Yi J., Wu S. et al. // Joule. 2017. V. 1. P. 1.
- Liu Q., Xu J., Yuan S. et al. // Advanced materials. 2015. V. 27. P. 5241.
- 13. *Chung K., Lee J., Kim E. et al.* // Microchemical Journal. V. 75. 2003. P. 71.
- 14. *Luo J., Fang C., Wu N. //* Adv. Energy Mater. 2018. V. 8. P. 1.
- 15. Lee Y., Choi N., Park J., Park J. // J. Power Sources. 2003. P. 964.
- 16. *Jang I., Ida S., Ishihara T.* // J. The Electrochemical Society. 2014. V. 161. № 5. P. A821.
- 17. *Martins P., Lopes A., Lanceros-Mendez S.* // Progress in Polymer Science. 2014. V. 39. P. 683.

_ НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ____ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 620.197.5:544.654.2

ПОВЫШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ К КОРРОЗИИ ПАССИВИРУЮЩИХСЯ МЕТАЛЛОВ ПУТЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО НАНЕСЕНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2021 г. А. Ф. Дресвянников^{1,} *, А. Н. Ахметова^{1,} **, А. Е. Денисов¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, Республика Татарстан, Казань, 420015 Россия *e-mail: a.dresvvannikov@mail.ru

**e-mail: akhmetovaanna 18@gmail.com Поступила в редакцию 20.04.2021 г. После доработки 12.07.2021 г. Принята к публикации 13.07.2021 г.

Предложен способ повышения устойчивости пассивирующихся металлов (в частности, нержавеющих сталей) к коррозии, основанный на использовании принципа катодного легирования путем электролитического нанесения локальных палладиевых нанопокрытий. Установлено, что потенциал коррозии образцов стали AISI 321 в растворе 0.1 M NaCl, электрохимически обработанных при плотности тока 1 мкA/см² и частоте 0.06 Гц в хлоридсодержащих растворах с 0.1% Pd²⁺, смещается в сторону более положительных значений почти на 150 мВ. Также методами растровой электронной микроскопии и Оже-спектроскопии показано, что в процессе электрохимической поляризации имеет место осаждение на поверхности стали AISI 321 субиндивидов новой фазы (Pd) с размерами порядка 5–80 нм, формирование которых и обусловливает облагораживание потенциала исследуемых образцов. Установлено, что наибольшее скопление субиндивидов новой фазы (Pd) наблюдается на участках, имеющих искусственно созданные дефекты поверхности (царапины).

Ключевые слова: пассивирующиеся металлы, палладий, катодное легирование, потенциал коррозии **DOI:** 10.31857/S0044185621060073

введение

При защите пассивирующихся металлов от коррозии в агрессивных средах применяется метод катодного легирования нержавеющих сталей, титана, его сплавов и других пассивирующихся металлов, получивший подтверждение и развитие в работах Н.Д. Томашова, Стерна, Фишера, Цвикера, Грина, Шлейхера, Рюдигера и др. Суть катодного легирования заключается в повышении эффективности катодных процессов в пассивирующихся системах, в результате чего потенциал системы смещается в сторону положительных значений, и она переходит в пассивное состояние. В качестве катодных легирующих добавок применяют небольшие количества (0.1–0.5%) палладия, платины, рутения и др. [1].

Основным условием достижения положительного эффекта при катодном легировании сплава является необходимость смещения его потенциала в данных условиях коррозии в область устойчивой пассивности, т.е. в область между потенциалами полной пассивации (E_{nn}) и транспассивности (E_{r}) или питтингообразования (E_{nr}) .

Эффективность различных металлов, применяемых в качестве катодных добавок, различна. Чем более положителен стационарный потенциал металла катодной добавки и чем меньше его катодная поляризуемость, тем более эффективно пассивирующее действие. Меньшей катодной поляризуемости будет соответствовать меньшее перенапряжение катодного деполяризующего процесса (например, перенапряжение выделения водорода в условиях коррозии и меньшая склонность к повышению перенапряжения во времени, вследствие, например, наводороживания) [2].

Модифицирование пассивирующихся сплавов добавками катодноактивного электроположительного металла (Pd, Pt, Ru) оказывает сильное влияние на повышение пассивируемости и коррозионной стойкости даже при малом содержании катодного компонента в сплаве (доли процента). Такой эффект катодных добавок объясняется электрохимическим механизмом действия добавок и накоплением электроположительного легирующего элемента в начальный период активной коррозии на поверхности сплава. Повышение концентрации катодного компонента на поверхности сплава в начальный период коррозии можно проследить по характеру изменения скорости коррозии этих сплавов во времени. Как правило, в начальный период коррозии катоднолегированные сплавы имеют более высокую скорость коррозии. Однако, после обогащения поверхности благородным металлом в количестве, необходимом для пассивации в исследуемых условиях, происходит резкое снижение скорости коррозии. Электронномикроскопическим методом установлено, что накопление на поверхности сплава легирующего компонента (Pd) происходит не в виде сплошного слоя, а в виде отдельных малых частиц [2].

В патентной литературе, например, [3], описаны и другие методы защиты пассивирующихся металлов от коррозии путем легирования малой площади поверхности (не более 1%) металлами семейства платины. Поверхностное легирование осуществляется разными способами [4], среди которых – облучение поверхности ионами металлов, обладающих высокой энергией [5], либо с помощью сварки, либо путем нанесения локальных покрытий из газовой фазы. Все эти методы энергозатратны и предполагают использование специализированного уникального оборудования, что препятствует широкому применению подобных подходов.

В этой связи задачей настоящего исследования является разработка простого и надежного способа поверхностного легирования, заключающегося в осаждении наноразмерных точечных покрытий из благородных металлов, например, палладия. Функция палладия заключается в снижении перенапряжения выделения водорода до значений, соизмеримых с таковыми на чистом палладии, и тем самым, смещению потенциала всей системы в область пассивации стали [6]. По данным ряда авторов [7] на защищаемом металле образуется слой пассивирующегося оксида, самопроизвольно регенерирующийся при его повреждении. Кроме того, атомы палладия способны выполнять функцию донора электронов в полупроводниковом пассивирующемся оксиде, образующемся на поверхности металла в коррозионной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве пассивирующегося металла использовали высоколегированную хромоникелевую сталь аустенитного типа марки AISI 321.

Образцы стали размером 50 × 20 мм и толщиной 1 мм обезжиривали в стандартном растворе химического обезжиривания, промывали дистиллированной, далее — бидистиллированной водой.

Электрохимические исследования проводили в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 при температуре 20 ± 1°С. В качестве рабочей среды использовали 0.1 М раствор хлорида натрия с введением в него хлорида палладия в количествах, не превышающих сотые доли процента. Раствор готовили из реактивов квалификации "х. ч." на бидистиллированной воде. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ – ІМЗ; вспомогательным электродом служил проволочный платиновый электрод. Экспериментальная установка состояла из потенциостата – гальваностата IPC – Pro, генератора сигналов специальной формы Г6-27 и персонального компьютера. Исследуемые образцы поляризовали анодным током плотностью 1 мкА/см² с наложением синусоилальной составляющей с частотой, кратной 0.01 Гц. Для контроля динамики процесса фиксировали изменение потенциала исследуемого электрода во времени. После обработки в указанном режиме, образцы тестировали на предмет оценки коррозионных свойств посредством поляризационных измерений в растворе 0.1 M NaCl [8]. Все измеренные в настоящем исследовании значения электрохимического потенциала приведены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

Морфологию поверхности исследуемых образцов, элементный состав поверхности и приповерхностных слоев, распределение элементов по глубине определяли методами растровой электронной микроскопии. Оже-электронной спектроскопии с использованием Оже-микрозонда JAMP-9500F (JEOL) в соответствии с методикой ASTM E 827 08. Режим исследования: ускоряющее напряжение до 10 кВ; ток первичного электронного пучка 5 × 10^{-10} A; пространственное разрешение (диаметр электронного пучка) - не хуже 0.01 мкм; давление в аналитической камере - не ниже 1×10^{-9} мм рт. ст. (сверхвысокий вакуум). Из исследуемых объектов вырезали прямоугольные образцы размером 17 × 27 мм (образец стали AISI 321-№ 1 – свидетель, не подвергнутый электрохимической обработке) и 18×23 мм (образец № 2). Перед проведением исследований образцы промывали в ультразвуковой ванне в ацетоне ("о. с. ч. 9-5") и, далее, в изопропиловом спирте ("х. ч."), после чего высушивали в потоке сухого воздуха.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поляризация слабыми токами применена исходя из фактов протекания локальных процессов на поверхности пассивирующегося металла в хлоридсодержащих средах, приводящих к появлению локальных субмикронных очагов растворения [9], а использование низкочастотной составляющей обусловлено предположением возникновения в "катодный" полупериод (максимум значений тока которого характеризуется наиболее отрицательными значениями), в растворах, содержащих ионы благородного металла, фаз нулевой размерности, представляющих собой группы атомов металла, сконцентрировавшихся вокруг микроскопических дефектов (изломов, поверхностных дислокаций и пр.). Последнее, согласно литературным данным, обусловливает сдвиг потенциала в область более положительных значений [10].

Хронопотенциограммы, полученные в процессе поляризации образцов стали AISI 321 в рабочем растворе, представлены на рис. 1. Очевидно, что при соблюдении вышеуказанных условий наблюдается колебательное изменение потенциала и имеет место смешение среднего тренда зависимости потенциал-время (*E*-*t*) в сторону более положительных значений. Это косвенно свидетельствует об изменении поверхностного слоя стали и, в частности, о формировании поверхностных структур, обеспечивающих повышение устойчивости поверхности металла к коррозии. Наложение переменной составляющей тока. по нашему мнению, способствует вытравливанию поверхностных примесей или нивелированию потенциала поверхности в полупериод, максимум значений тока которого наиболее положителен, и локальному осаждению благородного металла (Pd) в противоположный полупериод.

После электрохимической поляризации стали, характеризуемой указанными параметрами, проводили оценку коррозионной стойкости модифицированных образцов посредством измерений потенциала коррозии этих образцов в растворе 0.1 М NaCl. Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Установлено, что образцы, поляризованные при плотности тока 1 мкA/см² и частоте 0.06 Гц, имеют потенциал свободной коррозии E_{cor} (измерения проводили в соответствии с ГОСТ 9.912-89)



Рис. 1. Хронопотенциограммы стали AISI 321, полученные в растворе состава: 0.1 М NaCl + 0.01% PdCl₂ при поляризации током плотностью j = 1 мкA/см² и частотой: (a) f = 0.03 Гц в течение $\tau = 3600$ с, (б) f = 0.06 Гц в течение $\tau = 3600$ с.

в хлоридсодержащем растворе, равный +15 мВ, что почти на 150 мВ положительнее значения, зафиксированного в случае образцов — свидетелей стали AISI 321, не подвергавшихся электрохимической обработке.

Исследуемые образцы были аттестованы методами растровой электронной микроскопии и Оже-спектрометрии. На рис. 2 представлены микроизображения поверхности исследуемых

№ п/п	Частота, Гц	Плотность тока, мкА/см ²	Время поляризации, с	<i>Е</i> _{сог} образца сравнения, мВ	<i>E</i> _{сог} образца с модифицированной поверхностью, мВ
1	0.03		600	-120	-110
2	0.03	1.0	3600	-123	-50
3	0.06		3600	-130	+15

Таблица 1. Результаты эксперимента



Рис. 2. Микроизображение исследуемых образцов: (а) образец № 1. Зоны (точки) анализа: № 1, 2 и 3. Диаметр зон (точек) анализа: зона 1 - 1 мкм, зона 2 - 30 мкм (расфокусированный пучок), точка $3 - \le 0.01$ мкм (сфокусированный пучок), изображение во вторичных электронах (SEI). Приборное увеличение ×2000; (б) образец № 2. Зоны (точки) анализа № 1, 2 и 3. Диаметр зон анализа: зоны 1 и 2 - 1 мкм, зона 3 - 60 мкм (расфокусированный пучок), изображение поверхности во вторичных электронах (SEI). Приборное увеличение ×1000.

объектов: стали AISI 321 (№ 1 – образец-свидетель, № 2 – образец, подвергнутый электрохимической обработке) с указанием зон (точек) анализа.

Результаты исследований образца № 1 демонстрируют наличие на поверхности в зонах анализа 1–3 до ионного травления (в порядке убывания амплитуды Оже-пиков) — элементов: О, С, Fe, Cr, Ni, S, P, Ti, N, причем источниками О, С, N являются адсорбированные молекулы атмосферных газов и оксидные/карбидные/нитридные включения и пленки на поверхности образца; Fe, Cr, Ni, Ti — элементы, составляющие основу нержавеющей стали AISI 321.

Другая картина наблюдается при анализе образца, подвергнутого электрохимической обработке. Имеет место "увеличение" концентрации Pd (даже по истечению 5 с ионного травления). Одной из вероятных причин является поверхностная диффузия (миграция) атомов Pd, выравнивающая концентрацию (плотность) атомов в верхнем поверхностном слое. Так, в зонах анализа 1-3 на гладком участке поверхности стали до ионного травления (в порядке убывания амплитуды Оже-пиков) присутствуют О, С, Fe, Cr, Ni, S, Pd и, возможно, N, P. Как уже упоминалось выше, О, С, N входят в состав адсорбированных молекул атмосферных газов и оксидных/карбидных/нитридных поверхностных образований (рис. 3а).

Элементный состав поверхности на гладком и дефектном участках (искусственно нанесенная царапина) в зоне анализа 2 после ионного травления Ar⁺ в течение 100 с при энергии 3 кэВ (в порядке убывания амплитуды Оже-пиков) следующий: Fe, Cr, Ni, Ar и C, где C – адсорбированные молекулы газов остаточной атмосферы в вакуумной камере спектрометра (СО2, СН4 и др.), с учетом способности углерода накапливаться при воздействии электронного пучка на поверхности большинства материалов (источники: остаточная атмосфера, поверхностная диффузия, внутренние поры и межзеренные границы); Ar атомы аргона, имплантированные в поверхность при воздействии ионного пучка в процессе ионного травления образца. Изменение концентрации элементов по глубине в соответствии со временем ионного травления можно оценить по спектрам (ориентировочная скорость ионного травления Ar⁺ нержавеющей стали составляет примерно 20-25 нм/мин, для Pd – около 100-130 нм/мин) (рис. 3б).

Аналогично, можно продемонстрировать элементный состав поверхности интегрально (включая дефектные и гладкие участки) в зоне анализа 3 после ионного травления Ar^+ в течение 100 с при энергии 3 кэВ (в порядке убывания амплитуды Оже-пиков): Fe, Cr, Ni, O, Ar, Cu, Ti (рис. 3в).

Результаты распределения концентрации Fe и Pd по глубине (зависимости концентрации элементов от времени травления) в зонах 1 и 2 поверхности модифицированного образца стали



Рис. 3. Оже-электронные спектры поверхности образца № 2: (а) в зонах анализа 1, 2 и 3 до ионного травления, (б) в зоне анализа 2 до и после ионного травления Ar^+ (1 и 3 кэВ), (в) в зоне анализа 3 до и после ионного травления Ar^+ (1 и 3 кэВ). Расположение зон анализа приведено в соответствии с изображением на рис. 26.



Рис. 3. Окончание

представлены на рис. 4. Очевидно, что атомы осаждаемого металла (Pd) концентрируются преимущественно в поверхностном и приповерхностном слоях стального образца. Можно заметить, что



Рис. 4. Зависимости концентрации Fe и Pd от времени травления (глубины) для образца № 2 (сталь AISI 321, модифицированная Pd) в зонах анализа 1 и 2 (исходная поверхность (1) и дно дефекта (царапина, 2), соответственно).

концентрация палладия в пределах искусственного созданного дефекта (царапины) существенно выше.

629

На рис. 5 представлено микроизображение поверхности образца, подвергнутого электрохимической обработке слабым током инфранизкой частоты. Очевидно, что на поверхности формируются субиндивиды новой фазы (Pd) с размерами порядка 5—80 нм, имеющие преимущественно сглаженную форму. Наибольшее их скопление обнаружено на участках, имеющих искусственно созданные дефекты поверхности (царапины).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании результатов экспериментального исследования можно констатировать:

1. Разработан способ поверхностного легирования нержавеющих сталей, основанный на использовании режимов, характеризуемых током плотностью порядка 1 мкА/см² и частотой, кратной $X \times 10^{-2}$ Гц (X = 0.1-10), реализуемых в хлоридсодержащих средах в присутствии иона благородного металла (Pd²⁺).





Рис. 5. Микроизображение поверхности образца стали AISI 321, подвергнутого в растворе 0.1 M NaCl + + 0.01% PdCl₂ электрохимической поляризации током, характеризуемым плотностью 1 мкA/см² и инфранизкой частотой 0.06 Гц: (а) на бездефектном участке поверхности; (б) в области искусственного дефекта.

2. Установлено, что образцы стали AISI 321, поляризованные при плотности тока 1 мкА/см² и частоте 0.06 Гц имеют потенциал коррозии в хлоридсодержащем растворе (0.1 M NaCl), равный +15 мВ, что почти на 150 мВ положительнее значения, полученного на образцах – свидетелях, не подвергавшихся электрохимической обработке.

3. Показано, что облагораживание потенциала исследуемых образцов обусловлено присутствием на поверхности стали AISI 321 субиндивидов новой фазы (Pd) с размерами порядка 5–80 нм, имеющих сглаженную форму, причем наибольшее их скопление наблюдается на участках, имеющих искусственно созданные дефекты поверхности (царапины).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Рачев Х., Стефанова С. Справочник по коррозии / Пер. с болг. Нейковского С.И. под ред. и с предисл. Н.И. Исаева. М.: Мира, 1982. 520 с.
- 2. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Коррозия и коррозионностойкие сплавы. Серия "Успехи современного металловедения". М.: Металлургия, 1973. 232 с.
- Граумэн Джеймс С., Миллер Джеймс Дж., Эдамс Рой И. / Пат. 2336366 Рос. Федерация, МПК С23С 26/00, C23C 16/06, C23C 4/08, C23C 14/14, C23F 13/00 //; заявл. 24.09.2003, опубл. 10.04.2005. Бюл. № 29. С. 8.
- 4. Будовских Е.А., Карпий С.В., Громов В.Е. // Известия РАН. Серия физическая. 2009. Т. 73. № 9. С. 1324–1327.
- 5. *Братушка С.Н., Маликов Л.В.* // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. 2011. № 6(19). С. 126–140.
- 6. *Томашов Н.Д., Ташлыков И.С., Жильцова О.А. и др. //* Защита металлов. 1987. Т. 23. № 5. С. 791–795.
- Tanga J., Zhanga Zh., Wanga Y. et al. // Corrosion Science. 2018. V. 135. P. 222–232.
- Anantha K.H., Ornek C., Ejnermark S. et al. // J.Electrochemical Society. 2017. V. 164(4). P. 85–93.
- Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов (локальные коррозионные процессы). М.: Металлургия, 1970. 448 с.
- 10. Budevski E., Staikov G., Lorenz W. // J. Electrochimica Acta. 2000. V. 45. P. 2559–2574.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ _____ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ _____

УДК 544.478-03:621.793:621.763

ОСОБЕННОСТИ КОАЛЕСЦЕНЦИИ ЗОЛОТА НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ НОСИТЕЛЕЙ В ХОДЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СО

© 2021 г. И. В. Лукиянчук^{1, *}, М. С. Васильева^{1, 2}, А. А. Сергеев³, А. В. Непомнящий³, М. М. Серов⁴, Б. Л. Крит⁴

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,

пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

 $^{2}\Phi$ едеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

Дальневосточный федеральный университет,

п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, Приморский край, 690922 Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук,

ул. Радио, 5, Владивосток, 690041 Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Волоколамское шоссе, 4, Москва, 125993 Россия

лолимское шоссе, 4, москви, 125995 Госси

*e-mail: lukiyanchuk@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 09.06.2020 г. После доработки 20.06.2020 г. Принята к публикации 03.07.2020 г.

На поверхность различных носителей методом электронно-лучевого напыления были нанесены ультратонкие (толщиной 10 нм) пленки золота. В качестве носителей использовали волокна из титана и циркония, сформированные методом экстракции висящей капли расплава, и титановые пластины, подвергнутые плазменно-электролитическому оксидированию. Композиты Au/Zr, Au/Ti (на основе волокон) и Au/TiO₂/Ti (на основе оксидированного титана) были протестированы в реакции окисления CO. Показано, что нанесение золота увеличивает каталитическую активность волокон из титана, циркония, но мало влияет на активность оксидированного титана. Установлено, что при контакте с газовой смесью при температурах до 500° C частицы золота собираются в капли, размер и число которых зависят от природы металла и толщины оксидной пленки на его поверхности.

Ключевые слова: напыление золота, металлические волокна, экстракция висящей капли расплава, плазменно-электролитическое оксидирование, окисление СО, коалесценция золота **DOI:** 10.31857/S0044185621040161

1. ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы на металлических носителях представляют практический интерес вследствие их высоких механической прочности и теплопроводности, возможности создания на их основе монолитов с более тонкими стенками, увеличенным числом ячеек и меньшим перепадом давлений, а также реакторов для проведения сопряженных реакций [1, 2]. Дизайн катализаторов, носителей и каталитических фильтров в виде изготовленных из фольги сотовых структур [3], проволочных сеток [4, 5], в том числе тканных и вязаных [6, 7] волокнистых материалов, металлических ват [8], имеющих значительную геометрическую поверхность и низкое гидродинамическое сопротивление потоку газов или жидкостей, позволяет проводить процессы при малых временах контакта, достигая при этом полного превращения реагентов. Эти качества создают преимущества таким катализаторам по сравнению с традиционными монолитными, гранулированными или порошковыми.

К одним из технологичных способов получения неорганических волокон и пористых материалов на их основе относится метод высокоскоростного затвердевания расплава и его разновидность — метод экстракции висящей капли расплава (Э**ВКР**) [9]. Используя точное регулирование подачи материала в зону плавления и

управляя адгезионным взаимодействием расплава и диска, этот метод позволяет формировать длинномерные волокна с эквивалентным диаметром 30-80 мкм, а также дискретные частицы длиной 3-10 мм или пористые листовые нетканые материалы [9]. Благодаря бестигельной плавке можно получать волокна из тугоплавких и химически активных металлов, а также жаростойких, коррозионностойких и трудно-деформируемых сталей и сплавов [10-12]. Поскольку вытягивание волокна из расплава происходит при высоких скоростях охлаждения (до 10⁶ K/c), то на поверхности волокон наблюдается большое число дефектов и повышенная концентрация легирующих или примесных элементов, что благоприятно для применения в катализе. По данным [13, 14] применение методов высокоскоростного затвердевания расплавов приводит к повышению их каталитической активности по сравнению с исходными массивными сплавами на основе никеля или железа. В работе [15] исследована каталитическая активность в окислении СО ряда волокнистых образцов, полученных методом ЭВКР. Из них наименьшей активностью обладали титановые образцы. В работе [16] было показано, что активность титановых волокон можно увеличить с помощью нанесения на их поверхность каталитически активных компонентов, например, меди.

В последние годы большое внимание уделяют получению и исследованию Au-содержащих катализаторов [17, 18]. Такие катализаторы с нанесенными на поверхность оксидных носителей наноразмерными частицами благородных металлов показывают активность в ряде окислительновосстановительных реакций уже при комнатных температурах. Однако при повышенных температурах эти частицы спекаются, что приводит к увеличению их размеров, снижению плошали их поверхности и активности катализатора. Поскольку золото имеет более низкую температуру плавления и меньшее сродство к оксидам металлов по сравнению с Pd и Pt, его довольно трудно нанести в виде наночастиц на подложки из оксидов металлов методами импрегнирования [17]. В связи с этим, мы наносили на поверхности металлических волокон тонкую золотую пленку.

Для нанесения золотых нанопленок на поверхность металлических волокон, мы использовали метод электронно-лучевого напыления, который позволяет точно контролировать толщину нанесенного слоя, совместим с подложками большой площади, может использоваться для целого ряда материалов, включая чистые металлы, сплавы и оксидные полупроводники, и может применяться для разработки различных устройств [19, 20].

Такие же слои золота были нанесены на оксидный слой, предварительно сформированный на поверхности титана методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО). Суть метода – в электрохимическом оксидировании вентильных металлов и сплавов при напряжениях, вызывающих искровые и микродуговые электрических разряды на их поверхности [21, 22].

Следует отметить, что из-за контакта с кислородом воздуха на поверхности металлических волокон всегда присутствует очень тонкая (толщиной 5–50 нм) естественная оксидная пленка [23, 24]. Толщина оксидного слоя, сформированного методом ПЭО, составляет десятки микрон [21, 22]. Логично предположить, что толщина оксидного слоя способна оказывать влияние на адгезию золота и активность получаемых композитов.

Целью данной работы является получение каталитически активных композитов на основе волокон из титана, циркония, а также ПЭО-слоев на титане, путем нанесения на их поверхность ультратонких пленок золота методом электронно-лучевого испарения, а также сравнение особенностей коалесценции наночастиц золота на поверхности оксидированного титана и металлических волокон в процессе каталитического окисления СО.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Композиты Au/Zr, Au/Ti готовили на основе волокон, полученных методом ЭВКР, а композит Au/TiO₂/Ti — на основе титановой пластинки, предварительно оксидированной методом ПЭО.

Волокна из титана и циркония предварительно не обрабатывали, их поверхность была покрыта естественной оксидной пленкой. Пластинки технического титана BT1–0 размером $2.0 \times 2.0 \times 0.1$ см механически шлифовали, затем химически полировали в смеси концентрированных кислот HF : HNO₃ = 1 : 3 при 60–80°C в течение 2–3 с, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

ПЭО-обработку титановых пластин проводили при эффективной плотности анодного тока 0.1 A/cm^2 в течение 10 мин в водном электролите, содержащем 0.1 моль/л Na_2SO_4 . Электрохимическая ячейка для формирования ПЭО-слоев представляла собой термостойкий стакан объемом 1000 мл. Катодом служил полый змеевик из нержавеющей стали, через который пропускали воду для охлаждения электролита. В качестве источника питания использовали тиристорный преобразователь TEP4-100/460H (Россия) с униполярным импульсным током. Электролит перемешивали с помощью магнитной мешалки. Температура раствора в ходе ПЭО не превышала 35°С.

Слои золота толщиной ~10 нм были нанесены как на металлические волокна, так и на ПЭО-покрытие, используя систему VACLEADER для испарения электронным пучком (ADVAVAC Surface
Образец	L cm	d mm	ρ,	<i>S</i> _{уд. геом} ,	т	$S c M^2$	$S c M^2$	$S c M^2$	$S_{\rm L}$ CM^2	<i>T</i> ₅₀ , °C		X ₅₀	₀ , %
ооризец	<i>i</i> , civi	u, mm	г/см ³	см ² /г	<i>m</i> , 1	D , C M	~Au, •	1	2	1	2		
Au/Zr					0.4108	50.5	25.3	450	<u>452.9</u>	66.7	60.00		
								431.4	456.8				
Zr	10-20	0.05 ± 0.01	6.506	123	0.4146	51.0	25.5	Не дост	тигается	16.9	-		
Au/Ti					0.4023	50.4	25.2	478.0	435.5	59.3	64.4		
								450	424.1				
Ti	10-30	0.07 ± 0.02	4.505	125	0.4461	55.9	28.0	Не дост	тигается	4.0	_		
Au/TiO ₂ /Ti					1.2431	11.5	5.8	Не дост	гигается	8.2	_		

Таблица 1. Характеристики образцов и результаты каталитических испытаний до и после напыления золота на их поверхность

Примечания: l – длина волокон; d – диаметр волокон; $S_{yg, reom} = 4/\rho d$ – удельная геометрическая поверхность Zr и Ti волокон; m – масса образца в реакторе; S – геометрическая площадь поверхности образца в реакторе; $S_{Au} = 1/2 S$ – геометрическая площадь поверхности, покрытой золотом; T_{50} – температура полуконверсии CO; X_{500} – конверсия CO при 500°C.

Technologies). Во время испарения Au давление, максимальная температура и средняя скорость осаждения Au в вакуумной камере составлял ~0.45 Па, 54°С и 1.5 A/c, соответственно. Отметим, что в результате такой операции золото наносилось только на одну сторону титановой пластины и на те участки металлических волокон, которые были обращены к мишени.

Измерения толщины *d* металлических волокон проводили помощью микрометра, среднее значение рассчитывали на основании 5–15 измерений. Удельную поверхность S_{yg} рассчитывали геометрическим методом по формуле: $S_{yg} = 4/\rho d$, где ρ – плотность сплава, полагая, что площадь торцов волокон много меньше их боковой поверхности. Допускали, что нанесение золота на поверхность образцов не изменяет их площадь, и покрытая золотом поверхность составляет ½ от общей поверхности волокон. Диаметр металлических волокон, плотность сплава, расчетная удельная геометрическая поверхность приведены в табл. 1.

Толщину ПЭО-покрытий определяли как среднее значение из не менее чем 10 измерений на обеих сторонах образца с помощью вихретокового толщиномера ВТ201 (Россия). Рентгенограммы покрытых золотом титановых образцов с ПЭО-покрытиями были получены на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (Германия) в Cu K_{α} -излучении, используя съемку с накоплением сигнала при инкрементном сканировании каждые 0.02° и времени накопления сигнала в точке 15 с. При выполнении рентгенофазового анализа (РФА) использовали программу поиска "EVA" с банком данных "PDF-2". Выполнить РФА образцов спрессованных волокон не представлялось возможным в виду большого количе-

ства шумов, возникающих из-за их неровной поверхности.

Данные о морфологии поверхности и элементном составе образцов получали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония), оснащенного приставкой для энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа (Thermo Scientific (США). Глубина проникновения зондирующего луча ~1 мкм. Средний элементный состав композиций определяли при сканировании не менее пяти площадок размерами ~25 × 25 мкм.

Каталитическую активность образцов волокон в реакции окисления СО в СО2 оценивали на основании зависимости конверсии СО от температуры аналогично [15]. По графикам зависимости X = f(T) рассчитывали значения температур полуконверсии T_{50} и конверсии при 500°С X_{500} . Навески металлических волокон для каталитических испытаний подбирались таким образом, чтобы площадь их поверхности составляла около 50 см² (табл. 1). Поскольку диаметр реактора составлял около 0.8 см, титановую пластину с нанесенным слоем золота (Au/TiO₂/Ti), разрезали на 3 части перед тем, как поместить в реактор. Во всех случаях полагали, что геометрическая площадь покрытой золотом поверхности составляла половину их общей площади. Подготовленные образцы (волокна или пластину) помещали в реакционную зону трубчатого кварцевого реактора между слоями кварцевого песка. Условия каталитических испытаний: проточная каталитическая установка BI-CATflow 4.2(A) (Институт катализа СО РАН, Россия), состав исходной газовой смеси: 5% СО + + воздух, скорость потока газа через реактор объемом 3 см³ – 50 мл/мин. При каждой температуре образец предварительно выдерживали 20 мин для установления равномерного распределения тем-



Рис. 1. СЭМ-изображения покрытых золотом волокон и ПЭО-покрытий: Au/Zr (a, r), Au/Ti (б, д), Au/TiO₂/Ti (в) и данные энергодисперсионного анализа для участков 1, 2 и 3 на поверхности волокон Au/Ti (д).

пературы по объему образца, после чего выполняли измерения концентраций СО и СО₂ на входе и выходе из реактора, используя ИК-газоанализатор Тест-1 (ООО Бонэр, Россия).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Внешний вид волокон и ПЭО-покрытий после нанесения золота показан на рис. 1. Поскольку волокна и ПЭО-покрытия морфологически неоднородны, после нанесения золота методом электронно-лучевого испарения на их поверхности образуются отдельные частицы или гранулы. Анализ данных на рис. 1д показывает, что гранулы обогащены золотом. Учитывая, что при выполнении энергодисперсионного анализа затрагиваются также и нижележащие слои образцов, можно уверенно утверждать, что гранулы — это частицы золота. Наличие металлического золота на поверхности ПЭО-покрытий подтверждается методом РФА (рентгенограмма *1* на рис. 2). Усредненный состав поверхности и гранул приведен в табл. 2. Во всех случая в гранулах концентрация золота выше, чем на поверхности. При этом в гранулах на поверхности волокон концентрация кислорода выше. Возможно, золото собирается в капли на дефектных участках поверхности волокон, например, на участках с более толстой оксидной пленкой (естественной или образованной при охлаждении волокон в процессе их получения).

Результаты каталитических испытаний в реакции окисления СО в СО₂ для образцов с напыленной золотой пленкой и без приведены на рис. 3 и в табл. 1. Отметим изменение цвета циркониевых и титановых волокон в ходе каталитических испытаний: ширкониевые волокна становятся черными, а титановые – синими. Учитывая температуру нагрева реактора (до 500°С), синий цвет титановых волокон после каталитических испытаний, а также данные работы [25], можно предположить, что толщина термической оксидной пленки, образованной в таких условиях, составляет ~50 нм (5×10^{-8} м). Толщина ПЭО-покрытий, измеренная с помощью вихретокового толщиномера, составляет 5 ± 1 мкм $(5 \times 10^{-6} \text{ м})$. То есть заведомо толщина ПЭО-покрытия TiO₂ на титане на два порядка больше, чем толщина термической оксидной пленки на титановых волокнах. Циркониевые волокна как с нанесенным золотом, так и без после каталитических испытаний приобретают черный цвет. Согласно данным работы [26] защитная черная оксидная пленка на цирконии представляет собой твердый раствор циркония в ZrO₂.

Как видно по кривым зависимости конверсии СО от температуры (рис. 3), напыление золота однозначно увеличивает активность циркониевых (рис. 3а) и титановых волокон (рис. 3б). В первом цикле каталитических испытаний образцы Au/Ti и Au/Zr активируются: температура полуконверсии T_{50} при понижении температуры уменьшается (табл. 1), наблюдается петля гистерезиса "против часовой стрелки", при этом образцы Au/Zr активнее, чем Au/Ti. Более высокая активность Au/Zr по сравнению с Au/Ti соответствует более



Рис. 2. Рентгенограммы образцов Au/TiO₂/Ti до (*1*) и после (*2*) каталитических испытаний.

высокой активности исходных волокон без Аипленки (рис. 3а, 3б, зависимости X = f(T) для образцов Ti и Zr). В втором цикле каталитических испытаний уже титановые образцы активнее, чем циркониевые: для них ниже температуры полуконверсии и выше конверсия при 500°С (X_{500}). Учитывая, что при каталитических испытаниях происходит окисление волокон, такая ситуация соответствует литературным данным, согласно которым при равном размере и количестве наночастиц на поверхности катализаторы Au/TiO₂ активнее, чем Au/ZrO₂ [27]. Активность ПЭО-по-

Ofpaseu	Исходные	е образцы	После катализа		
Образец	поверхность	гранулы	поверхность	гранулы	
	58.8 C	60.0 C	25.8 C	29.9 C	
	4.0 N	1.5 N			
$\Delta m/Z_{\mu}$	11.8 O	19.5 O	58.2 O	57.1 O	
Au/Zr	0.5 P	0.2 P			
	24.8 Zr	18.5 Zr	16.0 Zr	12.4 Zr	
	0.1 Au	0.3 Au	0.1 Au	0.7 Au	
	20.0 C	29.8 C	17.8 C	22.7 C	
		2.9 N	4.6 N	5.8 N	
Au/Ti		46.3 O	31.2 O	32.5 O	
	79.2 Ti		46.4 Ti	37.5 Ti	
	0.8 Au	3.1 Au	0.04 Au	1.4 Au	
	11.0 C	5.6 C		22.7 C	
	2.6 N	3.5 N		5.8 N	
Au/TiO ₂ /Ti	52.5 O	50.2 O	55.6 O	32.5 O	
	32.2 Ti	37.8 Ti	43.3 Ti	37.5 Ti	
	1.7 Au	2.9 Au	1.1 Au	1.4 Au	

Таблица 2. Средние составы поверхности и гранул для образцов Au/Zr, Au/Ti и Zu/TiO₂/Ti до и после каталитических испытаний согласно данным энерго-дисперсионного анализа



Рис. 3. Зависимости конверсии от температуры образцов Au/Zr и Zr (a); Au/Ti, Ti и Au/TiO₂/Ti (б). Цифры *1* и 2 относятся к первому и второму циклам каталитических испытаний.

крытий после напыления золота не высока (рис. 36): конверсия СО при 500°С не достигает даже 10% (табл. 1). Такая низкая активность образцов Au/TiO₂/Ti может быть связана с тем, что их геометрическая поверхность в 4.3 раза меньше по сравнению с волокнами. В то же время если пересчитать X_{500} для образца Au/TiO₂/Ti на площадь поверхности, сравнимую с волокнами ($X_{500} \times 4.3 = 35.6\%$), то и тогда конверсия CO будет почти в 2 раза ниже.

СЭМ-изображения поверхности образцов волокон Au/Ti, Au/Zr, а также плоских образцов Au/TiO₂/Ti после каталитических испытаний показывают, что на их поверхности имеются участки с большим количеством белых частиц (рис. 4), обогащенных золотом (табл. 2). Следовательно, в ходе каталитических испытаний, т.е. при высокотемпературном ($T = 500^{\circ}$ C) взаимодействии с реакционной газовой смесью ($CO + CO_2 + воздух$), нанослои золота на поверхности волокон и ПЭО-покрытий собираются в капли. При этом, согласно РФА (рентгенограмма 2 на рис. 2), не происходит изменений фазового состава образцов, и золото остается в металлическом состоянии. По данным [28] из-за высокого поверхностного натяжения пленка напыленного золота толщиной 5-100 нм является нестабильной, и в процессе отжига при температурах, когда подвижность атомов металла становится достаточно высокой, превращается в островковую. Причиной коалесценции частиц, образующих пленку. служит более высокое поверхностное натяжение золота по сравнению с адгезией его к оксиду металла основы. Напомним, что на поверхности всех металлических волокон, контактирующих с воздухом, имеется естественная оксидная пленка, а золото обладает слабой адгезией к оксидам металлов, поскольку имеет слабое сродство к кис-

лороду [29], и для него адгезия определяется силами Ван-дер-Ваальса. Адгезия в системе металл-оксид растет с ростом сродства металла пленки (то есть золота) к кислороду. Можно считать, что химическое взаимодействие металла с оксидом тем сильнее, чем менее прочной является связь между атомами металла и кислорода в оксиде [29]. Поскольку связь Zr–O прочнее ($\Delta G_{ZrO_2} = -1043$ кДж/моль), чем Ti–O $(\Delta G_{\text{TiO}} = -889 \text{ кДж/моль})$ [30], сродство к кислороду для циркония также выше, чем для титана, то адгезия золота к оксиду титана должна быть выше, чем к оксиду циркония. При равной исходной толщине золотой пленки на титановых и циркониевых волокнах следует ожидать большую степень растекания золота по титану. Учитывая большую толщину оксида титана в ПЭО-покрытии по сравнению с термической пленкой TiO₂ на поверхности титановых волокон, можно было бы ожидать его меньшую смачиваемость золотом. Однако, анализ распределения частиц золота по размерам (рис. 5), выполненный на основании отдельных СЭМ-изображений, показывает, что степень заполнения гранулами золота поверхности циркониевых, титановых волокон и ПЭО-покрытия составляет 25, 16 и 24%, соответственно, то есть, вполне сопоставима по величине. Возможно, на степень заполнения в данном случае большее влияние оказывает толщина исходной золотой пленки. В то же время размер и плотность Au-частиц, очевидно, зависят как от материала основы, так и от толщины оксидного слоя. Преимущественный диаметр Аи-частиц составляет 11, 14 и 38 нм, а их максимальная плотность (число на единицу поверхности) -1.3×10^{14} , 6.4 × $\times 10^{13}$ и 3.7 $\times 10^{12}$ нм для образцов Au/Zr, Au/Ti и Au/TiO₂/Ti, соответственно. То есть, на поверхности титановых и циркониевых волокон золото собирается в капли более мелкого размера, чем на



Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности волокон Au/Zr (a, b), Au/Ti (B, r) и композитов Au/TiO₂/Ti (g, e) после каталитических испытаний.

поверхности оксидированного титана, а число этих капель на 1-2 порядка больше. Учитывая размерный фактор, который показывает, что с увеличением размера кластера доля доступных для катализа поверхностных атомов уменьшается [31], следует ожидать, что образцы, на поверхности которых золото собирается в более крупные капли, будут менее активными. Иными словами, меньшая активность образца Au/TiO₂/Ti по сравнению с Au/Ti связана не только с меньшей площадью поверхности, но и с образованием более крупных наночастиц золота в ходе каталитических испытаний.

Отметим, что выполненные оценки весьма приблизительны, поскольку исходная толщина золотого слоя на поверхности волокон была не одинакова: если на фронтальной поверхности толщина Аи-слоя составляла ~10 нм, то на боковых поверхностях она была от 0 до 10 нм, а на обратной стороне волокон, а также на участках, экранированных другими волокнами, золото отсутствовало. Очевидно, что размер частиц золота, образующихся при отжиге, будет зависеть от исходной толщины золотого слоя на том или ином участке волокна. На участках с более толстым слоем эти частицы могут быть крупнее. На боковых поверхностях волокон, где слой нанесенного золота тоньше, это будут частицы более мелкого размера. Возможно, что основной вклад в каталитическую активность волоконных образцов вносит золото на боковой поверхности волокон. В этом случае даже при спекании оно образует более мелкие частицы.



Рис. 5. Примеры распределения частиц золота по размеру на образцах Au/Zr, Au/Ti (а) и Au/TiO₂/Ti (б) после каталитических испытаний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе показано, что нанесение золота методом электронно-лучевого напыления увеличивает каталитическую активность металлических волокон из титана и циркония. Контакт с реакционной газовой смесью (СО + СО₂ + воздух) при температуре до 500°С приводит к коалесценции золота на поверхности металлических волокон и оксидированного титана, снижению степени ее заполнения до 16-25% за счет образования Аи-частиц, размер и число которых зависят от природы металла и толщины оксидной пленки на поверхности металла, толщины и равномерности золотого слоя. Наименьший размер капель и наибольшее их число наблюдаются для волокон из циркония $(d_{\text{max}} = 11 \text{ нм}, N_{\text{max}} = 1.3 \times 10^{14} \text{ м}^{-2})$, далее следуют волокна из титана ($d_{\text{max}} = 14$ нм, $N_{\text{max}} = 6.4 \times 10^{13}$ м⁻²) и покрытые золотом ПЭО-слои на титане ($d_{\text{max}} =$ = 38 HM, $N_{\text{max}} = 3.7 \times 10^{12} \text{ M}^{-2}$).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания 0265-2019-0001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Avila P., Montes M., Miro E.E. // Chem. Eng. J. 2005.
 V. 109. № 1–3. P. 11–36.
- 2. *Tonkovich A.L.Y., Yang B., Perry S.T. et al.* // Catal. Today. V. 120. № 1. P. 21–29.
- 3. *Tikhov S.F., Chernykh G.V., Sadykov V.A. et al.* // Catal. Today. 1999. V. 53. № 4. P. 639–646.
- 4. Kierzkowska-Pawlak H., Tracz P., Redzynia W., Tyczkowski J. // J. CO₂ Util. 2017. V. 17. P. 312–319.
- Li Y.F., Li Y., Yu Q., Yu L. // Catal. Commun. 2012. V. 29. P. 127–131.
- Neagoe C., Boffito D.C., Ma Z.N. et al. // Catal. Today. 2016. V. 270. P. 43–50.
- Kolodziej A., Lojewska J., Tyczkowski J. et al. // Chem. Eng. J. 2012. V. 200. P. 329–337.
- Benito P., de Nolf W., Nuyts G. et al. // ACS Catal. 2014. V. 4. № 10. P. 3779–3790.
- Васильев В.А., Митин Б.С., Пашков И.Н., Серов М.М., Скуридин А.А., Лукин А.А., Яковлев В.Б. Высокоскоростное затвердевание расплава (теория, технология и материалы) / Под ред. Митина Б.С. М: СП ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ, 1998. 400 с.
- Борисов Б.В., Серов М.М. // Изв. Вуз.: Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. № 4. С. 36–40.
- 11. Antsyferov V., Serov M. Manufacturing of a rapid solidification materials and fibers. LAP LAMBERT Academic Publising, 2014, 62 p.
- Volfkovich Y.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S. Structural properties of porous materials and powders used in different fields of science and technology, in: Eng. Mater. Process. Springer-Verlag London Ltd., 2014, 328 p.
- Zhang H.F., Wang A.M., Li H. et al. // Mater. Lett. 2001. V. 48. № 6. P. 347–350.
- 14. *Fan J.G., Zong B.N., Zhang X.X. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. № 16. P. 5918–5923.
- Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Серов М.М. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 2. С. 185–191.
- Lukiyanchuk I.V., Rudnev V.S., Serov M.M. et al. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 436. P. 1–10.
- 17. Haruta M. // Gold Bull. 2004. V. 37. № 1-2. P. 27-36.
- 18. Ma Z., Dai S. // ACS Catal. 2011. V. 1. № 7. P. 805-818.
- 19. *Иванов А., Смирнов Б.* // Наноиндустрия. 2012. Т. 36. № 6. С. 28–34.
- 20. Sivakumar K., Rossnagel S.M. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2010. V. 28. № 4. P. 515–522.
- Мамаев А.И., Мамаева В.А. Сильнотоковые микроплазменные процессы в растворах электролитов. Новосибирск: издательство СО РАН, 2005. 255 с.
- 22. Эпельфельд А.В., Белкин П.Н., Борисов А.М., Васин В.А., Крит Б.Л., Людин В.Б., Сомов О.В., Сорокин, В.А. Суминов И.В., Францкевич В.П. / Современные технологии модификации поверхности материалов и нанесения защитных покрытий: в 3 т. Т. I: Микродуговое оксидирование. М.; СПб.: Реноме, 2017. 648 с.
- Сайфуллин Р.С. Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов. М.: Химия, 1990. 239 с.

- 24. *Лаворко П.К.* Оксидирование металлов. Киев, М.: Машгиз, 1951. 112 с.
- Бай А.С., Лайнер Д.И., Слесарева Е.Н., Цыпин М.И. Окисление титана и его сплавов. М.: Металлургия, 1970. 320 с.
- 26. Саркисов Э.С., Чеботарев Н.Т., Невзорова А.А., Зверьков А.И. // Атомная энергия. 1958. Т. 5. № 5. С. 550-553.
- Grunwaldt J.D., Kiener C., Wogerbauer C., Baiker A. Preparation of supported gold catalysts for low-temperature CO oxidation via "size-controlled" gold colloids // J. Catal. 1999. V. 181. № 2. P. 223–232.
- Naidich Y.V., Gab I.I., Stetsyuk T.V., Kostyuk B.D. Kinetics of dispersion-coagulation during annealing of metal nanofilms deposited onto the surface of non-metallic materials. In: Fesenko O., Yatsenko L. (Eds.) Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites, and Surface Studies. Springer Proceed. Phys. 2015. V. 167. P. 25–34.
- 29. *Шауцуков А.Г. //* Прикладная физика. 2006. № 5. Р. 16–21.
- Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов. 4-е изд., испр. М.: Высш. шк., Изд. центр "Академия", 2001. 743 с.
- 31. *Aiken J.D., Finke R.G.* // J. Mol. Catal. A-Chem. 1999. V. I45. № 1–2. P. 1–44.

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.(64+24):539.199

ДИССИПАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В НАПОЛНЕННЫХ АКРИЛАТНЫХ ПОЛИМЕРАХ РАЗЛИЧНОЙ ЭЛАСТИЧНОСТИ

© 2021 г. Т. Р. Асламазова*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр., 31, Москва, 119071 Россия *e-mail: t.aslamazova@yandex.ru

> Поступила в редакцию 12.05.2021 г. После доработки 05.06.2021 г. Принята к публикации 11.06.2021 г.

Исследованы диссипативные процессы, протекающие в наполненных акрилатных полимерах в температурном интервале от -150 до $+150^{\circ}$ С, в сопоставлении с ненаполненными системами. По-казано, что при положительных температурах диссипативные α - и β -процессы характеризуются релаксационным механизмом, обусловленным перегруппировкой звеньев и сегментов в присутствии наполнителя, тогда как при отрицательных температурах — фазовым механизмом μ -процесса, обусловленным образованием различных форм льда и разрушением полимерной структуры при замораживании, наиболее выраженных в наполненных системах.

Ключевые слова: диссипативные процессы, спектр внутреннего трения, полимер, эластичность, наполнитель

DOI: 10.31857/S0044185621060048

введение

Создание композиционных материалов с участием полимерных связующих и металлических наполнителей перспективно, так как последние могут эффективно противодействовать воздействию окружающей среды на конструкционные материалы и обеспечить снижение экологической нагрузки на окружающую среду [1–3].

Использование в полимерной матрице твердого дисперсного наполнителя позволяет получать композитные материалы с заданными физикомеханическими характеристиками [1–7]. Особенно это актуально в случае активных наполнителей, которые взаимодействуют с макромолекулами полимера и образуют упорядоченные надмолекулярные структуры за счет возникновения дополнительных физических, химических и других связей.

Возникновение надмолекулярных и другого типа пространственных структур ограничивает подвижность макромолекул, и в результате этого влияет на физико-механические характеристики композитной системы. Так, в работе [8] методом нанодентирования поверхности полиакрилатных пленок с привлечением атомно-силового микроскопа показано увеличение твердости полимера наполненного высокодисперсным порошком железа.

Установление взаимосвязи структуры композитной системы и ее физико-механических характеристик является основной задачей физикохимической механики, для решения которой проводится теоретический анализ локальных областей диссипативных потерь [6].

Теоретический анализ физико-механических характеристик и формирования различного типа структур в полимерах основан на исследовании спектров внутреннего трения $\lambda = f(T)$ областей неупругости полимера, получаемых с применением метода затухающих крутильных колебаний в широком температурно-частотном интервале, с позиций дискретного строения системы.

В рамках этого анализа физико-механические характеристики полимеров оцениваются с учетом параметров переходных процессов от одного равновесного (или неравновесного состояния) к другому равновесному состоянию, а также соответствующих переходных функций. представляющих собой реакцию системы как на изменения внутри системы, так и изменения внешних воздействий на эту систему. По интенсивности изменения параметров переходных функций можно определить значение внутреннего трения, характеризующего процесс необратимого рассеяния в объеме исследуемой системы части энергии внешнего силового механического деформирующего воздействия, а также получить информацию о структуре исследуемой системы.

Внутреннее трение наиболее отчетливо проявляется при периодических динамических внеш-

них силовых воздействиях на исследуемую систему, которые реализуются в методе динамической релаксационной спектроскопии (ДРС) [9–15]. Этот метод позволяет установить связь между локальными диссипативными процессами и подвижностью тех или иных структурно-кинетических элементов, образующих соответствующие подсистемы [9, 10, 12–15].

Подтверждением перспективности использования метода ДРС могут явиться работы [16–19], в которых проведен теоретический анализ локальных диссипативных процессов в композитных полимерах с участием водорастворимых модификаторов. На основании проведенного анализа показано изменение физико-механических характеристик в модифицированных полимерах, как в области температуры стеклования, так и при отрицательных температурах.

Рассмотрение эффекта металлических наполнителей на локальные диссипативные процессы и соответственно диссипацию энергии в полимерных алкил(мет)акрилатных материалах при внешнем воздействии с применением метода ДРС в научной литературе практически отсутствует [6, 9, 10, 20].

Здесь уместно упомянуть о наших предварительных исследованиях эффекта активного металлического наполнителя (порошка железа) на релаксационный процесс диссипации в полиакрилатных системах в области температуры стеклования, которые показали возможность применения метода ДРС для оценки физико-механических характеристик композита, а также его релаксационной структуры [6].

Кроме того, следует упомянуть работу [21], которая демонстрирует возможности метода ДРС оценки неупругости в полимерной системе другой химической природы. Проведен анализ спектров внутреннего трения и температурных зависимостей частоты свободно затухающих колебаний поливиниловый спирт-хитозан (ПВС-ХЗ) с целью формирования пленок ПВС с уникальными свойствами хитозана. На основе теоретической обработки спектров показано, что при малых концентрациях ПВС матрицей композита ПВС-ХЗ является X3, а при больших концентрациях матрицей становится ПВС, а ХЗ – наполнителем. Таким образом варьированием содержания ХЗ в композите с ПВС : 100ХЗ можно изменить неупругость системы. Наибольшую неупругость проявляет композит 80% ХЗ : 20% ПВС, а наименьшую неупругость – 100% ПВС. Перекрытие областей релаксации α-процесса в обеих подсистемах приводит к общему расширению непрерывного спектра времен релаксации всей композитной системы и сложение процессов неупругости.

В настоящей работе предпринята попытка выявить влияние высокодисперсного порошка железа на физико-механические характеристики композиционных материалов и релаксационную структуру акриловых полимеров различной упругости. Этот эффект изучается на основе анализа реакции полимерной системы на внешнее динамическое возлействие, которое вызывает в ней колебательный процесс на собственной частоте. Лействие также выводит все его структурные элементы из состояния механического и термодинамического равновесия и проявляется на спектрах внутреннего трения как локальные диссипативные процессы, протекающие в системе при различных температурах. Выяснение областей локальных диссипативных процессов имеет большое значение в связи с проявлением неупругости полимерной системы при температуре стеклования, определяющей ее пленкообразующие свойства, с одной стороны. С другой стороны, обнаружение областей неупругости полимеров при отрицательных температурах представляет особый интерес при эксплуатации латексных полимерных связующих и композиционных систем с их участием в арктических регионах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Синтез латексных полимеров проводили с использованием мономеров метилметакрилата (MMA) (99.5%, Aldrich), стирол (Ст) (99%, Aldrich), бутилакрилата (БА) (95%, Aldrich), метилакрилата (MA) (95%, Aldrich), очищенные вакуумной перегонкой по стандартной методике, а также метакриловой кислоты (MAK) (99.5%, Aldrich), без дополнительной очистки. При синтезе частиц в качестве инициатора использовали персульфат аммония (ПСА) (98% extra pure, Aldrich), дважды перекристаллизованный из водного раствора, и в качестве эмульгатора додецилсульфат натрия (SDS) (99% сухого вещества, 1.5% воды, extra pure, Aldrich). Для приготовления растворов и проведения гетерофазной полимеризации использовали бидистиллированную воду. Гидрохинон использовали марки Х. Ч. (ООО "ВЕКТОН").

В качестве наполнителя использовали высокодисперсный порошок железа (99%, reduced, powder, fine, Sigma-Aldrich) с размером частиц от 0.5 до 3.7 мкм вводился при концентрации 1 мас. %.

Для предотвращения седиментации частиц железа в ходе приготовления наполненных полимерных пленок использовали полимерный водорастворимый полиакрилатный загуститель полиакрилат натрия (ПА2000) с молекулярной массой 2000 (99%) (Gluke) в концентрации 1 мас. % на водную фазу.

Использованные методы

Синтез латексных полимеров

Синтез латексов проводили в продутом инертным газом (аргоном) стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой (скорость перемешивания около 400 об./мин), обратным холодильником, термометром и приспособлением для подачи инертного газа. В качестве дисперсионной среды была использована бидистиллированная деионизованная вода.

Температуру в процессе синтеза поддерживали при помощи водяной бани. Смесь мономеров и воды переносили в трехгорлую колбу. Затем реакционную систему при постоянном перемешивании дегазировали в течение 20 мин под током аргоном и нагревали до 70–80°С. Далее в реакционную систему добавляли инициатор, растворенный в воде (концентрация ~10⁻³ моль/л). Концентрация эмульгатора составляла ~10⁻⁵ моль/л. Реакцию сополимеризации МА-БА-ММА при их массовом соотношении 23.2 : 50 : 26.8 проводили при температуре 70°С и перемешивании в течение 60 мин, а БА-ММА-Ст-МАК при их массовом соотношении 60.7 : 18.86 : 18.86 : 1.57 – при 80°С в течение 100 мин.

Определение сухого остатка

Сухой остаток был определен методом гравиметрического анализа. После окончания реакции сополимеризации отбиралось по 10 проб. Отобранную дисперсию переносили в предварительно взвешенные и охлажденные до 5–7°С бюксы с 0.01 мас. % гидрохинона в ДМФА, которые высушивали до постоянной массы. Сухой остаток латексов АК1 и АК2 составляет 30 и 40%, соответственно.

Определение размера частиц латексов

Средний размер частиц латексов (AK1 и AK2) и распределение частиц по размеру оценивали с использованием анализатора размеров частиц методом динамического рассеяния света Zeta sizer Nano-Zs (Malvern). Их размер варьируется от 10 до 100 нм.

Определение диаметра полимерных частиц осуществляли, предварительно разбавляя полимерную дисперсию бидистиллированной деионизованной водой при соотношении 1 : 100.

Определение минимальной температуры пленкообразования

Теоретическая оценка минимальной температуры пленкообразования (МТП) латексных полимеров МА-БА-ММА и БА-ММА-Ст-МАК, далее для удобства именуемых АК1 и АК2, соответственно, проводилась с учетом использованных в ходе синтеза концентраций сомономеров. Значение МТП полимеров AK1 и AK2 составила 5 и 15°C, соответственно.

Приготовление наполненных полимерных дисперсий

Наполнение полимерных дисперсий высокодисперсным порошком железа осуществляли введением 1 мас. % к массе полимера с учетом предварительного введения загустителя.

Приготовление пленок латексных полимеров

Пленки готовили отливом латексных пленок, не наполненных и наполненных высокодисперсным порошком железа, на тефлоновой подложке с последующим высушиванием на воздухе, а затем в вакуумном шкафу при комнатной температуре — до постоянного веса. Из полученных пленок вырезали 5 образцов обоих полимеров прямоугольного сечения размером 60 × 5 × 0.5 мм.

Анализ диссипативных процессов в полимерных пленках с привлечением динамической релаксационной спектроскопии

Спектры внутреннего трения λ были получены с применением специально сконструированного устройства [11], позволяющего исследовать реакцию всех элементов образца исследуемого материала с позиции атомно-молекулярного дискретного строения в широком температурном интервале от -150 до $+50^{\circ}$ С. Устройство представляет собой маятниковую конструкцию горизонтального исполнения.

В режиме свободных затухающих крутильных колебаний оценивается диссипация части энергии в исследуемой системе в виде логарифмического декремента, входящего в уравнение описания колебательного процесса.

Другой характеристикой является частота колебательного процесса (v) и ее изменение при изменении температуры исследуемой системы.

В данном режиме исследования были испытаны образцы прямоугольного поперечного сечения с консольным закреплением одного его конца. Прямоугольные образцы ненаполненных и наполненных полимерных пленок (размером $60 \times 5 \times 0.5$ мм) жестко закреплялись в неподвижном цанговом зажиме и в зажиме горизонтального стержня колебательной системы. Внешний крутящий момент прикладывали на свободный конец исследуемого образца.

С учетом уравнения tg $\delta = \lambda/\pi$, связывающего логарифмический декремент λ с внутренним трением tg δ , строятся температурные зависимости

спектров внутреннего трения $\lambda = f(T)$ или tg $\delta = f(T)$. Это определяет температурные области локальных диссипативных потерь, связанных с подвижностью определенных структурных элементов той или иной структурно-кинетической подсистемы, совокупность которых представляет всю систему в целом.

Анализ неупругих свойств ненаполненных и наполненных полимерных систем проводили с учетом характера температурно-частотной зависимости v = f(T) и ее изменения в областях проявления локальных диссипативных процессов как при температуре стеклования, так и при отрицательных температурах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Эффект высокодисперсного наполнителя (порошка железа) на локальные диссипативные процессы в полиакрилатах различной эластичности анализируется с учетом общих представлений о релаксационной структуре полимера.

Известно, что особенность строения полимера обусловлена наличием двух видов структурных элементов (звеньев цепей и самих цепей), значительно различающихся подвижностью. В случае высокоэластичного полимера это проявляется в перегруппировке звеньев, т.е. изменении конформации цепей при изменении температуры. Анализ релаксационной подвижности звеньев цепей и/или самих цепей с привлечением метода релаксационной спектроскопии, основанного на анализе реакции отдельных структурно-кинетических элементов полимерных систем на внешнее воздействие, выводящее их или всю систему из состояния механического и термодинамического равновесия [9, 10, 12], может дать представление о структуре образующихся частиц и полимера. Вследствие больших размеров подвижность полимерной цепи невелика. Поэтому изменение температуры вызывает в случае высокоэластичного полимера главным образом перегруппировку звеньев, т.е. изменение конформации цепей. Отсюда следует, что введение активных к функциональным группам полимера ингредиентов композиционной системы может вызвать изменение конформации полимерных цепей.

1. Локальные диссипативные процессы в полиакрилатах

С учетом общих представлений о релаксационной структуре полимера на рис. 1 представлены характерные кривые спектра внутреннего трения обоих исследуемых латексных полимеров AK1 и AK2 в отсутствии и присутствии высокодисперсного порошка железа [6, 7], а также температурно-частотная зависимость процесса диссипации, которая указывает на релаксационный характер диссипативных процессов.

Зависимости $\lambda = f(T)$ и $\nu = f(T)$ свидетельствуют о существенной структурной микронеоднородности данного эластомера AK1 в сопоставлении с аналогичными зависимостями эластомера AK2 (рис. 16).

Каждый пик локальных диссипативных потерь ($\lambda_{i \max}$), выявленный на спектрах $\lambda = f(T)$, характеризует температурную область локальной свободы смещения того или иного структурного элемента возле положения локального механического и термодинамического равновесия без разрыва основной химической связи структуры в целом.

Спектр $\lambda = f(T)$ эластомера AK1 без наполнителя представляет собой совокупность двух локальных диссипативных процессов: α - и β -процессов (рис. 1). В то же время введение в систему эластомера AK1 наполнителя Fe приводит к усложнению спектра $\lambda = f(T)$ и проявлению на нем дополнительных диссипативных процессов: $C_{\rm cr}$ и μ с одновременным снижением интенсивности α -процесса ($\lambda_{\alpha \max} < \lambda_{\alpha \max}$ Fe) (рис. 1, кривые *1* и *2*).

Одновременно с этим усложняется температурная зависимость частоты v = f(T) свободных затухающих колебаний внешнего динамического воздействия, выводящего структурные элементы всех структурно-кинетических подсистем, образующих систему, из состояния механического и термодинамического равновесия (рис. 16, кривые 1, 2).

В табл. 1 представлены физико-механические и физико-химические характеристики систем AK1 и AK2, а также информация о механизме диссипации и структурной природе всех обнаруженных α -, β -, μ - и $C_{\rm cr}$ -процессов, ответственных за проявление тех или иных пиков на спектрах внутреннего трения AK1 и AK2.

Экспериментальные результаты показывают, что интенсивность α -диссипативного процесса в AK2 значительно выше, чем в AK1, в то время как интенсивности α_{Fe} -процесса в обеих системах изменяются незначительно (табл. 1).

Кроме того, в эластомере AK1 без наполнителя наблюдается β -диссипативный процесс, а в наполненной системе в этой температурной области проявляется другой диссипативный процесс $C_{\rm cr}$. Эти процессы имеют различный механизм внутреннего трения, что следует и теоретического анализа температурной зависимости частоты, проведенного ниже.

В наполненной системе AK1 отчетливо проявляется µ-диссипативный процесс.

Эластомер AK2 более структурно однороден и характеризуется одним лишь диссипативным α -процессом и слабо выраженным μ -процессом в области температур ~ -150° C, не проявляющемся



Рис. 1. Спектры внутреннего трения λ (а, в) и температурная зависимости частоты v (б, г) колебательного процесса, возбужденного в эластомерах AK1 (а, б) и AK2 (в, г) без наполнителя (кривые *I*) и с наполнителем (кривые *2*).

на зависимостях v = f(T) как для ненаполненного, так и наполненного эластомера.

Из рис. 1 следует существенное различие в интенсивности процесса α -релаксации AK1 и AK2, коррелирующей с их температурой стеклования, и спада частотной зависимости, ответственного за их дефект модуля и упругие свойства полимеров. Также на спектре ненаполненного AK1 имеется температурная область от -12 до -4° С, ответственная за β -процесс релаксации, который характеризует подвижность звеньев макроцепей полимера. В наполненном полимере этот процесс не обнаруживается.

2. Теоретический анализ полученных экспериментальных результатов

В феноменологической теории внутреннего трения $\lambda = f(T)$ каждый пик диссипативных потерь на спектрах внутреннего трения может быть описан моделью линейного тела [9, 22]:

$$\lambda_i = 2\lambda_{i\max} \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2},\tag{1}$$

где $\omega = 2\pi v$ — угловая частота (с⁻¹); v — частота колебательного процесса (Гц); τ — время релаксации (с); λ_i , $\lambda_{i \max}$ — текущее и максимальное значение декремента колебательного процесса.

ДИССИПАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Полимер	Диссипация	λ_{max}	$T_{i \max}$, °C	ν _{0i} , Гц	ν _{<i>ki</i>} , Гц	τ_i, c	<i>U</i> ₀ , Дж/моль	ΔG	Механизм	Структурная природа процесса
	α	0.23	5	1.37	1.15	0.80	54	0.30		Сегментальная подвиж-
	α_{Ft}	0.175	3	1.37	1.12	0.83	43	0.34		ность
AK1	β	0.085	-20	1.45	1.38	0.68	39	0.38	Релаксация	Подвижность макроцепей
	C _r	0.1	-12 1.41 1.45	_	_	-0.66		Подвижность элементов локально упорядоченных структур		
	μ	0.05	-120	1.44	1.51	0.68	24	-0.1	Фазовый	Распад и транформация кристаллических локаль- ных образований молеку- лярных форм воды
	α	0.58	7	1.67	1.16	0.71	43	0.90		
	α_{Ft}	0.20	5	1.38	1.16	0.79	44	0.41	Релаксация	Сегментальная подвиж- ность
AK2	μ	0.07	_	_	_	_	_	_	Фазовый	Распад и транформация кристаллических локаль- ных образований молеку- лярных форм воды

Таблица 1. Физико-механические и физико-химические свойства полимеров

Из соотношения (1) следует, что выполнение условия $\lambda_i = \lambda_{i \max}$ осуществляется при выполнении следующего равенства:

$$\omega \tau = 1. \tag{2}$$

В этом случае определяется значение времени релаксации при условии $\lambda_i = \lambda_{i \max}$:

$$\tau = \frac{1}{2\pi v}.$$
 (3)

Эти значения дискретного времени релаксации τ для каждого диссипативного процесса, обнаруживаемого на спектре $\lambda = f(T)$, для AK1 и AK2 приведены в табл. 1.

Из зависимости времени релаксации от температуры:

$$\tau_i = \tau_0 \exp \frac{U}{RT_i},\tag{4}$$

где U — энергия активации процесса локальной подвижности структурных единиц той или иной кинетической подсистемы (кДж/моль); $\tau_0 = 5 \times 10^{-12}$ — теоретическое значение предэкспоненциального множителя (с); T_i — текущая температура (K).

Величина энергии активации диссипативного процесса определяется в виде:

$$U_i = RT_i \ln \frac{\tau_{i\max}}{\tau_0}.$$
 (5)

Полученные величины энергии активации U_i для диссипативных процессов релаксационной природы для AK1 и AK2 приведены в табл. 1.

Определение дефекта модуля ΔG для каждого диссипативного процесса, обнаруженного на спектре, независимо от его структурного происхождения позволяет определить феноменологический механизм внутреннего трения. Учитывая связь модуля сдвига *G* с частотой колебательного процесса v [22–24] при ее значении в начале v₀, и конце эксперимента v_k.

$$\Delta G = \frac{\mathbf{v}_0^2 - \mathbf{v}_k^2}{\mathbf{v}_0^2},\tag{6}$$

можно определить как величину дефекта модуля ΔG , так и его знак. При этом отрицательное значение дефекта модуля представляет процесс локального повышения модуля сдвига и соответственно повышение упругих характеристик системы в исследуемом интервале температур. В табл. 1 представлены величины дефекта модуля, полученные для каждого диссипативного процесса.

3. Дифференциальное изображение локальных диссипативных процессов при отрицательных температурах. Эффект наполнителя

При всей информативности спектров внутреннего трения о механизме и структурной природы диссипативных процессов данные рис. 1, однако, не дают детального представления об областях температурного проявления эффекта на-

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 57 № 6 2021

полнителя в полимерах АК1 и АК2, особенно это касается области отрицательных температур.

С целью более детального выяснения температурных областей проявления эффектов наполнителя и эластичности полимеров на спектрах внутреннего трения, характеризующих их релаксационные свойства, а, следовательно, и неупругие характеристики, была проведена их математическая обработка спектров внутреннего трения $\lambda = f(T)$ при температурах от -150 до 0°С с привлечением дифференциального аппарата.

Дифференциальный анализ спектров внутреннего трения при отрицательных температурах представляет особый интерес из-за возможности практического использования пленкообразующих полимеров в арктических зонах.

На рис. 2а, 2б представлен эффект наполнителя на дифференциальное изображение спектров внутреннего трения df/dT в ненаполненных и наполненных полимерах AK1 и AK2 при отрицательных температурах от -150 до -50° C. Как следует из рис. 2, при замораживании наполненного полимера различной эластичности имеет место смещение и увеличение числа пиков µ-процессов релаксации, что более выражено для полимера AK1.

Проявление локальных диссипативных процессов µ-релаксации следует анализировать во взаимосвязи с образованием тех или иных форм воды при отрицательных температурах, так как в структуре латексных акрилатных полимеров локализуется некоторое количество связанной молекулярной воды [24].

В случае локальных диссипативных процессов в ненаполненных полимерах на их дифференциальных спектрах $\lambda = f(T)$ (рис. 2а) можно отметить самый низкотемпературный процесс, который имеет слабую интенсивность потерь μ_c -процесса и проявляется в области температур от $-150 \text{ до} -100^{\circ}$ С. Процессу μ_c -релаксации соответствует возрастание частоты колебательного процесса V, возбужденного в полимере на рис. 1.

В интервале температур от -100 до -50° С на спектрах наблюдается еще один мелкомасштабный диссипативный μ_{LDA} -процесс, которому также соответствует повышение частоты v свободных затухающих крутильных колебаний, возбужденных в исследуемой системе и переводящих систему из равновесного состояния в неравновесное механическое и термодинамическое состояние.

Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению на спектре внутреннего трения локального диссипативного μ_h -процесса в интервале температур от -50 до 0°С, чему также соответствует повышение частоты v. Наличие воды в структуре различных полимеров подтверждается данными оптических и диэлектрических потерь, а также исследованиями ИК-спектров воды при нормальном давлении [25, 26].

Исследование возможных кластерных форм воды показало, что при температуре ниже 273 К вода может присутствовать в структуре полимера в воде нескольких форм: гексагональной кристаллической формы J_h ; кубической кристаллической формы J_c и аморфной или стеклообразной фазы J_{LDA} .

Согласно выводам работ [29] только кристаллическая кластерная J_h -форма является относительно термостабильной системой воды. Системы J_c и J_{LDA} характеризуются термодинамической нестабильностью. При пониженных температурах их трансформация в более термодинамически стабильную фазу кинетически затруднено. Кубический лед J_c образуется при температурах от -140 до -120° С и при повышении температуры до интервала от -120 до -70° С J_c -фаза трансформируется в гексагональную кристаллическую J_h -фазу. Кроме J_c -фазы в J_h -фазу превращается и аморфная J_{LDA} -фаза в области температур от -120 до -110° С.

Для всех трех локальных диссипативных процессов характерен положительный дефект модуля, т.е. $\Delta G_{Jc} > 0$; $\Delta G_{Jh} > 0$; $\Delta G_{JLDA} > 0$ [30], что определяет механизм диссипативных потерь как фазовый, связанный с определенными кристаллическими структурно-кинетическими подсистемами, подвижность элементов которых и определяет появление пика потерь на спектре внутреннего трения.

4. Дифференциальное изображение локальных диссипативных процессов. Эффект эластичности

Эффект эластичности на дифференциальные спектры обоих полимеров в области температуры стеклования в отсутствии и присутствии наполнителя наглядно представлен на рис. 2в, 2г.

Эффект эластичности на локальные диссипативные μ -процессы в ненаполненных полимерах AK1 и AK2 (рис. 2в) более выражен для полимера AK1, характеризующегося большей гидрофильностью, особенно при температурах от -40 до -20° C.

При отрицательных температурах также обнаруживается снижение интенсивности (рис. 2г) диссипативных процессов при введении наполнителя в сопоставлении с ненаполненной системой. Это подтверждает существенное влияние наполнителя на структуру эластичного полимера в результате взаимодействия поверхности частиц с функциональными группами акрилового полимера, препятствующего ее разрушению и тем са-



Рис. 2. Дифференциальное изображение спектров внутреннего трения при отрицательных температурах: (а, б) эффект наполнителя: (а) AK1, (б) AK2 (кривые *1* – без Fe, кривые *2* – с Fe); (в, г) эффект эластичности: (в) без Fe (кривые *1* – AK1, кривые *2* – AK2).

мым вымораживанию воды, локализованной в пленке полимера.

Обнаруживаемые на рис. 2 диссипативные процессы в ненаполненных полимерах при температурах от -110 до -40° С свидетельствуют о роли природы полимера в их проявлении при отрицательных температурах. Большая гидрофильность AK1 по сравнению с AK2 обуславливает повышенное содержание следов воды, которые способствуют разрушению релаксационной структуры при ее замораживании. Этот эффект практически нивелируется в наполненных полимерах (рис. 36).

Как следует из зависимостей на рис. 2, дифференциальная обработка спектров внутреннего трения в полимерах АК1 и АК2 позволяет обнаружить температурное положение этих пиков и их смещение в наполненных полимерах при отрицательных температурах. Рост числа пиков, указывающий на увеличение упругости полимера в наполненной системе по сравнению с ненаполненным полимером более выражен в случае более гидрофильного полимера АК1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) На спектрах внутреннего трения и температурно-частотных зависимостях в ненаполненных полиакрилатах обнаружено проявление α - и β -процессов в области температуры стеклования лишь в случае высокоэластичного полимера, тогда как в наполненных полимерах β -процесс не проявляется, что указывает на нарушение межмолекулярных связей в присутствии наполнителя.

2) Обнаруженное снижение интенсивности и сдвиг пиков процесса α-релаксации при введении наполнителя в области температуры стеклования указывает на образование релаксационных структур с участием поверхности железа.

3) Величина дефекта модуля ΔG , характеризующего неупругость полимера, указывает на его снижение в области температуры стеклования в наполненных системах: от 0.34 до 0.30; от 0.90 до 0.41 для полимеров AK1 и AK2, соответственно. Это коррелирует со снижением температуры стеклования композитного полимера от 5 до 3°C

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 57 № 6 2021

для AK1 и от 7 до 5°C для AK2, и может указывать на образование новых релаксационных структур.

4) Проведен анализ спектров внутреннего трения $\lambda = f(T)$ и температурных зависимостей частоты колебательного процесса, возбужденного в эластомерах различной эластичности, не наполненных и наполненных высокодисперсным металлическим наполнителем. Показано, что локальные диссипативные α -, α_{Fe} - и β -процессы, наблюдаемые в области температуры стеклования, характеризуются релаксационным механизмом и подвижностью сегментов или звеньев цепи макромолекул.

5) Локальные диссипативные μ -процессы (μ_c -, μ_{LDA} - и μ_h), наблюдаемые при отрицательных температурах, характеризуются фазовым механизмом, которые соответствуют распаду и преобразованию кристаллических локальных образований молекулярных форм воды. Эти процессы соответствуют формированию различных форм льда при замораживании полимеров, сопровождающимся разрушением полимерной структуры и ее усилением в наполненных полимерах. Это подтверждается ростом числа μ -процессов и снижением их интенсивности.

6) Дифференциальное изображение спектров внутреннего трения позволяет уловить различие в проявлении диссипативных µ-процессов при отрицательных температурах в акриловых полимерах различной эластичности и гидрофильности, коррелирующей с содержанием следов воды, которая вызывает разрушение релаксационной структуры при замораживании полимера и композита.

7) Выяснение областей локальных диссипативных процессов актуально, с одной стороны, в связи с проявлением неупругости полимерной системы при температуре стеклования, определяющей ее пленкообразующие свойства. С другой стороны, выявление областей неупругости полимера при отрицательных температурах представляет особый интерес при эксплуатации латексного связующего и композиционной системы с его участием в арктических областях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Пиатти Дж. Достижения в области композиционных материалов. М.: Металлургия, 1982. https://search.rsl.ru/ru/record/01001076545
- Берлин А.А., Пахомова Л.К. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. Р. 1154–1157.
- Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии. СПб: Профессия, 2008.
- 4. *Яковлев А.Д.* Химия и технология лакокрасочных покрытий. Л., 1981.

- 5. Polymer Latexes: Preparation, Characterization, and Applications (ACS Symposium, № 492). N.Y.: Kluwer Academic Pub., 1998.
- Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Теоретические основы химической технологии. 2019. Т. 52(3). С. 246– 256. [Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskaya N.Yu., Lomovskoi V.A., Tsivadze A.Yu. // Theoretical foundations of chemical engineering. 2019. V. 52(3). Р. 346–354 (In Russ.)]
- Асламазова Т.Р., Высоцкий В.В., Золотаревский В.И., Котенев В.А., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. V. 55. № 6. Р. 1093–1098. [Aslamazova T.R., Vysotskii V.V., Zolotarevskii V.I., Kotenev V.A., Lomovskoi V.A., Tsivadze A.Yu. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces 2019. V. 55. № 6. Р. 1093–1098.]
- Асламазова Т.Р., Золотаревский В.И., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Measurement Techniques. 2019. V. 62. № 8. Р. 681–685.
- 9. Ломовской В.А. // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 9. С. 1125–1134.
- 10. Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А. // Физические основы материаловедения. 2007. № 2. С. 119–125.
- 11. *Ломовской В.А.* // Научное приборостроение. 2019. Т. 29. № 1. С. 33–46.
- 12. Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия. 1979.
- Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Научный мир, 2007.
- 14. Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Хлебникова О.В., Галушко Т.В. // Материаловедение. 2010 (1). С. 29–34. [Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Yu., Khlebnikova O.V., Galushko T.B. // Materialovedenie. 2010. № 1. Р. 29–34.]
- 15. Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А. // Известия РАН. 2011. Т. 46. № 2. С. 299–310 [Valishin А.А., Gorshkov А.А., Lomovskoy V.A. // Izvestiya RAN. Mekhanika tverdogo tela (Mechanics of solids). 2011. V. 46. № 2. Р. 299–310.]
- Слонимский Г.Л., Аскадский А.А., Павлов В.И. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 2. С. 367. [Slonimskii G.L., Askadskii А.А., Pavlov V.I. // Polymer Science. А. 1967. V. 9. № 2. Р. 408.]
- Асламазова Т.Р., Золотаревский В.И., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 2. С. 173–182. [Aslamazova T.R., Zolotarevskii V.I., Kotenev V.A., Lomovskaya N.Yu., Lomovskoi V.A., Tsivadze A.Yu. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2018. V. 54. № 2. P. 173–182.]
- 18. Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 1. С. 65–71. [Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskoy V.A., Tsivadze A.Yu. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2019. V. 55. № 1. Р. 65–71.]
- Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 599-605. [Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lo-

movskaya N.Yu., Lomovskoy V.A., Tsivadze A.Yu. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2020. V. 56. № 6. P. 599–605.]

- 20. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 6. С. 625–631. [Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskoy V.A., Tsivadze A.Yu. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2020. V. 56. № 6. Р. 625–631.]
- Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Галушко Т.В. // Механика композиционных материалов. 2010. № 1. С. 29–34. [Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Y., Galushko T.B. // Mechanics of composite materials. 2019. V. 55. № 6. Р. 1– 16.]
- Домовской В.А. // Материаловедение. 2007. № 3. С. 3–12. [Lomovskoy V.A. // Materialovedenie. 2007. № 3. Р. 3–12.]
- Домовской В.А. // Материаловедение. 2007. № 2. С. 3–12. [Lomovskoy V.A. // Materialovedenie. 2007. № 2. Р. 3–12.]

- 24. Ломовской В.А. // Материаловедение. 2007. № 4. С. 3–11. [Lomovskoy V.A. // Materialovedenie. 2007. № 4. Р. 3–11.]
- Константинов Н.Ю., Ломовская Н.Ю., Абатурова Н.А., Саков Д.М., Ломовской В.А. // Неорганические материалы: прикладные исследования. 2017. Т. 2. С. 15–20. [Konstantinov N.U., Lomovskaya N.Y., Abaturova N.A., Sakov D.M., Lomovskoy V.A. // Inorganic Materials: Applied Research. 2017. V. 2. P. 15–20.]
- 26. *Michael E. Wieser, Norman Holden, Tyler B. Coplen et al.* Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report)(англ.) // Pure and Applied Chemistry.
- Warren S.G. // J. Applied Optics. 1984. V. 23(8). P. 1206–1211.
- Benjamin J. Murray, Allan K. Bertram // J. Physical Chemistry Chemical Physics. 2006. V. 110. P. 136–145.
- Gillon M.J., Alfy D., Bartók A.P., Csány G. // J. Chemical Physics. 2013. V. 139(24). P. 244–252.

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ИМПУЛЬСОВ НА СТРУКТУРУ, МЕХАНИЧЕСКИЕ, ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ Zr–B–N, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ PMS

© 2021 г. Ф. В. Кирюханцев-Корнеев^{1,} *, А. Д. Сытченко¹, Е. А. Левашов¹

¹Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Ленинский пр-т, 4, Москва, 119049 Россия *e-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru Поступила в редакцию 24.01.2021 г. После доработки 12.07.2021 г. Принята к публикации 13.07.2021 г.

Исследовано влияние длительности обратного импульса (0.4, 0.7 и 1.1 мкс) при импульсном магнетронном напылении (Pulsed Magnetron Sputtering) на частоте 350 кГц на структуру и свойства оптически-прозрачных покрытий Zr–B–N. Определены химический состав, морфология, оптический коэффициент пропускания, адгезионная прочность, твердость, модуль упругости, упругое восстановление, трещиностойкость, коэффициент трения, износо-, эрозионная и абразивная стойкость покрытий, а также их стойкость к циклическому ударному нагружению. Установлено, что наилучший комплекс характеристик достигается при 0.7 мкс.

DOI: 10.31857/S0044185621060127

введение

Тугоплавкие соединения циркония, такие как ZrB_2 и ZrN, широко применяются в качестве функциональных покрытий в различных областях техники: для повышения ресурса работы металлообрабатывающего инструмента – благодаря их высокой твердости ~35-45 ГПа и износостойкости [1-6], для защиты деталей химической промышленности благодаря их высокой коррозионной стойкости в агрессивных средах (NaCl, H₂SO₄ и др.) [7, 8], для защиты деталей газотурбинных двигателей и изделий ракетно-космической техники благодаря высокой эрозионной- и жаростойкости, а также термической стабильности [9–14], в микроэлектронике благодаря низкому коэффициенту электросопротивления [15, 16]. Покрытия в системе Zr-B-N интересны также с точки зрения их декоративных свойств – благодаря изменению содержания азота и бора можно гибко изменять цветовые координаты, отталкиваясь от ZrN, имеюшего золотистый цвет [17–19]. При высоком содержании азота могут быть обеспечены уникальные оптические свойства покрытий Zr-B-N, включая высокий коэффициент пропускания 99-100% [20-22], что делает перспективным их использование в качестве защитного износо- и эрозионностойкого слоя в солнечных элементах.

Одним из перспективных способов нанесения покрытий является магнетронное напыление, которое можно проводить при постоянном токе [23] или в импульсном режиме PMS (pulsed magnetron sputtering) [24, 25]. Переход к импульсному режиму позволяет подавить образование микродуг, влияющих на качество покрытий, и снизить отравление мишени [26, 27]. Ключевыми параметрами процесса осаждения для управления свойствами PMS покрытий являются частота и скважность [28, 29]. Частота импульсов влияет на фазовый состав, микроструктуру, механические свойства и электропроводность покрытий [24-27, 30-32]. Важно отметить, что при исследованиях PMS покрытий основное внимание, как правило, уделяется такому технологическому параметру, как частота электропитания, тогда как влияние длительности обратных импульсов при использовании PMS на структуру и свойства покрытий является малоизученным. Ранее нами были проведены комплексные исследования покрытий Zr–B–N. полученных методом PMS при частотах 0, 50 и 350 кГц и фиксированной длительности импульсов [21]. Целью данной работы является исследование влияния длительности импульсов на структуру, состав, оптические, механические и трибологические свойства, а также абразивную, эрозионную стойкость и стойкость к циклическим ударным нагрузкам покрытий ZrB–N, полученных методом импульсного магнетронного распыления.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия Zr-B-N были получены методом импульсного магнетронного напыления (PMS, pulsed magnetron sputtering) с использованием СВС-мишени ZrB₂ при подаче мощности с блока Pinnacle Plus 5 × 5 (Advanced Energy, USA). Принципиальная схема установки для нанесения покрытий представлена в работе [33]. Мощность составляла 1 кВт, сила тока и напряжение находились на уровне 2 А и 400-500 В, частота составляла 350 кГц, а длительность импульсов варьировалась от 0.4 до 1.1 мкс. Реакционное распыление проводилось в среде N_2 (99.9998%) в течение 40 мин. В качестве подложек использовались пластины из монокристаллического кремния (100) (для структурных исследований покрытий), стекла (ГОСТ 683-75) (определение оптических характеристик) и твердого сплава ВК6М (исследование механических, трибологических свойств, трещиностойкости, эрозионной и абразивной стойкости). Предварительно подложки очищались в изопропиловом спирте с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т. Затем осуществлялось их травление в вакууме ионами Ar+ с энергией 1.5-2 кэВ в течение 20 мин с помощью ионного источника щелевого типа.

Структурные исследования покрытий выполнялись с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ), энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на микроскопе "Hitachi" S-3400N оснащенном прибором NORAN 7 Thermo, и оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на установке PROFILER-2 (Horiba Jobin Yvon) [34]. Рентгенофазовый анализ (РФА) покрытий осуществлялся с использованием CuKα излучения на дифрактометре Phaser D2 Bruker в интервале углов $2\theta = 20^{\circ} - 110^{\circ}$. Коэффициенты пропускания покрытий определяли на приборе КФК-3 (Россия) при одновременном измерении образца покрытия на стеклянной пластине и непокрытой подложки. Для определения механических свойств покрытий использовался нанотвердомер Nano-Hardness Tester (CSM Instruments), при этом нагрузка на индентор Берковича составляла 4 мН. Адгезионная прочность оценивалась с помощью прибора Revetest (CSM Instruments) при царапании поверхности алмазным индентором Роквелла радиусом 0.2 мм при возрастающей нагрузке. Трибологические испытания покрытий проводились на автоматизированной машине трения Tribometer (CSM Instruments), paботающей по схеме "стержень-диск", с использованием контр-тела в виде шарика Al₂O₃ диаметром 6 мм при нормальной нагрузке 1 Н и скорости 10 см/с. Испытания на стойкость K

циклическим ударно-динамическим нагрузкам осуществлялись с помощью прибора Impact Tester CemeCon при нагрузках 300, 500 и 700 Н. Принципиальная схема установки показана в работе [35]. Для определения геометрических размеров дорожек износа и кратеров после динамических испытаний использовали оптический профилометр WYKO-NT1100 фирмы Veeco Оценка трешиностойкости покрытий проводилась путем индентирования пирамидой Виккерса на твердомере HVS-50 (Китай) при нагрузках 10 и 50 Н и последующих исследований с помощью оптического микроскопа Axiovert Carl Zeiss (Германия) с применением цифровой фотокамеры Cannon 350D. Абразивную стойкость образцов оценивали с использованием прибора calowear-tester (НИИТАвтопром) [36] при нагрузках 10, 15 и 25 Н и скорости вращения 153 и 247 об./мин в течение 5 мин. В качестве контр-тела использовали стальной шарик 100Сг6 диаметром 27 мм. Суспензию, содержащую частицы алмаза размером 15 мкм, наносили на поверхность образца перед испытаниями. Эрозионные испытания проводили на диспергаторе УЗДН-2Т согласно методике, указанной в [36]. В качестве абразива использовали порошки B_4C и SiO₂ (фракция >1 мм) весом 5 г. Потеря массы образцов покрытий вследствие эрозионного воздействия была определена с использованием аналитических весов AND GR202 (точность 0.01 мг).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Номера и составы покрытий, полученных при различной длительности импульсов (τ), указаны в табл. 1. Покрытие 1 показало максимальное содержание Zr 16.0 ат. %, при этом концентрации В и N составили 45.4 и 38.6 ат. % соответственно. Увеличение т до 0.7 мкс привело к снижению концентрация Zr на 19% и увеличению N на 6%, концентрация бора при этом практически не изменилась. Содержание Zr, B и N в покрытии 3 составило 12.9, 47.4 и 39.7 ат. % соответственно. Типичный ОЭСТР-профиль покрытия, представлен на рис. 1а. Атомы циркония, бора и азота были равномерно распределены по глубине покрытий, концентрация примеси С находилась для покрытий 1-3 в пределах 0.7-1.8%. Скорость роста рассчитывалась путем измерения толщины покрытия по элементным профилям. Образец 1, полученный при $\tau = 0.4$ мкс, показал толщину ~1.28 мкм и скорость роста 32 нм/мин. Увеличение длительности импульсов до 0.7 привело к росту толщины и скорости на ~22%. Дальнейшее увеличение т до 1.1 мкс снизило толщину и скорость роста покрытия 3 до 1.35 мкм и 34 нм/мин соответственно. Более низкая скорость роста покрытия 1 вероятно связана с отравлением мишени в процессе реактивного магнетронного напыления и малой продолжи-

Длительность		C	Состав, ат.	%	Топшина мим	Cropocte pocta HM/MHH	
1 12	импульса, мкс	Zr	В	N	толщина, мкм	Скороств роста, нм/ мин	
1	0.4	16.0	45.4	38.6	1.28	32	
2	0.7	13.0	45.9	41.1	1.55	39	
3	1.1	12.9	47.4	39.7	1.35	34	

Таблица 1. Элементный состав, толщина и скорость роста покрытий

тельностью обратного импульса, которого не хватает для стравливания азотированного слоя [26]. В свою очередь снижение скорости роста при переходе от 0.7 к 1.1 мкс можно объяснить тем, что происходит уменьшение общего времени осаждения, при котором магнетрон работает на прямом импульсе [37, 38]. Таким образом, наибольшая толщина и скорость осаждения наблюдались для покрытия, полученного при длительности импульсов 0.7 мкс.

РЭМ-исследование поперечных изломов образцов показало, что все покрытия обладали плотной однородной структурой без выраженных столбчатых элементов (рис. 16), что является характерным для покрытий ZrBN с высоким содержанием азота [21]. Согласно данным РФА, покрытия 1–3 являются рентгеноаморфными.

График зависимости коэффициента пропускания (T) покрытий 1–3 от длины волны представлен на рис. 2. Характер кривых свидетельствует о том, что покрытия являются интерференционными. На участке 350–450 нм образец 1 показал высокий T, возрастающий от 40 до 80%, что может быть связано с малой толщиной покрытия. Аналогичное значение T = 80% для покрытий 2 и 3 было достигнуто только при 500 нм. В диапазоне длин волн от 550 до 950 нм все образцы имеют схожие значения T на уровне 84–88%. При максимальной длине волны значение T образца 1 составило 80%, в то время как покрытия 2 и 3 показали высокое значение T = 98%. Ранее в работе [20] нами было показано, что покрытия $Zr_{12}B_{49}N_{39}$ и $Zr_{11}B_{45}N_{44}$ толщиной 0.4—0.5 мкм, полученные в режиме постоянного тока, характеризуются высоким коэффициентом пропускания 97 и 100% соответственно. В свою очередь покрытия Zr-B-N толщиной 0.56—0.61, полученные методом PMS при различной частоте, показали *T* на уровне 98.6% [21].

Покрытия 1-3 показали близкие значения твердости (Н) 10.2-10.5 ГПа, модуля упругости (E) 123—138 ГПа и упругого восстановления (W) 56-58% (табл. 2). По данным наноиндентирования можно судить об отсутствии влияния длительности импульсов на механические свойства покрытий. На основании результатов наноиндентирования были также определены характеристики H/E и H^3/E^2 , которые могут служить показателями износостойкости покрытий [39]. Из этих данных можно сделать прогноз того, что из образцов 1-3 покрытие 2 будет обладать максимальной износостойкостью благодаря высоким значениям параметров H/E и H^3/E^2 . Отметим, что покрытия Zr-B-N, полученные ранее методом DCMS и PMS при частоте 50 кГц, также показали относительно низкие значения твердости 10-11 ГПа и модуля упругости - 132-133 ГПа [21].



Рис. 1. Элементный профиль и РЭМ-изображение поперечного излома покрытия 2.



Рис. 2. Зависимость оптического коэффициента пропускания покрытий 1–3 от длины волны.

На рис. 3 представлены данные скратч-тестирования для покрытий Zr–B–N на подложках ВК6М, в табл. 2 приведены нагрузки, соответствующие началу отслоения (L_{c2}) и касанию подложки индентором (L_{c3}). Для всех покрытий при увеличении ×200 растрескивания не наблюдалось. На кривой акустической эмиссии (АЕ) образца 1 при нагрузке 1 Н возникают скачки, соответствующие отслоению покрытия, что говорит об адгезионном разрушении. Стабильность АЕ и коэффициента трения (µ) после 2.2 Н свидетельствует о том, что покрытие полностью разрушилось и контакт происходит между индентором и подложкой. В случае покрытия 2 всплески сигнала АЭ, соответствующие началу отслоения, возникали при $L_{c2} = 4.8$ Н. Для образца 2 критическая нагрузка L_{c3} составила >31 Н. Адгезионное разрушение образца 3 началось при $L_{c2} = 7.2$ Н. После нагрузки 11.6 Н происходило резкое усиление акустического сигнала и небольшое колебание µ, связанное с интенсивным отслоением покрытия. Критическая нагрузка L_{с3} для образца 3 также составила >31 Н. Быстрое разрушение образца, полученного при минимальной τ, можно связать с его малой толщиной. Покрытия 2 и 3, полученные при $\tau = 0.7$ и 1.1 мкс, показали лучшую адгезионную прочность.

-Результаты испытаний по определению коэф фициента трения покрытий, полученных на под ложках ВК6М при разной длительности импульса, показаны на рис. 4. Для покрытия 1 наблюдался рост μ от 0.17 до 0.73 на пробеге 0–15 м, после чего μ стабилизировался и составил ~0.74. Покрытия 2 и 3 показали схожее поведение μ . Наблюдался скачок μ от 0.80–0.92 до 0.98–1.04 на пробеге 0–20 м. На протяжении оставшейся дистанции коэффициент трения был стабилен и составил 0.90 и 0.98 для покрытий 2 и 3 соответственно. Анализ литературных источников показал, что покрытия в системе Zr–B–N обычно обладают достаточно высоким коэффициентом трения на уровне 0.7–0.75 [40, 41].

Исследование дорожек износа с помощью оптической профилометрии было затруднено из-за оптической прозрачности покрытий, поэтому оценку износа проводили на оптическом микроскопе. Результаты представлены на рис. 4. Износостойкость покрытий сравнивали по ширине полученных в результате трибоконтакта дорожек. Ширина дорожки (В) снижалась на ~30% при увеличении длительности импульсов с 0.4 до 0.7 мкс (табл. 2). Покрытие 3, осажденное при максимальной τ , показало B = 325 мкм, что на ~23% ниже значений, полученных для образца 1. Таким образом, изменение длительности импульсов от 0.4 до 1.1 мкс привело к линейному увеличению коэффициента трения. При этом зависимость износостойкости от τ носила экстремальный характер с максимумом при $\tau = 0.7$ мкс.

Анализ 3D профилей после циклических ударно-динамических испытаний при нагрузке 300 Н покрытий Zr-B-N на подложках BK6M показал, что в образце 1 происходил глубинный износ (h = 7 мкм), сопровождающийся отслоением покрытия (рис. 5). Объем кратера (V) составил 3.89×10^3 мкм³ (табл. 2). Для покрытия 2 наблюдался преимущественно латеральный износ, фиксировалось скопление продуктов износа по границам кратера. При этом V составил 0.44×10^3 мкм³. Образец 3 практически не износился ($V \le 0.17 \times$ $\times 10^3$ мкм³), наблюдался небольшой рост шероховатости поверхности в зоне контакта за счет налипания продуктов взаимодействия контр-тел. При нагрузке 500 H V образца 1 снизился за счет уменьшения глубины (h = 2 мкм) и составил 4.6 × 10³ мкм³. Износ покрытий 2 и 3 сопровождался налипанием продуктов разрушения, при этом Ибыли близки и со-

No	Н ГПа	Е ГПа	W %	H/E	$H^{3}/E^{2},$	В мкм	V	^у × 10 ³ мкм	1 ³	L_{c}	, H
J 12	<i>11</i> , 1 11a	<i>L</i> , 111a	<i>w</i> , <i>w</i>	H/L	ГПа	D, MKM	300 H	500 H	700 H	L_{c2}	L_{c3}
1	10.5	138	56	0.076	0.061	425	3.89	1.56	17.31	1	2.2
2	10.2	123	58	0.083	0.070	300	0.44	0.55	3.85	4.8	>31
3	10.3	128	57	0.080	0.067	325	0.17	0.59	1.10	7.2	>31

Таблица 2. Свойства покрытий

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 57 № 6 2021

КИРЮХАНЦЕВ-КОРНЕЕВ и др.



Рис. 3. Зависимости глубины (*h*), *AE* и µ от нагрузки при скратч-тестировнии и типичные микрофотографии царапин для покрытий 1–3.



Рис. 4. Зависимость коэффициента трения от пробега. На вставках показаны микрофотографии дорожек износа по-крытий 1–3.



Рис. 5. 3D профили кратеров, полученных после ударно-динамических испытаний покрытий 1 (a), 2 (б) и 3 (в) при нагрузках 300–700 H.

ставили 0.55×10^3 и 0.59×10^3 мкм³ соответственно. Испытания покрытия 1 при нагрузке 700 Н показали $V = 17.31 \times 10^3$ мкм³. При увеличении т до 0.7 мкс объем кратера снизился в 4.5 раза и составил 3.85×10^3 мкм³. Покрытие 3 характеризовалось минимальным $V = 1.10 \times 10^3$ мкм³. Следует отметить. что подложка может оказывать влияние на стойкость покрытий к ударно-динамическим воздействиям. Поэтому для покрытия с малой толщиной ожидалась лучшая стойкость из-за положительного влияния твердой подложки (ВК6М) [35]. Однако в данной работе был замечен противоположный эффект, исключающий влияние подложки: образец 1 толщиной 1.28 мкм показал низкую стойкость при ударном нагружении. Увеличение длительности импульсов приводит к уменьшению объема кратера, а, следовательно, - к росту стойкости покрытий к ударнодинамическим испытаниям.

Одним из важных свойств, определяющих поведение покрытий в условиях трибоконтакта является трещиностойкость [42]. Результаты испытаний представлены на рис. 6. На поверхности образца 1 при нагрузках 10 и 50 Н наблюдалось полное отслоение, что свидетельствует о низкой адгезионной прочности покрытия и не позволяет определить собственно трещиностойкость. Разрушение покрытия возникает в результате действия сжимающих напряжений, которые приводят к вздутию и отслоению [43]. При нагрузке 10 Н для покрытия 2 было характерно частичное отслоение без образования трещин, однако при увеличении нагрузки до 50 Н по краям отпечатка образовались радиальные трещины длиной ~17 мкм. При 10 и 50 Н наблюдалось отслоение покрытия 3.

Результаты эрозионных испытаний показаны на рис. 7. В случае абразива В₄С для покрытий 1 и

КИРЮХАНЦЕВ-КОРНЕЕВ и др.

(a)

Покрытие 1

 Покрытие 1
 40 мкм
 Покрытие 2
 40 мкм
 Покрытие 3
 40 мкм

 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 (6)
 <td

Рис. 6. Микрофотографии отпечатков после индентирования при нагрузках 10 (а) и 50 Н (б).

Покрытие 2

40 мкм

Покрытие 3



Рис. 7. Зависимости изменения массы покрытий 1-3 от времени эрозионного воздействия абразива B_4C (a) и SiO₂ (б).

2 наблюдается снижение массы на 1.6 и 1.2 мг соответственно, однако визуально следы разрушения покрытия не обнаруживались при выдержках 5—25 мин. Образец 3 показал рост массы на 5 мг, что может быть связано с налипанием абразива на поверхность покрытия. Отметим, что подобное взаимодействие нежелательно, поскольку оно в конечном итоге негативно сказывается на долговечности материала [44]. Более жесткие условия для испытания образцов достигаются при ис-

40 мкм

пользовании порошка SiO_2 крупной фракции (рис. 76). Для покрытия 1 наблюдалось снижение массы на 2 мг за 25 мин эрозионного воздействия. Изменение массы образца 2 не превышало 0.2 мг. Во время испытания покрытия 3 в период времени 0–5 мин происходило обильное налипание материала, в результате которого масса выросла на 2 мг. После чего масса снизилась, и к концу испытания приблизилась к начальной массе образца. Можно сделать вывод, что лучшей стойкостью

40 мкм

ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ИМПУЛЬСОВ



Рис. 8. Микрофотографии участков, подверженных абразивному воздействию покрытий 2 (а, в, д) и 3 (б, г, е) при на-грузках 10, 15 и 25 Н.

к эрозионному воздействию частицами B_4C и SiO₂ обладало покрытие, осажденное при $\tau = 0.7$ мкс. Полученные результаты, вероятно, можно объяснить высокой адгезионной прочностью и максимальной толщиной покрытия 2.

Для покрытий 2 и 3, показавших лучшую адгезию и стойкость к циклическим ударным нагрузкам, были проведены дополнительные абразивные испытания (рис. 8). При нагрузке 10 Н диаметр пятна разрушения в зоне контакта для покрытий 2 и 3 составил ~400 и 900 мкм соответственно. При этом характер разрушения покрытия 2 не обладал выраженными особенностями. В то время как покрытие 3 износилось неравномерно: наблюдались зоны с выраженными царапинами от алмазных частиц и участки без следов износа. При увеличении нагрузки до 15 Н покрытие 2 износилось до подложки (светлое пятно в центре на микрофотографии, рис. 8). Износ покрытия 3 сопровождался интенсивными царапинами, при этом диаметр пятна износа был в ~2 раза выше по сравнению с образцом 2. При максимальной нагрузке оба покрытия износились с одинаковой интенсивностью — диаметр пятна разрушения не отличался. Таким образом при нагрузках 10 и 15 Н покрытие 2 показало лучшую абразивную стойкость, что может быть объяснено как его наибольшей толщиной, так и максимальными значениями показателей H/E и H^3/E^2 (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом импульсного магнетронного распыления были получены покрытия Zr₁₆B_{45.4}N_{38.6}, Zr₁₃B_{45.9}N_{41.1} и Zr_{12.9}B_{47.4}N_{39.7} толщиной 1.28, 1.55 и 1.35 мкм соответственно. Покрытия обладали плотной однородной структурой без выраженных столбчатых зерен и равномерным распределением элементов по глубине. Все покрытия показали рентгеноаморфную структуру. Скорость осаждения покрытия, полученного при длительности импульсов 0.7 мкс, составила 39 нм/мин, что на 22 и 13% выше скоростей образцов, полученных при $\tau = 0.4$ и 1.1 мкс. Оценка оптических свойств показала, что покрытие 1 обладало наибольшим коэффициентом пропускания в диапазоне длин волн 350-550 нм, в то время как при длинах волн 550-950 нм лучшим коэффициентом пропускания ~98% характеризовались покрытия 2 и 3, осажденные при $\tau = 0.7$ и 1.1 мкс. Покрытия показали твердость на уровне ~10 ГПа и модуль упругости в диапазоне 120-140 ГПа.

Покрытие $\tau = 0.4$ мкс имело низкий комплекс трибологических свойств вследствие низкой адгезии ($L_{c2} = 1.0$ H) и малой толщины (1.28 мкм). Покрытие, осажденное при $\tau = 1.1$ мкс, характеризовалось лучшей адгезионной прочностью (L_{c2} = 7.2 Н) и повышенной стойкостью к ударно-динамическому нагружению при 300 Н. Оптимальный комплекс свойств имел образец, осажденной при $\tau = 0.7$ мкс. Он характеризовался максимальной толщиной (1.55 мкм), удовлетворительной адгезионной прочностью ($L_{c2} = 4.8$ H), наибольшими параметрами H/E = 0.083 и $H^3/E^2 = 0.070$ ГПа, что в конечном итоге позволило обеспечить максимальные: износостойкость, эрозионную и абразивную стойкостью, стойкость к ударно-динамическим циклическим воздействиям.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 19-08-00187). Авторы выражают благодарность М.И Петржику и М.Я. Бычковой за помощь в проведении исследований методами наноиндентирования и скратч-тестирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Holzschuh H. // Thin Solid Films. 2004. V. 469–470. P. 92–98.
- von Stebut J., Darbeida A., Lepage J. et al. // Surface and Coatings Technology. 1994. V. 68–69. P. 762–769.
- Jianxin D., Jianhua L., Jinlong Z. et al. // Wear. 2008. V. 264. P. 298–307.
- 4. Vereschaka A., Tabakov V., Grigoriev S. et al. // Surface and Coatings Technology. 2019. V. 357. P. 218–234.
- 5. *Kiryukhantsev-Korneev F.V., Lemesheva M.V., Shvyndina N.V. et al.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. P. 1147–1156.
- Tengdelius L., Broitman E., Lu J. et al. // Acta Materialia. 2016. V. 111. P. 166–172.
- Yi P., Zhu L., Dong C., Xiao K. // Surface and Coatings Technology. 2019. V. 363. P. 198–202.
- Huang J.-H., Kuo K.-L., Yu G.-P. // Surface and Coatings Technology. 2019. V. 358. P. 308–319.
- Kudryashov A.E., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Petrzhik M.I., Levashov E.A. // CIS Iron and Steel Review. 2019. V. 18. P. 46–51.
- Kiryukhantsev-Korneev P.V., Kudryashov A.E., Sheveyko A.N. et al. // Letters on Materials. 2020. V. 10(4). P. 371–376.
- Muralikrishna P.V.S., Kishore P.S., Ramanaiah N., Pathanjali V.V.S.P.K. // Materials Today: Proceedings. 2021. V. 39. P. 1287–1290.
- Kablov E.N., Muboyadzhyan S.A. // Russian Metallurgy. 2017. P. 494–504.
- 13. *Yang X., Wei L., Song W.,et al.* // Composites Part B: Engineering. 2013. V. 45. P. 1391–1396.
- Ali Akbarpour Shalmani S., Sobhani M., Mirzaee O., Zakeri M. // Ceramics International. 2020. V. 46(16). P. 25106–25112.
- 15. *Pilloud D., Dehlinger A.S., Pierson J.F. et al.* // Surface and Coatings Technology. 2003. V. 338. P. 174–175.
- 16. *Khan S., Ahmed I., Khalid N. et al.* // Materials Science in Semiconductor Processing. 2015. V. 39. P. 530–535.
- 17. https://www.platit.com/en/products/coating-guide/#
- Übleis A., Mitterer C., Ebner R. // Surface and Coatings Technology. 1993. V. 60. P. 571–576.
- 19. Niyomsoan S., Grant W., Olson D.L., Mishra B. // Thin Solid Films. 2002. V. 415. P. 187–194.
- Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Levashov E.A. // Technical Physics Letters. 2020. V. 46. P. 179–181.
- Kiryukhantsev-Korneev P, Levashov E. // 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE), Tomsk, Russia. 2020. P. 1290–1293.
- Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Kozlova N.S., Levashov E.A. // J. Physics: Conference Series. 2020. V. 1692. № 012022.

- Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Sheveiko A.N. et al. // Physics of the Solid State, V. 47(2). 2005. P. 252–262.
- 24. Audronis M., Leyland A., Matthews A. et al. // Plasma Processes and Polymers. 2007. V. 4(S1). S687–S692.
- Kiryukhantsev-Korneev P.V. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2020. V. 56. P. 343– 357.
- Belkin A., Freilich A., Lopez J. et al. // New J. Physics. 2005. V. 7. № 90.
- Kelly P.J., Abu-Zeid O.A., Arnell R.D., Tong J. // Surface and Coatings Technology. 1996. V. 86–87. P. 28–32.
- Nowakowska-Langier K., Chodun R., Minikayev R. et al. // Thin Solid Films. 2018. V. 645. P. 32–37.
- Vetushka A., Karkari S.K., Bradley J.W. // J. vacuum science and technology A. 2004. V. 22(6). P. 2459– 2468.
- Schroeder M.V.F., Recco A.A.C., Garzón C.M. // Materials Letters. 2018. V. 230. P. 20–23.
- Wicher B., Chodun R., Nowakowska-Langier K. et al. // Applied Surface Science. 2018. V. 456. P. 789–796.
- Nowakowska-Langier K., Chodun R., Minikayev R. et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2017. V. 409. P. 167–170.
- Shtansky D.V., Sheveyko A.N., Sorokin D.I. et al. // Surface and Coatings Technology. 2008. V. 202. P. 5953– 5961.

- 34. *Kiryukhantsev-Korneev F.V.* // Russian J. Non-Ferrous Metals. 2014. V. 55(5). P. 494–504.
- Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2020. V. 56(5). P. 981–989.
- Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Phiri J., Gladkov V.I. et al. // Protection of metals and physical chemistry of surfaces. 2019. V. 55. P. 913–923.
- Belkind A., Freilich A., Scholl R. // Surface and Coatings Technology. 1998. V. 108–109. P. 558–563.
- Sproul W.D., Christie D.J., Carter D.C. // Thin Solid Films. 2005. V. 491. P. 1–17.
- Musil J., Kunc F., Zeman H., Poláková H. // Surface and Coatings Technology. 2002. V. 154. P. 304–313.
- 40. Dorcioman G., Socol G., Craciun D. et al. // Applied Surface Science. 2014. V. 306. P. 33–36.
- 41. Dong Y., Wang T.-G., Yan B. et al. // Procedia Manufacturing. V. 26. 2018. P. 806–817.
- Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Pierson J.F., Kuptsov K.A., Shtansky D.V. // Applied Surface Science. 2014. V. 314. P. 104–111.
- 43. Evans A.G., Hutchinson J.W. // International J. Solids and Structures. 1984. V. 20. P. 455–466.
- 44. Prashar G., Vasudev H., Thakur L. // Engineering Failure Analysis. 2020. V. 115. № 10462.

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.182;621.357.7

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ—ХРОМ—ОКСИД ГРАФЕНА

© 2021 г. В. Н. Целуйкин^{1, *}, А. С. Джумиева¹, А. В. Яковлев¹, А. С. Мостовой¹

¹Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО "Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина", пл. Свободы, 17, Саратовская обл., Энгельс, 413100 Россия *e-mail: tseluikin@mail.ru

Поступила в редакцию 21.12.2020 г. После доработки 29.04.2021 г. Принята к публикации 11.05.2021 г.

Получены композиционные электрохимические покрытия (КЭП) на основе сплава никель—хром, модифицированные многослойным оксидом графена (ОГ). Изучена кинетика процесса электроосаждения указанных покрытий в потенциодинамическом и гальваностатическом режимах. Исследованы структура и состав КЭП никель—хром—ОГ методами сканирующей электронной микроскопии и лазерного микроспектрального анализа. Установлено, что при включении частиц ОГ в состав электролитических осадков сплава никель—хром возрастает их микротвердость.

DOI: 10.31857/S004418562106019X

введение

Электрохимическое осаждение сплавов один из частных случаев протекания параллельных электродных реакций при их значительном взаимном влиянии. В связи с этим, получение гальванических покрытий сплавами является технически более сложным процессом по сравнению с катодным выделением индивидуальных металлов. Однако, электролитические сплавы, как правило, обладают лучшими эксплуатационными характеристиками чем их отдельные компоненты. Поэтому они находят применение в различных отраслях промышленности. Одними из наиболее распространенных являются сплавы на основе никеля [1-10]. В частности, электролитические сплавы никель-хром, которые используют в качестве твердых и износостойких покрытий [11, 12].

Функциональные свойства гальванических металлов и сплавов можно повысить, внедряя в их матрицу различные дисперсные частицы. Для этого используется метод осаждения композиционных электрохимических покрытий (КЭП) из электролитов-суспензий [13–15]. Эффективность практического применения КЭП в значительной степени определяются природой и свойствами дисперсной фазы. В настоящее время исследуются композиционные покрытия, модифицированные различными углеродными материалами: наноалмазы [16], фуллерен С₆₀ [17], углеродные нанотрубки [18, 19] и др. Отдельный интерес в качестве дисперсных фаз, используемых при по-

лучении КЭП, представляют графит и его производные. Графит обладает слоистой структурой, и способен выступать как донор электронов в реакциях с окислителями [20, 21]. При взаимодействии графита с сильными неорганическими кислотами (например, H_2SO_4) формируется оксид графена (ОГ), представляющий собой графеновые слои с которыми связаны кислородсодержащие функциональные группы (гидроксильные, эпоксидные, карбонильные и др.) [21].

Цель настоящей работы – получить КЭП никель–хром–ОГ, исследовать кинетические закономерности процесса их электроосаждения, структуру и физико-механические свойства данных покрытий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Композиционные покрытия никель—хром— ОГ осаждали на стальную основу (сталь 45) из электролита состава, г/л: NiSO₄ · 7H₂O 30; Cr₂(SO₄)₃ · 6H₂O 150; H₃BO₃ 20; (NH₄)₂SO₄ 40; оксид графена 10. Процесс осаждения КЭП проводили при температуре 50°С с постоянным перемешиванием электролита. Чистый сплав никель—хром получали из приведенного выше раствора без дисперсной фазы.

Многослойный оксид графена синтезировали электрохимическим способом в гальваностатическом режиме путем анодного окисления порошка природного графита GB/T 3518-95 (Китай) при сообщении емкости 700 А ч/кг. Электролитом



Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые осаждения сплава никель–хром: 1 - 6ез добавки; $2 - совместно с оксидом графена (скорость развертки потенциала <math>V_p = 8 \text{ мB/c}$).

служила 83% H₂SO₄ (о. с. ч.) [21]. Для получения композиционных покрытий использовали фракцию ОГ с размером частиц не более 10 мкм.

Микротвердость осадков по Виккерсу (HV) измеряли с помощью прибора ПМТ-3 (АО "ЛОМО", Россия). В электролитические осадки статически вдавливалась четырехгранная алмазная пирамида под нагрузкой 100 г. Расстояние между отпечатками составляло не менее двух диагоналей. Форма отпечатка — квадрат. На основании проведенных испытаний определялись величины обеих диагоналей отпечатка. Расчет НV проводился по данным пяти параллельных опытов. Погрешность измерений составляла 3%.

Структурные исследования осуществляли при помощи сканирующего электронного микроскопа со встроенным энергодисперсионным анализатором EXplorer (Aspex, США).

Состав композиционных покрытий изучали методом лазерного микроспектрального анализа [22]. Использовался лазерный спектроаналитический комплекс включающий в себя лазер на Nd : YAG (длина волны 1.06 мкм), работающий в режиме гигантского импульса (длительность импульса 9 нс). Частота следования импульсов 25 Гц. Система регистрации – дифракционный спектрограф ДФС-458С и ПЗС-приставка МИРС (Россия), включающая в себя блок из восьми ПЗС-приемников, плату сопряжения с компьютером и программное обеспечение "SPEKTRAN 8", позволяющее производить качественный и количественный спектральный анализ, а также математическую обработку данных.



Рис. 2. Гальваностатические кривые осаждения сплава никель—хром без добавки (1) и совместно с оксидом графена (2) при $i_{\rm K} = 7 \,{\rm A}\,{\rm gm}^{-2}$.

Электрохимические измерения выполняли на импульсном потенциостате P–30J (Элинс, Россия). Потенциалы задавали относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения и пересчитывали по стандартному водородному электроду (с. в. э.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Потенциодинамические поляризационные кривые осаждения сплава никель—хром и композиционных покрытий на его основе показывают, что введение оксида графена в электролит сплавообразования облегчает катодный процесс (рис. 1). Сплав никель—хром в присутствии дисперсных частиц выделяется на катоде при менее отрицательных значениях потенциалов. Токи электроосаждения КЭП никель—хром—ОГ увеличиваются по сравнению с покрытиями чистым сплавом, и это свидетельствует о возрастании скорости катодного процесса.

При осаждении сплава никель-хром в гальваностатическом режиме также наблюдается сдвиг потенциалов в положительную сторону при введении в объем электролита дисперсной фазы ОГ (рис. 2), что подтверждает результаты потенциодинамических исследований. В отличие от гальваностатической кривой композиционного покрытия, на кривой чистого сплава в начальный момент времени наблюдаются выраженные скачки потенциала. Это можно объяснить тем, что в отсутствии дисперсии ОГ при включении тока необходимы большие затраты энергии на образование зародышей металла. Частицы оксида графена обладают слоистой структурой с развитой поверхностью [21], на которой может происходить адсорбция катионов из раствора электролита, что приводит к формированию положительного заряда дисперсной фазы. Поэтому перенос

ЦЕЛУЙКИН и др.



Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности сплава никель—хром (а) и КЭП никель—хром—ОГ (б), полученных при $i_{\rm K} = 10$ А/дм². Увеличение ×5000.

ОГ к катоду происходит не только вследствие конвекции, но и, вероятно, под действием электрофоретических сил. Катионы, адсорбированные на ОГ, участвуют в "мостиковом" связывании с электродной поверхностью. Данное связывание ослабляет расклинивающее давление жидкостной прослойки между частицей ОГ и катодом, усиливая адгезию [23–25].

Из начальных участков *E*, *t* – кривых, с помощью выражения

$$C = \frac{i}{\partial E / \partial t},$$

где i – плотность тока, А/см²; E – потенциал, В; t – время, с, были определены значения поляризационной емкости C процесса электроосаждения

Таблица 1. Значения поляризационной емкости $C \times 10^4$, Φ/cm^2 процесса электроосаждения сплава никель-хром и КЭП никель-хром-ОГ

$i \Lambda / \pi M^2$	$C \times 10^4, \Phi/cm^2$					
<i>ι, т</i> /дм	никель-хром	никель-хром-ОГ				
20	5.0	4.3				
30	5.9	4.9				
40	7.0	5.3				
50	8.0	6.4				
60	23.0	9.0				
70	43.0	14.0				
80	53.0	21.0				

сплава никель—хром и КЭП на его основе. Поляризационная емкость для композиционных покрытий снижается по сравнению с чистыми никель—хромовыми осадками (табл. 1). Данный эффект можно объяснить увеличением размеров двойного электрического слоя при вхождении в него частиц оксида графена.

При переходе от сплава никель—хром, не содержащего дисперсной фазы (рис. За), к КЭП никель—хром—ОГ (рис. Зб) заметно изменяется микротопография поверхности. Композиционное покрытие обладает упорядоченной мелкозернистой структурой по сравнению с чистым сплавом. КЭП является плотным и равномерным, тогда как на никель—хромовом сплаве без дисперсной фазы наблюдаются микротрещины. Вероятно, на катодной поверхности частицы ОГ выступают в качестве центров кристаллизации, определяя формирование и дальнейший рост электролитического осадка.

Включение дисперсной фазы в гальваническое покрытие влечет изменение не только его состава и структуры, но также эксплуатационных свойств. Существенный интерес в практическом отношении представляют физико-механические характеристики металлических поверхностей, в частности, их микротвердость. Исследование КЭП никель-хром-ОГ методом лазерного микроспектрального анализа показало, что содержание углерода в них увеличивается по мере продвижения от подложки к поверхности (рис. 4). Кроме того, в поверхностных слоях изученных покрытий возрастает содержание хрома, что



Рис. 4. Профили концентрации никеля (1), хрома (2) и углерода (3) в композиционном покрытии никель–хром– $O\Gamma$, полученном при $i_{\rm K} = 10$ А/дм².

должно сказываться на их твердости. Действительно, с ростом катодной плотности тока происходит увеличение микротвердости никель-хромовых сплавов (табл. 2). Вероятно, это обусловлено включением в осадки водорода и гидроксидов, ведущим к деформированию и сжатию кристаллов покрытия. Согласно данным лазерного микроспектрального анализа, с ростом катодной плотности тока происходит обогащение изученных сплавов хромом, что также способствует увеличению их микротвердости. Как отмечалось выше, включение дисперсной фазы оксида графена в никель-хромовые осадки приводит к их уплотнению и формированию мелкокристаллических покрытий (рис. 3а, 3б). Потому имеет место рост микротвердости КЭП никель-хром-ОГ по сравнению с чистыми сплавами (табл. 2), независимо от режима электролиза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований установлено, что при введении дисперсии многослойного оксида графена в электролит осаждения сплава никель—хром формируются композиционные покрытия. Включение частиц ОГ в состав

Таблица 2. Влияние плотности катодного тока на микротвердость HV_{100} , МПа сплавов никель—хром и КЭП никель—хром— $O\Gamma$

$i \Delta/\pi M^2$	HV_{100}	, МПа
ι, ди	никель-хром	никель-хром-ОГ
10	4423	6120
20	4935	6590
30	5480	7320

никель—хромовых осадков приводит к изменению структуры их поверхности и физико-механических свойств. Значения микротвердости изученных КЭП возрастают с увеличением катодной плотности тока.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19048.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Liquin Z., Quinpeng Z., Jianhua L.* // Metal Finishing. 2001. V. 99. № 7. P. 28–30.
- Meenu S., Grips V.K., Rajam K.S. // J. Applied Electrochemistry. 2008. V. 38. № 5. P. 669–677.
- Nayana O., Venkatesha T.V. // Bulletin of Materials Science. 2014. V. 37. № 5. P. 1137–1146.
- 4. *Целуйкин В.Н., Корешкова А.А. //* Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 6. С. 650–653.
- Torabinejad V., Aliofkhazraei M., Assareh S., Allahyarzadeh M.H., Sabour Rouhaghdam A. // J. Alloys and Compounds. 2017. V. 691. P. 841–859.
- Rahmani H., Aliofkhazraei M., Karimzadeh A. // Canadian Metallurgical Quarterly. 2018. V. 57. № 1. P. 99– 108.
- Целуйкин В.Н., Корешкова А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 3. С. 293–296.
- Beltowska-Lehmana E., Bigosa A., Indykab P., Chojnackaa A., Drewienkiewiczc A., Zimowskid S., Kotd M., Szczerbaa M.J. // J. Electroanalitical Chemistry. 2018. V. 813. P. 39–51.
- 9. *Rekha M.Y., Srivastava C.* // Metallurgical and Materials Transactions A. 2019. V. 50. № 12. P. 5896–5913.

- Бурляев Д.В., Тинаева К.Е., Тинаева А.Е., Козадеров О.А. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Т. 28. № 3. С. 4–12.
- 11. Виноградов С.Н., Синенкова О.К. // Журн. прикладной химии. 2007. Т. 80. № 10. С. 1638–1640.
- 12. *Целуйкин В.Н.* // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 7. С. 702–704.
- 13. Low C.T.J., Wills R.G.A., Walsh F.C. // Surface & Coatings Technology. 2006. V. 201. № 1–2. P. 371–383.
- 14. *Целуйкин В.Н.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 3. С. 287–301.
- Винокуров Е.Г., Марголин Л.Н., Фарафонов В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. № 8. С. 4–38.
- Makarova I., Dobryden I., Kharitonov D., Kasach A., Ryl J., Repo E., Vuorinen E. // Surface & Coatings Technology. 2019. V. 380. P. 125063.
- 17. *Целуйкин В.Н.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 3. С. 278–281.

- Giannopoulos F., Chronopoulou N., Bai J., Zhao H., Pantelis D.I., Pavlatou E.A., Karatonis A. // Electrochimica Acta. 2016. V. 207. P. 76–86.
- Hatipoglu G., Kartal M., Uysal M., Cetinkaya T., Akbulut H. // Tribology International. 2016. V. 98. P. 59–73.
- Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-пресс, 1997. 718 с.
- Яковлев А.В., Яковлева Е.А., Целуйкин В.Н., Краснов В.В., Мостовой А.С., Рахметулина Л.А., Фролов И.Н. // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 12. С. 1463–1470.
- 22. Павлычева Н.К., Пеплов А.А., Демин А.П. // Оптический журнал. 2007. Т. 74. № 3. С. 29–32.
- Сайфуллин Р.С. Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов. М.: Химия, 1990. 240 с.
- 24. *Сайфуллин Р.С., Абдуллин И.А.* // Российский химический журнал. 1999. Т. 63. № 3–4. С. 63–67.
- 25. *Целуйкин В.Н. Корешкова А.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 6. С. 582–584.

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 53.044

ТВЕРДОФАЗНАЯ ДИФФУЗИЯ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ ИЗ АМОРФНОГО СПЛАВА Fe₉₂Si₆B₂ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СРЕДЫ

© 2021 г. Т. Н. Плужникова¹, В. А. Федоров¹, Д. В. Балыбин¹, А. Д. Березнер^{1, *}, Ю. Л. Михлин², Д. Ю. Федотов¹

¹Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, ул. Интернациональная, 33, Тамбов, 392000 Россия ²Институт химии и химической технологии СО РАН, Академгородок, 50, стр. 24, Красноярск, 660036 Россия *e-mail: a.berezner 1009@gmail.com Поступила в редакцию 19.09.2020 г. После доработки 12.07.2021 г. Принята к публикации 13.07.2021 г.

В работе исследована диффузия водорода из кислотного раствора через аморфный сплав-мембрану состава Fe₉₂Si₆B₂, протекающая в ячейке Деванатхана. Установлено, что диффузия водорода уменьшается с ростом кислотности среды, при неизменной ионной силе раствора. Обсуждены возможные варианты взаимодействия водорода с неравновесной структурой исследуемого сплава. Предложены вероятные механизмы образования оксидов на поверхности сплава, блокирующих свободное прохождение водорода сквозь мембрану, а также рассмотрена кинетика данных процессов в зависимости от изменения кислотности рабочего раствора. Отмечено незначительное изменение механических характеристик аморфного сплава Fe₉₂Si₆B₂ (предела прочности, микротвердости, модуля Юнга) в результате воздействия на него рабочего раствора, содержащего водород.

Ключевые слова: аморфные сплавы, водородосодержащие среды, твердотельная диффузия, микротвердость, предел прочности, оксиды железа

DOI: 10.31857/S0044185621060176

введение

Аморфные магнитомягкие металлические сплавы с низкой коэрцитивной силой и высокой намагниченностью интенсивно используются в качестве сердечников трансформаторов, элементов генераторов, деталей в различных датчиках [1-4] и др. При эксплуатации они могут быть подвержены действию различных естественных факторов, в частности, влиянию коррозионных и водородосодержащих сред. Известно, что коррозию и наводороживание материала практически невозможно устранить [5-7]. Коррозионные разрушения, протекающие с водородной деполяризацией (под воздействием кислых растворов), являются наиболее распространенными [8–11]. При этом аморфные металлические сплавы проявляют заметную чувствительность к охрупчивающему воздействию водорода [12].

Расширение спектра применения аморфных металлических сплавов ставит задачи по исследованию структуры и свойств этих материалов после различного рода воздействий, в частности, после выдержки в средах, ведущих к наводороживанию и коррозии. Увеличение сроков эксплуатации изделий из аморфных металлических сплавов находится в обратной зависимости от содержания в них водорода. Степень наводороживания металлических сплавов определяется диффузионной способностью водорода. Последнюю можно оценить, измеряя плотность тока диффундирующего водорода через мембрану, изготовленную из исследуемого сплава.

В связи с этим, цель работы состоит в исследовании твердофазной диффузии водорода через мембрану, изготовленную из аморфного сплава $Fe_{92}Si_6B_2$, и изменения механических характеристик такой мембраны (предела прочности, пластичности, микротвердости, модуля Юнга) после воздействия водородосодержащих растворов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

При исследовании твердофазной диффузии водорода через мембрану, использовали аморфный металлический сплав на основе железа Fe₉₂Si₆B₂, полученный методом спиннингования. Аморфи-



Рис. 1. Рентгенограмма аморфного сплава Fe₉₂Si₆B₂.

зацию сплава проверяли рентгенографическим методом на дифрактометре D2 Phaser (вид дифрактограммы сплава представлен на рис. 1). В качестве характеристики твердофазной диффузии водорода использовали интегральную плотность тока водорода $(j_{\rm H})$, диффундирующего через мембрану. Мембрану с рабочей площадью $S = 3.63 \times 10^{-4}$ м² и толщиной $\delta = 25 \times 10^{-6}$ м помещали в упрощенную двухкамерную ячейку Деванатхана [13] (рис. 2), изготовленную из стекла "Pyrex". В поляризационную часть ячейки (1) вводили рабочий раствор (состав раствора см. в табл. 1), а в диффузионную (2) – водный раствор 0.01 моль/л перманганата калия (KMnO₄). Продолжительность выдержки в растворе составляла 2 ч при температуре 293 К.

Диффундирующий через мембрану водород, на ее диффузионной стороне, взаимодействует с KMnO₄, переводя его в диоксид марганца (на поверхности мембраны), по уравнению реакции:

$$3H_{abc} + MnO_4^- = MnO_2 + H_2O + OH^-.$$
 (1)

По изменению концентрации раствора $KMnO_4$, определяемой титрованием подкисленным раствором щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$, согласно уравнению реакции:

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 =$$

= 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 10CO_2, (2)



Рис. 2. Схема упрощенной ячейки Деванатхана, использованной для исследования диффузии водорода через мембрану (без внешней поляризации входной стороны мембраны): 1 — поляризационная часть ячейки, 2 — диффузионная часть ячейки, 3 — мембрана, 4 — шайба (фторопласт).

определяли концентрацию водорода, проникающего через мембрану.

Количество перманганата калия, затраченное на пассивацию поверхности металла, определяли в "холостом" опыте (т.е. без заполнения поляризационной части ячейки рабочим раствором). С учетом уравнения (2), количество вещества, прореагировавшего с КМпО₄, равно:

$$V_{\mu}(\text{KMnO}_4) = \Delta C_n(\text{KMnO}_4) V_{\text{srg}} \times 10^{-3} / 5,$$
 (3)

где ΔC_n (KMnO₄) — изменение нормальной концентрации перманганата калия, V_{sy} — объем ячейки равный 4 × 10⁻² л, C_n — нормальность.

$$C_n = \frac{m}{m_e V} = \mu f_{\mathfrak{H}},$$
для KMnO₄: $f_{\mathfrak{H}} = 1/5 - \phi$ актор

эквивалентности. Количество вещества атомарного водорода, вступившего во взаимодействие с перманганатом калия по уравнению (1), можно рассчитать по уравнению:

$$v_{\mu}(\mathbf{H}) = 3v_{\mu}(\mathbf{K}\mathbf{M}\mathbf{n}\mathbf{O}_{4}). \tag{4}$$

Если молярная масса водорода $\mu(H) = 1$ г/моль, то количество вещества числено равно массе $\nu(H) = m(H)$. Тогда интегральная плотность тока j_H для, диффундирующего через мембрану, водорода может быть рассчитана согласно закону Фарадея, по формуле:

$$j_{\rm H} = \frac{m({\rm H})F}{\Theta_{\rm H}S\tau} \,[{\rm A/M}^2],\tag{5}$$

в которой $\mathcal{P}_{\rm H}$ — молярная масса химического эквивалента, F — постоянная Фарадея, τ — продол-

Таблица 1. Состав кислых хлоридных растворов с постоянной ионной силой

Концентрация раствора и его состав					
0.1 моль/л	0.5 моль/л	0.99 моль/л			
HC1 + 0.9 M LiC1	HC1 + 0.5 M LiC1	HC1 + 0.01 M LiC1			

жительность экспериментов в секундах, S -площадь мембраны в м². Окончательно получим: $j_{\rm H} =$ = 885 ΔC_n (KMnO₄).

После проведения экспериментов по диффузии водорода, из аморфной мембраны вырезали образцы размером: 50 × 5 × 0.025 мм, которые подвергали одноосному растяжению на электромеханической машине для статических испытаний – Instron-5565. Состав поверхности образцов исследовали на рентгеновском фотоэлектроном спектрометре SPECS с энергоанализатором PHOIBOS 150 MCD-9 (угол выхода электронов до 90°) при возбуждении монохроматизированным излучением AlKa. Энергия пропускания энергоанализатора была равна 20 эВ для обзорных спектров и 10 эВ для узких сканов. Морфологию поверхности образца оценивали посредством растрового электронного микроскопа Merlin. Микротвердость измеряли на микротвердомере РМТ-3М. Характеристику пластичности сплава определяли методом на изгиб.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В первой части работы исследовали зависимость величины плотности тока диффундирующего через мембрану водорода (без катодной поляризации) от концентрации рабочего раствора (рис. 3).

Из приведенной иллюстрации следует, что с ростом кислотности среды, величина *j*_Н для исследуемого сплава существенно снижается. При рассмотрении процесса твердофазной диффузии атомарного водорода из водно-кислых растворов через мембрану аморфного сплава, необходимо учитывать особенности самой аморфной структуры. В частности, неоднородность активных центров поверхности у аморфных сплавов будет выше, чем у кристаллических структур, следовательно, для количественной оценки диффузии необходим поиск изотермы, соответствующей процессу адсорбции частиц из раствора. В частности, возможными изотермами адсорбции могут быть зависимости, предложенные М.И. Темкиным и А.Н. Фрумкиным [14, 15], однако для их идентификации необходимы дополнительные исследования. Полагая, что наводороживание металлических сплавов контролируется процессами твердофазной диффузии водорода, можно утверждать, что зависимость наводороживания от концентрации кислотной среды будет соответствовать зависимости для твердофазной диффузии водорода. С учетом механизмов реакции выделения водорода, интегральные схемы наводороживания можно представить в виде изображенном на рис. 4.

Кристаллическим структурам соответствует схема I: в результате деполяризации образуется



Рис. 3. Зависимость интегральной плотности диффундирующего водородного тока от концентрации водорода в рабочем растворе.

 H_{ads} – адсорбированный водород, который может объединяться в молекулярный водород H₂ (схема I-а)) или переходить в абсорбированный (схема I-б)). В случае аморфных сплавов (схема II): на первом этапе происходит разряд сольватированного иона водорода, на поверхности аморфного сплава и образование надповерхностного (по отношению к обрабатываемым сторонам и объему аморфной мембраны) адсорбированного атома водорода – H^r Затам розможни пра ратри: (а) разуния ро

H^r_{ads}. Затем возможны две ветви: (а) реакция рекомбинации (реакция Тафеля) с последующим процессом роста пузырька газа – нуклеацией (образование водорода 3D) [16]; реакция (б) это равновесие надповерхностного H^r_{ads} и подповерхностного H^S_{ads} атомов водорода. При этом подповерхностный водород Н^S_{ads} способен переходить в абсорбированный водород H_{abs}^V , то есть в объем твердой фазы, что порождает еще две ветви реакции: (в) молизация абсорбированного водорода H_{abs}^{V} в объеме твердой фазы и (г) химическое вза-имодействие абсорбированного атомарного водорода Н^V_{abs} с атом-ионами металла, с образованием гидридов соответствующих металлов (MeH_x). Основной процесс в схеме II будет определяться некоторой пороговой величиной свободного объема [17] в твердой фазе. Ниже этой величины абсорбированный водород способен образовать только гидрид – в силу отсутствия достаточного пространства для молизации. В этом случае должно наблюдаться небольшое увеличение прочностных характеристик и электропроводности материала [18]. При этом непосредственное обнаружение гидридов может быть осложнено, ввиду их нестабильного поведения вне ячейки с рабо-



Рис. 4. Механизмы водородных реакций для твердофазной диффузии; *j* – плотность тока (эквивалент скорости химических реакций в электрохимической кинетике), нижний индекс при букве обозначает разновидность этой плотности тока в различных подсистемах исследуемой среды: *1* – плотность тока, характеризующая скорость реакции разряда; М – плотность тока, характеризующая скорость реакции рекомбинации; Н – плотность тока диффузии водорода через мембрану.

чим раствором. Если величина свободного объема выше пороговой величины, то происходит процесс молизации и имеет место водородное охрупчивание материала.

Для проверки осуществимости реакций, предложенных в схемах на рис. 4, проводилось исследование поверхности исходных и обработанных аморфных мембран методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На рис. 5 представлены обзорные (survey) спектры исходного (а) и обработанного (б) образцов, в которых присутствуют линии компонентов сплава Fe, Si, а также линии кислорода и углерода (как компоненты оксидных фаз, адсорбированной воды и неизбежных углеродсодержащих загрязнений).

После обработки мембраны кислотным раствором на спектрах наблюдаются линии соединений Cl, N, C, обусловленные продуктами взаимодействия поверхности мембраны с электролитом (Cl) и атмосферой (N. C). Хлор-ион проявляется только в спектрах обработанного образца (энергии связи 199 эВ (см. рис. 5)), что позволяет предположить образование его соединения с железом $(хлорид железа(II) - FeCl_2)$ [19], в результате прохождения реакций в ячейке Деванатхана. Кроме того, спектры указывают на различие в поверхностном составе исходного и обработанного образцов, выраженное в заметном обогащении бором и обеднении кремнием, присутствующими, в основном, в виде окисленных соединений. Наблюдается также существенное увеличение оксидного железосодержащего слоя на обработанных образцах. Это подтверждается также спектрами высокого разрешения железа и кислорода (рис. 5). Так, в спектре обработанного образца линия элементного железа (707 эВ) почти исчезает, а в спектре кислорода линия O 1s с энергией связи 531.5 эВ, отвечающая гидроксидным группам, более интенсивна, чем O^{2–} (530 эВ), тогда как в исходном образце их соотношение обратное.

Детальное описание спектра железа затруднительно из-за наличия нескольких форм железа, каждая из которых обладает мультиплетной структурой [20–22]. Сопоставление спектров Fe 2p со спектрами кислорода позволяет полагать, что основным компонентом на обработанном образце является гетит FeOOH, при его отсутствии или низкой концентрации в исходном образце.

Таким образом, спектральный анализ позволяет обобщенно сделать вывод о том, что снижение интегрального тока диффундирующего водорода обусловлено процессами окисления металлического железа и образования на поверхности хлорида, оксидов и гидроксидов железа (в частности, FeOOH), бора и кремния. Обозначенные соединения могут блокировать доступ водорода к металлу, образуя пространственный барьер. При этом сам процесс окисления может продолжаться до полного растворения исходного образца. Образование оксидов железа, в т.ч. Fe_3O_4 и оксигидроксида FeOOH может происходить в результате реакций раствора соляной кислоты с желе-


Рис. 5. Обзорные фотоэлектронные спектры и узкие сканы областей Fe 2p, O 1s, Cl 2p и B 1s и Si 2p: (а) контрольный образец (без воздействия), (б) образец, обработанный раствором с концентрацией 0.1 моль/литр HC1.

зом: Fe + 2HCl = FeCl₂ + H₂↑, с последующим частичным гидролизом хлорида железа(II) $FeCl_2 + HOH = Fe(OH)Cl + HCl,$ и взаимодействием образующихся соединений железа между собой и молекулярным кислородом, растворенным в рабочем растворе: $FeCl_2 + 4Fe(OH)Cl + O_2 =$ = Fe₃O₄ + 2FeCl₃ + 2H₂O. Кроме того, гидролиз хлорида железа(II) может протекать совместно с доокислением железа до состояния Fe³⁺ по реакции: $4\text{FeCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{FeO(OH)} + 8\text{HCl}.$ Представленные реакции также могут быть выражены в ионном виде: Fe + $2H^+ = Fe^{2+} + 2H_{ads}$; $\begin{aligned} H_{ads} + H_{ads} &= H_2^{\uparrow}; 4Fe^{2+} + 6H_2O + O_2 = 4FeO(OH) + 8H^+; \\ Fe^{2+} + 4Fe(OH)^+ + O_2 &= Fe_3O_4 + 2Fe^{3+} + 2H_2O; \\ Fe^{2+} + HOH &= Fe(OH)^+ + H^+, \text{ rge } H_{ads} - \text{ agcop6u-} \end{aligned}$ рованный водород. Как следует из представленных уравнений реакций, водород, высвобождающийся из рабочего кислотного раствора, может не только диффундировать через аморфную мембрану, но и затрачиваться на формирование поверхностных оксидов, блокирующих прохождение оставшихся свободных атомов водорода. При максимально изученной концентрации соляной кислоты реакция разряда идет с максимальной скоростью, в дальнейшем, образующийся атомарный водород образует молекулы H₂ и перехо-

дит в газовую фазу. В этом случае весь процесс ограничивается, вероятно, стадией нуклеации газового пузырька на металлической поверхности. Этот эффект наблюдается на эксперименте. При этом активные центры поверхности могут блокироваться продуктами взаимодействия железа с рабочим раствором, поэтому процесс твердофазной диффузии протекает с незначительной скоростью, по сравнению с образованием молекулярного водорода. При уменьшении концентрации HCl, скорости процессов твердофазной диффузии и образования молекулярного водорода оказываются соизмеримы, так как не все адсорбционные центры блокированы продуктами коррозии железа. В этом случае поток диффузии водорода будет выше, чем при максимальной кислотной концентрации, в результате выравнивания скоростей параллельно протекающих процессов. Выполненный анализ химических превращений на поверхности аморфного сплава позволяет сделать заключение о правомочности процессов, представленных на рис. 4 (схема II ветвь (а) и ветви (б), (в)). Вероятность образования гидридов металлов или молизации можно косвенно подтвердить исследованиями механических свойств. Отметим, что приведенные уравнения реакций описывают предполагаемые пути



Рис. 6. Макроскопическая картина разрушения аморфного сплава $Fe_{92}Si_6B_2$ после деформации: (а) концентрация водорода 0 моль/литр; (б) концентрация водорода 0.5 моль/литр HC1 + 0.5M LiC1; (в) ветвление трещин в области вершины трещины аморфного сплава $Fe_{92}Si_6B_2$ после деформации (концентрация водорода 0.5 моль/литр HC1 + 0.5 M LiC1); (г) образование складок на поверхности (концентрация водорода 0.99 моль/литр HC1 + 0.01 M LiC1).



Рис. 7. Аморфный сплав Fe₉₂Si₆B₂: (а) оксиды калия и марганца, образовавшиеся на поверхности сплавов; (б) образование слоистых структур. Рабочий раствор 0.99 моль/литр HC1 + 0.01 M LiC1.

образования соединений железа, однако более детальный разбор механизма процесса возможен на основании электрохимических и импедансных измерений.

Во второй части работы экспериментально установлено, что после действия водородосодержащей среды изменяются механические характеристики аморфного сплава на основе железа. Исследованы морфологические особенности процесса разрушения указанного сплава при его одноосном растяжении, после проведения экспериментов по диффузии водорода (рис. 6а, 6б). При разрушении образуются ветвящиеся трещины (рис. 6в) и складчатые структуры (рис. 6г). При ветвлении трещины на поверхности образца формируются ступени, величина которых колеблется от 200 до 700 нм. На самой поверхности разрушения наблюдается характерный "венный" узор. При увеличении концентрации водорода в рабочем растворе, деформационный рельеф существенно не меняется, а деформация происходит также — с образованием складок, размеры которых достигают ~1 мкм. Со стороны, противоположной действию рабочего раствора, образуется пленка "чешуйчатой" структуры из оксидов калия и марганца (рис. 7а), в процессе контакта с наводороживающей средой. Имеют место процессы расслоения образцов (рис. 76).

Экспериментально установлено, что воздействие наводороживающих сред в исследуемых концентрациях изменяет предел прочности аморфного сплава на основе железа. При небольших концентрациях водорода (0.1 моль/л HC1 + + 0.9 M LiC1) предел прочности несколько уменьшается ~5%. При последующем увеличении концентрации водорода предел прочности возрастает приблизительно на 35% (рис. 8).



Рис. 8. Изменение предела прочности (σ) и микротвердости (H_v) мембран из аморфного сплава $Fe_{92}Si_6B_2$, вызванных диффузией водорода. Каждая точка построена по 10 замерам.

Модуль Юнга изменяется в пределах погрешности измерений и составляет ~ 86 ГПа. Микротвердость исследуемых образцов, с повышением концентрации HCl и уменьшением концентрации LiCl, снижается в пределах 10%, ввиду образования оксидных пленок и частичного травления аморфной мембраны кислотным раствором.

Исследование образцов методом на изгиб показало, что характеристика пластичности є, определяемая по формуле: $\varepsilon = h/(D-h)$ где h – толщина ленточного образца, D – расстояние между параллельными пластинами, остается постоянной, в пределах погрешности измерений, и равна 1, т.к. образцы при испытаниях не разрушались. Это говорит о том, что в образцах, при данном временном воздействии, охрупчивание аморфной мембраны — за счет прямого действия водорода, практически, не происходит. Однако образование гидридов может влиять на небольшое изменение механических свойств аморфного сплава по схеме II, ветви (б), (г). Образующиеся на поверхности оксиды калия и марганца могут приводить к снижению показателя микротвердости.

выводы

1. Диффузия водорода через мембрану из аморфного сплава уменьшается с ростом кислотности среды (при неизменной ионной силе раствора). Такую зависимость можно объяснить с точки зрения существования двух форм адсорбированного атомарного водорода на поверхности аморфного сплава: надповерхностного – Н^г и подповерхностного H^S, находящихся в динамическом равновесии. Эти формы водорода проявляются в ходе конкурирующих процессов поверхностной молизации и образования гидридов, осуществление которых определятся концентрацией рабочего кислотного раствора. Поэтому, исследуемый сплав будет подвергнут большему наводороживанию в менее кислых растворах. Предложена схема, поясняющая указанные процессы.

2. Наблюдаемое незначительное изменение механических свойств обусловлено, в большей степени, не диффузией водорода, а вторичными химическими процессами (формирование оксидов), протекающими на поверхности мембраны из аморфного сплава $Fe_{92}Si_6B_2$. К изменению механических характеристик может приводить и образование гидридов металлов, но это предположение нуждается в дополнительных исследованиях.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 18-01-00513_а). Часть исследований выполнена на оборудовании ЦКП ТГУ имени Г.Р. Державина. Исследование методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выполнялось на оборудовании ЦКП Красноярского научного центра СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Sakurai Y., Hamakawa Y., Masumoto T., Shirae K., Suzuki K. // Current topics in amorphous materials: Physics and Technology. Elsevier, 1993. p. 433.
- 2. *Glezer A.M., Permyakova I.E.* // Melt-Quenched Nanocrystals. CRC Press, 2013. P. 369.
- Glezer A.M., Shurygina N.A. // Amorphous-Nanocrystalline Alloys. CRC Press, 2017. p. 458.
- 4. *Liu Z., Luo Y., Yu D. et al.* // Xiyou Jinshu/Chinese J. Rare Metals. 2019. V. 43. Iss. 1. P. 108.

- Zaprianova V., Raicheff R., Kashieva E. et al. // J. Materials Science Letters. 1995. V. 14. Iss. 23. P. 1643.
- Viswanadham R.K., Green J.A.S. et al. // Scripta Metallurgica. 1976. V. 10. Iss. 3. P. 229.
- Pluzhnikova T., Fedorov V., Sidorov S. et al. // AIP Publishing. 2016. V. 1698. P. 020005-1.
- Li M., Bai L., Wu S. et al. // ChemSusChem. 2018. V. 11. Iss. 10. P. 1722.
- Hirscher M., Mössinger J., Kronmüller H. // Nanostructured Materials. 1995. V. 6. Iss. 5–8. P. 635.
- Yamaura S., Inoue A. // J. Membrane Science. 2010. V. 349. Iss. 1–2. P. 138.
- Nishimura R., Habazaki H., Kawashima A. et al. // Materials Science and Engineering: A. 1991. V. 134. P. 1074.
- Spivak L.V., Skryabina N.Ye. // Int. J. Hydrogen Energy. 1999. V. 24. P. 795.

- Devanathan M.A.V., Stachurski Z. // Proc. R. Soc. Lond. A. 1962. Vol. 270. P. 90.
- Ayawei N., Ebelegi A.N., Wankasi D. // J. Chemistry. 2017. V. 2017. P. 1.
- Levi M.D., Aurbach D. // Electrochim. Acta. 1999. V. 45. P. 167.
- 16. Kashchiev D. // Butterworth-Heinemann. 2000. P. 544.
- 17. Launey M.E., Kruzic J.J., Li C. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 1.
- 18. Goltsov V.A. // Mater. Sci. Eng. 1981. V. 49. P. 109.
- Kishi K., Ikeda S. // The J. Physical Chemistry. 1974. V. 78. P. 107.
- Mills P., Sullivan J.L. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1983.
 V. 16. P. 723.
- 21. Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P. et al. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. P. 2717.
- 22. Tan B.J., Klabunde K.J., Sherwood P.M.A. // Chemistry of Materials. 1990. V. 2. P. 186.