### Исследование микрорельефа поверхности и диэлектрических свойств композиций ПП+ТИп<sub>0,98</sub>Ce<sub>0,02</sub>Se<sub>2</sub>

#### Э. М. Годжаев<sup>а</sup>, С. С. Сафарова<sup>а</sup>, Д. М. Кафарова<sup>b</sup>, К. Д. Гюльмамедов<sup>a</sup>, Х. Р. Ахмедова<sup>a</sup>

<sup>а</sup>Азербайджанский технический университет,

пр. Г. Джавида, 25, г. Баку, А3-1000, Азербайджанская Республика, e-mail: <u>geldar-04@mail.ru</u> <sup>b</sup>Азербайджанский архитектурно-строительный университет, ул. Айна Султанова, 5, г. Баку, А3-1073, Азербайджанская Республика

Изложены результаты исследования микрорельефа поверхности и температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и диэлектрической потери композиционных материалов  $\Pi\Pi + T l In_{0.98} Ce_{0.02} Se_2$ .

Ключевые слова:  $\Pi\Pi$ + $TlIn_{0,98}Ce_{0,02}Se_2$ , зондовая микроскопия, кластеры, диэлектрические потери.

УДК 621.315.592.541.65

#### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы исследования в области создания материалов со специальными и практически важными электрофизическими свойствами на основе полимерных структур представляют огромный интерес [1]. Следует отметить, что в зависимости от природы, размера, формы, характера распределения наполнителя полимерная композиция может быть электропроводящей, антистатической или же диэлектрической. По этим причинам выводы различных авторов отличаются относительно природы проявления тех или иных электроактивных свойств композитов при наполнении полиолефинов разными пьезонаполнителями [2].

Для получения новых композиционных материалов пользуются наполнителями органической и неорганической природы. В относительно новых работах наполнителем служат тройные полупроводниковые соединения типа TlSe. Проведенные исследования показали, что композиции ПЭВП+TlInSe<sub>2</sub> и ПП+TlInSe<sub>2</sub> являются высококачественными электретными материалами с временами жизни, в 5÷13 раз превышающими чистые полимеры [3–4].

В последующих работах был исследован и микрорельеф поверхности композиций TlIn<sub>0,98</sub> Ce<sub>0,02</sub>Se<sub>2</sub> методами атомно-силового микроскопа.

В то же время, сканирующая зондовая микроскопия – один из мощных современных методов исследования морфологии и локальных свойств твёрдого тела с высоким пространственным разрешением. За последние 10 лет эта экзотическая методика, доступная лишь ограниченному числу исследовательских групп, превратилась в широко распространённый и успешно применяемый инструмент для исследования свойств поверхности. Сегодня практически ни одна работа в области физики поверхности и тонкоплёночных технологий не обходится без методов сканирующей зондовой микроскопии. Развитие сканирующей зондовой микроскопии послужило также основой для развития новых методов нанотехнологий – технологий создания структур с нанометровыми масштабами. Зондовая микроскопия – это бурно развивающаяся область техники и прикладных научных исследований.

С учетом этого, в работах [5] был исследован микрорельеф поверхности композиций ПЭВП+ +TIInSe<sub>2</sub> и ПП+TIInSe<sub>2</sub> методами атомносилового микроскопа.

В настоящей работе излагаются результаты исследования микрорельефа поверхности с помощью атомно-силового микроскопа и диэлектрических свойств полимерных композиций с добавкой TlIn<sub>0.98</sub> Ce<sub>0.02</sub>Se<sub>2</sub>.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В сканирующих зондовых микроскопах исследование микрорельефа поверхности и её локальных свойств проводится с помощью специального метода приготовленных зондов – в виде игл. Размеры рабочей части таких зондов – порядка 10 нм. Характерное расстояние между зондом и поверхностью образцов в зондовых микроскопах по порядку величин составляет 0,1–10 нм. В основе работы зондовых микроскопов лежат различные типы взаимодействия зонда с поверхностью.

Процесс сканирования поверхности в сканирующем зондовом микроскопе имеет сходство с

движением электронного луча по экрану в электронно-лучевой трубке телевизора. Зонд движется вдоль линии сначала в прямом, а потом в обратном направлении, затем переходит на следующую строку. Движение зонда осуществляется с помощью сканера небольшими шагами под действием пилообразных напряжений, формируемых цифроаналоговыми преобразователями. Регистрация информации о рельефе поверхности производится, как правило, на прямом проходе при двух условиях: зонд в процессе сканирования должен коснуться всех точек поверхности, и каждый раз - только одной ее точки. Если же зонд при сканировании не может достигнуть некоторых участков поверхности (например, если образец имеет нависающие участки рельефа), то лишь частично рельеф восстанавливается. Причём чем большего числа точек касался зонд, тем достовернее можно реконструировать поверхность.

Для получения полимерного композита в соответствии со стехиометрией порошок полимера (полипропилен) перемешивают с порошком полупроводникового материала. Затем из смеси прессуют пленки толщиной 100 мкм при температуре плавления полимерной матрицы и давлении 10÷15 МПа между алюминиевой фольгой. Изготовленные образцы с фольгой быстро охлаждают в воде и фольгу удаляют. После этого указанные пленки поляризуют в коронном разряде в системе электродов игла-плоскость напряжением 6 кВ в течение 3·10<sup>2</sup> с. Расстояние между иглой и плоскостью выбирают ~ 1·10<sup>-2</sup> м.

Добавкой полупроводникового материала  $TIIn_{0,98}Ce_{0,02}Se_2$  в соотношении 3–5 об. % служит полимерная композиция в соотношении 95–97 об.%. Образцы получены горячим прессованием из смеси порошков и наполнителя  $TIIn_{0,98}$   $Ce_{0,02}Se_2$  с дисперсностью до 50 мкм. Смешивание порошков полимера и наполнителя осуществлялось на лабораторной мельнице при комнатной температуре, а затем горячим прессованием при  $10^7$  Па.

Электретно-термический анализ проведен стандартным способом [6]: композиты помещались между двумя закороченными через электрометрический вольтметр B7–42 электродами в обогреваемую измерительную ячейку [7]. Запись спектров тока термостимулированной деполяризации в диапазоне 293–523К производили при линейном росте температуры образца со скоростью 5 К/мин.

Толщина образца и диаметр верхнего электрода (для определения площади) измеряются автоматически, при помощи штангенциркуля. Для этого образец помещается между двумя плоскими электродами круглой формы. Емкость и тангенс угла диэлектрических потерь измеряется одновременно.

Диэлектрическая проницаемость материала вычисляется по измеренным значениям емкости, толщины образца и площади электродов.

Диэлектрическая проницаемость є рассчитывается по формуле

$$\varepsilon = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S},$$

где C – измеряемая электроемкость образца,  $\Phi$ ;  $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \Phi$ /м; d – диаметр образца, м; S – площадь образца, м<sup>2</sup>.

Тангенс угла диэлектрических потерь tgб измеряется непосредственно. Таким образом, для каждого из выбранных диэлектриков должны быть измерены емкость и тангенс угла диэлектрических потерь, соответствующие частотам 1 кГц.

Образец устанавливается между двумя электродами в измерительную ячейку. Затем он нагревается в ячейке (нагреватель вмонтирован в крышку) с постоянной скоростью 2 К/мин. Температура образца регистрируется с помощью термопары и измерителя температуры, а диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери – при помощи измерительного моста LCR E7-8. Нагревания с постоянной скоростью добиваются с помощью трехЛАТР-онной системы.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования микрорельефа поверхности композиций АСМ приведены на рис. 1-4. На рис. 1 показаны плоскостные изображения участка поверхности композиций ПП+ + x об.% TlIn<sub>0.98</sub>Ce<sub>0.02</sub>Se<sub>2</sub>, где x = 3; 5; 10. Исследование проводилось без предварительных обработок. Согласно полученным данным, изменение количества добавки существенно изменяет морфологию поверхности композитов и сглаживает дефекты исследуемых образцов. На объемном изображении (рис. 2) отчетливо видно, что с увеличением добавки от 3 до 5% происходит сглаживание поверхности композита, а с увеличением до 10 об.% шероховатость поверхности увеличивается, то есть ее неоднородность растет. Отметим, что композит ПП + 5 об.% TlIn<sub>0.98</sub> Се<sub>0.02</sub>Se<sub>2</sub> является высококачественным электретным материалом с временем жизни, в 13 раз превышающим чистый ПП [8].

На рис. 3 приводится гистограмма поверхности композиций, а на рис. 4 – спектр Фурье. Результаты исследования состояния поверхности композиций указывают на сложный неоднородный характер приграничного слоя материала.

Рельеф поверхности свидетельствует о шероховатостях в пределах 30 нм с резкими перепадами. Расплывчатый спектр Фурье указывает на



**Рис. 2.** Объемное АСМ-изображение поверхности: 3 об. % TlIn<sub>0.98</sub>Ce<sub>0.02</sub>Se<sub>2</sub> (a); 5 об. % TlIn<sub>0.98</sub>Ce<sub>0.02</sub>Se<sub>2</sub> (b); 10 об. % TlIn<sub>0.98</sub>Ce<sub>0.02</sub>Se<sub>2</sub> (в).



**Рис. 3.** Гистограмма поверхности: 3 об. % TlIn<sub>0,98</sub>Ce<sub>0,02</sub>Se<sub>2</sub> (a); 5 об. % TlIn<sub>0,98</sub>Ce<sub>0,02</sub>Se<sub>2</sub> (б); 10 об. % TlIn<sub>0,98</sub>Ce<sub>0,02</sub>Se<sub>2</sub> (в).

наличие в приграничных кластерах различных химических элементов. Исследование спектра Фурье позволяет сделать вывод о том, что в приграничном слое исследованных композитов образуются кластеры, состоящие из атомов схожих размеров.

Исследование диэлектрических свойств композиций ПП + x об.% Tlln<sub>0,98</sub>Ce<sub>0,02</sub>Se<sub>2</sub>, где x = 0; 3; 5 и 10, проводилось в температурном интервале 300-420К.

Результаты исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(T)$ композитов ПП+TIIn<sub>0.98</sub>Ce<sub>0.02</sub>Se<sub>2</sub> приводятся на рис. 5. Как следует из рис. 5а, с увеличением содержания TIIn<sub>0.98</sub>Ce<sub>0.02</sub>Se<sub>2</sub> в композиции на основе ПП в зависимости  $\varepsilon(T)$  наблюдается незначительный рост  $\varepsilon$  в интервале 300–380К в связи с размягчением полимера, а с дальнейшим увели-

3



**Рис. 5.** Температурные зависимости (а) диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь (б) композиций ПП + Tlln<sub>0.98</sub>Ce<sub>0.02</sub>Se<sub>2</sub> при содержании наполнителя, %: 1 – ПП 100; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 10.

чением температуры имеет место слабое уменьшение диэлектрической проницаемости. С ростом содержания наполнителя диэлектрическая проницаемость увеличивается во всем исследованном температурном интервале.

На рис. 5б представлены результаты исследования зависимости  $tg\delta = f(T)$  композиций ПП + TIIn<sub>0,98</sub>Ce<sub>0,02</sub>Se<sub>2</sub> в интервале 300–420К. Как следует из рисунка, изменение температуры от комнатной до 380К приводит к увеличению диэлектрической потери, которая в свою очередь достигает своего максимального значения и уменьшается, что характерно для всех композиционных материалов и чистого полипропилена.

Подобный ход кривых, бесспорно, связан с изменением времени релаксации  $\tau$  с температурой. При низких температурах, когда  $\tau$  велика и значительно превосходит период изменения поля, диполи макромолекулы практически не успевают ориентироваться, что эквивалентно «упругому» отклику. Когда в результате повышения температуры время релаксации падает до значения, близкого к периоду изменения поля, tg $\delta$  начинает быстро расти. При выполнении условия  $\omega = 1/\tau$  на кривой tg $\delta = f(T)$  появляется максимум. При дальнейшем снижении времени релаксации вследствие повышения температуры диэлектрические потери падают.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовался микрорельеф поверхности композиционных материаллов ПП +  $x \text{ об.\% TIIn}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{Se}_2$ , где x = 3; 5; 10, методами атомно-силового микроскопа. Выявлено, что в приграничном слое композитов образуются кластеры, состоящие из атомов схожих размеров.

Изучались температурные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрической потери композитов ПП + TIIn<sub>0,98</sub>Ce<sub>0,02</sub>Se<sub>2</sub> в интервале температур 300–420К. Оказалось, что вследствие повышения температуры до 370К диэлектрические потери уменьшаются в связи с понижением времени релаксации.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Магеррамов А.М., Лобанов А.М., Багиров М.А., Гилимянов Ф.Г. Влияние влаги на диэлектрические свойства при сверхвысоких частотах высоконаполненных композитов на основе полипропилена. Пластические массы. 1993, (5), 19–21.
- Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Потапов В.К. Нанокомпозиционные металлополимерные пленки, сенсоры, каталитические и электрофизические свойства. Вестник Московского университета. 2001, 42(5) 325–331.
- Магеррамов А.М., Нуриев М.А., Велиев И.А., Сафарова С.И. Короноэлектреты на основе композитов полипропилена, диспергированных полупро-

водниковым наполнителем Tl<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub>. Электронная обработка материалов. 2009, **45**(2), 84–88.

- Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Османова С.С., Нуриев М.А., Аллахяров Э.А. Зарядовое состояние композиции на основе полиэтилена с полупроводниковым наполнителем TlInSe<sub>2</sub>. Электронная обработка материалов. 2007, 43(2), 84–88.
- 5. Миронов В. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: *Техносфера*, 2004. С. 197–201.
- Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Сафарова С.И., Нуриев М.А., Рагимов Р.С. Диэлектрические свойства полимерных композитов с полупроводниковым наполнителем. Электронная обработка материалов. 2008, 44(6), 66–71.

- 7. Сажин Б.И. Электрические свойства полимеров. 1986. 224 с.
- 8. Патент № I 2010 0049. Композиционный материал для электрета. Годжаев Э.М., Сафарова С.И., Нуриев М.А., Рагимов Р.С. Баку, 07.06.2010.

Поступила 23.02.12 После доработки 06.03.12 Summary

The paper deals with the results of the investigation of surface microrelief and temperature dependences of dielectric permeability and dielectric loss of composite materials  $PP + TlIn_{0.98}Ce_{0.02}Se_2$ .

Keywords:  $PP+TlIn_{0.98}Ce_{0.02}Se_2$ , probe microscopy, clusters, dielectric losses.

### Воздействие электрических разрядов и окислительных агентов на водные растворы смеси двух органических красителей

А. В. Хлюстова<sup>а</sup>, А. И. Максимов<sup>а</sup>, Д. С. Панова<sup>b</sup>

<sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской Академии наук, ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия, e-mail: <u>kav@isc-ras.ru</u> <sup>b</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр-т, 7, г. Иваново, 153000, Россия

Изучаются воздействия электрических подводных разрядов на водные растворы смеси двух красителей. Экспериментальные результаты показали, что действие электрических разрядов может не вызывать деструкцию органических красителей. Согласно полученным данным, действие диафрагменного разряда всегда приводит к деструкции обоих красителей. Комбинирование электрических разрядов с озоном ускоряет процесс деколоризации раствора в несколько раз. Представлен возможный механизм разложения двух красителей на первичных стадиях процесса.

Ключевые слова: подводные электрические разряды, озон, пероксид водорода, механизм деструкции.

УДК 537.525

В последние десятилетия появились работы, освещающие деструкцию органических соединений под воздействием различных типов электрических разрядов и окислительных агентов. Ранее проведенные исследования [1-2] показали, что действие электрического разряда приводит к обесцвечиванию растворов красителей, деструкции большой органической молекулы и образованию более мелких осколков [3]. В [4] рассматривается действие импульсной короны над поверхностью водного раствора амарантового азокрасителя в атмосфере кислорода. Полное удаление красителя из раствора достигается за 1 час обработки. Использование диэлектрического барьерного разряда для разложения азокрасителя рассматривалось в [5]. Время и степень удаления последнего зависят от скорости газового потока, начальной рН раствора, концентрации растворенного красителя, природы газа и мощности. Полученные данные показали, что деколоризация красителя в атмосфере чистого кислорода и при средней мощности реактора происходит за 2 минуты, а полное удаление из раствора – за 90 минут. В ряде публикаций рассматриваются так называемые передовые окислительные методы для обесцвечивания сточных вод [6]. К ним относят различные комбинации озона, пероксида водорода и УФ излучения. Использование H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> производится только в присутствии ионов Fe<sup>2+</sup> (реакция Фентона). Согласно экспериментальным данным, с помощью УФ излучения  $(\lambda = 254 \text{ нм})$  окрашенные сточные воды обесцвечиваются за 1-3 часа (степень обесцвеченности

30-47%). В случае применения озона обесцвечивание красителей протекает очень медленно, несмотря на высокую концентрацию О<sub>3</sub>, комбинирование озона и УФ позволяет снизить время деколоризации до 30 минут. Комбинация УФ и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> может приводить к 99% деструкции органики за 120 минут. Полная деколоризация некоторых отдельных красителей происходит за 90 минут при одновременном действии озона и пероксида водорода. Воздействие отрицательного коронного разряда на поверхность водного раствора метиленового голубого изучалось в работе [7]. Авторы предположили, что активными частицами, инициирующими процесс окисления, являются озон, атомарный кислород, радикалы ОН и гидроксил-ионы. Обесцвечивание раствора имело место спустя 5 часов. В [8] проводилось сравнение действия тлеющего и диафрагменного разрядов на водный раствор метиленового голубого. Уже после 10 минут обработки диафрагменным разрядом наблюдалось полное обесцвечивание раствора, в то время как под действием торцевого разряда такой эффект достигается только спустя 40 минут. Анализ общего спектра поглощения и химического состава раствора после обработки показал, что действие диафрагменного разряда приводит к более глубокой деструкции, чем действие тлеющего.

Детальное изучение химических процессов, протекающих под действием электрических разрядов, необходимо для разработки возможных технологических процессов очистки. Несмотря на то, что иногда для сброса или последующего повторного использования достаточно обесцвечивания сточных вод, необходимо знать, до какой степени происходит деструкция органической молекулы. Реальные сточные воды, например, красильных цехов текстильных предприятий, представляют собой смесь нескольких красителей. Цель нашей работы – изучение действия подводных разрядов и окислительных агентов на водные растворы смеси двух красителей.

#### УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Схема рабочей установки подробно описана в [9]. Конструкция ячейки позволяла проводить циркуляцию раствора и непосредственно в процессе воздействия электрического разряда регистрировать изменение его оптической плотности. При этом использовались спектрофотометрические датчики «Лаборатория L-микро» на длинах волн 525 и 595 нм. Электрическими подводными разрядами служили торцевой и диафрагменный разряды. Ток разряда составлял 140-160 (торцевой разряд) и 60-80 мА (диафрагменный разряд), рабочее напряжение не превышало 950 В. Эксперименты продолжались 25 минут. Озон, генерируемый коронным разрядом в отдельной ячейке, и пероксид водорода добавлялись в систему как окислительные агенты.

Смесь красителей готовилась смешением водных растворов двух органических красителей: родамина 6Ж ( $\lambda_{max} = 525$  нм) и прямого голубого ( $\lambda_{max} = 600$  нм) в равных пропорциях. Для создания проводимости раствор подкислялся HCl до pH = 3,5. Начальная концентрация красителей составляла 0,4 мг/л.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные эксперименты воздействия электрических подводных разрядов на красители родамин 6Ж и прямой голубой не в смеси показали, что за время около 60 минут обработки наблюдалась 10% степень деколоризации растворов. На рис. 1 представлены кинетические кривые изменения оптической плотности для родамина 6Ж и прямого голубого в смеси в ходе воздействия торцевого и диафрагменного разрядов в сравнении. Графики для двух красителей представлены раздельно из-за наложения друг на друга некоторых кинетических кривых деколоризации.

Отмечено, что действие только торцевого разряда минимально изменяет оптическую плотность для родамина 6Ж, а в случае прямого голубого даже прослеживается некоторое увеличение значений  $A/A_0$ . Действие диафрагменного разряда приводит к деструкции красителей как родамина 6Ж (рис. 1а), так и прямого голубого (рис. 1б).



**Рис. 1.** Действие подводных электрических разрядов на раствор красителей родамина 6Ж (а) и прямого голубого (б) в смеси: 1 – торцевой; 2 – диафрагменный.

Для объяснения отсутствия эффекта воздействия торцевого разряда на прямой голубой необходимо отметить, что последний относится к красителям с разобщенными азогруппами, для которых характерен эффект внутримолекулярного смешения цветов, то есть цвет красителя приблизительно соответствует цвету смеси красителей, которые могли бы образоваться в результате разрыва молекул по месту разобщающих связей и групп [10]. Тогда можно предположить, что действие электрического разряда разрушает исходную молекулу красителя и приводит к появлению в растворе смеси его составляющих, имеющих максимум поглощения в этой же области спектра.

Известно, что зажигание электрического разряда как над поверхностью, так и в объеме электролита приводит к генерации химически активных частиц, таких как H, OH,  $e_{solv}$ , HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, синглетного кислорода и т.д. Если деструкция красителей происходит в результате взаимодействия окислителей, то с помощью отдельной серии экспериментов можно выяснить роль таких

частиц, как пероксид водорода (в кислой среде взаимодействует HO<sub>2</sub> радикал) и озон. На рис. 2 представлены кинетические кривые изменения оптической плотности раствора смеси при действии окислителей H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+O<sub>3</sub>. Действие озона на раствор приводит к 30% степени деструкции обоих красителей. Добавление к смеси красителей пероксида водорода в начальный период вызывает аналогичную озону эффективность воздействия (рис. 2, кривые 2). Это может означать, что механизм взаимодействия этих окислителей с молекулой красителя одинаковый. Комбинирование двух окислителей не усиливает их действие (эффект аддитивности воздействия) (рис. 2, кривые 3). Объяснение этого может быть следующим. Согласно [11] в водном растворе между пероксидом водорода и озоном протекает реакция



**Рис. 2.** Воздействие окислителей на раствор красителей родамина 6 $\mathcal{K}$  (а) и прямого голубого (б) в смеси: 1 – пероксид водорода; 2 – озон; 3 –  $H_2O_2+O_3$ .

И в растворе имеет место процесс «медленного» окисления органической молекулы растворенным в воде кислородом.

При комбинировании электрических разрядов и окислителей предполагалось, что произойдет

усиление их действия. Действительно, согласно данным, представленным на рис. 3, совместное воздействие электрических разрядов и озона приводит к увеличению скорости деструкции красителей в несколько раз с первых секунд обработки. В случае красителя родамина бЖ (рис. 3а) основной процесс деструкции красителя при действии торцевого разряда и озона происходит в начальные 500 секунд воздействия (рис. 3а, кривая 1), в то время как воздействие диафрагменного разряда и озона вызывает протекание более медленного процесса разрушения красителя (рис. 3а, кривая 2).



**Рис. 3.** Комбинированное действие электрических разрядов и озона на красители родамина 6Ж (а) и прямого голубого (б) в смеси: 1 – торцевой; 2 – диафрагменный.

Интересная картина наблюдается для прямого голубого красителя при воздействии торцевого разряда и озона (рис. 36, кривая 1). В начальные 300–400 секунд воздействия регистрируется уменьшение оптической плотности, а после 500 секунд заметен монотонный рост значений. Объяснить это можно образованием неустойчивой ионной формы диазония, которая способна присоединить к себе отщепленные диаминонафтоловые группы и снова образовать исходную молекулу красителя (схема 1). Протекание данного



Схема 5.

процесса возможно из-за специфики строения красителя в растворе.

Механизм разрушения молекулы красителя прямого голубого при действии электрических разрядов и озона может протекать по следующему механизму. При воздействии сильного окислителя, такого как О<sub>3</sub>, усиленного действием электрического разряда, в молекуле диазокрасителя протекает реакция отщепления аминонафтоловой части молекулы по азотным связям (схема 2) с образованием трех составляющих, которые прозрачны в данной области спектра (600 нм). При помещении красителя родамина 6Ж в кислую среду, образуется ионное состояние (схема 3), которое при воздействии окислительных агентов приводит к отрыву группы NH-Et с обеих сторон молекулы (см. схему 4). Под действием первичных окислительных агентов (OH-радикалов) в первую очередь разрушается кислородный мостик, ответственный за насыщенность окраски, с образованием гидроксогруппы и отрывом эфирной группы. Далее происходит взаимодействие с озоном, приводящее к дальнейшей деструкции молекулы с образованием частицы аминохинона (схема 5, соединение (1)),

9



Рис. 4. Кинетические кривые изменения оптической плотности в максимуме поглощения при комбинировании воздействия электрических разрядов и  $H_2O_2$  на красители родамина 6Ж (а) и прямого голубого (б): 1 – торцевой; 2 – диафрагменный.

(б)

t, c

Дальнейший процесс деструкции может протекать с участием частиц неполного окисления молекул красителей с участием соединения (1).

Мы полагаем, что активные частицы, обладающие восстановительными свойствами (радикалы H,  $e_{solv}$ ), в процессе деструкции молекулы органического красителя не участвуют, так как известно, что воздействие восстановителей приводит к образованию лейкоформ красителей, у которых полностью отсутствует поглощение в видимой области спектра [12].

Результаты экспериментов, проведенных при комбинировании действия электрических разрядов и пероксида водорода, показали, что это не приводит к заметному эффекту воздействия (рис. 4). При воздействии на краситель родамина 6Ж в случае торцевого разряда значение оптической плотности начинает увеличиваться после 300 с обработки (рис. 4а, кривая 1). Причиной этого могут быть химические процессы, происходящие в растворе. Если добавление пероксида водорода рассматривать как дополнительный источник ОН-радикалов, то вначале гидроксилрадикалы участвуют в процессе разрушения кислородного мостика в молекуле красителя по схеме 3, а затем начинают встраиваться в сопряженную л-систему его молекулы. Согласно теории цветности [10] ОН-группа является ауксохромом и при встраивании в систему молекулы красителя вызывает увеличение интенсивности окраски (гиперхромный эффект). На основании этого было предположено, что действие торцевого разряда в присутствии пероксида водорода создает условия для встраивания гидроксогруппы в молекулу красителя, вызывая усиление окраски. Это предположение подтверждается электронными спектрами поглощения.



**Рис. 5.** Изменение оптической плотности растворов красителей родамина 6Ж (а) и прямого голубого (б) в процессе воздействия электрических разрядов совместно с озоном и пероксидом водорода: 1 – торцевой; 2 – диафрагменный.

Для красителя прямого голубого такого эффекта датчик оптической плотности не регистрировал (рис. 4б). Комбинирование пероксида водорода с торцевым разрядом не оказывает существенного влияния на начальных стадиях по сравнению с совместным действием диафрагменного разряда и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Однако это оказывает влияние на степень деструкции по окончании эксперимента (до 35%).

При совместном воздействии торцевого разряда и обоих окислительных агентов (рис. 5) вначале происходит резкое уменьшение значений оптической плотности, а спустя 300 с воздействия регистрируется рост значений для двух красителей. По нашему предположению, при совместном присутствии двух окислителей и торцевого разряда в случае прямого голубого красителя так же, как и в случае красителя родамина 6Ж, создаются условия для встраивания ауксохромной группы ОН в сопряженную лсистему голубого красителя. Как показывают экспериментальные данные, при воздействии диафрагменного разряда, как в присутствии дополнительных окислителей, так и без них, таких условий не возникает.

#### выводы

Экспериментальные результаты показали, что при введении дополнительных окислителей действие электрических подводных разрядов не приводит к деструкции красителей. Комбинирование торцевого разряда с пероксидом водорода создает условия для возникновения гиперхромного эффекта (повышение интенсивности окраски) для красителя родамина 6Ж. В случае прямого голубого красителя условия для такого эффекта возникают при действии торцевого разряда, озона и пероксида водорода. Совместное действие электрических разрядов и озона вызывает интенсификацию процесса деструкции в начальные моменты воздействия.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Захаров А.Г., Максимов А.И., Титова Ю.В. Основные вакономерности плазмоинициированного окисления красителя монохлортриазинового синего в водном растворе. *Текстильная химия*. 1998, (1), 20–23.
- Janca J., Kuzmin S., Maximov A., Titova J., Czernochowski A. Investigation of the Chemical Action of the Gliding and "Point" Arcs Between the Metallic Electrode and Aqueous Solution. *Plasma Chem. Plasma Process.* 1999, **19**, 53–67.
- Mok Y.S., Jo J.O., Lee H.T., Ahn H.T., Kim J.T. Application of Dielectric Barrier Discharge Reactor Immersed in Wasterwater to the Oxidative Degradation of Organic Contaminant. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2007, 27(1), 51–64.

- Mok Y.S., Ahn H.T., Kim J.T. Treatment of Dyeing Wastewater by Using Positive Pulsed Corona Discharge to Water Surface. *Plasma Sci. Technol.* 2007, 9, 71–75.
- Tang Q., Jiang W., Zhang Yi., Wei W., Lim T.M. Degradation of Azo Dye Acid Red 88 by Gas Phase Dielectric Barrier Discharges. *Plasma Chem. Plasma Proc.* 2009. 29. 291–305.
- 6. Al-Kdasi A., Idris A., Saed K., Guan C.T. Treatment of Textile Wastewater by Advanced Oxidation Processes. *Global Nest: Int. J.* 2004, **6**, 222–230.
- 7. Максимов А.И., Сергеева И.Н., Кузьмин С.М. Инициирование процесса окисления красителя неравновесной плазмой в условиях вакуума и плазменно-растворных системах. *Текстильная химия*. 1997, (2), 70–72.
- Сергеева И.Н., Титова Ю.В., Максимов А.И. Исследование действия тлеющего и диафрагменного разрядов атмосферного давления на раствор метиленового синего. Электронная обработка материалов. 2002, (4), 34–39.
- Максимов А.И., Субботкина И.Н. Действие диафрагменного разряда и озона на раствор красителя активного ярко-красного 6С. Электронная обработка материалов. 2013, 49(3), 58–62.
- 10. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984. 592 с.
- 11. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. *Перекись* водорода. М.: Иностранная литература, 1958. 580 с.
- 12. Бородкин В. Ф. *Химия красителей*. М.: Химия, 1981. 248 с.

Поступила 16.03.12 После доработки 07.05.12 Summary

This work studies the action of the electrical underwater discharge on the aqueous solution of the mixture of two dyes. Experimental findings demonstrate that an electrical discharge does not obligatory cause the destruction of organic dyes. While, according to the obtained data, the diaphragm discharge always results in the destruction of both dyes. The combination of the electrical discharge with ozone leads to several-times acceleration of the solution decolorization. A possible mechanism of the destruction of two dyes at the initial stage is suggested.

*Keywords: underwater electrical discharges, ozone, hydrogen peroxide, mechanism of destruction.* 

# Получение металлоуглеродных композиционных наноматериалов электроразрядным методом

А. П. Малюшевская, А. А. Зубенко, Н. И. Кускова, А. Н. Ющишина, А. Н. Корзинова

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, Октябрьский пр., 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, e-mail: <u>defr@iipt.com.ua</u>

Изучена возможность получения металлоуглеродных нанокомпозитных материалов электроразрядным методом. Определены морфологические характеристики, состав и электропроводность порошковых образцов таких металлоуглеродных наноматериалов.

Ключевые слова: электроразрядный метод, металлоуглеродный композит, наночастицы, электрическая проводимость.

УДК 537.528:621.763

#### введение

В настоящее время нанокомпозитные материалы являются объектом возрастающего интереса исследователей. Это обусловлено расширением областей их возможного применения: в наноэлектронике, для аккумулирования и хранения водорода, в качестве антифрикционных и армирующих материалов, магнитных переключателей, оптических фильтров, катализаторов химических реакций. Авторами пока немногочисленных работ в этой области показано, что свойства таких материалов зависят не только от составляющих их компонентов, но и от морфологии и структуры межфазных границ, которые в свою очередь определяются способом получения композитов [1–4].

Производство углеродных наноматериалов методом электроразряда прочно заняло свое место среди других методов [5–11]. При этом реализуются различные технологические схемы обработки жидкости и газа, используется разное углеродсодержащее сырье, осуществляется взрыв графитовых проводников в органических жидкостях, дальнейшая пиролитическая и электроразрядная обработка газообразных продуктов разряда в рабочей жидкости. В результате образуются углеродные наноматериалы с различным содержанием графито- и алмазоподобных структур, фуллеренов и аморфного углерода.

Электроразрядный метод получения углеродных наноматериалов неизбежно сопровождается включением металлических частиц материала электродов и разрядной камеры в продукты синтеза. Кроме того, хорошо известно каталитическое воздействие металлов d-элементов на процессы разложения углеродсодержащего сырья и формирования различных наноструктур [12]. Такие металлоуглеродные нанокомпозиты, на наш взгляд, представляют отдельный интерес. Поэтому цель данной работы – изучение свойств металлоуглеродных нанокомпозитов, полученных электроразрядным методом с использованием различных комбинаций металлов, определение их морфологических характеристик, состава и электропроводности.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В основу методики получения металлоуглеродных нанокомпозитов положен электрический разряд генератора импульсных токов на межэлектродный промежуток в органической жидкости. Подробно технологический процесс описан в [13]. В ходе эксперимента варьировали материал электродов (титан, медь, алюминий, сталь). Углеродсодержащей средой служил циклогексан: электрический разряд осуществляли при следующих параметрах разрядного контура: напряжение – от 30 до 45 кВ, емкость конденсаторной батареи – от 0,1 до 0,25 мкФ, частота следования импульсов – от 3 до 7 Гц. Суспензии порошков композитов центрифугировали, растворитель декантировали, а твердофазный компонент высушивали в естественных условиях.

Морфологию и состав порошковых нанокомпозитов определяли с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра Shimadzu EDX-800 HS.

Электрическое сопротивление порошков измерялось специально разработанным устройством, аналогичным описанному в [14]. Устройство состоит из электроизолирующего цилиндра, расположенных внутри него подвижного и неподвижного электродов, соединительных проводов и мультиметра «Mastech MY 64». Исследовалась зависимость электрического сопротивления порошкового образца от степени его компактирования. Согласно проведенным предварительным исследованиям неоднородность спрессованных образцов по плотности вдоль оси прессования в

© Малюшевская А.П., Зубенко А.А., Кускова Н.И., Ющишина А.Н., Корзинова А.Н., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(4), 12–16.

указанных условиях не превышает 2% и не оказывает существенного влияния на измеряемые значения электрического сопротивления образца. Измерения проводились не менее пяти раз для каждого типа композитного металлоуглеродного порошка с усреднением результатов. Разброс между полученными значениями удельного сопротивления отдельных проб одного и того же порошка не превышал 5%.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены SEM-изображения и состав нанокомпозитного материала, полученного при электроразрядной обработке циклогексана с использованием в качестве электродов алюминиевых сплавов. Видно, что образцы относительно гомогенны (рис. 1а, табл. 1) по своему элементному составу, представляют собой дисперсную систему типа «твердый золь» с наноразмерной дисперсионной углеродной средой и полидисперсной металлической дисперсной фазой (рис. 1б). Максимальный размер металлических включений алюминия не превышает 10 мкм.





Рис. 1. Микрофотография композитного материала наноуглерод-алюминий.

Как следует из данных табл. 2, металлическая фаза может присутствовать в виде как чистого металла, так и соответствующего оксида и/или карбида. Наличие незначительных количеств магния и кремния обусловлено их присутствием в алюминиевых сплавах.

На рис. 2 приведены микроизображения нанокомпозитных образцов, полученных при использовании медных электродов. Элементный состав этого образца указан в табл. 3. Данный нанокомпозитный материал также является полидисперсной системой, максимальный размер частиц дисперсной фазы которой не превышает 20 мкм.





Рис. 2. Микрофотография композитного материала наноуглерод-медь.

Следует отметить, что этот нанокомпозит по своему типу аналогичен предыдущему, однако концентрация металлического компонента в 2 раза выше, чем в образце углерод-алюминий. Так как относительное содержание углерода в обоих образцах практически одинаково, а содержание кислорода в углеродно-алюминиевом образце гораздо выше, чем в углеродно-медном, повышенное содержание медного компонента можно объяснить тем, что в данном материале последний присутствует в основном в виде простого вещества. Этот вывод подтверждается данными сканирования этого образца по металлическим включениям (табл. 4).

Таким образом, поскольку тип получаемой дисперсной системы в обоих образцах одинако-

Memo	С	0	Mg	Al	Si	Total
002	37,93	21,99	2,87	36,78	0,42	100
003	40,94	23,45	2,57	32,56	0,49	100
004	49,98	27,5	1,4	21,12		100
005	51,07	24,36	1,63	22,48	0,46	100
006	50,82	21,83	1,81	25,33	0,21	100
007	32,65	24,98	2,93	38,95	0,49	100
008	47,67	16,82	2,01	33,13	0,37	100
009	50,99	17,71	2,24	28,74	0,32	100
010	49,09	19.41	1,64	29,87	· · ·	100
011	48,86	18,61	2,2	29,95	0,39	100

Таблица 1. Элементный состав образца углерод-алюминий (рис. 1а)

Таблица 2. Элементный состав металлических включений образца углерод-алюминий (рис. 1б)

Memo	С	0	Mg	Al	Si	Total
020	53,82	20,04	1,89	24,24		100
021	27,88	2,77		67,57	1,78	100
022	22,01	2,79		73,84	1,36	100
023	31,01	9,55	0,13	58,85	0,46	100
024	31,88	10,51	0,23	56,3	1,08	100
025	35,33	3,42		59,66	1,58	100
026	45,22	11,32	1,1	41,6	0,75	100
027	35,68	14,94	0,36	48,3	0,72	100
028	36,66	5,16	0,33	57,52	0,33	100

Таблица 3. Элементный состав образца углерод-медь (рис. 2а)

Memo	С	0	Cr	Fe	Ni	Cu	Total
002	39,59	4,54	1,54	1,04	2,2	51,09	100
003	39,13	5,05	0,6		1,44	53,79	100
004	28,66	1,94	1,35	1,46	1,46	65,13	100
005	35,37	4,08	1,36		1,86	57,33	100
006	38,08	4,33	0,77			56,82	100
007	41,41	5,27	0,78	0,71	1,27	50,56	100
008	38,43	4,56	1,17	0,61		55,22	100
009	40,93	5,39	1,07	1,03	1,28	50,31	100
010	31,25	2,98	1,99	1,39		62,39	100
011	41,95	5,16	0,79	0,45	1,19	50,44	100
012	27,4	1,95	0,7	0,67	1,75	67,53	100

вый, то, очевидно, он определяется способом получения этих материалов, а на их компонентный и фазовый составы существенное влияние оказывает материал электродов и стенок разрядной камеры.

**Таблица 4.** Элементный состав металлических включений образца углерод-медь (рис. 2б)

Memo	С	0	Fe	Cu	Zn	Total
021	8,59	0,06		91,35		100
022	6,35	0,12		93,53		100
023	10,65	0,33		89,02		100
024	16,65	0,29		83,06		100
025	22,55	1,24		49,35	26,85	100
026	7,18	0,19		92,63		100
027	5,22	0,09	3,56	91,13		100
028	15,21	0,62		84,17		100
029	2,95	0,14	8,1	88,8		100

Данный вывод подтверждается и для композитного материала наноуглерод-железо, микрофотографии которого представлены на рис. 3.





Рис. 3. Микрофотография композитного материала наноуглерод-железо.

Из данных табл. 5 и 6 следует, что в отличие от предыдущих образцов данный материал практически не содержит кислород, а металлические включения представляют собой чистый металл, возможно, с незначительным количеством цементита (Fe<sub>3</sub>C). Этот вывод согласуется с результатами изучения фазового состава железосодержащих углеродных наноматериалов, полученных электроразрядной обработкой керосина [15].

**Таблица 5.** Элементный состав образца углероджелезо (рис. 3а)

Memo	С	Cr	Fe	Total
001	72,45	2,2	25,36	100
002	74,34	1,99	23,67	100
003	77,99	1,58	20,43	100
004	73,03	2,61	24,36	100
005	74,56	1,93	23,51	100

**Таблица 6.** Элементный состав металлических включений образца углерод-железо (рис. 3б)

Memo	С	0	Si	Cr	Fe	Ni	Total
017	66,96	0		3,29	29,76		100
018	3,67	0,16	0,2	3,12	91,92	0,93	100

Для выяснения характера распределения металлических включений в исследуемых образцах, возможности протекания перколяционных процессов при сжатии изучали зависимость электропроводности полученных порошковых образцов от степени их компактирования и электропроводность при упакованной насыпной плотности (табл. 7).

**Таблица 7.** Плотность и удельная электропроводность композитных металлоуглеродных наноматериалов

№ образца	Композит- ный нано- углеродный материал	Насып- ная плот- ность, г/см <sup>3</sup>	Упако- ванная насып- ная плот- ность, г/см <sup>3</sup>	Электро- провод- ность при упако- ванной насыпной плотно- сти, См/м
1	Углерод- алюминий	0,23	0,63	0,1
2	Углерод- медь	0,3	1,05	0,02
3	Углерод- железо	0,35	0,96	55,0
4*	Углеродная матрица (С – 98,0%)	0,52	1,47	5,59·10 <sup>-6</sup>
5**	Порошок железа	3,13	4,70	235,9

<sup>\*)</sup> Образец получен при элекроразрядной обработке циклогексана с использованием стальных электродов с последующей очисткой от металла в соляной кислоте.

<sup>\*\*)</sup> Образец получен при электроискровой обработке железных гранул в циклогексане.

Результаты исследования свидетельствуют о том, что металлоуглеродные нанокомпозиты не обладают металлической электропроводностью, хотя значение этого параметра для данных материалов существенно превышает аналогичный показатель чистого наноуглерода (табл. 7, образец № 4), но значительно меньше, чем у порошка железа (табл.7, образец № 5).

Таким образом, показана принципиальная возможность использования электроразрядной обрабоки органического сырья с целью получения нового типа материалов – металлоуглеродных нанокомпозитов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Bokhonov B., Korchagin M. The Formation of Graphite Encapsulated Metal Nanoparticles During Mechanical Activation and Annealing of Soot with Iron and Nickel. *J. Alloys and Comp.* 2002, **333**, 308–320.
- Mamunya Ye.P., Muzychenko Yu.V., Pissis P., Lebedev E.V., Shut M.I. Processing, Structure and Electrical Properties of Metal Filled Polymers. J. Macrom. Sci. (Phys.). 2001, 40(3-4), 591–602.
- 3. Кожитов Л.В. и др. *Технология материалов микро*и наноэлектроники. М.: МИСиС, 2007. 544 с.
- Ефимов М.Н., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н., Чупрунов К.О., Земцов Л.М., Карпачева Г.П. Формирование наночастиц сплава Pt-Ru в углеродной матрице в условиях ИК-пиролиза. Журнал физической химии. 2008, 82(7), 1327–1330.
- Кускова Н.И. Фазовые превращения углерода в процессе нагрева мощным импульсом тока. *Письма в ЖТФ*. 2005, **31**(17), 28–34.
- Рудь А.Д., Перекос А.Е., Шпак А.П., Уваров В.Н., Иващук Л.И., Кускова Н.И. Применение электроразрядных методов для получения углеродных наноматериалов. Физика экстремальных состояний вещества. Сборник трудов XXI Международной конф. «Уравнения состояния вещества», Эльбрус, 1–6 марта, 2006, Россия, Черноголовка, 2006, с. 242–244.
- Богуславский Л.З., Смалько А.А., Зубенко А.А. Получение наноуглеродных материалов методом электроразрядной обработки органических жидкостей. Электронная обработка материалов. 2007, 43(4), 46–52.
- Кускова Н.И., Рудь А.Д., Уваров В.Н., Иващук Л.И., Перекос А.Е., Богуславский Л.З., Орешкин В.И. Электровзрывные методы синтеза углеродных наноматериалов. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2008, **30**(6), 833–847.

- Rud A.D., Kuskova N.I., Ivaschuk L.I., Fruchart D., Perekos A.E., Boguslavskii L.Z., Oreshkin V.I. Utilization of High-Energy Electric Discharge Techniques for Production of Carbon Nanomaterials. *Physics* of Extreme States of Matter-2009. Chernogolovka, 2009. p. 248–251.
- Kuskova N.I., Yushchishina A.N., Malyushevskaya A.P., Tsolin P.L., Petrichenko L.A., Smal'ko A.A. Production of Carbonic Nanomaterials in the Course of Electrodischarge Treatment of Organic Liquids. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, 46(2), 149–153.
- UA 55578 С01В31/00. Малюшевська А.П., Петриченко С.В., Цолін П.Л., Кускова Н.І., Зубенко О.О., Баклар В.Ю. Установка для одержання вуглецевих наноструктур.
- 12. Караева А.Р., Долгова Е.А., Харитонов Д.Н., Маслов И.А., Каменев А.А., Третьяков В.Д., Мордкович В.З. Активность Ni и Fe в синтезе наноуглерода при каталитической конверсии метана. *Российский химический журнал.* 2006, L(1), 64–67.
- Kuskova N.I., Malyushevskaya A.P., Petrichenko S.V., Yushchishchina A.N. Comparative Analysis of Various Schemes of Electrodischarge Processing of Kerosene to Synthesize Carbon Nanomaterials. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2011, 47(5), 446–449.
- 14. RU 1598600 Баландин В.А., Бережко П.Г., Голубев В.А., Мокрушин В.В., Ярошенко В.В. Способ определения толщины покрытия на частицах порошкообразных материалов.
- 15. Рудь А.Д., Иващук Л.И., Кускова Н.И., Зелинская Г.М., Польшин Э.В., Белый Н.М. Исследование графитизации аморфного углерода, полученного методом электроразрядной обработки органических жидкостей. Металлофизика и новейшие технологии. 2010, **32**(10), 1401–1417.

#### Поступила 26.06.12

#### Summary

A possibility of fabrication of metal-carbon nanocomposites by electrical-discharge method is studied. Morphological characteristics, structure and electrical conductivity of powder samples of fabricated metal-carbon nanomaterials are determined.

*Keywords: electrical-discharge method, metal-carbon composites, nanoparticles, electrical conductivity.* 

## Влияние скорости заряжения на электронное сопротивление системы NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub>

Н. Д. Кошель, С. Г. Ларионов, В. В. Матвеев

Украинский государственный химико-технологический университет, пр. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, 49005, Украина, e-mail: <u>kkknd@ua.fm</u>

Изучена зависимость относительной емкости и удельного электронного сопротивления активного вещества  $NiOOH/Ni(OH)_2$  как функции тока заряжения и размера частиц электропроводной добавки металлического никеля. Показано, что в интенсивных режимах заряжения на поверхности частиц активного вещества образуется электронно-проводящий барьерный слой. В гальваностатическом режиме он блокирует процесс заряжения и способствует быстрому увеличению выхода по току кислорода.

Ключевые слова: гидроксид никеля, удельная электронная проводимость, степень заряженности, интенсивность заряжения.

**УДК** 541.546

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Особенность работы оксидно-никелевого электрода щелочных аккумуляторов заключается в том, что исходный реагент токообразующего процесса – оксигидроксид никеля (III) NiOOH – является дырочным полупроводником с небольшой удельной электропроводностью (по данным измерений в [1] в интервале 0,02÷0,05 См/см), а продукт разрядного процесса гидроксид никеля (II) Ni(OH)<sub>2</sub> – практически изолятором (по данным [1]  $\chi \sim (1,6\div 2,3)\cdot 10^{-14}$  См/см в интервале температур 0-100°С). Для того чтобы в этих условиях частицы активного вещества прорабатывались по всей глубине пористого электрода, особенно в аккумуляторах с ламельными электродами толщиной 3-4 мм, в активную массу (АМ) вводят добавку электронно-проводящего материала - графита или дисперсного металлического никеля. Изучение зависимости удельной электропроводности активной массы от содержания добавки никелевого порошка [2] показало, во-первых, что электропроводность смеси достаточно велика (500÷2000 См/см) и проходит через максимум, положение и уровень которого зависят от давления прессования, размера частиц активного вещества NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> (далее AB) и частиц электронно-проводящей добавки.

Однако электронно-проводящая добавка, выполняя указанную функцию обеспечения электропроводности твердой фазы в масштабе электрода, оказывает незначительное влияние на макрокинетические характеристики отдельной частицы АВ (неоднородное распределение скорости зарядно-разрядного процесса и концентраций окисленной и восстановленной форм внутри частицы). Влияние типа, концентрации и геометрии частиц добавки проявляется только через количество и площадь электронных контактов на поверхности частиц.

Гидроксид никеля (II) имеет две полиморфные модификации – α и β. Параметры кристаллической решетки  $\alpha$ -типа следующие: a = 3,12 Å, c = 7,5-8,5 Å; β-типа: a = 3,12 Å, c = 4,6 Å [3]. В процессе заряда кристаллическая решетка β-гидроксида никеля (II) Ni(OH)<sub>2</sub> перестраивается в близкую по строению решетку β-NiOOH. При перезаряде, который чаще всего составляет 20-30%, образуется значительно отличающийся по структуре у-NiOOH с параметрами решетки a = 2,82 Å, c = 6,9 Å, который в обратном разрядном процессе образует менее плотную α-фазу с почти вдвое большим межплоскостным расстоянием (до 8,5 Å) за счет содержания внутрикристаллической воды. Плотности заряженной и разряженной форм гидроксидов никеля значительно различаются - соответственно 3,85 и 4,15 г/см<sup>3</sup>, вследствие чего при зарядноразрядном циклировании в частицах АВ возникают внутренние напряжения, деформации и макроструктурные изменения. При этом в процессе циклирования электронная проводимость частиц, неоднородная вследствие действия макрокинетических факторов, изменяется по сложному закону, причем не только из-за изменения соотношения фаз с разными свойствами, но и в результате изменения макроструктурных факторов – размеров, формы и строения контактирующих между собой частиц.

В целом характер изменения удельной электронной проводимости активного вещества положительного электрода при разряжении и заряжении качественно известен. Некоторые количественные результаты измерений были представлены еще в [1] для различных уровней разряженности АВ и разных температур. Однако они были получены без учета роли интенсивности зарядно-разрядных процессов и не отражают роли структуры частиц и неоднородности их свойств. Циммерман [4, 5] обратил внимание на фактор неоднородности частиц АВ и, по-видимому, первым ввел представление о возникновении барьерного слоя на поверхности частиц при разряжении. Это понятие в некоторых работах [6, 7] было использовано при объяснении явлений гистерезиса равновесного потенциала и при моделировании процессов потенциодинамического циклирования [8].

В настоящем сообщении изложены результаты специальной серии прямых измерений удельной электронной проводимости системы NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub>, ее связи с макроструктурой частиц и интенсивностью режима заряжения.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для эксперимента готовили активную массу – смесь гидроксида никеля (110 мг) с электроннопроводящей добавкой никелевого порошка (330 мг). Эта АМ использована в основной части опытов. Она имела избыточную концентрацию добавки по сравнению с оптимальной концентрацией в электродах источника тока. Такой состав гарантированно обеспечивал равномерную проработку активной массы по глубине электрода. Приготовленная смесь после предварительной ультразвуковой гомогенизации механически перемешивалась в стеклянной колбе. Полученную (АМ) 1 (рис. 1а, [2]) засыпали в ячейку, которая представляет собой цилиндрическую эбонитовую обойму 2 с внутренним сечением 1 см<sup>2</sup>, прижатую шпильками к никелевой фольге 3 (электронный контакт), лежащей на дюралевом основании.



**Рис. 1.** Схема измерительной ячейки (а) и устройство для измерения электропроводности порошков (б) под давлением.

Порошок накрывали сепаратором 4 «Мипласт» и запрессовывали при давлении 57,7 МПа. В ячейку заливали 3 мл раствора КОН плотностью 1,25 г/см<sup>3</sup> и пропитывали под вакуумом. Обойму закрывали резиновой пробкой 5 с продетыми через нее вспомогательным электродом 6 из никелевой фольги площадью ~ 1 см<sup>2</sup> и полиэтиленовой трубкой 7 с хлориновыми нитями, которая служила мостиком между рабочим объемом и сосудом с насыщенным раствором KCl (марки «х.ч.»), в который был помещен хлор-серебряный электрод сравнения.

Во время заряжения электродам сообщался одинаковый заряд  $Q_0 = I \cdot \tau$  с 36% перезарядом. Зарядные токи І в каждом опыте рассчитывали для заданного времени τ заряжения: 2, 3, 4, 5, 8, 16 и 32 часов (режимы  $J = I/Q_0 = 1/\tau$ , соответственно 0,5, 0,33,...0,031 час<sup>-1</sup>). После первого заряжения все электроды подвергались разряжению одинаковым током, который соответствует 24-часовому разряжению (J = 0.042 час<sup>-1</sup>). Разряжение вели до достижения потенциала E = -1.0 В относительно насыщенного Ag/AgCl электрода. После разряжения ячейку разбирали и массу переносили в стеклянный плоскодонный сосуд емкостью 40 мл. К массе добавляли несколько миллилитров дистиллированной воды и размешивали стеклянной палочкой. Ко дну емкости подводили постоянный магнит и небольшими порциями воды вымывали гидроксид никеля, задерживая частицы металла. Отмытый гидроксид никеля выливали в аналогичную емкость, заливали водой и отстаивали в течение 3 ч. После этого чистую воду сливали и заливали новую. Таким способом проводили 3-кратную промывку до нейтральной реакции среды, которую контролировали индикаторной бумагой. Далее отмытую от щелочи массу высушивали над электроплиткой, не допуская закипания остатков воды. У высушенных образцов порошка гидроксида никеля измеряли удельную электропроводность, фотографировали частицы оптическим и электронным микроскопами.

Для сравнения значений электронного сопротивления описанным способом была приготовлена масса гидроксида никеля (II), которая не подвергалась дальнейшему заряжению, и масса, заряженная в течение 16 часов без последующего разряжения.

Для экспериментов использовали порошок β-Ni(OH)<sub>2</sub> (товарная продукция фирмы ВО-НЕМІА, Чехия) размером 80-100 мкм, выделенный ситовым методом. Электропроводящей добавкой служил никелевый порошок дисперсностью 59-185 мкм, который готовили следующим образом. Листовой никель толщиной 1 мм истирали на точильном круге. Полученный порошок очищали от частиц абразивного материала магнитной сепарацией. Поскольку намагниченный порошок не поддается смешиванию, его размагничивали и ситовым методом отделяли необходимую фракцию. Порошок размагничивали воздействием на него в течение нескольких секунд переменного магнитного поля, создаваемого электромагнитом, питаемым напряжением 220 В с частотой 50 Гц. Выбор металлического никеля вместо графита обусловлен тем, что после операций с активной массой отделить графит от частиц активного вещества практически невозможно, а его малейшие следы полностью искажают результат измерения электропроводности частиц AB.

Электронную проводимость сухих порошков исследовали с помощью установки, представленной на рис. 1б [2]. Внутренний диаметр отверстия для засыпки порошка в эбонитовой обойме равен 4,7 мм, высота обоймы – 25 мм. Пуансон и основание были изготовлены из нержавеющей стали. Для определения изменения толщины таблетки в процессе прессования использовали индикатор перемещения 8 «ИЧ 05» с ценой деления 0,01 мм. Фиксированная навеска АВ составляла 80 мг. Ток через образец (до 100-200 мА) задавали с помощью простого гальваностатирующего устройства. Величину падения напряжения на образце измеряли электрометрическим вольтметром В7-30. Падение напряжения, измеренное при прямом контакте пуансона и основания, составлявшее ~ 0,8 мВ, вычитали. Образцы прессовали на ручном прессе ПГРШ, постепенно увеличивая давление и фиксируя его, по достижении определенных значений на время ~ 30 с для релаксации напряжений записи измеряемых параметров. Измерения проводили при температуре 18°С.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все образцы разряжались очень малыми токами ( $J = I/Q_T = 0,04 \text{ час}^{-1}$ ) до конечного потенциала E = -0,8 В (по отношению к электроду Ag/AgCl). На разрядных кривых  $E(\tau)$  уже при E = 0,15-0,2 В наблюдается резко выраженный скачок потенциала до заданного конечного значения, что указывает на полное исчерпание реального заряда электрода (рис. 26). Далее мы будем называть такой материал разряженным полностью, имея в виду реальный отданный заряд.

#### Зарядно-разрядные характеристики

Форма зарядных кривых (рис. 2а) очень зависит от интенсивности зарядного режима. При малых токах ( $\tau = 8-32$  час) наблюдался длительный горизонтальный участок с малой поляризацией, который в конце заряжения ( $Q/Q_T \sim 1$ ) с заметным перегибом переходил в участок, соответствующий выделению кислорода (перегибы отмечены точками). При больших токах значительно возрастала поляризация, а признаки выделения кислорода появлялись уже при малых степенях заряженности  $Q/Q_T$ . Разрядные же кривые образцов, заряженных во всех режимах, имели горизонтальную площадку практически при одинаковом потенциале ( $E \sim 0,17-0,20$  В) и различались только величиной отданного заряда. Из этих фактов следует несколько заключений, имеющих значение для последующих рассуждений: 1 – процессы заряжения образцов во всех зарядных режимах протекали на фоне выделения кислорода; 2 – меньшая разрядная емкость образцов, заряженных в интенсивных режимах, может быть связана с большим выходом по току параллельной реакции выделения кислорода; 3 – невысокая максимальная разрядная емкость образцов, заряженных в режимах  $\tau \ge 8-16$  час  $(Q/Q_T \sim 0.55-0.58)$ , указывает на то, что и в таких мягких условиях кислород выделялся на поверхности частиц не полностью заряженного АВ.

#### Удельная электронная проводимость активного вещества

Результаты измерений удельной электронной проводимости AB NiOOH/ Ni(OH)<sub>2</sub> после полного разряжения показывают (рис. 3), что эта характеристика материала также очень сильно зависит от режима заряжения.

Отметим некоторые характерные особенности полученных данных.

1. АВ, окисленное в интенсивных режимах заряжения (J > 0,2), после разряжения имеет очень низкую удельную электропроводность, более чем на два порядка меньшую по сравнению с материалом, заряженным очень малым током (кривые 2 и 32 часа на рис. 36). Удельная электропроводность разряженного вещества с возрастанием интенсивности зарядного режима уменьшается экспоненциально (рис. 3а).

2. Даже полностью разряженное малыми токами AB имеет высокую электропроводность, всего лишь на порядок меньшую по сравнению с электропроводностью полностью заряженного гидроксида никеля (II) (кривые 32 час и 0 на рис. 3б).

3. Удельная электропроводность материалов, заряженных в разных режимах, после полного разряжения увеличивается с возрастанием давления прессования при измерении до 300 МПа примерно на порядок:  $lg(\chi_{MAX}/\chi_{MIN}) \approx 1$  (рис. 3б, все графики имеют приблизительно одинаковый наклон). Так как эффект давления обусловлен увеличением количества электронных контактов между частицами AB, полученный результат можно рассматривать как косвенное свидетельство об относительном постоянстве геометрических характеристик частиц при разных режимах заряжения.

Все графики на рис. Зб имеют асимптотическую форму, которую можно выразить аппроксимационным выражением:



Рис. 2. Зарядные (а) и разрядные (б) кривые электродов, заряженных в разных режимах. Числа на кривых – расчетное время заряда (в час).



**Рис. 3.** Зависимость удельной электропроводности AB, измеренной после первого полного разряжения, от интенсивности зарядного режима (а) и давления прессования в процессе измерения (б), числа на кривых – расчетное время заряжения (в час).

$$Y = Y_0 + \left(Y_0 - Y_{\text{M/H}}\right) \times \exp\left(-\frac{P - P_0}{P_E}\right), \quad (1)$$

где  $Y = -lg\chi$ ; P – давление прессования порошка в процессе измерения электропроводности;  $Y_0$  – значение  $-lg\chi$  в начальной точке  $P = P_0$ ;  $Y_{\text{МИН}}$  – асимптота функции Y = f(P),  $-lg\chi$  ( $P \rightarrow \infty$ );  $P_E$  – характерная константа.

#### Разрядная емкость

Роль интенсивности зарядного режима проявляется в двух взаимосвязанных формах – через усиление параллельной реакции выделения кислорода и через проявление макрокинетических эффектов. Чем интенсивнее ток заряжения, тем больше неравномерность распределения скорости процесса и распределение концентраций обеих форм АВ по радиусу частицы. Вследствие этого после заряжения электрода большими токами в поверхностном слое частицы быстро формируется заряженная фаза. При этом внутри частицы еще сохраняется частично или даже полностью незаряженная фаза, а на поверхности уже идет преимущественно выделение кислорода, а основной процесс блокируется.

На рис. 4 приведены данные, которые подтверждают эти соображения. АВ, заряженное малыми токами (рис. 4а, J < 0,2), достигает максимальной степени использования 0,55-0,58. Удельная электропроводность этих материалов после первого разряжения повышена ((1,5-6)× ×10<sup>-2</sup> См/см). И наоборот, АВ, заряженное большими токами (рис. 4a, J > 0,3), отдает значительно меньшую емкость и характеризуется пониженной удельной электропроводностью (рис. 4б). Качественно показанная закономерность Q = f(J) понятна. Она обусловлена законами макрокинетики и впервые предложена для свинцово-кислотных аккумуляторов в форме эмпирического уравнения Пейкерта, которое сейчас считается применимым также для других систем [9]:

$$Q = I^N \cdot \tau = \text{const},\tag{2}$$

где Q – разрядная емкость; N > 1 – эмпирический показатель степени;  $\tau$  – время разряда; I – разрядный ток.

Из полученных данных следует, что причиной наблюдаемой зависимости Q(J) при интенсификации зарядного режима является ускорение реакции выделения кислорода, а механизмом, который это обусловливает, – формирование на поверхности частиц АВ барьерного электроннопроводящего слоя NiOOH. В слое оксигидроксида никеля (III) из-за резкого снижения концент-



**Рис. 4.** Связь между степенью использования активного вещества при полном первом разряжении, интенсивностью первого зарядного режима (а) и удельной электропроводностью после полного разряжения (б). Числа на кривых – давление прессования при измерении удельной электропроводности.

рации протонов и возникновения концентрационной поляризации ток основной реакции заряжения уменьшается, вследствие чего при I = const увеличивается скорость конкурирующей реакции выделения кислорода.

#### Влияние структуры

В системе NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> процесс разряжения более сложен и лишь качественно согласуется с уравнением Пейкерта. Зависимость Q(J) на рис. 4а образует резко выраженный скачок при J = 0,2-0,3 час<sup>-1</sup>. Это принципиально отличает ее от закономерности Пейкерта. В промежуточной области (J = 0,2-0,3 час<sup>-1</sup> и  $Q/Q_T = 0,35-0,5$ ) на рис. 4б наблюдается резкое скачкообразное падение удельной электропроводности АВ. Можно предположить, что переход NiOOH → Ni(OH)<sub>2</sub> представляет собой не простое постепенное преобразование одной фазы в другую, а более сложный процесс с элементами накопления некоторого свойства системы до определенного предела, после которого скачкообразно происходит качественное изменение.

Понять этот механизм можно, если учесть структуру частиц АВ и описанное выше изменение их свойств в процессах заряжения-разряжения.

Измеряемая описанным выше способом удельная электропроводность активного вещества получается только как некоторая усредненная характеристика однородных частиц. Однако в процессе заряжения Ni(OH)<sub>2</sub> в поверхностном слое каждой частицы образуется новая фаза NiOOH. Поэтому АВ представляет собой смесь неоднородных частиц, состоящих из двух структурных элементов – заряженных и разряженных. А именно характер неоднородности, то есть форма распределения степени заряженности и электропроводности среды по радиусу частицы  $\chi = f(r)$ , как раз и определяется характером зарядного режима.

При заряжении малыми токами скорость образования электронно-проводящей фазы соизмерима со скоростью переноса протонов в частице, поэтому в последней формируется, по-видимому, объемная электронно-проводящая сетка, постепенно врастающая на всю ее глубину. Соответственно и разряжение такой структуры протекает во всем объеме частицы и при максимальной степени использования АВ. Однако даже после полного разряжения электропроводность такой частицы сохраняется большой (кривая 32 на рис. За). Из этого можно заключить, что заряд был, вероятно, полным и в структуре сохранилась значительная часть электропроводной фазы. Следовательно, разрядный процесс прекратился не из-за снижения электронной проводимости, а по другой причине – вследствие скачка концентрационной поляризации основной реакции от образования на поверхности частицы барьерного (разряженного) слоя, насыщенного протонами.

При заряжении большими токами – картина другая. На поверхности частиц сразу формируется слой NiOOH, зарядный процесс прекращается из-за выделения кислорода. Электропроводная сетка в объеме не образуется. Поэтому после разряжения измеренная (эффективная) удельная электронная проводимость таких частиц оказывается значительно меньшей (рис. 3а).

Переход от одного («однородного») варианта состояния кристаллической системы разряженной частицы к другому (двухслойному) происходит скачкообразно. И предположительно при таких токах, когда достигается «порог протекания» [10]. Это такая минимальная граничная концентрация NiOOH, которой недостаточно для образования сплошной электронно-проводящей сетки, и блокируется электронный поток в объеме частицы. Весьма вероятно, что именно такой механизм обусловливает скачок на зависимости  $Q/Q_T = f(J)$ .

#### Макроскопические факторы

Анализируя процессы в единичной частице АВ, следует иметь в виду и другие макроскопические факторы. Например, существенную роль играют форма и размеры частиц АВ и электропроводной добавки, от которых зависит характер распределения электронных контактов на частицах. Макроструктура пористого электрода не идеальна, поэтому возможно существование частиц АВ, блокированных в ловушках между частицами никеля или между пузырьками кислорода в порах. Такие частицы в микропорах с повышенным сопротивлением электролита при больших токах тоже малодоступны для электрохимической реакции. Аналогично могут вести себя и частицы в крупных агломератах – из-за недостаточности или отсутствия электронных контактов. Действительно, заметное количество незаряженных частиц AB, заряженного в режиме  $\tau = 1$  час, видно на рис. 5а (частицы серого цвета, некоторые обозначены крестиками). На фотографии образца, заряженного в режиме  $\tau = 8$  час (рис. 5б), незаряженных частиц нет.

Отметим, что присутствие незаряженных частиц тоже проявляется в виде уменьшения измеряемой эффективной удельной электропроводности AB.

Определенную роль играют размеры частиц электронно-проводящей добавки. Результаты опытов на активных массах с добавкой крупных частиц никеля (59-185 мкм) и мелких частиц карбонильного никеля (1-5 мкм) показывают, что разрядная емкость АВ с возрастанием содержания добавки в обоих вариантах увеличивается (рис. 6). Однако ожидаемого эффекта блокирования частиц АВ (падения емкости на участке  $m_{\rm Ni}/m_0 \rightarrow 1$ ) нет на обеих активных массах, заряженных в умеренном 8-часовом режиме. При этом хорошо видно действие неявно выраженной макрокинетической неоднородности работы частиц. Емкость АВ, работающего в смеси с мелким карбонильным никелем, значительно больше, так как там значительно большая концентрация точечных электронных контактов на поверхности каждой частицы. Резкий перегиб на зависимости относительной емкости от концентрации никеля тоже связан, по-видимому, с переходом системы в область порога протекания по электронной проводимости никелевой трехмерной сетки. На это указывает и резкий спад удельной электропроводности АВ. Интересно, что такое же уменьшение проводимости  $\chi$ наблюдается при  $m_{\rm Ni}/m_0 \rightarrow 1$ , но оно связано с большей степенью разряженности АВ.

На активной массе с карбонильным никелем измерить удельное сопротивление АВ не удается

из-за невозможности полного отделения металлической фазы от частиц активного вещества.



**Рис. 5.** Микрофотографии порошка AB, заряженного в режимах  $\tau = 1$  час (а) и  $\tau = 8$  час (б).



**Рис. 6.** Зависимость разрядной емкости и удельной электронной проводимости AB от количества добавки никеля в активную массу электрода. Заряжение – 8 час, разряжение 24 час. Размер частиц никеля, мкм: 1 – 60–185; 2 – 1–5.

#### Кристаллическая структура частиц активного вещества

Определенное влияние на электронную проводимость АВ должно оказывать изменение кристаллического состояния частиц в процессе зарядно-разрядного циклирования. После циклирования связь между микрокристаллами, образующими частицу, ослабляется, по-видимому, ввиду изменения их размеров при твердофазном превращении NiOOH↔Ni(OH)<sub>2</sub>.

Порцию частиц АВ после 90-кратного гальваностатического циклирования и последнего полного разряда смачивали водой, размещали между двумя покровными стеклами и фотографировали через объектив микроскопа (рис. 7а). Уже после небольшого сдвига верхнего стекла по диагонали рисунка макрочастицы расслоились на цепочки мелких кристаллов размером 1–3 мкм (рис. 7б), а после нескольких сдвигов в разных направлениях – на отдельные наноразмерные образования (рис. 7в).

Таким образом, можно заключить, что вначале однородные макрочастицы Ni(OH)<sub>2</sub> (их прозрачность указывает на отсутствие внутренних границ) в процессе циклирования сохраняют начальную макроформу, но в ее границах происходит распад на микрокристаллы NiOOH, и в итоге образуются глобулы.

По-видимому, десятикратное увеличение электронной проводимости AB с ростом давления (рис. 3б) связано со сжатием микрокристаллов, сопровождающимся возрастанием концентрации электронных контактов между ними.

**Рис. 7.** Микрофотографии AB после первого заряжения в режиме  $\tau = 8$  час и разряжения 24 час. (а) – общий вид частиц; (б) – после сдвиговой деформации по диагонали рисунка; (в) – после нескольких произвольных сдвигов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты измерений разрядной емкости и удельного электронного сопротивления активного вещества NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> показали, что в интенсивных режимах заряжения формируются неоднородные частицы активного вещества. На поверхности частиц образуется барьерный слой электронно-проводящей фазы NiOOH. Вследствие возникновения концентрационной поляризации по протонному потоку из объема частицы к поверхности блокируется основной процесс Ni(OH)<sub>2</sub>→NiOOH. В результате в гальваностатическом режиме увеличивается выход по току кислорода.

Характер макрокинетической неоднородности зависит от размеров частиц электроннопроводящей добавки. При малых размерах частиц добавки (карбонильный никель, 1–5 мкм) увеличивается концентрация электронных контактов на поверхности частиц активного вещества, благодаря чему характер распределения концентраций обеих форм АВ становится более равномерным и увеличивается разрядная емкость.

Обнаружены эффекты, обусловленные порогом протекания по электронной проводимости, как внутри частиц по трехмерной сетке блоков NiOOH, так и в пористом электроде по объемной сетке контактирующих между собой частиц электронно-проводящей добавки.

В процессе заряд-разрядного циклирования первоначальные однородные частицы Ni(OH)<sub>2</sub>

преобразуются в агломераты несвязанных микрокристаллов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Антоненко П.А. Исследование и оптимизация эксплуатационных и технологических параметров металлокерамических оксидно-никелевых электродов щелочных аккумуляторов: *Автореф дис. канд. техн. наук.* Днепропетровск, 1971.
- Матвеев В.В., Потапов Р.Б., Потапова А.В. Исследование влияния дисперсного состава гидрата закиси никеля на оптимальное соотношение твердого реагента и электропроводной добавки. Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: материалы VI Междун. конф. Саратов. 2005, 474–477.
- 3. Кнунянц И.Л. *Химическая энциклопедия*. Т.3. М.: Большая российская энциклопедия, 1992. 244–245.
- Zimmerman A.H., Effa P.K. Discharge Kinetics of the Nickel Electrode. J. Electrochem. Soc. 1984, 131(4), 709–713.
- 5. Zimmerman A.H., Effa P.K. The Effects of Additives on Nickel Electrode Discharge. *IECEC* '84: Advanced energy systems – Their role in our future; Proceedings of the Nineteenth Intersociety Energy Conversion Engineering Conference. San Francisco. 1984, 1, 169–175.
- 6. Srinivasan V., Weidner J.W., Newman J. Hysteresis During Cycling of the Nickel Hydroxide Electrode. J. Electrochem. Soc. 2001, **148**(9), A969–A980.
- 7. Weidner J.W., Timmerman P. Effect of Proton Diffusion, Electron Conductivity, and Charge-transfer Resistance on Nickel Hydroxide Discharge Curves. *J. Electrochem. Soc.* 1994, **141**(2), 346–351.
- Kosehl N.D., Kostyrya M.V. Cyclic Voltammetry of a Nickel Hydroxide Electrode with a Homogeneous Two Phase Structure. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2012, 48(2), 161–166.
- 9. Галушкин Д.Н., Галушкина И.А. Расчет емкости, отдаваемой герметичными никель-кадмиевыми аккумуляторами при различных токах разряда. Электрохимическая энергетика. 2007, **7**(4), 216–218.
- Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука, 1982. 265 с.

Поступила 30.05.12 После доработки 20.06.12 Summary

In the focus of the study is the dependence of the relative capacity and specific electron resistance of NiOOH/ Ni(OH)<sub>2</sub> active substance, which depends on the charging rate, size of conducting nickel additive particles and pressing pressure. It is shown that under intensive charge modes the conducting layer appears on the surface of active substance particles. In the galvanostatic mode, this layer blocks charging process, while favouring a rapid increase of oxygen output.

Keywords: nickel hydroxide, specific electronic conductivity, charge degree, charge intensity.

### Исследование заряженных струй: сравнение теории с экспериментом

#### А. И. Жакин, П. А. Белов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Юго-Западный государственный университет", ул. 50 лет Октября, 94, г. Курск, 305040, Российская Федерация, e-mail: <u>zhakin@mail.ru</u>

Приводится теоретический расчет критериев неустойчивости и критических длин волн заряженных струй при быстрой релаксации зарядов. Показано удовлетворительное соответствие теории с экспериментом.

Ключевые слова: электрическое поле, электрический ток, электрод, жидкость, струя, заряд, поверхностное натяжение, вязкость.

#### УДК 537.58

#### ВВЕДЕНИЕ

Динамика заряженных струй вызывает большой интерес, не только научный [1], но и практический, и прежде всего в связи с проблемой диспергирования жидкостей [2]. В данной работе дается общая постановка задачи о динамике слабопроводящей жидкости со свободной поверхностью, находящейся в высоковольтном электрическом поле, с учетом конечной поверхностной проводимости. Выводится дисперсионное уравнение, определяющее связь между комплексной частотой и волновыми числами малых возмущений, которое решено численно при быстрой релаксации зарядов. Проверка теоретических расчетов с экспериментом (для случая водных струй) показала удовлетворительное соответствие.

#### 1. ФОРМУЛИРОВКА КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ

Рассматриваются две несмешивающиеся несжимаемые жидкости (одна из которых может быть газом), разделенные свободной поверхностью раздела (рис. 1).

Общая формулировка основной системы уравнения и граничных условий должна учитывать вязкость и проводимость жидкостей, а также физико-химические свойства поверхности раздела. В условиях омической проводимости основная система уравнений имеет следующий вид [3]:

$$\rho_i dV_i / dt = -\nabla p'_i + \eta_i \Delta V_i + q_i E_i,$$
  
div $V_i = 0,$  (1)

$$\operatorname{div}(\varepsilon\varepsilon_0 \boldsymbol{E}_i) = \boldsymbol{q}_i, \ \boldsymbol{E}_i = -\nabla \Phi_i;$$

$$\partial q_i / \partial t + \operatorname{div} \boldsymbol{j}_i = 0.$$

Здесь нижний индекс *i* обозначает значения соответствующих величин в областях  $\Omega_i$ , в которых находится верхняя (*i* = 1) и нижняя (*i* = 2) жидкости;  $\rho_i$  – плотность;  $V_i$  – скорость;  $p'_i$  – суммарное (гидродинамическое и стрикционное) давление;  $\eta_i$  – динамическая вязкость;  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon_0$  – относительная и абсолютная диэлектрические проницаемости соответственно;  $E_i$ ,  $\Phi_i$  – напряженность и потенциал электрического поля;  $q_i$  – объемный заряд;  $j_i$  – объемная плотность электрического тока.

Граничные условия на поверхностях электродов  $S_1$  (анод),  $S_2$  (катод) и на границе раздела Sдвух несжимаемых и несмешивающихся жидкостей имеют вид:

$$(S_1): \Phi_1 = U, V_1 = 0; (S_2): \Phi_2 = 0, V_2 = 0;$$
(3)

(S): 
$$\langle \mathbf{V} \rangle = 0, \quad -\partial F / \partial t \left| \nabla F \right|^{-1} = V_{1n} = V_{2n},$$
 (4)

$$\left[\left\langle p_{ik}\right\rangle + \left\langle T_{ij}\right\rangle\right]n^{j} = 2\alpha H n^{i}, \qquad (5)$$

$$\langle \Phi \rangle = 0, \ \langle \epsilon \epsilon_0 E_n \rangle = q_s, \ q_s = \sum_i e_i n_{si},$$
 (6)

$$\partial n_{si} / \partial t + \operatorname{div}_{s} \left( \mathbf{i}_{si}^{*} + n_{si} \mathbf{V}_{t} \right) - 2H \, n_{si} \mathbf{V}_{1n} = -\left\langle \mathbf{i}_{in}^{*} \right\rangle + \dot{\boldsymbol{\xi}}_{si}. \tag{7}$$

Здесь F(x, y, z) = 0 – уравнение свободной поверхности;  $V_{1n}$ ,  $V_{2n}$  – нормальные,  $V_t$  – тангенциальная компоненты скорости на S;  $n^k$  – компоненты нормали к S; α – коэффициент поверхностного натяжения; Н - средняя кривизна поверхности;  $p_{ik}$ ,  $T_{ij}$  – тензоры механических и максвелловских напряжений;  $n_{si}$ ,  $i_{si}^*$  – частичные поверхностные плотность зарядов и миграционного потока зарядов *i*-й компоненты;  $q_s$  – суммарная плотность поверхностного заряда;  $\dot{\xi}_{si}$  – поверхностная скорость образования і-й компоненты; div<sub>s</sub> – операция поверхностной дивергенции [4]. Условия (3) определяются заданием напряжения на электродах и прилипанием вязкой жидкости; (4) – кинематические, (5) – динамические; (6) – электродинамические условия; (7) – баланс поверхностных зарядов *i*-го сорта на S, угловые скобки обозначают скачок соответствующей величины при переходе через поверхность, например  $\langle p' \rangle = p'_2 - p'_1$ .



**Рис. 1.** Геометрия области: *S* – свободная поверхность; *S*<sub>1</sub>, *S*<sub>2</sub> – электроды.

Так как динамика жидкостей определяется процессами на свободной поверхности, то необходимо детально формулировать на ней граничные условия. Прежде всего, отметим, что с микроскопической точки зрения принято считать, что граница раздела несмешивающихся жидкостей имеет толщину порядка нескольких молекулярных слоев [5], а на ионы вблизи поверхности влияют короткодействующие поляризационные силы, направленные в сторону более поляризующейся жидкости. Таким образом, поверхность раздела всегда является адсорбентом ионов. Именно это обстоятельство приводит к заряжанию водных капель в воздухе, насыщенном ионами. Скорость поверхностной адсорбции в общем случае определяется соотношением  $\dot{\xi}_{si}^{+} = k_{ad} f_{s} n_{i}$ , десорбции –  $\dot{\xi}_{si}^{-} = k_{de} n_{si}$  [6], где  $k_{ad}(k_{de})$  – коэффициент адсорбции (десорбции);  $f_{s} = 1 - n_{si}/n_{s0}$  – коэффициент заполнения,  $n_{s0}$  – плотность адсорбционных центров. Таким образом, скорость поверхностного захвата ионов за адсорбционных сил выражается счет как  $\dot{\xi}_{si} = k_{ad} f_s n_i - k_{de} n_{si}$ 

Коэффициенты kad, kde можно оценить следующим образом. При захвате ионов из газовой фазы  $\dot{\xi}_{si}^{+} = (\beta_i/4) \bar{c}_i n_i$  [4], где  $\beta_i$  – коэффициент аккомодации;  $\bar{c}_i$  – тепловая скорость ионов. Если ионы проникают через поверхность в глубь жидкости, то они поляризационными силами отталкиваются от нее и концентрируются в плотной и диффузионной частях поверхностного слоя. В этом случае  $k_{de} = 0$ . В случае физически адсорбированных ионов [6]  $k_{de} = v_s \exp(-U_A/k_BT)$ , где v<sub>s</sub> – частота тепловых колебаний адсорбированного иона; U<sub>A</sub> – энергия связи с поверхностью. В случае поверхности раздела жидкость-жидкость за счет действия поляризационных короткодействующих сил адсорбируются ионы из менее полярной среды в более полярную. Если ионы не образуют химические связи, то в силу активационного характера движения ионов  $k_{ad} = v_s r_s \exp(-U_s/k_B T)$ , где  $r_s$  – радиус захвата, U<sub>s</sub> – энергия взаимодействия иона с поверхностью, причем  $U_s < 0$ . Например, в случае поляризационных сил

$$U_{s} = -\frac{\beta}{r_{s}}, \ \beta = \frac{e^{2}}{16\pi\varepsilon_{2}\varepsilon_{0}}\frac{\varepsilon_{2}-\varepsilon_{1}}{\varepsilon_{2}+\varepsilon_{1}}, \ (\varepsilon_{2} > \varepsilon_{1}); \ k_{de} = 0.$$

Проведенные рассуждения показывают, что в общем случае пренебрегать адсорбционнодесорбционными процессами на свободной поверхности не корректно. Более того, наши исследования [7] показали, что адсорбционные процессы могут существенно изменять свойства поверхности раздела, например изменять поверхностное натяжение.

Сформулированная задача описывает поведение жидкостей не только в геометрии рис. 1, но и в общем случае (плоских поверхностей, капель и т.д.). В случае капель, например, задается не разность потенциалов, а величина поверхностного заряда q<sub>s0</sub> в равновесном состоянии. Еще раз подчеркнем, что состояние жидкостей определяется динамикой свободной поверхности, поэтому часто используют термин "устойчивость свободной поверхности", который мы будем применять в дальнейшем. Устойчивость свободной поверхности обычно исследуют методом малых возмущений, которые представляют в виде суммы по нормальным модам. Далее находят наиболее опасную моду возмущений и параметры, при которых возмущения возрастают с течением времени. Такова схема вычислений, представленных далее.

#### 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ СТРУЙ

Будем считать, что струя контактирует с воздухом, в невозмущенном состоянии ее радиус равен *R*, а поверхность равномерно заряжена поверхностным зарядом  $q_{s0} = e(n_{s1}^0 - n_{s2}^0) = \varepsilon_0 E_0$ , где, как и в плоском случае,  $n_{si}^0$  – постоянные поверхностные концентрации положительных (*i* = 1) и отрицательных (*i* = 2) зарядов. В цилиндрической системе координат (*r*,  $\varphi$ , *z*), ось *z* которой направлена вдоль оси симметрии, для поля вне струи получаем  $E_r = E_0 R/r$ , где *r* – радиальная координата, а поле внутри струи равно нулю. Опыты и расчеты (см. далее) показывают, что на линейной стадии неустойчивость развивается по отношению к осесимметричным возмущениям, поэтому ради простоты выкладок будем рассматривать этот случай. Уравнения для возмущений и соответствующих граничных условий в терминах функции тока  $V_z = r^{-1}\partial(r\psi)/\partial r$ ,  $V_r = -\partial \psi/\partial z$  после преобразований записываются в виде

$$\Omega_{1}(r > R): \Delta \Phi_{1} = 0; \quad \Delta = \partial^{2}/\partial r^{2} + r^{-1}\partial/\partial r + \partial^{2}/\partial z^{2}; \quad (8)$$

$$\Omega_{2}(r < R): \Delta \Phi_{2} = 0;$$

$$\hat{L} \Big( \eta \hat{L} \psi - \rho \partial \psi / \partial t \Big) = 0, \quad \hat{L} = \Delta - r^{-2};$$

$$S(r = R): \quad \partial f / \partial t = -\psi_{r}, \quad \Phi_{2} = \Phi_{1} - E_{0}f,$$

$$\varepsilon_{0}(\varepsilon \Phi_{2r} - \Phi_{1r}) = q_{s}, \quad (9)$$

$$\partial n_{si} / \partial t + (-1)^i b_{si} n_{si}^0 \Phi_{2zz} + n_{si}^0 \psi_{rz} - (-1)^i b_i n_0 \Phi_{2r} = 0,$$
  
(*i* = 1,2),

$$p + 2\eta \Psi_{rz} - \varepsilon_0 E_0 \Phi_{2r} = -\alpha (f_{zz} + f / R^2),$$
  
$$\eta (2\Psi_{zz} - \hat{L}\Psi) = -q_{s0} \Phi_{2z}$$

при условии ограниченности искомых функций при r = 0. Здесь нижние буквенные индексы z, r обозначают частные производные.

Ради простоты рассмотрим случай осесимметричных возмущений. Решение разыскиваем в виде нормальных мод:

$$\Psi(z) = (C_1 \Psi_1(z) + C_2 \Psi_2(z))F,$$
  

$$\Psi_1(z) = I_1(kr)/I_1(\kappa), \ \Psi_2(z) = I_1(\beta r)/I_1(\kappa_i), \quad (10)$$

$$\Phi_1 = H_{10}(K_0(kr)/K_0(\kappa))F, \quad \Phi_2 = H_{20}(I_0(kr)/I_0(\kappa))F,$$
$$p = P(r)F, f = f_0F, \quad n_{sj} = N_{j0}F \quad (j = 1, 2),$$
$$F = \exp[i(\omega t - kz)],$$

где  $\beta = \sqrt{k^2 + i\rho\omega/\eta}$ ,  $\kappa_i = R\beta$ ,  $\kappa = Rk$ ,  $C_j$ ,  $H_{j0}$ ,  $f_0$ ,  $N_{j0} = \text{const} (j = 1, 2)$ ,  $I_0$ ,  $I_1$ ,  $K_0$  и далее  $K_1$  – модифицированные функции Бесселя [8].

Подставляя эти выражения в граничные условия (9), получаем следующее дисперсионное соотношение, определяющее комплексные частоты малых колебаний:

$$\left( ik 2\eta \Psi_1' - \omega \rho \frac{I_0(\kappa)}{I_1(\kappa)} \right) A_1 - ik 2\eta \Psi_2' A_2 =$$

$$= \alpha \left( k^2 - \frac{1}{R^2} \right) - k \varepsilon_0 E_0^2 \left( B_\kappa + \frac{K_1(\kappa)}{K_0(\kappa)} G \right),$$

$$(11)$$

$$A_{1} = (a_{3} + a_{2}\omega/k)/a, A_{2} = (a_{3} + a_{1}\omega/k)/a, a = a_{1} - a_{2},$$
(12)

$$a_{1} = \left(V_{E}^{2}/V_{f}^{2}\right)\Psi_{1}^{\prime}/k, \quad a_{2} = 1 + \left(V_{E}^{2}/V_{f}^{2}\right)\Psi_{2}^{\prime}/k,$$
$$a_{3} = -BV_{E}^{2}/(V_{f}H) - i2k\eta/\rho,$$
$$V_{E}^{2} = \frac{\varepsilon_{0}E_{0}^{2}}{\rho}, \quad V_{f} = \frac{\omega}{k}, \quad \Omega_{e} = \frac{\omega_{e}I_{1}(\kappa)}{A_{x}I_{0}(\kappa)},$$

$$\begin{split} \omega_e &= \frac{1}{\varepsilon_0} \left( k \sigma_{s0} + \sigma_0 \frac{I_1(\kappa)}{I_0(\kappa)} \right), \\ \sigma_{s0} &= e(b_{s1} n_{s1}^0 + b_{s2} n_{s2}^0), \\ \sigma_0 &= e(b_1 + b_2) n_0, \\ H &= 1 - i \frac{\Omega_e}{\omega}, \quad B_\kappa = \frac{K_1(\kappa)}{K_0(\kappa)} - \frac{1}{\kappa}, \\ G &= \frac{1}{A_\kappa H} \left( \frac{A_2 \Psi_2' - A_1 \Psi_1'}{\omega} - 1 \right), \\ A_\kappa &= \varepsilon \frac{I_1(\kappa)}{I_0(\kappa)} + \frac{K_1(\kappa)}{K_0(\kappa)}, \quad \Psi_1' = \frac{k I_1'(\kappa)}{I_1(\kappa)} \\ \Psi_2' &= \frac{\beta I_1'(\kappa_i)}{I_1(\kappa_i)}. \end{split}$$

Здесь  $I'_1$  обозначает производную по соответствующему аргументу.

Рассмотрим предельные случаи.

1. В длинноволновом приближении или малой вязкости  $k^2 \ll \omega \rho / \eta$  из (11) для общего случая не осесимметричных возмущений получаем известное выражение для частот малых колебаний [9]:

$$\omega^{2} = \omega_{0}^{2} \frac{\kappa I_{n}'(\kappa)}{I_{n}(\kappa)} \left[ \kappa^{2} + n^{2} - 1 + W \left( 1 + \frac{\kappa K_{n}'(\kappa)}{K_{n}(\kappa)} \right) \right], \quad (13)$$
$$\omega_{0} = \sqrt{\alpha / (\rho R^{3})}, \quad \kappa = kR,$$
$$W = \varepsilon_{1} \varepsilon_{0} E_{0}^{2} R / \alpha. \quad (14)$$

Следовательно, в этом приближении поведение заряженной струи определяется моделью идеальной жидкости с мгновенной релаксацией зарядов.

Рассмотрим предельные случаи. Используя формулы дифференцирования и асимптотические выражения [8] из (13) получаем следующие асимптотики:

$$\kappa \ll 1: \ \omega^2 = 0.5 \ \omega_0^2 \\ \kappa^2 (W-1), \ n = 0;$$
  
$$\omega^2 = \omega_0^2 n(n-1)(n+1-W), \ n = 2, \ 3, \dots$$
(15)

$$\kappa \gg 1: \ \omega^2 = \omega_0^2 \kappa (n^2 + \kappa^2 - \kappa W). \tag{16}$$

Отсюда видно, что в области длинноволновых мод (к<<1) осесимметричные возмущения (n = 0) всегда подавляются полем, тогда как неосесимметричные возмущения (n = 2, 3,...) подавляются полем при W < 3, и поле дестабилизирует струю при W > 3 по отношению к возмущению с n = 2. В области коротковолновых возмущений (к>>1) электрическое поле подавляет возмущения при  $W < \kappa$  и дестабилизирует при  $W > \kappa$  по отношению к осесимметричным возмущениям n = 0.

Численное исследование дисперсионного уравнения (13) для осесимметричного случая показало, что область неустойчивости по волновым числам заключена в пределах  $\kappa_{*1} < \kappa < \kappa_{*2}$ . Зависимость граничных значений  $\kappa_{*1}$ ,  $\kappa_{*2}$  от параметра W представлена на рис. 2a. Расчеты показали, что в слабых и сильных полях имеют место асимптотики: W << 1:  $\kappa_{*1} \rightarrow 0$ ,  $\kappa_{*2} \rightarrow 1$ ; W >> 1:  $\kappa_{*1} \rightarrow 0,56$ ,  $\kappa_{*2} \rightarrow W$ . Критическое волновое число  $k_m$  (и соответствующая длина волны  $\lambda_m = 2\pi/k_m$ ) вычислялось из условия максимального значения декремента нарастания возмущений в области неустойчивости:



**Рис. 2.** К неустойчивости заряженных струй: зависимости граничных значений параметров  $\kappa = kR$  (а) и  $\kappa_m$  (б) от W.

Зависимость  $\kappa_m$  от W представлена на рис. 2,6. Расчеты показывают, что при  $W \to 1$ :  $\kappa_m \to 0,7$ , при W >> 1:  $\kappa_m \to 0,53W$ , причем последняя асимптотика с точностью не менее 3% начинает выполняться при  $W \ge 10$ . Зависимость критической длины волны  $\lambda_m$  от диаметра струи D и параметра поля W определяется как  $\lambda_m = \pi D/\kappa_m$ . Из полученных численных данных следует, что в области слабых полей критическое возмущение определяется длиной волны Релея  $\lambda_m = 4,5D$ , а с ростом поля  $\lambda_m$  уменьшается. Выявленные закономерности подтверждаются экспериментальными наблюдениями по истечении заряженных струй из малого капилляра (см. 3).

2. В коротковолновом приближении  $k^2 >> \omega_0 \rho / \eta$  из (11) получаем

$$\omega = i \frac{\delta_0}{2\kappa D_{\kappa}} \left( F_W + \kappa W S_{\kappa} \frac{\omega}{\omega - i\Omega_e} \right),$$

$$F_W = \kappa^2 - 1 - \kappa W B_{\kappa}, \qquad (17)$$

$$\delta_0 = \alpha/(R\eta), \quad D_{\kappa} = I_0/I_1 + L_{\kappa}P_{\kappa}, \quad L_{\kappa} = I_0/I_1 - 1/\kappa,$$

$$P_{\kappa} = 1 - \kappa \Psi_{21},$$

$$\Psi_{21} = (1 + 1/\kappa^2)/L_{\kappa} - L_{\kappa},$$

$$Q_{\kappa} = B_{\kappa} - L_{\kappa}P_{\kappa},$$

$$S_{\kappa} = S_1/A_{\kappa},$$

$$S_1 = P_{\kappa}(K_1L_{\kappa}/K_0 + I_0Q_{\kappa}/I_1) + Q_{\kappa}\Psi_{21} - K_1B_{\kappa}/K_0.$$

Здесь функции Бесселя зависят от параметра к. Исследование уравнения (17) выявляет следующие закономерности. Колебательные возмущения имеют место при  $\kappa^2 > 1 + WB_{\kappa}$  ( $F_W > 0$ ), а неустойчивость – при  $\kappa^2 < 1 + WB_{\kappa}$  ( $F_W < 0$ ) и развивается монотонным образом. Причем в области неустойчивости существуют две ветви, декременты которых определяются согласно

$$\delta_{1} = (b/2) \left( 1 + \sqrt{1 + 4|c|/b^{2}} \right),$$
  

$$\delta_{2} = (b/2) \left( 1 - \sqrt{1 + 4|c|/b^{2}} \right),$$
 (18)  

$$b = \Omega_{e} + F + B, c = F\Omega_{e},$$
  

$$F = \delta_{0} F_{W} / (2\kappa D_{\kappa}), B = \delta_{0} WS_{\kappa} / (2D_{\kappa}).$$

Используя выражение (18), можно вычислить граничное значение к\*, отделяющее область неустойчивости по длинам волн к < к\* от области устойчивости к > к\*, а также значения к<sub>m</sub>, при которых декременты возмущений принимают максимальные значения в области неустойчивости. Результаты расчетов для случаев малой ( $\omega_e << \delta_0$ ) и больших ( $\omega_e >> \delta_0$ ) проводимостей при различных значениях W, є представлены в таблице.

Приведенные числовые данные показывают, что как для неполярных жидкостей ( $\varepsilon = 2,1$ , как у трансформаторного масла, жидких углеводородов и т.д.), так и в случае водных растворов ( $\varepsilon = 81$ ) критическая длина волны  $\lambda_* = 2\pi R/\kappa_*$ , от-

$W(\varepsilon)$	К*	κ×	$\kappa_m$	max $\delta/\delta_0$	κ <sub>m</sub>	max $\delta/\delta_0$
	$\omega_e \ll \delta_0$	$\omega_e >> \delta_0$	$\omega_e \ll \delta_0$	$\omega_e \ll \delta_0$	$\omega_e >> \delta_0$	$\omega_e >> \delta_0$
1 (2,1)	1,32	1,33	0,91	0,066	0,545	0,108
5(2,1)	3,23	4,65	1,61	0,539	2,24	0,677
10(2,1)	6,18	9,56	2,14	1,45	3,38	2,27
25(2,1)	16,18	24,53	3,52	4,90	5,05	8,26
50(2,1)	33,08	49,51	5,35	11,65	6,68	19,18
1(81)	1,33	1,33	0,65	0,099	0,545	0,108
5(81)	4,58	4,65	2,20	0,6657	2,24	0,677
10(81)	9,44	9,56	3,35	2,27	3,38	2,27
25(81)	24,2	24,53	5,03	8,11	5,05	8,26
50(81)	48,89	49,51	6,65	18,88	6,68	19,18

Критические значения параметров неустойчивости заряженных струй вязких жидкостей (область коротковолнового спектра)

деляющая область неустойчивости ( $\lambda > \lambda_*$ ) от области устойчивости ( $\lambda < \lambda_*$ ), уменьшается с ростом поля (параметра *W*), причем при фиксированном *W* с ростом є критическая длина  $\lambda_*$  также уменьшается. Такая же закономерность наблюдается и для наиболее опасной длины волны ( $\lambda_m = 2\pi R/\kappa_m$ ), при которой быстрее всего нарастают возмущения. Причем в случае жидкостей с высокой релаксацией зарядов ( $\omega_e >> \delta_0$ ) значения  $\lambda_*$ ,  $\lambda_m$  не зависят от  $\varepsilon$ .





## 3. СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Закономерности истечения заряженных жидкостей определяются следующими факторами: 1) скоростью истечения; 2) физическими характеристиками жидкостей (проводимостью, вязкостью, поверхностным натяжением, диэлектрической проницаемостью); 3) величиной напряженности поля; 4) ионизационными процессами на поверхности раздела жидкость-газ. Поэтому для полного описания закономерностей истечения заряженных струй необходимо дополнить систему уравнений (1)–(7) кинетическими уравнениями, определяющими ионизационные процессы в газе и на свободной поверхности жидкости (что определит источники  $\dot{\xi}_{si}$  в уравнении (7)). На данном этапе исследований можно провести сравнение теоретических расчетов истечений струй с быстрой релаксаций зарядов (данные рис. 2 и таблицы) с экспериментальными данными по истечении жидкостей с быстрой релаксацией зарядов при условии отсутствия ударных ионизационных процессов на свободной поверхности. Как было показано, в закритической области  $E > E_*$  имеет место дестабилизация струи, причем критические длины волн ( $\lambda_m = \pi D/\kappa_m$ ) уменьшаются с ростом поля (рис. 3).





В качестве примера рассмотрим изменение критической длины волны  $\lambda_m$  в зависимости от прикладываемого напряжения при быстрой релаксации заряда (рис. 4). В случае водных струй при радиусе R = 0,5 мм и U = 10 кВ критическая длина волны  $\lambda_m \sim 4$  мм (рис. 3а), тогда как при U = 14 кВ имеем  $\lambda_m \sim 2$  мм (рис. 3в). Если считать, что параметр W >> 1, то, используя асимптотику  $\kappa_m \sim 0,53W$  с учетом  $W \sim U^2$ , получаем, что при указанных напряжениях критическая длина волны уменьшается в  $\sim 2$  раза. Таким образом, имеется полное согласование теории с экспериментом.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Мелчер Дж. Электрогидродинамика. *Магнитная* гидродинамика. 1974, (2), 3–30.
- 2. Верещагин И. П., Левитов В.И., Мирзабекян Г.З., Пашин М.М. *Основы электрогазодинамики дис*персных систем. М.: Энергия, 1974. 480 с.

- 3. Electrohydrodynamics. *CISM courses and lectures N 380*. Undine, Italy, 1998. 363 p.
- Бабский В.Г., Копачевский Н.Д., Мышкис А.Д. и др. Гидромеханика невесомости. М.: Физматгиз, 1976. 504 с.
- 5. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
- Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987. 432 с.
- Жакин А.И. О нелинейных равновесных формах и нелинейных волнах на поверхности феррожидкости (идеального проводника) в поперечном магнитном (электрическом) поле. Магнитная гидродинамика. 1983, (4), 41–48.

- 8. Никифоров А.Ф., Уваров В.Б. Специальные функции. М.: Наука, 1984. 304 с.
- 9. Taylor G.J. Electrically Driven Jets. *Proc. Roy. Soc.* London. 1969, **A313**, 453–475.

Поступила 04.05.12

#### Summary

Theoretical calculations of instability criteria and critical wave length of charged jets at fast charge relaxations are presented. An acceptable conformity of theory with experiments is demonstrated.

*Keywords: electric field, electric current, electrode, liquid, jet, charge, surface tension, viscosity.* 

# Влияние параметров импульсов тока на развитие физического контакта при сварке металлов давлением

А. И. Вовченко, Л. Ю. Демиденко, В. Д. Половинка

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, e-mail: <u>iipt@iipt.com.ua</u>

Приведены результаты исследований влияния параметров импульсов тока на развитие площади физического контакта между соединяемыми поверхностями при сварке разнородных металлов в твердом состоянии. На примере соединения пары металлов сталь 20 + медь M1, сжатых давлением на уровне 50 МПа, определен наиболее предпочтительный диапазон изменения параметров импульсного тока: по амплитуде плотности тока с учетом скин-эффекта в пределах от  $1 \cdot 10^9$  до  $2 \cdot 10^9$  A/m<sup>2</sup> и по удельной суммарной энергии обработки в пределах от  $0.6 \cdot 10^9$  до  $1 \cdot 10^9$  Дж/м<sup>3</sup>, в котором можно эффективно управлять процессами пластического деформирования поверхностей, а значит, формированием сварного соединения.

Ключевые слова: сварка, разнородные металлы, твердое состояние, стадия образования физического контакта, пластическое деформирование, импульс тока большой плотности, электропластический эффект, электроконтактное сопротивление.

УДК 621.791.4: 537.5

Производство современных изделий связано с применением разнородных материалов, зачастую значительно отличающихся по своим физикомеханическим свойствам и кристаллографическим характеристикам. Для соединения таких материалов наиболее широко используется сварка давлением, которая осуществляется за счет пластической деформации приконтактных объемов, как правило, без расплавления соединяемых материалов (в твердом состоянии) [1].

Анализ процесса сварки металлов в твердом состоянии показал, что при образовании физического контакта, который лимитирует образование сварного соединения, существуют определенные трудности. Например, при температурах ниже температуры рекристаллизации развитие физического контакта за счет деформации микронеровностей на поверхности соединяемых металлов может сопровождаться наклепом всего приповерхностного слоя. Упрочнение приконтактного объема может стать причиной того, что физический контакт прекратит развиваться. В таких случаях на помощь приходят специальные методы пластической деформации, основанные на дополнительном воздействии на металл, которые существенно облегчают пластическую деформацию. Один из таких методов, имеющий широкое практическое применение, - дополнительное воздействие на деформированный металл импульсным током большой плотности (примерно  $10^9 \,\text{A/m}^2$ ) [2].

В ИИПТ НАН Украины разработан способ сварки металлов в твердом состоянии с использованием импульсов тока большой плотности [3], который является разновидностью сварки давлением с подогревом. Суть его в том, что сжатие и пластическое деформирование приконтактных объемов свариваемых металлов осуществляются при температуре окружающей среды. Для интенсификации процессов микропластического деформирования металла на стадии образования физического контакта через зону деформации пропускают импульсы тока плотностью примерно  $10^9$  A/м<sup>2</sup> и длительностью порядка  $10^{-4}$  с. Затем образцы подвергают термообработке, в результате образуется сварное соединение по типу диффузионного. Важно, что при этом не применяется специальная защита свариваемых поверхностей от окисления. Изоляция зоны сварки от окружающей среды обеспечивается в результате самогерметизации межконтактной зоны благодаря интенсивной пластической деформации поверхностных слоев соединяемых металлов, стимулированной импульсами тока. При последующем нагреве в герметизированном пространстве образуется автовакуум, способствующий самоочистке поверхностей от окисных пленок и образованию сварного соединения [4].

Цель настоящей работы – исследовать влияние параметров импульсов тока на развитие площади физического контакта между соединяемыми поверхностями при сварке металлов в твердом состоянии и определить наиболее предпочтительный диапазон изменения параметров импульсов тока, в котором можно эффективно управлять процессами пластического деформирования, а значит, формированием сварного соединения.

В работе [4] на основе результатов исследований изменения поверхностного рельефа сжатых пластин из разнородных металлов сталь20+ медь М1 под действием импульсов тока при различных схемах обработки электрическим током определено, что более рациональной с точки зрения развития физического контакта (при минимальных энергетических затратах) является схема с пропусканием тока по одной стальной пластине. Показано, что при этом деформация рельефа поверхностей составляет не менее 40%, что обеспечивает при последующем нагреве получение сварного соединения удовлетворительного качества без образования интерметаллидов в приконтактной зоне сварки.

В связи со сказанным все экспериментальные исследования по влиянию параметров импульсов тока на развитие площади физического контакта между соединяемыми поверхностями разнородных металлов сталь 20+медь М1 проводили для схемы пропускания тока по одной стальной пластине, поскольку она к тому же более технологична. Для экспериментов выбирались образцы, представляющие собой прямоугольные пластины размером 170х12х2,5 мм, зона сварки, равная длине 22 мм, находилась посредине образцов (рис. 1).



Рис. 1. Схема сжатия образцов для обработки импульсами тока.

Пластическое деформирование микровыступов на контактных поверхностях осуществляли сжатием образцов в специальном приспособлении до давления 50 МПа [5]. Перед сжатием образцов производили механическую зачистку контактных поверхностей. При этом поверхность меди имела более грубую чистоту подготовки, которая обеспечивалась за счет ее шлифования до высоты микронеровностей примерно 8 мкм, а контактная поверхность стальной пластины была полированной. По стальной пластине через зону деформации пропускали импульсы тока I, при этом амплитуда плотности тока  $J_m$  изменялась в диапазоне от  $10^9$  до  $10^{10}$  А/м<sup>2</sup> при длительности импульсов не менее 2.10<sup>-4</sup> с (количество импульсов изменялось в интервале от 10 до 340).

Так как электропластический эффект пропорционален локальной плотности тока, амплитуду плотности тока в зоне контакта образцов рассчитывали с учетом скин-эффекта, заключающегося в концентрации электрического тока у поверхности. Именно такой расчет плотности тока в скин-слое позволил исключить влияние на полученные результаты размерного фактора образца при неизменных электрических параметрах разрядного контура. При этом взаимовлияние двух соприкасающихся разнородных пластин не учитывалось.

Развитие площади физического контакта между поверхностями оценивалось косвенно – по деформации поверхностного рельефа медной пластины, поскольку известно, что физический контакт при сварке металлов с отличающимися прочностными свойствами образуется преимущественно в результате течения пластичного металла по поверхности более жесткого [1]. При этом деформация определялась в процентах по отношению суммарной площади зоны растекания поверхностного рельефа к общей площади контактной зоны. Чем больше деформация, тем больше площадь физического контакта.

Оценка изменения поверхностного рельефа после обработки импульсами тока производилась с помощью оптической металлографии при увеличении в 400 крат.

Вначале исследовали влияние суммарной удельной объемной энергии q1 на деформирование поверхности медной пластины при амплитуде плотности тока единичного импульса:  $J_m = 1,06 \cdot 10^9$  А/м<sup>2</sup>. На каждом уровне удельной энергии изучалось не менее трех образцов, результаты статистически обрабатывались. По полученным результатам построена кривая зависимости деформации рельефа поверхности S<sub>1</sub> (в %) от величины суммарной удельной объемной энергии  $q_1$  (рис. 2). Как видно из рисунка, с увеличением удельной объемной энергии q1 растет деформация поверхностного рельефа S<sub>1</sub> медной пластины, в результате чего увеличивается площадь физического контакта между сжатыми пластинами. Причем наибольшие изменения S<sub>1</sub> имеют место в интервале изменения удельной объемной энергии от 0,58·10<sup>9</sup> до 0,9·10<sup>9</sup> Дж/м<sup>3</sup>. При дальнейшем увеличении удельной энергии  $q_1$  ее роль в развитии физического контакта между пластинами несколько снижается, так как градиент изменения  $S_1$  уменьшается.

Влияние тока на пластическую деформацию металла можно объяснить по механизму дополнительных эффективных напряжений, которые возникают за счет передачи импульсов силы и энергии от потока электронов проводимости на движущиеся дислокации и дислокации в скоплениях [2], в результате увеличивается скорость движения дислокаций и число подвижных дислокаций. При этом некоторые из них выходят на поверхность, а дислокации противоположных знаков частично аннигилируют. При каждом очередном разряде эти процессы повторяются, с той лишь разницей, что количество дислокаций, приходящее в движение, уменьшается вследствие более прочного закрепления части из них в новых, энергетически более выгодных положениях и на труднопреодолимых барьерах. Этим объясняется монотонное уменьшение интенсивности пластической деформации. Кроме того, ее уменьшение связано со снижением давления в контактной зоне вследствие увеличения площади контакта.



**Рис. 2.** Зависимость деформации поверхностного рельефа медной пластины от суммарной удельной объемной энергии  $q_1$  при  $J_m = \text{const.}$ 



**Рис. 3.** Зависимость деформации поверхностного рельефа медной пластины от амплитуды плотности тока  $J_m$ .

Полученные результаты свидетельствуют о влиянии удельной объемной энергии на изменение площади физического контакта, особенно в начале обработки импульсами тока.

На следующем этапе исследовали влияние амплитуды плотности тока единичного импульса  $J_m$  в скин-слое на деформацию рельефа поверхности  $S_1$  медной пластины при постоянной суммарной удельной энергии  $q_1$ . При этом суммарная удельная энергия  $q_1$  имела два значения: 0,58·10<sup>9</sup> и 0,87·10<sup>9</sup> Дж/м<sup>3</sup>. Полученные результаты представлены на рис. 3 в виде кривых зависимости  $S_1 = f(J_m)$ .

Характер зависимостей  $S_1 = f(J_m)$  при разных значениях суммарной удельной энергии одинаков: с увеличением амплитуды плотности тока  $J_m$ происходит рост  $S_1$ . В диапазоне изменения амплитуды плотности тока от  $1,06\cdot10^9$  до  $2,03\cdot10^9$  А/м<sup>2</sup> обе зависимости  $S_1 = f(J_m)$  близки к прямо пропорциональной, затем выходят на насыщение. Увеличение удельной энергии при амплитуде плотности тока  $\geq 2,03\cdot10^9$  А/м<sup>2</sup> приводит к смещению зависимости  $S_1 = f(J_m)$  в сторону больших значений  $S_1$ .

Анализируя результаты экспериментов, можно сделать следующие выводы.

При малых величинах амплитуды плотности тока в исследуемом диапазоне их изменения существенное влияние на пластическую деформацию поверхностных слоев металла оказывает суммарная удельная энергия, введенная в металл. Обусловлено это тем, что величина деформации поверхностного рельефа вначале прямо пропорциональна суммарной удельной энергии (см. рис. 2). Впоследствии это же объясняет разную интенсивность пластической деформации приконтактных объемов металла в процессе развития физического контакта (характеризуется градиентом изменения  $S_1$ ).

Для подтверждения выводов, сделанных на основе экспериментальных результатов, полученных с помощью оптической микроскопии при изучении влияния параметров импульсов тока на развитие площади физического контакта, параллельно были проведены подобные исследования, но с использованием другой, более точной методики, основанной на измерении контактного электросопротивления зоны сварки и представленной в работе [5].

При этом изменение относительной величины контактного электросопротивления в результате обработки импульсами тока предварительно сжатых пластин характеризует увеличение площади физического контакта между поверхностями. Чем больше изменение контактного электросопротивления, тем больше площадь физического контакта.

С учетом полученных результатов, исследовали влияние суммарной удельной объемной энергии  $q_1$  на изменение контактного электросопротивления при двух разных амплитудах плотности тока единичного импульса  $J_m$ : 1,03·10<sup>9</sup> и 2,03·10<sup>9</sup> А/м<sup>2</sup>. На каждом уровне удельной энергии исследовалось по два образца, результаты экспериментов арифметически усреднялись. В результате построена кривая зависимости усредненной величины относительного изменения контактного сопротивления  $\Delta R/R_0$  (в %) от величины суммарной удельной объемной энергии  $q_1$  (рис. 4).



**Рис. 4.** Зависимость усредненной величины относительного изменения контактного электросопротивления  $\Delta R/R_0$  от величины суммарной удельной объемной энергии  $q_1$  при  $J_m$ ,  $A/M^2$ :  $1 - 2,03 \cdot 10^9$ ;  $2 - 1,06 \cdot 10^9$ .

Визуальный анализ характера зависимостей  $\Delta R/R_0 = f(q_1)$  при разных амплитудах плотности тока (рис. 4) показывает, что, с одной стороны, они схожи, так как с увеличением удельной объемной энергии  $q_1$  происходил рост относительной величины изменения контактного электросопротивления. Причем в обоих случаях наибольшие изменения  $\Delta R/R_0$  имели место в начальный период обработки сжатых пластин импульсами тока.

С другой стороны, явно видно, что при большем значении амплитуды плотности тока градиент изменения контактного электросопротивления гораздо больше (примерно в 2 раза). Соответственно изменение контактного электросопротивления в этом случае достигает более высоких абсолютных значений при одинаковой величине  $q_1$ , а следовательно, больше площадь физического контакта. Это наблюдается при изменении суммарной удельной объемной энергии до величины, равной ~ 10<sup>9</sup> Дж/м<sup>3</sup>. Дальше градиент изменения обеих зависимостей  $\Delta R/R_0 = f(q_1)$  резко падает, а затем при  $J_m = 1,06 \cdot 10^9 \text{ A/m}^2$  зависимость  $\Delta R/R_0 = f(q_1)$  выходит на насыщение, а при  $J_m = 2,03 \cdot 10^9$  А/м<sup>2</sup> наблюдается даже незначительное снижение относительной величины контактного электросопротивления.

Наблюдаемые изменения относительной величины контактного электросопротивления, характеризующие развитие площади физического контакта, обусловленные воздействием электрического тока, можно объяснить следующим образом. В результате действия первых импульсов тока происходят срыв скоплений дислокаций со стопоров и деструкция полей внутренних напряжений в металле, причем эффект этот пропорционален величине J<sub>m</sub>. Благодаря этому интенсивность пластической деформации повышается, что приводит к существенному изменению относительной величины контактного электросопротивления за счет увеличения площади физического контакта. При последующих разрядах эти процессы повторяются, с той лишь разницей, что количество дислокаций, приходящее в движение, уменьшается вследствие снижения общего количества легкоподвижных дислокаций из-за более прочного закрепления части из них в новых энергетически более выгодных положениях. Это приводит к снижению интенсивности пластической деформации, а следовательно, уменьшению изменения относительной величины контактного электросопротивления. Более того, возможен даже незначительный рост электросопротивления (см. рис. 4, кривая 1), который объясняется усилением рассеивания электронов проводимости на дислокациях и увеличением по мере деформации плотности дислокаций и других дефектов структуры.

Полученные результаты свидетельствуют, что пропускание импульсов тока через зону деформации по одной стальной пластине, предварительно сжатой с медной пластиной, облегчает процесс пластической деформации поверхностных слоев обоих металлов в результате обеспечивается интенсивное развитие физического контакта между поверхностями свариваемых пластин, что в основном обусловлено электропластическим действием импульсного тока. Активация процесса пластифицирования поверхностных слоев металла в момент протекания импульсов тока объясняется тем, что электрический ток большой плотности инициирует срыв со стопоров дислокаций и нестационарное их движение [2]. При этом имеет место перестройка дислокационной структуры металла под действием механической деформации во время электроимпульсного воздействия.

Результаты проведенных экспериментов показали, что площадь физического контакта увеличивается при увеличении как удельной энергии обработки, так и амплитуды плотности тока за счет интенсификации пластической деформации поверхностных слоев соединяемых материалов. Однако для выбранной пары разнородных металлов сталь 20 + медь М1 более эффективным параметром с точки зрения достижения максимальной площади физического контакта при давлении на уровне 50 МПа является величина плотности тока. При этом пропускание импульсов тока большой плотности через контактную зону сжатых образцов не только повышает интенсивность пластической деформации, но и приводит к активации их поверхностей за счет

выхода в контактную зону дислокаций и других дефектов кристаллической решетки.

Таким образом, для пары металлов сталь 20+ +медь М1 при давлении на уровне 50 МПа определен наиболее предпочтительный диапазон изменения параметров импульсного тока: по амплитуде плотности тока с учетом скин-эффекта – в пределах  $1\cdot10^9 - 2,2\cdot10^9$  А/м<sup>2</sup> и по удельной суммарной энергии обработки – в пределах  $0,6\cdot10^9 - 1\cdot10^9$  Дж/м<sup>3</sup>, в котором можно эффективно управлять процессами пластического деформирования поверхностей, а значит, формированием сварного соединения.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Каракозов Э.С. *Сварка металлов давлением*. М.: Машиностроение, 1986. 280 с.
- Троицкий О.А., Баранов Ю.В., Аврамов Ю.С., Шляпин А.Д. Физические основы и технологии обработки современных материалов. Теория, технология, структура и свойства. В 2-х т. Т. 1. Москва–Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2004. 592 с.
- 3. UA 98039 Украина. МПК (2006.01) В23К 31/02, 11/20. Вовченко А.И., Демиденко Л.Ю., Половинка В.Д., Онацкая Н.А. Способ сварки давлением деталей из разнородных металлов.
- Вовченко А.И., Демиденко Л.Ю., Онацкая Н.А. Интенсификация пластической деформации поверхностей металлов под действием импульсов тока при сварке давлением. *Наукові нотатки: Міжвуз. зб.* 2011, (32), 63–68.

 Вовченко А.И., Половинко В.Д., Демиденко Л.Ю. Влияние давления на образование физического контакта при сварке металлов в твердом состоянии с применением импульсов тока. Электронная обработка материалов. 2010, 46(4), 18–22.

> Поступила 30.05.12 После доработки 10.09.12

#### Summary

The paper presents the results of the study of the effect produced by the pulse current parameters on the changes, during welding of solid heterogeneous metals, in the contact area between the weldable surfaces. The composite from low-carbon steel and copper (steel 20 and copper M1) compressed by the pressure of 50 MPa has been used to determine the most preferable range of changes of pulse current parameters. They are: by an amplitude of current density with regard to the skin-effect within the range from  $1 \cdot 10^9$  to  $2 \cdot 10^9$  A/m<sup>2</sup>, and by the specific total energy of treatment within the range from  $0.6 \cdot 10^9$  to  $1 \cdot 10^9$  J/m<sup>3</sup> in which an efficient control of processes of plastic deformation of surfaces is feasible, and hence of the formation of butt-welded joints.

Keywords: welding, heterogenous metals, solid state, physical contact formation stage, plastic deformation, high density current pulse, electroplastic effect, contact electrical resistance.

# Микродуговое оксидирование при импульсной поляризации в гальванодинамическом режиме

П. С. Гордиенко<sup>а</sup>, В. А. Достовалов<sup>b</sup>, И. Г. Жевтун<sup>a</sup>, И. А. Шабалин<sup>b</sup>

<sup>а</sup>ФГБУН Институт химии ДВО РАН,

пр. 100-летия Владивостока, 159, г. Владивосток, 690022, Россия, e-mail: pavel.gordienko@mail.ru <sup>b</sup>Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, 8, г. Владивосток, 690950, Россия

Экспериментально подтвержден механизм перехода электрического пробоя в тепловой в поляризуемой системе металл-оксид-электролит при микродуговом оксидировании. Включение реактивного сопротивления позволяет формировать покрытия с регулируемой дефектностью и морфологией.

Ключевые слова: микродуговое оксидирование, пробой, импульсная поляризация, реактивное сопротивление.

УДК 621.794

#### ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на широкое распространение метода микродугового оксидирования (МДО), остаются открытыми принципиальные вопросы, касающиеся механизма формирования зоны пробоя: что первично – тепловой или электрический пробой, возможно ли управлять в определенных пределах пробивными явлениями. От этого зависят технологические характеристики метода и свойства формируемых покрытий.

### ОБСУЖДЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПОЛОЖЕНИЙ

При монополярном потенциодинамическом режиме формирования оксидных слоев (независимо от потенциалов формирования) регистрируется только анодная составляющая процесса формирования покрытия. Но, как известно, при таких условиях поляризации образца сформированная в поверхностном слое оксида область пространственного заряда не претерпевает перезарядки, и это должно сказываться на свойствах сформированного оксидного слоя. Он формируется в неравновесных термодинамических условиях при постоянном воздействии внешнего электрического поля. Ширина области пространственного заряда L, формируемого в оксидном слое, определяется электрофизическими свойствами и может быть рассчитана с использованием уравнения Пуассона:

$$L = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0\left(\varphi_\kappa + U\right)}{eN}},\tag{1}$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость оксидного слоя, сформированного на аноде;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная, равная (в системе СИ) 8,854·10<sup>-12</sup> Ф/м;  $\phi_{\kappa}$  – контактная разность потенциалов, В; U – потенциал формирования, В; e – заряд электрона 1,602·10<sup>-19</sup> K; N – концентрация носителей, 1/см<sup>3</sup>.

В приповерхностной области формируемого оксидного слоя при потенциалах формирования U<sub>ф</sub> образуется слой с пониженной проводимостью по отношению к объему сформированного слоя. В этой области покрытия напряженность электрического поля, естественно, будет превышать напряженность в любой другой области оксидного слоя и в момент пробоя достигнет критических значений, превышающих ~ 10<sup>8</sup> B/м. Следует учесть, что в области пространственного заряда при напряженности электрического поля, близкой к пробойной, активированы все центры, способные «участвовать» в процессе переноса заряда. Этим и объясняется наличие локальных связанных положительных зарядов. Такой участок оксидного слоя следует рассматривать как область материала, находящегося в неравновесном термодинамическом состоянии, поддерживаемом внешним электрическим полем (поляризующим напряжением). Разрушить данный слой возможно двумя путями: во-первых, снять внешнее поляризующее поле, и тогда электрический заряд приповерхностной области оксида будет скомпенсирован основными носителями (электронами) из металла, или, во-вторых, увеличить напряженность внешнего электрического поля до критических значений, при которых в оксидный слой со стороны электролита инжектируются электроны в результате окисления анионных «элементов» электролита. Наиболее вероятными и доказанными в водных электролитах (при описываемых условиях) являются процесс окисления O<sup>2-</sup> до О и инжекция электронов в поверхностный слой оксида. Этот процесс следует рассматривать как элемент механизма электрического пробоя в системе металл-оксид-электролит. В данном случае в оксидном запорном слое в силу высокой напряженности электрического поля образуются каналы с высокой плотностью инжектированных электронов, что приводит к формированию канала с высокой температурой, в предельном случае – это область формирования теплового пробоя. При таких условиях в указанной области резко повышается перенос заряда не только инжектированными электронами, но и ионами (как металла, так и кислорода). Это приводит к росту оксидного слоя, если предельные тепловые нагрузки, возникшие в локальных каналах, не превышают энергию диссоциации образовавшегося материала. В противном случае наблюдается интенсивное разрушение образовавшегося до названных явлений оксидного слоя. При увеличении проводимости в системе металл-оксид-электролит область пространственного заряда разрушается. При таких условиях в формировании поверхностного слоя основную роль играют не электрохимические, а плазмо- или термохимические процессы. После пробоев распределение химических элементов по сечению покрытия изменяется и после «остывания» (охлаждения) зоны пробоя локальный объем последний имеет термодинамически более устойчивую структуру.

До пробоя рост покрытия (оксидного слоя) происходит за счет «переноса» ионов, которые образуются на границах раздела оксид–электролит, в двойном электрическом слое и на границе раздела металл–оксид. Зависимость ионного тока от напряженности электрического поля в системе металл–оксид–электролит описывается уравнением А. Гюнтершульце, Г. Бетц или Янга-Цобеля:

$$j = j_0 e \beta \frac{\Delta \phi}{d} = j_0 e \frac{\alpha z F \cdot a}{RT} E, \qquad (2)$$

где  $\alpha$  – коэффициент перехода; z – заряд (валентность окисляемого элемента);  $j_0$  – плотность тока обмена,  $A/m^2$ ; a – постоянная решетки образовавшегося оксида; F – число Фарадея (9,648456·10<sup>7</sup> к·кмоль<sup>-1</sup>); R – газовая постоянная, 8,31441·10<sup>3</sup> Дж/(к·моль·град);  $\Delta \varphi$  – разность потенциалов пленки, В; d – толщина пленки, м; E – напряженность поля, В/м; величина  $\frac{\infty z F \cdot a \Delta \varphi}{d}$  есть энергия активации движения

иона в электрическом поле кристалла.

Ионный ток вызывает рост оксидного слоя согласно закону Фарадея.

В случае высоких потенциалов формирования происходит не только рост оксидного слоя, но и его растворение. Изменение толщины оксидного слоя при этом описывается уравнением

$$\frac{d(d)}{dt} = (i - i_{\kappa}) \frac{M}{z \cdot F \cdot \rho \cdot S},$$
(3)

где M – молярная масса образовавшегося оксида;  $\rho$  – плотность оксида, кг/м<sup>3</sup>; S – площадь анода, м<sup>2</sup>;  $i_{\kappa}$  – ток растворения оксида.

При потенциалах пробоя к процессу электрохимического растворения добавляются процессы разрушения оксидного слоя термическими процессами в плазменном объеме.

В работе [1] было показано, что до потенциалов формирования оксидного слоя на титановых сплавах в водном электролите  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  с концентрацией C = 10 г/л, равным в пределах 200 В, толщина оксидного слоя достигает 2–2,5 мкм, а с дальнейшим повышением потенциала рост пленки описывается уравнением

$$d = d_k \exp\left(k(U_\phi - U_{\kappa p}),\right)$$
(4)

где  $U_{\kappa p}$  – критическое напряжение, при котором на аноде наблюдается процесс искрения (свечение);  $d_{\kappa}$  – толщина оксидного слоя, сформированного до начала процесса искрения;  $U_{\phi}$  – потенциал формирования оксидного слоя.

Искрение связано с пробоями оксидного слоя при напряженностях электрического поля в оксиде ~  $(1-2)\cdot 10^8$  В/м. Такая величина напряженности электрического поля в формируемом оксидном слое должна быть и на начальных временных зависимостях роста оксидного слоя при определенных значениях скорости (нарастания) развертки потенциала формирования при потенциодинамическом режиме. Но отсутствие соответствующих устройств регистрации мгновенных значений тока и напряжения при коротких временах импульсной поляризации не позволяло подтвердить это экспериментально.

Следует отметить, что пробой оксидного слоя является неотъемлемой частью процесса формирования оксидного слоя, но он может и не наблюдаться в виде искрения (световых явлений), если энергия, приходящаяся на один акт переноса ионов металла и кислорода, меньше энергии диссоциации оксида. Только в случае значительного превышения затрат энергии на единицу перемещения ионов (электронов) имеет место выделение энергии в виде тепла, то есть энергия внешнего электрического поля расходуется не только на образование оксидного слоя (в локальном объеме), но и на разогрев и выделение тепла, что и приводит в конечном итоге к разрушению пленки. Но при дозированном поступле-
нии энергии в зону пробоя оксидный слой не разрушится, а его нагрев до высоких температур (не связанных с деструкцией материала) приведет к «совершенствованию» структуры – к отжигу дефектов. В исследуемой системе металл– оксид–электролит в равновесном, установившемся режиме при подаче положительного поляризующего напряжения на металл область электролита, контактирующая с оксидом, имеет отрицательный заряд. Причем в силу высокой концентрации ионов в электролите ширина области отрицательного объемного заряда со стороны электролита будет значительно меньше, чем область положительного объемного заряда в оксидном слое.

Исследуемую структуру металл-оксид-электролит по поведению под напряжением формальследует рассматривать как но резкий п-р-переход. Условность эта объясняется соотношением концентраций носителей электрических зарядов. Но электролит и оксид имеют носители тока различной природы – это, во-первых. Во-вторых, проводимость в такой системе даже под электрическим полем возможна только в случае прохождения электрохимической реакции на границе раздела оксид-электролит. Поэтому механизмы формирования каналов пробоя в *n-p*переходе и в исследуемой системе будут отличаться.

Образовавшуюся область пространственного заряда в оксиде следует рассматривать как одну из обкладок плоского конденсатора, заряженную положительно неподвижными зарядами при положительном поляризующем напряжении на металле. Противоположная по знаку заряда обкладка (отрицательная) «сосредоточена» в тонком двойном электрическом слое Гельмгольца – если система металл–оксид находится в электролите, или в слое адсорбированных акцепторных газов, расположенных на поверхности оксида, – если металл–оксид находится в соответствующей газовой среде.

Наиболее вероятной реакцией в этом случае в водных электролитах при формировании пассивирующих слоев является образование O<sup>2-</sup> в результате действия электрического поля:

$$OH^{-} \rightarrow O^{2-} + H^{+} . \tag{a}$$

Образовавшийся ион O<sup>2-</sup> участвует не только в образовании пассивирующего оксидного слоя, но и (наряду с другими ионами в электролите) в формировании заряда одной из обкладок электрической емкости в системе металл–оксид– электролит.

При повышении потенциала формирования оксидного слоя выше определенных величин

наблюдается сначала снижение тока формирования ввиду высокой энергии активации дрейфа ионов O<sup>2-</sup> и M<sup>+</sup> через этот слой. При критических потенциалах поляризации имеет место «разряд» электрической емкости системы металл–оксид– электролит. Но разряд или повышенные токи «утечки» в такой системе возможны только при переносе заряда через указанный слой, а это не что иное, как пробой оксидного слоя.

Это возможно только в случае восстановительных процессов на аноде, например разряд  $O^{2-}$  в электрическом поле и инжекция электронов в оксид:

$$O^{2-} \rightarrow O + 2\overline{e};$$
 (6)  
 $O + O \rightarrow O_{2\uparrow}.$ 

Подтверждением этого процесса являются выделение кислорода на аноде и резкое возрастание тока.



Рис. 1. ВАХ *п-р*-перехода: 0-А – диапазон, в котором выполняется закон Ома; А-В – зенеровский пробой; В-С – тепловой пробой.

В исследуемой системе при критических потенциалах под воздействием сил электрического поля образуются не парные заряды электрондырка, как в классических электронно-дырочных переходах [2], что приводит к увеличению тока через переход, а в обедненную область пространственного заряда, сформированного ионизированными центрами, инжектируются электроны, например в результате реакции (б). В «области» обкладки двойного электрического слоя co стороны электролита появляются нейтральные атомы кислорода, продукты окисления анионов электролита, протоны и другие продукты реакции. Таким образом, данная система принципиально отличается механизмом

образования зарядов при формировании каналов пробоя. Если в электронно-дырочном переходе при обратном напряжении ток увеличивается и вольт-амперная характеристика (ВАХ) имеет характерный вид (рис. 1), определяемый интенсивностью образования парных носителей тока, то подобная зависимость в исследуемой системе определяется механизмом образования как окисленных и восстановленных ионов, так и нейтральных продуктов реакции в электролите на электродах (например, выделение кислорода на аноде, а на катоде – водорода) и инжекцией электронов в оксидный слой.

Как в классическом электронно-дырочном переходе, так и в исследуемой системе металлоксид-электролит локальное увеличение тока может приводить к тепловому пробою, сопротивление при этом в локальном месте резко падает. В предельном случае тепловой пробой приводит к разрушению оксидного слоя [3].

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения реальных ВАХ исследуемой системы металл-оксид-электролит и параметров процесса оксидирования разработана установка, включающая источник питания для микродугового оксидирования, блок формирования заданных законов изменения тока и напряжения, скважности; систему измерения и регистрации мгновенных значений тока и напряжения формирования U<sub>ф</sub> во всём временном интервале проведения эксперимента. Управляющий комплекс выполнен на базе персонального компьютера, укомплектованного платой АЦП/ЦАП (анолого-цифрового и цифроаналогового преобразования) типа L-791. Диапазон стабилизации выходного напряжения – 0–450 В, максимальная длительность непрерывного процесса – 10000 с, максимальное число входных регистрирующих каналов – 16, максимальная частота регистрации 400 кГц. Разработанные программы позволили получить данные по количеству затраченного электричества и энергозатрат в анодный и катодный периоды формирования плёнок.

Для перевода импульсного поляризующего напряжения в импульсный гальванодинамический режим в электрохимическую цепь включено регулируемое реактивное сопротивление (регулируемая величина индуктивности). Эквивалентная электрическая схема электрохимической цепи оксидирования приведена на рис. 2. В установке предусмотрено изменение индуктивности в пределах 0,1–0,8 Гн. Скорость повышения поляризующего напряжения до максимально выбранного формирования напряжения в данных экспериментах составляла 2–10 В/с. В качестве материала исследуемых образцов взят сплав титана ВТ1-0. Размер образцов –  $6\times30\times1$  мм<sup>2</sup> (площадь поверхности – 432 мм<sup>2</sup>). Оксидирование образцов проводили в фосфатном электролите (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O, 10 г/л). Величина индуктивности, включённой последовательно с поляризуемым образцом – 0,58 Гн. Периоды следования поляризующих импульсов *T* – 3 и 5 мс с коэффициентом заполнения *D*: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8. Напряжение формирования  $U_{\phi}$ , В: 70; 100; 150; 250; 300. Время формирования оксидного слоя *t* составляло 420 секунд.



Рис. 2. Эквивалентная электрическая схема электрохимической цепи анод – оксид – катод – реактивное сопротивление  $(L_p)$ ;  $r_0$  – сопротивление электролита;  $C_{n\pi}$  – электрическая емкость оксидного слоя;  $R_{n\pi}$  – активное сопротивление оксидного слоя;  $R_{\pi\pi}$  – нелинейное сопротивление зоны теплового пробоя;  $U_{n\pi}$  – напряжение на электрохимической ячейке;  $U_{\phi}$  – напряжение тиристорного источника.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1–3 представлены результаты автоматической компьютерной обработки процесса микродугового формирования оксидного слоя: количество затраченного электричества в анодный  $It_a$  и катодный  $It_{\kappa}$  периоды и их разность  $\Sigma It$ ; энергозатраты в анодный  $Pt_a$  и катодный  $Pt_{\kappa}$  периоды и их разность  $\Sigma Pt$ ; потенциал на плёнке  $U_{n,i}$ ; напряженность электрического поля в плёнке *E*. Для расчёта толщины оксидного слоя использовали данные по затрате количества электричества в анодный период за вычетом катодной составляющей.

В разработанной системе регистрируются изменения тока и напряжения во всём временном интервале оксидирования, в том числе и за время поляризующего импульса, что позволило получить данные, касающиеся реакции оксидного слоя, сформированного до поляризующего импульса. На основе этих данных строятся ВАХ оксидного слоя (рис. 3, 4),  $t_1-t_2$  – временной интервал, в течение которого проводится анализ взаимосвязи тока и напряжения.

При регистрации приведенных временных зависимостей фиксируется значительная доля катодного количества электричества (табл. 1–3). Катодная составляющая тока – это разрядный ток электрической ёмкости, обусловленной областью пространственного заряда в системе металл–оксид–электролит. В данной работе не ста-

N⁰	<i>t</i> , c	D	$U_{\phi}$ ,	$U_{nn}$ ,	$\Sigma It,$	$\sum Pt$ ,	$It_a$ ,	$It_{\kappa}$ ,	Доля ка-	$Pt_a$ ,	$Pt_{\kappa}$ ,	$E \cdot 10^8$ ,
п/п			B	В	A·c	Вт.с	A·c	A·c	тодн. то-	Вт.с	Вт.с	В/м
									ка, %			
						Т	= 3 мс					
1		0,2		93,93	7,55	1082,67	19,45	11,9	61	929,18	153,49	1,03
2	420	0,4	150	206,81	4,94	2957,36	21,74	16,8	77	2541,9	415,46	3,36
3		0,6		226,62	9,25	3497,32	24,26	15,0	61	3027,52	469,8	1,95
4		0,8		216,12	11,15	2724,14	19,1	7,94	41	2294,40	429,74	1,54
						Т	= 5 мс					
5		0,2		182,43	6,66	2074,29	21,52	14,86	69	1843,33	230,96	2,18
6	420	0,4	150	246,62	10,96	3660,15	27,05	16,10	59	3346,59	313,56	1,8
7		0,6		232,75	9,26	2848,0	20,46	11,21	55	2536,52	311,48	2
8		0,8		211,12	7,79	2107,26	14,74	6,94	47	1848,84	258,42	2,16

**Таблица 1.** Параметры процесса МДО при T = 3 и 5 мс, U = 150 В

**Таблица 2.** Параметры процесса МДО при T = 5 мс, U = 70 и 100 В

N⁰	<i>t</i> , c	D	$U_{\phi}$ ,	$U_{nn}, \mathbf{B}$	$\sum It$ ,	$\sum Pt$ ,	$It_a$ ,	$It_{\kappa}$	Доля ка-	$Pt_a$ ,	$Pt_{\kappa}$ ,	$E^{.}10^{8}$ ,
п/п			B		A·c	Вт.с	A·c	A·c	тодного	Вт.с	Вт.с	B/M
									тока, %			
1		0,2		24,31	9,34	317,64	15,76	6,41	40	267,94	49,7	0,2
2	420	0,4	70	109,43	5,54	1244,85	19,67	14,13	70	1056,85	188,00	1,57
3		0,6		111,56	6,2	1314,77	19,01	12,81	67	1107,29	207,48	1,43
4		0,8		100,81	5,6	890,81	12,28	6,67	54	692,26	198,55	1,42
5		0,2		70,18	6,15	820,5	19,46	13,31	68	700,29	120,21	0,9
6	420	0,4	100	142,25	9,03	2139,56	23,59	14,55	61	1918,33	221,23	1,26
7		0,6		134	12,29	2524,65	26,44	14,14	53	2258,64	266,01	0,87
8		0.8		142.12	6.03	1448.04	14.16	7.86	55	1177.53	270.51	1.89

**Таблица 3.** Параметры процесса МДО при T = 5 мс, U = 250 В и U = 300 В

N⁰	<i>t</i> , c	D	$U_{\phi}$ ,	$U_{n\pi}$ ,	$\sum It$ ,	$\sum Pt$ ,	$It_a$ ,	$It_{\kappa}$ ,	Доля	$Pt_a$ ,	$Pt_{\kappa}$ ,	$E \cdot 10^8$ ,
п/п			B	В	A·c	Вт.с	A·c	A·c	катодн.	Вт с	Вт.с	В/м
									тока, %			
1		0,2		282,5	12,19	5137,2	29,55	17,35	58	4786,1	351,1	1,85
2	420	0,4	250	308,68	20,29	8032,53	37,36	17,07	45	7618,68	413,85	1,21
3		0,6		311,62	25,58	8434,96	39,53	13,95	35	8043,09	391,87	0,97
4		0,8		310,5	22,66	6782,42	31,13	8,47	27	6434,25	348,17	1
5		0,2		325,87	12,50	6225,54	28,57	16,07	56	5865,26	360,28	2
6	420	0,4	300	351,87	23,29	9923,81	38,93	15,64	40	9509,55	414,26	1,2
7		0,6		357,18	26,88	10710,5	40,77	13,89	34	10267,63	442,87	1,06
8		0,8		365,31	29,06	10018,75	38,46	9,40	24	9583,95	434,8	1

вилась задача установления взаимосвязи этих процессов со свойствами оксидного слоя, хотя такая зависимость существует, и разработанная система регистрации позволит установить её количественно. С уменьшением коэффициента заполнения поляризующих импульсов увеличивается доля катодной составляющей тока. Исключение составляет процесс оксидирования при низких потенциалах, когда на оксидном слое при напряжении до 30 В зафиксировано значение катодной составляющей тока ~ 40%, и при высоких потенциалах формирования, когда значение катодной составляющей снижается до 24%. Это связано с электрофизическими свойствами системы металл-оксид-электролит, в которой переменными являются сопротивление оксидного слоя *R* и электрическая ёмкость *C*. Они и определяют постоянную разряда (T = RC). С увеличением коэффициента заполнения импульсов ёмкость разряжается значительно меньше, чем и обусловлено снижение доли катодной составляющей тока.





**Рис. 3.** Временные зависимости (а) поляризующего напряжения (1), тока (2), потенциала (3) на поляризуемом электроде. Вольт-амперная характеристика (б) металл–оксид–электролит за время действия поляризующего импульса  $t_1 - t_2$  (период следования импульсов T = 3 мс, коэффициент заполнения D = 0.4; время формирования t = 20.9 с).

Из временных зависимостей тока и напряжения формирования оксидного слоя в начальные временные интервалы (4-20 секунд) построены ВАХ (рис. 3б), которые имеют вид, характерный для начала процесса перехода электрического пробоя в тепловой для *n-p*-переходов полупроводников. За этот временной период формирования оксида не фиксируется катодная составляющая тока, не наблюдается выделение кислорода и нет других побочных реакций, кроме формирования оксидного слоя, поэтому всё количество электричества, согласно закону Фарадея, расходуется на рост оксидного слоя. Рассчитаны толщина оксидной пленки  $d_{nn}$  и напряжённость электрического поля Е в ней (табл. 4). Независимо от частоты следования и коэффициента заполнения поляризующих импульсов величина напряженности электрического поля в формируемом оксидном слое находится в пределах 2-4·10<sup>8</sup> В/м. С увеличением скорости подъёма поляризующего потенциала с 5 до 8,3 В/с при D = 0,4 и через 4, 10, 20 секунд напряжённость электрического поля формирования оксида не выше приведённых величин.

Для оксидных слоёв, формируемых на образцах в течение 420 секунд, также рассчитана напряжённость электрического поля в оксиде (табл. 1–3). Расчёты проведены без учёта затрат определённого количества электричества на выделение кислорода и процессы растворения. Но даже в этом случае рассчитанные значения напряжённости электрического поля роста оксидного слоя не менее 10<sup>8</sup> В/м. Эти величины ниже рассчитанных для оксидных слоёв, формируемых в начальные периоды роста плёнок, где не наблюдается газовыделения. И, по-видимому, с учётом затрат количества электричества на названные процессы реальные величины напряжённости электрического поля в оксиде будут приближаться к значениям, полученным для тонких оксидных плёнок.



**Рис. 4.** Временные зависимости (а) поляризующего напряжения (1), тока (2), потенциала (3) на поляризуемом электроде. Вольт-амперная характеристика (б) металл–оксид–электролит за время действия поляризующего импульса  $t_1 - t_2$  (T = 3 мс, D = 0,4; t = 115,13 с).

**Таблица 4.** Напряженность электрического поля E в формируемой пленке и ее толщина  $d_{nn}$  (U = 150 B)

N₂	D	Τ,	<i>t</i> , c	$U_{n\pi}$ ,	$\sum It$ ,	$d_{nn}$ ,	$E \cdot 10^8$ ,
п/п		мс		В	A·c	МКМ	В/м
1	0,2		16,9	20,5	0,5	0,0625	3,28
2	0,4	2	16,6	38,7	1	0,125	3
3	0,6	3	16,5	57,3	1,06	0,1325	4,3
4	0,8		16,7	70,9	1,42	0,177	4
5	0,2		16,6	26,2	6,6	0,825	0,3
6	0,4	5	20,9	65	1,6	0,2	3,25
7	0,6		120	206	6,3	0,78	2,64

По данным рентгенофазового анализа образцов, выполненного на приборе D8 ADVANCE, следует, что при всех описываемых режимах при потенциалах 70–350 В формируется анатазная модификация диоксида титана (удельная плотность которой равна 3,8 г/см<sup>3</sup>, а диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon_0 \approx 30$  [4]).

Следует учесть, что в рассматриваемом случае процесс формирования происходит при гальванодинамическом режиме и с реактивным сопротивлением в электрохимической цепи. Поэтому в момент развития пробоя при резком увеличении скорости изменения тока наблюдается уменьшение потенциала формирования, то есть автоматическое «гашение» зоны пробоя. Естественно, температурный режим в зоне образования пробоя при таком способе формирования оксидного слоя будет отличаться от режимов при импульсной поляризации без реактивного сопротивления. В зоне пробоя температура будет ниже, чем при таких же потенциалах формирования без реактивного сопротивления.

Рассмотрим эквивалентную электрическую схему электрохимической ячейки (см. рис. 2). В момент пробоя сопротивление зоны пробоя  $R_{3n}$ резко снижается, ток в цепи Іф возрастает, и сопротивление реактивного элемента цепи, которое реагирует на скорость изменения тока, также возрастает. Это приводит к перераспределению потенциалов в системе зона пробоя-электролитреактивное сопротивление, и микродуга гаснет. Затраты энергии на нагрев электролита при таком режиме формирования снижаются в несколько раз по сравнению с режимами, при которых в электрохимической цепи, при равных потенциалах, не включено реактивное сопротивление. Изменение режима формирования приводит к изменению морфологии и шероховатости поверхности, изменяются также концентрация и диаметр зон пробоя (рис. 5), фазовый и элементный составы оксидного слоя [5, 6]. Интенсивное газовыделение наблюдается при более высоких потенциалах.



**Рис. 5.** Поверхность образца после МДО (X 5000): (a) – U = 200 В, L = 0 Гн; (б) – U = 200 В, L = 0,58 Гн.

Для образцов, обработанных в течение 420 секунд, методом вольт-фарадных характеристик [7] было проведено исследование зависимости обратной величины квадрата электрической ёмкости сформированных оксидных слоёв от потенциала и рассчитаны концентрации зарядов  $N_d$ в них (в пределах  $1-2\cdot10^{15}$  см<sup>-3</sup>). Величину электрической ёмкости рассчитывали, используя уравнение (1).

#### выводы

Разработанная система позволяет регистрировать в режиме реального времени мгновенные значения тока и потенциала формирования оксидного слоя при заданном импульсном гальванодинамическом режиме, фиксировать затраты количества электричества и энергозатраты в анодный и катодный периоды.

На основании полученных данных экспериментально доказано, что развитие теплового пробоя в оксидных слоях при микродуговом оксидировании металлов и сплавов в электролитах проходит через фазу электрического пробоя в системе металл–оксид–электролит. ВАХ оксидного слоя в момент пробоя качественно соответствует ВАХ *n-p*-перехода для полупроводников в момент пробоя, но механизмы образования носителей заряда различны.

Рассчитаны напряжённости электрического поля при формировании оксидного слоя. Для тонких слоёв её величина составляет порядка 2-9·10<sup>8</sup> В/м, что выше электрической прочности для массивных образцов диоксида титана (~ 2,7·10<sup>7</sup> В/м [8]). Повышенные значения потенциалов пробоя не противоречат известным фактам, свидетельствующим о том, что для тонких оксидных слоёв напряженность поля пробоя выше, чем для массивных образцов. Полученные расчетные значения предельной электрической прочности оксидного слоя при импульсной поляризации с частотой 330 Гц, при скважности 0,2 составляют (0,9–2)·10<sup>9</sup> В/м, что характерно для теплового пробоя.

Полученные поляризационные зависимости при импульсной поляризации титанового электрода однозначно дают ответ на вопрос о механизме пробоя в формируемых оксидных слоях на поверхности вентильных металлов, характерным представителем которых является титан.

Импульсная поляризация образцов с контролируемым по величине реактивным сопротивлением позволяет формировать покрытия в гальванодинамическом режиме, получать данные по кинетике роста оксидного слоя и фиксировать релаксационные процессы, связанные с перезарядкой электрических емкостей в системе металл-оксид-электролит. Регистрация временных изменений тока и напряжения на электроде позволяет сделать вывод о механизме процесса формирования оксидных слоев и механизме образования зон с тепловым пробоем.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Гордиенко П.С. Образование покрытий на аноднополяризованных электродах в водных электролитах при потенциалах искрения и пробоя. Владивосток: Дальнаука, 1996. 216 с.
- 2. Абдуллаев Г.Б., Искандер-Заде З.А. *Некоторые* вопросы физики электронно-дырочных переходов. Баку: ЭЛМ, 1971. 246 с.
- Гордиенко П.С., Василенко О.С., Панин Е.С. и др. Формирование покрытий на вентильных металлах и сплавах в электролитах с емкостным регулированием энергии при микродуговом оксидировании. Защита металлов. 2006, 42(5), 500–505.
- 4. Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. и др. *Физико-химические свойства окислов*. Справочник. Металлургия, 1978. 472 с.
- Гордиенко П.С., Панин Е.С., Достовалов В.А., Усольцев В.К. Вольт-амперные характеристики системы металл-оксид-электролит при поляризации электродов импульсным напряжением. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2009, **45**(4), 433–440.

- 6. Гордиенко П.С., Супонина А.П., Харченко У.В. и др. Особенности микродугового оксидирования титана с ограничением токов в каналах пробоя. *Коррозия: материалы, защита.* 2010, (4), 37–42.
- Гордиенко П. С., Гнеденков С. В., Синебрюхов С.Л., Скоробогатова Т.М. Изменение свойств МДО-покрытий в процессе оксидирования. Электронная обработка материалов. 1992, (5), 35–39.
- 8. *Таблицы физических величин*. Справочник. Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.

Поступила 06.06.12 После доработки 05.07.12 Summary

The mechanism of transition of the electrical breakdown into thermal one at micro arc oxidation has been confirmed in the polarized metal-oxide-electrolyte system. Inclusion of reactance into the circuit makes it possible to form coatings with controlled morphology and defectiveness.

*Keywords: micro arc oxidation, breakdown, pulse polarization, reactance.* 

## Инфракрасное гашение фотопроводимости в кремнии с многозарядными кластерами марганца

М. К. Бахадырханов<sup>а</sup>, С. Б. Исамов<sup>а</sup>, Н. Ф. Зикриллаев<sup>а</sup>, Э. У. Арзикулов<sup>b</sup>

<sup>а</sup>Ташкентский государственный технический университет,

ул. Университетская, 2, г. Ташкент, 100095, Республика Узбекистан

<sup>b</sup>Самаркандский государственный университет,

бул. Университетский, 15, г. Самарканд, 140104, Республика Узбекистан, e-mail: sobir-i@mail.ru

Обнаружен эффект самогашения фотопроводимости в кремнии с многократно заряженными нанокластерами атомов марганца в области  $hv = 0.4 \div 0.5$  эВ. Особенность наблюдаемого явления – это гашение ФП при полном отсутствии фонового или собственного света, только при наличии ИК-излучения. Природа такого типа гашения ФП объясняется туннелированием электронов с уровня кластера и их рекомбинацией с дырками.

Ключевые слова: кремний, многозарядный нанокластер, самогашение фотопроводимости, марганец, туннелирование, ИК-излучение.

#### УДК 621.315.592

Явление инфракрасного гашения (ИКГ) фотопроводимости (ФП) изучено во многих фоточувствительных полупроводниковых материалах [1–4]. Одно из необходимых условий ИКГ ФП – наличие фонового света, позволяющего перезаряжать очувствляющие и рекомбинационные центры, и ИК-света с энергией  $hv \leq E_g$ , равной энергии ионизации очувствляющего центра. Это приводит к уменьшению времени жизни основных носителей заряда, в результате чего уменьшается ФП, то есть происходит ИКГ ФП. Поэтому механизм ИКГ ФП объясняется двухуровневой моделью, предложенной авторами [5–7].

В настоящей работе приводятся данные по обнаруженному новому типу ИКГ ФП в кремнии с многозарядными нанокластерами атомов марганца. В отличие от обычного ИКГ ФП, в этом случае ИКГ ФП в кремнии с многозарядными кластерами имеет место при полном отсутствии фонового освещения. Цель работы – изучение особенностей гашения примесной фотопроводимости в кремнии с многозарядными кластерами марганца.

Как показано в работах [8, 10], при определенных условиях легирования кремния атомы марганца (Mn) формируют положительно заряженные нанокластеры, состоящие из четырех атомов, находящихся в ближайших эквивалентных междоузельных положениях. И они, согласно условию квазинейтральности, собираются вокруг отрицательно заряженного атома бора. Одним из основных условий формирования таких нанокластеров – нахождение атомов марганца в решетке в ионизованных состояниях (Mn<sup>+</sup>, Mn<sup>++</sup>), то есть концентрация атомов бора должна

быть незначительно больше половины концентрации атомов марганца  $(\frac{1}{2}N_{Mn} \le N_B)$ . Поэтому такие кластеры в зависимости от зарядового состояния атомов марганца в решетке могут находиться с различной кратностью положительного заряда  $(n) + 3 \le n \le + 7$ , то есть они действуют как многозарядный центр. Их структура, состав и размер изучены методом ЭПР и атомного силового микроскопа. Определены также электрические и магнитные свойства кремния с такими нанокластерами [11, 12].

На основе предложенной технологии легирования [13] были получены образцы кремния с определенной концентрацией нанокластеров атомов марганца. При этом в качестве исходного материала использовался монокристалл кремния *р*-типа с  $\rho \sim 5$  Ом·см ( $N_{\rm B} = 4 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>). Легирование примесными атомами марганца проводилось таким образом, чтобы после него образцы оставались *p*-типа с  $\rho \sim (5 \div 8) \cdot 10^3$  Ом·см и положением уровня Ферми  $F = E_V + 0.35$  эВ. Это обеспечивало нахождение атомов марганца в кластерах в основном Mn<sup>++</sup> зарядовом состоянии, то есть формировались нанокластеры с максимальными зарядовыми состояниями. Состояние атомов марганца в кремнии исследовалось методом ЭПР. Было показано, что в таких образцах наблюдается сверхтонкий спектр, состоящий из 21 линии и свидетельствующий о наличии нанокластеров (Mn)<sub>4</sub> [14].

Фотоэлектрические свойства образцов изучались на установке ИКС-21, снабженной специальным криостатом, позволяющим проводить исследования в широкой области температур электрического поля и ИК-света с различной

<sup>©</sup> Бахадырханов М.К., Исамов С.Б., Зикриллаев Н.Ф., Арзикулов Э.У., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(4), 43-46.

энергией. Для исключения попадания фонового или собственного света поглощения использовали двойной фильтр из полированного кремния, который был установлен после глобара ИКС в окошке криостата. Перед измерением образцы помещались в криостат и медленно охлаждались до T = 100 K, оставаясь в таком состоянии 15–20 минут, чтобы установилось стационарное значение темнового тока. При этом удельное сопротивление образцов увеличивалось на 7–8 порядков, то есть практически происходила рекомбинация всех фоновых и термических носителей заряда.



**Рис. 1.** Спектральное распределение фотопроводимости образца кремния с нанокластерами атомов марганца ( $\rho = 8 \cdot 10^3$  Ом·см) в отсутствие фонового света при освещении образцов, начиная с энергии фотонов 0,1 эВ (1); 0,4 эВ (2). T = 100 K, E = 5 В/см.

На рис. 1 (кривая *1*) представлена спектральная зависимость ФП образцов при полном отсутствии фонового интегрального (или собственного) света. Как видно из рисунка, при освещении образцов, начиная с энергии фотонов 0,1 эВ, фотоответ в них возникает при hv = 0,2 эВ и непрерывно увеличивается с ростом энергии фотона, а при hv = 0,4 эВ фототок уменьшается, то есть имеет место гашение ФП. Максимальное значение гашения ФП наблюдается в области  $hv = 0,44\div0,45$  эВ. Дальнейший рост энергии фотона приводит к уменьшению гашения, а при hv = 0,5 эВ фототок приобретает свое первоначальное значение (до гашения). В интервале  $hv = 0,5\div0,8$  эВ фототок непрерывно и скачкообразно растет, затем достигает своего максимального значения при hv = 0.8 эВ. Следует отметить, что в таких образцах наблюдается аномально высокая примесная фотопроводимость, которая свидетельствует о наличии многозарядного центра с анизотропными сечениями захвата  $(S_n << S_n)$ , то есть обладающими очень маленьким сечением захвата для дырок и очень большим сечением захвата для электронов [8]. Таким образом, в достаточно узком интервале спектра *h*∨ =0,4÷0,5 эВ наблюдается ИК-гашение ФП. Исследования показали, что кинетика гашения является достаточно долговременным процессом, а максимальное значение кратности ИК- $(K = \frac{I_{\Phi\Pi}}{I_{\Phi\Pi 0,45}})$  достигается К гашения при

t = 1,5-2 мин. При этом кратность ИКГ ФП составляет 1–2 порядка. Интересно отметить, что, если образцы освещаются сразу фотонами, начиная с энергии hv = 0,4 эВ (кривая 2), наблюдается только увеличение фототока. В этих случаях ИКгашения не происходит (рис. 1, кривая 2).

Также установлено, что при освещении образцов, начиная с энергии hv = 0,4 эВ, значение фототока уменьшается. Из анализа полученных результатов можно заключить, что ИКГ ФП в образцах с нанокластерами атомов марганца не связано с перезарядкой уровня, которая происходит за счет освещения образцов собственным или интегральным светом, и не может быть объдвухуровневой моделью. яснено Природу наблюдаемого ИКГ ФП можно объяснить следующим образом. Когда в образцах р-типа у основной части нанокластеров атомов марганца максимальная кратность положительного заряда, соответственно они создают ряд аномально глубоких донорных энергетических уровней в интервале  $E = E_V + +(0,2 \div 0,5)$  эВ выше валентной зоны, которые в наших образцах практически являются свободными от электронов. Наличие таких многозарядных кластеров в решетке обусловливает возникновение локальных сильных электрических потенциалов, заставляющих находиться некомпенсированные дырки  $(p = N_{\rm B} - \frac{1}{2}N_{\rm Mn})$  в определенных локализованных потенциальных ямах. Поэтому такие локализованные дырки не могут свободно участвовать в проводимости в области низких температур.

В отличие от модуляции зоны проводимости и валентной зоны в сверхрешетках или в неоднородных сильно компенсированных полупроводниках [15–18], которая способствует разделению носителей заряда противоположных знаков, в нашем случае между двумя многократно положительно заряженными нанокластерами условно создаются потенциальные ямы для дырок. При освещении образцов с энергией hv = 0,2 эВ электроны из валентной зоны переходят на самый низкий энергетический уровень нанокластера, а свободные дырки при этом отталкиваются многозарядными центрами нанокластера и накапливаются между ними. Из-за увеличения концентрации дырок вероятность их участия в проводимости повышается, то есть появляется примесная фотопроводимость. Дырки, участвующие в фотопроводимости, не могут рекомбинировать с электронами, которые захвачены нанокластерами, так как сечение захвата электронов нанокластерами аномально больше сечения захвата дырок. Подтверждением этого может служить тот факт, что после прекращения освещения фотонами (до hv = 0,4 эВ) ФП не изменяется очень долгое время (более нескольких часов, если температура остается постоянной), то есть наблюдается остаточная проводимость.

При дальнейшем увеличении энергии падающих фотонов (до hv < 0.4 эВ) происходит переход электронов из валентной зоны на более высокий уровень нанокластера, а концентрация свободных дырок растет, и соответственно повышается ФП. При освещении образцов фотонами с энергией hv = 0.4 эВ электроны переходят на еще более высокий энергетический уровень кластера, а концентрация дырок в потенциальных ямах увеличивается, и соответственно локальные квазиуровни Ферми смещаются в сторону валентной зоны. Видимо, при этом выравнивается положение энергетических уровней электронов в кластерах и квазиуровней Ферми дырок в ямах, что и создает благоприятные условия для туннелирования электронов из кластера и рекомбинации с дырками, то есть происходит ИК-гашение фотопроводимости.

Постепенное энергетических заполнение уровней электронами освещении при С hv = 0,2.0,4 эВ приводит к уменьшению зарядового состояния кластера, что относительно уменьшает сечение захвата электрона и облегчает туннелирование свободных дырок. С ростом энергии фотонов от hv = 0.4 до 0.45 эВ происходит максимальное совмещение энергетических уровней электронов и дырок, которое обеспечивает усиление туннелирования электронов и соответственно ИК-гашение  $\Phi\Pi$ . При  $h\nu \ge 0.45$  эВ уменьшается энергетическое положение электронов и дырок, что ослабляет эффект гашения.

Таким образом, наблюдаемое ИК-гашение ФП в исследуемых материалах достаточно убедительно демонстрирует возможность туннелирования электронов в наноразмерных структурах, то есть будто бы наблюдается самогашение фотопроводимости. С ростом температуры начинается термогенерация электронов из валентной зоны на уровни кластера, что приводит к смещению начала фотоответа к энергии hv > 0,2 эВ. Когда энергетические уровни кластера, лежащие в интервале  $E = 0,2\div0,4$  эВ, полностью заполнены, происходит ИК-гашение.

Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод, что с ростом температуры начало фотоответа смещается в сторону больших энергий падающих фотона, кратность гашения уменьшается, а при T = 190К ИК-гашение практически исчезает (рис. 2).



**Рис. 2.** Спектральное распределение  $\Phi\Pi$  образца кремния ( $\rho = 8 \cdot 10^3$  Ом·см) при E = 5 В/см и температурах, К: 1 – 130; 2 – 170; 3 – 190.

Нами также был исследован эффект гашения фотопроводимости в образцах Si:Mn с различудельными сопротивлениями ными O =  $5 \cdot 10^3 \div 10^5$  Ом · см. С увеличением удельного сопротивления компенсированного (р-тип) кремния уровень Ферми смещается в сторону середины запрещенной зоны. Соответственно энергетические уровни кластера заполняются, и начало фотоответа смещается в сторону более высоких энергий фотона. Уменьшение кратности ИКгашения фотопроводимости при этом объясняется уменьшением концентрации дырок в потенциальных ямах. В образцах *р*-типа  $(\rho >$  $> 5 \cdot 10^4$  Ом · см), а также в перекомпенсированных образцах *п*-типа независимо от их удельного сопротивления гашения ФП не наблюдалось.

Наблюдаемое явление ИКГ ФП в таких материалах способствует не только созданию более чувствительных фотоприемников на основе кремния для области  $\lambda = 1,55 \div 6$  мкм и оптоэлектронных приборов, позволяющих хранить, передавать и стирать оптическую информацию. Полученные результаты позволяют также создавать более эффективные счетчики фотонов, работающие в интервале с энергией  $hv = 0,2 \div 0,4$  эВ.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М.: ИЛ, 1962. 559 с.
- Костишко Б.М., Нагорное Ю.С. Механизмы гашения фотолюминесценции пористого кремния электронным облучением различной интенсивности. *Письма в ЖТФ*. 2001, 27(19), 58–65.
- Батырев А.С., Батырев Э.Д., Бисенгалиев Р.А., Новиков Б.В., Анбушинов В.С. Влияние подсветки инфракрасным светом на спектры фототока кристаллов CdS. ФТТ. 1999, 41(7), 1181–1184.
- Прибылов Н.Н., Рембеза СИ., Спирин А.И., Буслов В.А., Сушков С.А. Фотопроводимость фосфида галлия, компенсированного медью. ФТП. 1998, 32(10), 1165–1169.
- 5. Роуз А. Основы теории фотопроводимости. М.: Мир, 1966. С. 192.
- 6. Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Физматгиз, 1963. С. 496.
- Бреслер М.С., Грегоркевич Т., Гусев О.Б., Соболев Н.А., Теруков Е.И., Яссиевич И.Н., Захарченя Б.П. Механизмы возбуждения и температурного гашения люминесценции ионов эрбия в кристаллическом и аморфном кремнии. ФТТ. 1999, 41(5), 851–855.
- Бахадырханов М.К., Аюпов К.С., Мавлянов Г.Х., Илиев Х.М., Исамов С.Б. Фотопроводимость кремния с нанокластерами атомов марганца. *Микро*электроника. 2010, **39**(6), 426–429.
- Бахадырханов М.К., Аюпов К.С., Илиев Х.М., Мавлонов Г.Х., Саттаров О.Э. Влияние электрического поля, освещенности и температуры на отрицательное магнетосопротивление кремния, легированного по методу «низкотемпературной диффузии». Письма в ЖТФ. 2010, 36(16), 11–18.

- Бахадырханов М.К., Мавлянов Г.Х., Исамов С.Б., Аюпов К.С., Илиев Х.М., Саттаров О.Э., Тачилин С.А. Фотопроводимость кремния с многозарядными кластерами атомов марганца [Mn]<sub>4</sub>. ЭОМ. 2010, **46**(3), 94–99.
- Kreissl J., Gehlhoff W. Electron Paramagnetic Resonance of the Mn<sup>0</sup><sub>4</sub> Cluster in Silicon. *Phys. Status. Solidi B.* 1988, **145**, 609.
- Ludwig G.W., Woodbury H.H., Carlson R.O. Spin Resonance of Deep Level Impurities in Germanium and Silicon. J. Phys. Chem. Solids. 1959, 8, 490.
- Абдурахманов Б.А., Аюпов К.С., Бахадырханов М.К., Илиев Х.М., Зикриллаев Н.Ф., Сапарниязова З.М. Низкотемпературная диффузия примесей в кремнии. Доклады АН РУз. 2010, (4), 32–36.
- 14. Бахадырханов М. К., Мавлонов Г. Х., Исамов С.Б., Илиев Х. М., Аюпов К.С., Сапарниязова З.М., Тачилин С.А. Электрофизические свойства кремния, легированного марганцем методом низкотемпературной диффузии. *Неорг. мат.* 2011, 47(5), 545–550.
- Мартинес-Дуарт Дж.М., Мартин-Палма Р.Дж., Агулло-Руеда Ф. Нанотехнология для микро- и оптоэлектроники. М.: Техносфера, 2007. С. 344.
- 16. Шик А.Я. Магнетосопротивление неоднородных полупроводников. *ФТП*. 1975, **9**(5), 872–875.
- Шейнкман М.К., Шик А.Я. Долговременные релаксации и остаточная проводимость в полупроводниках. ФТП. 1976, 10(2), 209–233.
- Вавилов В.С., Эфимиу П.К., Зардас Дж.Е. Долговременная релаксация неравновесной фотопроводимости в полупроводниковых соединениях типа А<sup>III</sup>В<sup>V</sup>. УФН. 1999, **169**(2), 209–212.

Поступила 15.05.12 После доработки 06.08.12

#### Summary

The effect of self-quenching of photoconduction in silicon with multicharged clusters of manganese atoms in the area  $hv = 0.4 \div 0.5$  eV is observed. A peculiarity of the observable phenomenon is photoconduction (PC) quenching in the absence of the background or intrinsic light, only if there is IR radiation. The nature of such type of PC quenching is accounted for by both the tunneling of electrons from the cluster energy level and their recombination with holes.

Keywords: silicon, multiply charged nanocluster, selfquenching of photoconduction, manganese, tunneling, IR radiation.

### Effect of magnetic Gd impurities on the electrical properties of PbTe single crystals

A. Todosiciuc<sup>a</sup>, A. Nicorici<sup>a</sup>, E. Condrea<sup>a,b</sup>, J. Warchulska<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Institute of Electronic Engineering and Nanotechnologies, Academy of Science of Moldova, Academiei 3/3, MD-2028, Chisinau, Republic of Moldova <sup>b</sup>International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures, Gajowicka 95, 51-421 Wroclaw, Poland <u>condrea@nano.asm.md, A.Todosiciuc@iieti.asm.md, anicorici@yahoo.com</u>

Under investigation are temperature dependences of electric conductivity, free carrier concentration and mobility in single-crystalline PbTe:Gd samples with varied impurity content. The features of electron transport in PbTe:Gd may be caused by a variable gadolinium valence. The striking result from the Seebeck coefficient measurements is that the thermoelectric power factor increases dramatically. Measurements of the magnetic susceptibility at low temperatures permit us to suggest that Gd ions may exist in different charge states.

Keywords: narrow-gap semiconductors, lead telluride single crystals, rare earths, magnetic susceptibility.

**УДК** 537.312

#### INTRODUCTION

Lead telluride single crystals doped with rare earths and transition metals have attracted great interest in recent years due to changes in their electrophysical properties. It was noticed that group III doped A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> compounds acquire new properties, not characteristic of undoped compounds, such as: Fermi level pinning, enhanced photosensitivity at low temperatures, persistent photoconductivity at low temperatures [1–4]. But so far there is insufficient information on the influence of rare earth impurities on the electrophysical properties of PbTe. It is well known that lead telluride could be used in thermoelectric and optoelectronic applications. A high deviation from the stoichiometric composition results in a high concentration  $(10^{18}-10^{19} \text{ cm}^{-3})$  of native defects. The concentration of free carriers can be controlled by doping of PbTe with group III elements, in particular, doping with In, Ga or Tl. Doping of PbTe with Yb and Gd in a certain range, as well as with the above-mentioned group III impurities, leads to Fermi level pinning in the valence and conduction bands, respectively [5–7], in addition to a decrease in the concentration of native defects.

It was revealed that Gd-doped lead telluride compounds are of *n*-type and have improved thermoelectric efficiency, while Yb-doped single crystals are of *p*-type and are photosensitive to IR radiation at low temperatures. Moreover, there is no direct relationship between the doping range and concentration of the free carriers. This fact could be accounted for by Ytterbium and Gadolinium mixedvalence charge states in PbTe:Yb and PbTe:Gd single crystals [6–7].

In this paper, we present the results of research of the influence of Gd impurity on the electrical and thermoelectric properties of PbTe.

#### EXPERIMENTAL METHOD

#### Samples

Lead telluride single crystals were grown by the Bridgman method. The compound of GdTe was used as a source of the doping element during synthesis. The concentration of the doping element  $C_{Gd}$  was selected to be 1 and 2 at %. The resulting samples had a single-phase composition of lead telluride confirmed by powder X-ray diffraction. Chemical etching was used to estimate the concentration of dislocations, and its values were of  $10^6$  cm<sup>-2</sup>, which is typical for the selected crystal growth technique. Samples of dimensions of  $1 \times 1.5 \times 5$  mm<sup>3</sup> were cut parallel to the <100> direction of the ingot. Electrical contacts to the *n*-type samples were soldered with an indium alloy.

#### **Characterization**

Magnetic susceptibility (MS) measurements were carried out by the standard Faraday method using a CAHN 1000 electrobalance. MS measurements were performed in a temperature range of 4.2–300 K under magnetic fields up to 0.3 T. The concentration of free carriers was obtained from the data of Hall measurements. DC electric conductivity measurements were performed using a standard 4-probe method in a temperature range of 77–300 K. The samples were chemically polished in a HBr + 5% Br<sub>2</sub> solution.

#### **RESULTS AND DISCUSSION**

Temperature dependences of electric conductivity, concentration of free carriers, electric mobility, and thermoelectric coefficient are shown in Figs. 1–4. The basic experimental data are presented



**Fig. 1.** Measured temperature dependences of electric conductivity of: (1) PbTe; (2) PbTe:Gd<1%>; (3) PbTe:Gd<2%>.



**Fig. 3.** Measured temperature dependences of concentration of free carriersl conductivity of: (1) PbTe; (2) PbTe:Gd<1%>; (3) PbTe:Gd<2%>.

in the table. The maximal concentration of Gd was selected to be 1 and 2 at %.

As is evident from Fig. 1, the electric conductivity  $\sigma(1000/T)$  in PbTe:Gd decreases with the increase of temperature.

Table. Basic experimental parameters of PbTe:Gd

		$T = 300 { m K}$	
	PbTe	C <sub>Gd</sub> =1at%	C <sub>Gd</sub> =2 at%
$\sigma$ , Ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	23	325	606
α, μV/Κ	451	253	227.3
$\mu$ , cm <sup>2</sup> /V·s	931	1050	1392
$n, \mathrm{cm}^{-3}$	$1.56 \cdot 10^{17}$	$1.85 \cdot 10^{18}$	$2.71 \cdot 10^{18}$
$\alpha^2 \sigma$ , $10^6$	4.68	21	31.3

Temperature dependences of mobility in Fig. 2 demonstrate regularities  $\mu \sim T^{-2.2}$  for PbTe:Gd and  $T^{-2.35}$  for undoped PbTe, which is somewhat different from the standard law  $\mu \sim T^{-3/2}$  that characterizes the scattering of carriers to the acoustic phonons. As was pointed out in [8, p.60], in certain semiconductors with a narrow band gap (for example, PbTe and PbSe) a significant contribution to the law  $\mu \sim T^{-3/2}$  can give a variation of the effective mass on tempe-



**Fig. 2.** Measured temperature dependences of electric mobility of: (1) PbTe; (2) PbTe:Gd<1%>; (3) PbTe:Gd<2%>.



**Fig. 4.** Measured temperature dependences of Seebeck coefficient of: (1) PbTe; (2) PbTe:Gd<1%>; (3) PbTe:Gd<2%>.

rature and therefore the dependence of the mobility on temperature may be stronger than  $\mu \sim T^{-3/2}$  [8]. For example, the authors in [9, p.96] indicate the dependence  $\mu(T) \sim T^{-5/2}$  for PbTe samples. Thus, a fairly high coefficient of the degree of temperature in dependence  $\mu \sim T^{-2.2}$  and  $T^{-2.35}$ , obtained in our experiment, is consistent with the statement above, and we may suppose that the mechanism of scattering in the present case also is related to the acoustic phonons.

The maximal value of the mobility  $\mu \approx 1400 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  at room temperature is typical of the conduction band electrons in this temperature range. The concentration of free carriers was obtained from the data of Hall measurements. Fig. 3 presents temperature dependences of the carrier concentration in PbTe:Gd and undoped PbTe crystals. The samples of Gd doped PbTe exhibit the same temperature dependences of the concentration of free carriers. The samples are degenerated and electrically active Gd impurities show a pronounced donor action in the PbTe crystals (part of  $Pb^{2+}$  ions is replaced by Gd<sup>3+</sup>). An increase in the Gd impurity concentration leads to an increase in the free electron concentration resulting in an increase in electric conductivity. But there is no direct relationship between the concentration of Gd and free carrier concentrations in the PbTe:Gd crystals.

An important outcome from the Seebeck coefficient measurements is that the thermoelectric power factor increases significantly. Measurements of the temperature dependences of thermoelectric properties show that the Seebeck coefficients  $\alpha = 253 \ \mu\text{V/K}$  and  $\alpha = 227 \ \mu\text{V/K}$  for PbTe:Gd<1%> and PbTe:Gd<2%>, respectively, are not stronger than those for undoped PbTe  $\alpha = 450 \ \mu V/K$ . However, free-carrier mobilities are higher and along with the increased concentration of electrons provide a considerable thermoelectric power factor at room temperature. Assuming that the main thermal conductivity features could not be affected due to weak changes in electronic contribution to the thermal conductivity, an improvement in the figure of merit is expected. It is known that lead telluride compounds achieve a larger figure of merit at 500–600°C, and room temperatures are not of great interest. Thus, the power factor/figure of merit estimated at room temperature could achieve higher values at higher temperatures, which provides higher thermoelectric efficiency.



**Fig. 5.** Temperature dependences of inverse molar MS of (1) PbTe:Gd<1%> and (2) PbTe:Gd<2%>. In inset: temperature dependences of magnetic susceptibility for: 1 - PbTe; 2 -PbTe:Gd<1%>; 3 - PbTe:Gd<2%>.

MS measurements at temperatures ranged within 4.2 and 300 K were carried out for doped samples mentioned above (see Fig. 5). MS data show that the paramagnetic Gd impurities are present in the two investigated samples and exhibit the standard Curie-Weiss dependence at low temperatures (T < 60 K):

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}.$$
 (1)

In order to correctly interpret the magnetization measurements it was necessary to know the susceptibility contribution of the host material  $\chi_0$  that may

be diamagnetic for pure PbTe, as was shown in [9, 10]. However, in the investigated PbTe samples the magnetization was very small and with positive sign, which suggests a paramagnetic contribution. In analyzing data for PbTe:Gd samples we denote experimental measured magnetic susceptibility as:

$$\chi^* = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta} \equiv \chi_{\exp}.$$
 (2)

The magnetic susceptibility of single PbTe crystals with electron concentrations of  $1.5 \cdot 10^{-17}$  cm<sup>-3</sup> was measured at temperatures from 4.2 to 300 K in magnetic fields up to 0.3 T. The found value of  $4.5-5\cdot 10^{-7}$  emu/g is practically independent of temperature (inset in Fig. 5, curve *1*). Really it is very difficult to determine properly the contribution from the host lattice to the susceptibility of the investigated PbTe:Gd crystals, since the initial electron concentration of PbTe changed when changing the Gd content. Thus, the characterizing host material parameter  $\chi_0$  in the sample of PbTe:Gd may be slightly different from that in pure PbTe.

Nevertheless, while analysing our data for PbTe:Gd and PbTe we have found out that the magnetic susceptibility in the magnetic field up to 0.3 T may be well described by the fitting parameter  $\chi_0 = 4,5-5\cdot10^{-7}$  emu/g.

We have noticed that there is no relationship between  $\chi_0$  and the material parameters of Gd from Eq. (3).

The Curie constant values calculated from the line slopes of inverse molar susceptibility were used to estimate charge states of the magnetic centers. We obtained the following values:  $C_m = 0.11$  and  $C_m = 0.38$  for PbTe:Gd<1%> and PbTe:Gd<2%>, respectively.

Taking into consideration the expression of magnetic susceptibility for paramagnetic materials:

$$\chi_p = \frac{N_{Gd} \, p_{eff}^2 \mu_B^2}{3k_B T} \tag{3}$$

where  $N_{Gd}$  and  $p_{eff}$  are the concentration of paramagnetic atoms or ions and their effective magnetic momentum, respectively;  $\mu_B$  is the Bohr magneton; and  $k_B$  is the Boltzmann constant, an effective magnetic momentum that does not correspond to the Gd<sup>2+</sup> or Gd<sup>3+</sup> charge states was derived. It means that there are Gd impurities in different charge states and that the ratio between those charge states depends on the doping level [11–14].

Experimental data in Fig. 5 can be extrapolated by lines that intersect the abscissa at a negative temperature ( $\theta = -1.8$  K). This fact testifies to the presence of weak antiferromagnetic interaction between magnetic centers.

#### CONCLUSIONS

Lead telluride single crystals doped with gadolinium exhibited high power factor, electric mobility and considerable electric conductivity. This fact permit us to assume that lead telluride based compounds can be used in energy conversion systems.

The MS measurements at low temperatures suggest that there are Gd ions in different charge states and that the ratio between those charge states depends on the doping level.

#### REFERENCES

- Khokhlov D.R., Ivanchik I.I., Raines S.N., Watson D.M., Pipher J.L. Performance and Spectral Response of Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te(In) Far-infrared Photodetectors. *Applied Physics Letters*. 2000, **76**(20), 2835–2837.
- Chesnokov S.N., Dolzhenko D.E., Ivanchik I.I., Khokhlov D.R. Far Infrared High-performance Lead Telluride-based Photodetectors for Space-born Applications. *Infrared Physics*. 1994, **35**(1), 23–31.
- Zlatanov Z.K., Vulchev V.D., Gulmezov M.I. Optical Investigation of PbTe:Gd thin Films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 1998, 9, 301–307.
- Koga T., Sun X., Cronin S.B., Dresselhaus M.S., Wang K.L. and Chen G. Models for Low-dimensional Thermoelectricity. *Journal of Computer-Aided Materials Design*. 1997, 4(5590), 175–182.
- Vasil'ev A.N., Voloshok T.N., Warchulska J.K. and Kageyama H. Magnetic Counterpart of Persistent Photoconductivity in Narrow-Gap Semiconductors. *Journal of the Physical Society of Japan.* 2001, **70**(8), 2242–2244.
- 6. Akimov B.A., Dmitriev A.V., Khokhlov D.R. and Ryabova L.I. Carrier Transport and Non-Equillibrium Phenomena in Doped PbTe and related Materials. *Phys. Stat. Sol. (a).* 1993, **137**(9), 9–55.
- Volkov B.A., Ryabova L.I., Khokhlov D.R. Mixedvalence Impurities in Lead Telluride-based Solid Solutions. *Physics – Uspekhi*. 2002, 45(8), 819–846.
- 8. Пикус Г.Е. Основы теории полупроводниковых приборов. М.: Наука, 1965. 226 с.

- 9. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М.: Наука, 1968. 384 с.
- Gorska M., Anderson J.R., Kido G., Green S.M., Gogacki Z. Exchange Interaction in Rare-earth-doped IV-VI Diluted Magnetic Semiconductors. *Physical Review B*. 1992, 45(20), 11702–11708.
- Ivanchik I.I., Khokhlov D.R., Morozov A.V. and Terekhov A.A. Giant Negative Magnetoresistance Effect in PbTe(Yb,Mn). *Physical Review B*. 2000, **61** (22), 889–892.
- Skipetrov E.P., Chernova N.A., Skipetrova L.A., Golubev A.V. and Slyn'ko E.I. Magnetic Properties of Pb1 – xGexTe Alloys Doped with Ytterbium. *Semiconductors*. 2001, **35**(11), 1249–1251.
- Zayachuk D.M., Kempnyk V.I., Bernarski W., Waplak S. Two Charge States of Gd-impurities in the PbTe:Gd Crystals. *Journal of Magnetism and Magnetic Material*. 1999, **191**, 207–210.
- 14. Artamkin A.I., Kozhanov A.E., Arciszewska M., Dobrowolski W.D., Story T., Slynko E.I., Slynko V.E. and Khokhlov D.R. Transport and Magnetic Properties of Pb<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te Doped with Cr and Mo. *Proceedings of the XXXIII International School of Semiconducting Compounds, Jaszowiec.* 2004, **106**, 223–231.

Received 10.01.13 Accepted 18.03.13

#### Реферат

В работе исследованы температурные зависимости электрической проводимости, концентрации свободных носителей и подвижности в монокристаллических образцах PbTe:Gd с примесями в различной концентрации. Наблюдаемые особенности, обнаруженные в результате измерения коэффициента Зеебека, состоят в существенном увеличении коэффициента термоэлектрической мощности. Измерения магнитной восприимчивости при низких температурах позволяют предположить, что ионы гадолиния могут находиться в различных зарядовых состояниях.

Ключевые слова: узкозонные полупроводники, монокристаллы PbTe, редкоземельные элементы, магнитная восприимчивость.

# Изменение механических характеристик полиэтилена под действием электрического разряда в воде

В. М. Бычков, В. М. Косенков

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, e-mail: <u>v.m.kosenkov@gmail.com</u>

Исследованы изменения механических характеристик полиэтилена высокого давления, используемого в качестве высоковольтной изоляции, в результате действия на него ударной волны, возникающей при электрическом разряде в воде, на основе изучения динамических и статических свойств полиэтилена, а также его реологических характеристик. Отмечены существенное отличие динамических характеристик полиэтилена от статических и необходимость учёта этих особенностей при выборе высоковольтной изоляции, подверженной действию ударных волн, генерируемых электрическим разрядом в воде.

Ключевые слова: электрический разряд в воде, динамические и статические свойства полиэтилена, метод Гопкинсона-Кольского.

УДК 678.742.2: 537.528

#### ВВЕДЕНИЕ

Электрическая изоляция, применяемая в установках, которые осуществляют электрический разряд в воде для выполнения разного рода технологических процессов, находится под действием многих факторов [1-4]. К механическому фактору можно отнести воздействие на изолятор высоких импульсных гидравлических давлений, создаваемых ударными волнами, генерируемыми расширяющимся каналом разряда [1, 4]. К факторам, сопровождающим электрический разряд в воде, также относятся мощные электромагнитные поля (десятки тысяч эрстед). Электрический разряд сопровождается интенсивными импульсными световыми, инфракрасными, ультрафиолетовыми, а также рентгеновскими излучениями, изменяющими свойства изоляции. Частично влияние этих факторов было исследовано в ряде работ. Так, в [5] установлено существенное влияние магнитного поля на механические свойства немагнитных материалов. Совместное действие электрического поля и механического деформирования полимеров исследовано в [6], где отмечено существенное уменьшение порога пробоя изоляции под действием механического нагружения.

Действие отмеченных факторов, как правило, приводит к механическому разрушению изоляторов электродов и выводу из строя электрогидравлического оборудования, снижению его надежности и длительности эксплуатации без ремонтно-профилактических работ. Особую важность эта проблема приобретает для мощных электрических разрядов с запасаемой энергией, составляющей десятки килоджоулей. Эти обстоятельства показывают актуальность исследований влияния указанных факторов, сопровождающих электрический разряд в воде, на механические свойства полиэтилена, который чаще всего служит высоковольтной электрической изоляцией электродов.

Цель данной работы – изучение изменения механических характеристик полиэтилена высокого давления, используемого в качестве высоковольтной изоляции, под действием факторов, сопровождающих электрический разряд в воде.

#### МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРОВ

Прочность полимера зависит от времени действия нагрузки, температуры, структуры материала, наличия различных дефектов и других особенностей структуры, например ориентации молекул [7].

Механические свойства полимеров существенно зависят от их молекулярной массы. Чем больше молекулярная масса, тем больше температура плавления, вязкость, модуль упругости и предел прочности полимеров [8].

Полиэтилен высокого давления (ПЭВД) и низкой плотности имеет среднюю молекулярную массу 80 000–500 000 а. е. м. и степень кристалличности – 50–60%. Полиэтилен низкого давления (ПЭНД) и высокой плотности имеет среднюю молекулярную массу 80 000–3 000 000 а. е. м., а степень кристалличности – 75–85% [8]. На рис. 1 показано схематическое строение полиэтилена [7].

Кристаллическое состояние полимеров характеризуется тем, что звенья макромолекул образуют структуры с трехмерным дальним порядком. Полимеры никогда не кристаллизуются полностью, в них наряду с кристаллитами сохраняются аморфные области (с неупорядоченной структурой). Поэтому полимеры в кристалличесостоянии ском называются аморфнокристаллическими или частично кристаллическими. При кристаллизации кристаллиты представляют собой одиночные правильно ограненные пластины (ламели), которые образуются путем складывания макромолекулы "на себя". При этом ось макромолекулы оказывается перпендикулярной плоскости пластины, а на поверхности последней локализуются петли (рис. 1). Из-за наличия участков, в которых собраны петли складывающихся макромолекул и потому отсутствует кристаллический порядок, степень кристалличности даже у отдельных полимерных монокристаллов всегда меньше 100% [8].



Рис. 1. Складки макромолекул в кристаллитах полиэтилена.

Особенности молекулярного строения полимеров приводят к существенному отличию их механического поведения от других твердых материалов. Оно состоит в том, что при деформации полимеры проявляют одновременно свойства упругости, как твердые тела, и текучести – как жидкость. Вязкоупругость, то есть замедленное развитие упругих деформаций в полимерах, – наиболее характерная черта их свойств. Это значит, что деформация, развивающаяся в полимере под действием нагрузки, зависит от времени, прошедшего от начала нагружения [7].

### ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИЭТИЛЕНА

Для определения механических характеристик полиэтилена высокого давления были изготовлены образцы цилиндрической формы из материала электрической изоляции электродов, которые подвергли влиянию факторов, сопровождающих электрический разряд в воде (приблизительно 1000 разрядов при запасаемой энергии от 10 до 40 кДж), и материала электродов, не находившихся под влиянием электрического разряда.

Статические испытания на сжатие образцов ПЭВД проводили на лабораторном стенде [9]. Основная особенность стенда – обеспечение возможности деформирования образцов с минимально возможной скоростью – от  $10^{-4}$  до  $10^{-3}$  1/с (квазистатически). Испытания проводили при температуре окружающей среды от 3 до 5°С. Диаметр образцов составлял 7±0,15 мм, а длина – 7±0,2 мм. Результаты испытаний приведены на рис. 2.

С учетом и без учета влияния электрического разряда в воде статические характеристики сжатия полиэтилена высокого давления отличаются на 10% при общей деформации 0,2 (рис. 2). Это отличие находится в пределах погрешности определения статических характеристик, составляющей ± 5%.

В отличие от металлов полиэтилен обладает большой предельной упругой деформацией. У полиэтилена, на который не действовали факторы электрического разряда в воде (кривая *1* на рис. 2), упругая деформация достигает 0,18 при общей деформации 0,25. Упругая деформация полиэтилена, находившегося под действием факторов разряда, достигает 0,11 при общей деформации 0,22 (кривая 2 на рис. 2). При этом наблюдается удлинение образцов после снятия нагрузки за счет релаксации напряжений материала. В результате конечная пластическая деформация образцов уменьшается в течение 30 минут еще на 0,04.

Полиэтилен, не находившийся под действием электрического разряда в воде, обладает существенной нелинейной упругостью, при которой модуль Юнга изменяется от 480 МПа при нулевой деформации до 87,96 МПа при предельной упругой деформации, приблизительно составляющей 0,11 (кривая 1 на рис. 2). Модуль Юнга полиэтилена, находившегося под действием электрического разряда в воде, изменяется в пределах от 265,4 МПа при нулевой деформации до 106,4 МПа при предельной упругой деформации, приблизительно равной 0,11 (кривая 2 на рис. 2). Упругая разгрузка и последующая нагрузка образца образуют на диаграмме петлю гистерезиса. Площадь петли составляет приблизительно 50% площади диаграммы при общей деформации 0,2, что свидетельствует о том, что энергия деформации расходуется на изменение структуры и рассеивается в материале, переходя в тепловую энергию.



**Рис. 2.** Зависимость напряжения от деформации при статическом сжатии образцов. 1 – образец, не подвергавшийся воздействию факторов электрического разряда; 2 – образец, подвергавшийся воздействию.



**Рис. 3.** Зависимость напряжения от деформации при динамическом и статическом нагружениях образцов: 1, 2 – статическое; 3, 4 – динамическое, скорость деформации 800 с<sup>-1</sup>; 1, 3 – без воздействия электрического разряда; 2, 4 – с воздействием.



**Рис. 4.** Зависимость времени релаксации от деформации при динамическом нагружении. 1 – образец, не подвергавшийся воздействию факторов электрического разряда; 2 – образец, подвергавшийся воздействию.



**Рис. 5.** Зависимость напряжения от деформации полиэтилена высокого давления. Линии 1,2 - статическое нагружение при температуре, 25°С. Линии 3, 4 – - динамическое нагружение при температуре, 25°С, а линии 5, 6 – при 3°С.

Динамические испытания образцов диаметром  $14\pm1$  мм и длиной  $13\pm1$  мм проведены на экспериментальной установке по методу Гопкинсона-Кольского [9–11] при температуре окружающей среды от 3 до 5°С. Величина давления ударной волны от канала разряда, воздействующая на полиэтилен, достигает 200 МПа, что сравнимо с давлением нагружающего стержня на образец, испытываемый на динамической установке. Результаты испытаний приведены на рис. 3.

В процессе динамического нагружения наблюдается значительное увеличение напряжений в образце. Например, при скорости деформации  $800 \text{ c}^{-1}$  напряжения превышают статические в пределах от 1,5 до 4 раз. Такое увеличение напряжений свидетельствует о большой степени неравновесности процесса перестройки структуры материала, что подтверждается величиной времени релаксации касательных напряжений, изменяющейся от 100 до 500 мкс в процессе деформации (рис. 4), сравнимой с временем деформирования образцов (200 мкс).

При динамических испытаниях также было выявлено, что понижение температуры образцов от 25 до 3°С приводит к увеличению напряжений приблизительно в 2 раза (рис. 5). На рисунке четными номерами обозначены линии, соответствующие образцам, которые подвергались воздействию факторов электрического разряда, а нечетными – без воздействия электрического разряда. В отличие от статического деформирования при динамическом деформировании полиэтилен упрочняется существенно меньше (угол наклона кривых на динамических диаграммах «напряжение деформации» на порядок меньше, чем на статических диаграммах).

#### выводы

1. Динамические напряжения в полиэтилене при скорости деформации 800 с<sup>-1</sup> превышают напряжения статического деформирования в пределах от 1,5 до 4 раз. Учитывая, что такие скорости деформации полиэтиленовой изоляции возникают под действием ударных волн, генерируемых электрическим разрядом в воде, можно утверждать, что механические свойства полиэтиленовой изоляции при динамическом нагружении существенно отличаются от их статических характеристик.

2. Динамическое деформирование полиэтилена под действием ударных волн, генерируемых электрическим разрядом в воде, происходит в неравновесных условиях, что подтверждается большим временем релаксации касательных напряжений (от 100 до 500 мкс) по сравнению с временем деформирования образцов (200 мкс). 3. При динамическом деформировании полиэтилена существенно повышается его текучесть по сравнению со статическим деформированием (упрочнение полиэтилена на порядок меньше, чем при статическом деформировании).

4. Температура значительно влияет на механические свойства полиэтилена, при ее понижении от 25 до 3°С наблюдается повышение прочности материала приблизительно в 2 раза.

5. Предельная упругая деформация полиэтилена при статическом деформировании составляет 0,13–0,18 и 0,1 – при динамическом.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. Л.: Машиностроение, 1986. 253 с.
- 2. Кривицкий Е.В. *Динамика электровзрыва в жидкости*. Киев: Наукова думка, 1986. 208 с.
- 3. Наугольных К.А., Рой Н.А. Электрические разряды в воде. М.: Наука, 1977. 155 с.
- Косенков В.М. Влияние длины канала высоковольтного разряда в воде на эффективность пластического деформирования цилиндрической оболочки. *Журнал технической физики*. 2011, 81(10), 133–139.
- 5. Александров П. А. Механические свойства материалов в магнитном поле. Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Термоядерный синтез. 2006, (1), 24–30.
- 6. Слуцкер А.И. Влияние механического нагружения на кинетику электрического разрушения полимеров. *Журнал технической физики*. 2008, **78**(11), 60–63.
- 7. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. Учеб. для хим.технолог. вузов., 4-е изд., перераб. и доп. М.: Лабиринт, 1994. 367 с.
- 8. Кабанов В.А. Энциклопедия полимеров в 3-х т. Т. 2. М.: Советская энциклопедия, 1977. 1032 с.
- Косенков В.М., Бычков В.М., Сокол С.В., Каменская Л.А. Методика определения внутренней энергии и количества выделившегося тепла в процессе динамического деформирования алюминиевых сплавов. Материалы IX Международной научной конференции "Импульсные процессы в механике сплошных сред". Николаев, 2011. С. 183–186.
- Кольский Г. Волны напряжения в твердых телах. М.: Иностранная литература, 1955. 195 с.
- Брагов А.М., Ломунов А.К. Использование метода Кольского для динамических испытаний конструкционных материалов. Прикладные проблемы прочности и пластичности: Всесоюз. межвуз. сб. Нижний Новгород, Нижегородский ун–т. 1995, (51), 127–137.

#### Summary

Under examination are changes, caused by the impact of a shockwave generated during an electrical discharge in water, of mechanical properties of high pressure polyethylene used as a high-voltage insulator. The study is based on dynamic and static properties of polyethylene; its rheological characteristics are also considered. Significant difference between dynamic and static characteristics of polyethylene is highlighted, as well as the necessity to consider these features when choosing high-voltage insulation to be affected by shockwave generated by an electrical discharge in water.

*Keywords: electrical discharge in water, dynamic and static properties of polyethylene, split Hopkinson (Kolsky) bar.* 

# A correlation between *Malva sylvestris* extracts molecules and their corrosion inhibition capabilities

Hassen Challouf<sup>a,b</sup>, Nébil Souissi<sup>a</sup>, Mhamed Ben Messaouda<sup>c</sup>, Ezzeddine Triki<sup>d</sup>, Rym Abidi<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Université de Tunis El Manar, Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs El Manar-B.P.244 El Manar II-2092 Tunis, Tunisia, e-mail: <u>nebilsouissi@gmail.com</u>
<sup>b</sup>Université de Carthage, Faculté des Sciences de Bizerte, Laboratoire de Recherche
«Application de la Chimie aux Ressources et Substances Naturelles et à l'Environnement», Jarzouna 7021, Tunisia
<sup>b</sup>Tunis El Manar University, Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieurs El Manar-B.P.244 El Manar II-2092 Tunis, Tunisia
<sup>c</sup>Université de Carthage, Institut Préparatoire aux Etudes Scientifiques & Techniques, Unité de Recherche «Physico-Chimie Moléculaire», BP 51, 2070 La Marsa, Tunisia
<sup>d</sup>Université de Tunis El Manar, Ecole National d'Ingénieurs de Tunis, Unité de Recherche «Corrosion & Protection des Métalliques», BP 32, 1002 Le Belvédère Tunis, Tunisia

anticorrosion potential of *Malva sylvestris* extract molecules. The plant extract is a mixture of chemicals of which only four are abundant. Two groups of molecules are evidenced using quantum chemical parameters. The electrochemical investigation has classified the plant extract as a mixed-type inhibitor. The %EI has been only 54.5% due to antagonistic effects of the extract molecules.

Keywords: corrosion, green inhibitor, Malva sylvestris.

УДК 620.197

#### INTRODUCTION

Hazardous effects of some synthetic corrosion inhibitors have motivated scientists to use products of natural origin for materials preservation. Since the review paper of Raja et al. [1], many plants extracts have been tested as corrosion inhibitors. However, there is scared literature dealing with quantitative and/or qualitative relationships between inhibition efficiency and their molecular reactivity.

The present work is an attempt to correlate some molecule structures of the *Malva sylvestris* extracts with their corrosion inhibition capabilities. Experimental and quantum chemistry computations techniques are coupled in order to achieve this purpose.

#### EXPERIMENTAL

10  $\mu$ l of the *Malva sylvestris* extract were analyzed by gaz chromatography coupled with a mass spectrometry detector (GC/MS) using Hewlett Packard-GCD-1800A model equipped with an electron impact ionization mass spectrometer and a HP-5 capillary fused silica column (30 m, 0.25 mm i.d., 0.25 nm film thickness). The oven temperature was held at 100°C programmed at 10°C/min to 250°C. Other operating conditions were as follows: carrier gas He (99.99%); injector temperature 250°C; detector temperature 280°C; split ratio 1:25.

Quantum calculations were performed using the Gaussian (version 03) program. Exchange and correlation calculations were investigated with the

functional hybrid DFT B3LYP and the 6-31++G(d,p) orbital basis sets for all atoms.

A classical three-electrode cell was used for the electrochemical characterizations with a saturated calomel electrode as a reference electrode and the platinum wire as a counter one. The electrochemical set-up consisted of an AutoLab PGSTAT 30 potentiostat. Software GPES was used for instrumentation control and data treatment.

#### **RESULTS AND DISCUSSION**

*Extraction – identification of green inhibitors from Malva sylvestris* 

The *Malva sylvestris* extracts were obtained when 6g of the plant leaves were left in 125 mL of methanol at room temperature. After one hour, a greenish solution was isolated. It was analyzed without further treatments by GC/MS. The chromatogram obtained is displayed in Fig. 1.

A huge number of peaks were detected. Their retention times varied between 10 and 50 minutes (Table 1).

The extract was concluded to be a mixture containing a great number of molecules. However, only four peaks were identified as the most abundant. The corresponding compounds are summarized in Table 1.

#### Quantum investigation

The optimized structures of the four investigated compounds obtained at B3LYP 6-31++G(d,p) level of computations are shown in Fig. 2.



Fig. 1. GC/MS analysis of Malva sylvestris extract.

Table 1. Characterization of the most abundant chromatographic peaks of Malva sylvestris extract

Peak	1	2	3	4
Retention Time (mn)	23.926	31.411	33.197	47.645
Name		1,4:3,6-Dianhydro-		
	Levoglucosenone	alphad-	2-Furancar-boxaldehyde	Levoglucosan
	(LEONE)	glucopyranose	(FHYDE)	(LESAN)
		(DGOSE)		
Formula	$C_6H_6O_3$	$C_6H_8O_4$	$C_6H_6O_3$	$C_6H_{10}O_5$
2D Structure	0	HO	0	O H HIND



**Fig. 2.** Optimal space distributions of the extract majority molecules – 1: Levoglucosenone; 2: 1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose; 3: 2-Furancarboxaldehyde; 4: Levoglucosan.



Fig. 3.  $\mu$ ,  $\epsilon_{HOMO}$ ,  $\epsilon_{LUMO}$ ,  $\Delta \epsilon$  for the majoritary molecules of *Malva sylvestris*.

A ranking for the dipole moment established was: DGOSE < LESAN < LEONE < FHYDE (Fig. 3a). Although, in literature there is no agreed view concerning the correlation between the dipole moment and the inhibition effectiveness [2]; low values of dipole moment favour inhibitor molecules accumulation on the surface thus increasing the inhibition effectiveness [3]. However, some other researchers suggest the opposite correlation where high dipole moment enhances the adsorption on the metal surface which, in turn, contributes to higher inhibition effectiveness [4, 5].

Fig. 3b reveals that FHYDE has the highest HOMO energy and LEONE has the lowest LUMO energy. Indeed, they have the lowest values of  $\Delta \varepsilon$ : 4.75 eV and 4.66 eV, respectively. It is established [6] that the higher HOMO energy of an inhibitor, the

greater is the tendency of offering electrons to unoccupied orbitals of metals. Furthermore, a lower LUMO energy is related to electrons acceptance from metal surfaces [6]. The gap energy is an important parameter for the reactivity of the inhibitor towards the adsorption on metallic surface. The reactivity of the molecule increases as  $\Delta \varepsilon$ decreases leading to enhancement of the corrosion inhibition efficiency [6].

Some HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) parameters such as electronegativity ( $\chi$ ), chemical hardness ( $\eta$ ) as well as electrophilicity index ( $\omega$ ) were recently defined [7, 8] as:

$$\chi \approx -\frac{1}{2} \left( \epsilon_{\rm HOMO} + \epsilon_{\rm LUMO} \right), \tag{1}$$

$$\eta \approx \frac{1}{2} \left( \epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}} \right), \tag{2}$$

$$\omega = \frac{1}{4} \frac{\chi^2_{mol}}{\eta_{mol}}.$$
 (3)

The calculated values for the three parameters are given in Fig. 4.

The data in Fig. 4a show that electronegativity varies between  $3.7 \text{eV.mol}^{-1}$  and  $4.6 \text{ eV.mol}^{-1}$ , where LEONE > FHYDE > LESAN > DGOSE. If a metal and an inhibitor are brought together, the flow of electrons will generally occur from the molecule of lower electronegativity to the metal that has higher electronegativity until the values of the chemical potential become equal [9].

From Fig. 4b one can conclude that LEONE admitted the lowest  $\eta$  value. Chemical hardness is used to measure the molecular stability and reactivity. A hard molecule has a large gap energy and a soft molecule has a small one. Soft molecules are generally more reactive because they could easily offer electrons to an acceptor [10]. In a corrosion system, the inhibitor acts as a Lewis base while the metal acts as a Lewis acid. Bulk metals are often considered as soft acids and thus soft molecules are most effective for corrosion inhibition [10]. It is also assumed that hard acids reacted preferentially with hard bases [8]. Hence, some corrosion inhibitors capabilities could be also identified for such chemicals.

The electrophilicity index, which shows the ability of the inhibitor molecules to accept electrons [11], follows the trend: DGOSE < LESAN < FHYDE < LEONE. Thus, LEONE exhibits the highest value of electrophilicity (Fig. 4c), which confirms its high capacity to accept electrons. Thus, inhibitor molecule electrons can use unoccupied d orbitals of metals to form coordinate bonds. The inhibitor molecule can also accept electrons with its anti-bonding orbitals to form back-donating bond.



DGOSE

LESAN

FHYDE

LEONE

LESAN

DGOSE

FHYDE

LEONE

0



(c)

Fig. 4.  $\chi$ ,  $\eta$  and  $\omega$  evolution for the majoritary molecules of Malva sylvestris.

These donation and back-donation processes strengthen the adsorption phenomena [11].

In order to tentatively evaluate the interaction of the *Malva sylvestris* extract molecules with some metal surfaces ( $_{26}$ Fe,  $_{27}$ Co,  $_{28}$ Ni,  $_{29}$ Cu and  $_{30}$ Zn), the number of electrons transferred ( $\Delta N$ ) was calculated using the following equation [5, 7, 8]:

$$\Delta N = \frac{\chi_{metal} - \chi_{mol}}{2(\eta_{metal} + \eta_{mol})} = \frac{\Phi - \chi_{mol}}{2\eta_{mol}}$$
(4)

where:  $\chi_{metal}$  is metal electronegativity;  $\chi_{mol}$  – molecule electronegativity;  $\Phi$  – work-function;  $\eta_{metal}$  – metal chemical hardness;  $\eta_{mol}$  – molecule chemical hardness.

The choice of those five metals is based on the complex relationship between the work function  $\Phi$  and the atomic number Z in the intervals occupied by transition metals [12]. For the metal surface, the work-function  $\Phi$  is taken as its electronegativity, whereas the chemical hardness is neglected, being an exceedingly small number, because  $\eta$  of bulk metals is related to the inverse of their density of states at the Fermi level [13]. Calculated values for  $\Delta N$  are given in Fig. 5.



**Fig. 5.** Fraction of electrons transferred  $\Delta N$  (a) and work function  $\Phi$  (b) evolutions for the majoritary molecules of *Malva sylvestris* for five metals considered.

 $\Delta N$  showed the same behaviour independently on the metal considered. In fact, it increased reaching a maximum at <sub>28</sub>Ni (Fig. 5a). Then, the curve slope became negative and the fraction of electrons transferred decreased. Such behaviour is close to that exhibited by the work function  $\Phi$  in the same Z domain (Fig. 5b). Among the majoritary molecules of the extract, DGOSE showed the most important

6

 $\Delta N$ . This could be attributed to its low electronegativity. Negative values for  $\Delta N$  were observed for LESAN, with <sub>26</sub>Fe and <sub>30</sub>Zn, as well as for LEONE, with the latter. In contact with these metals, both molecules were confirmed to receive electrons.

#### Polarization measurements

Electrochemical tests were carried out on XC48 mild steel to confirm the corrosion inhibition capabilities of *Malva sylvestris*. Polarization curves were plotted for the material simulating <sub>26</sub>Fe in 0.5M NaCl with and without addition of the plant extract (Fig. 6).



**Fig. 6.** Polarization curves of XC48 mild steel immersed at  $30^{\circ}$ C in NaCl 0.5 mol L<sup>-1</sup> without and with addition of *Malva sylvestris* extract at 15% (v/v). Polarization from -1V to -0.2V at a fixed scan rate of 0.1 mV s<sup>-1</sup>.

Four sections were evidenced on the polarization curves. The first one ranges from -1000 mV/SCE to -800 mV/SCE corresponding to the cathodic region. It reflects the over potential domain where water reduction reaction takes place. The second section ([-800; -650 mV/SCE]) is a potential window of film formation, leading to a pseudo limiting current density. An apparent Tafel behaviour was detected in the third section. It corresponds to the potential region out of which mixed charge transfer and mass transport controlling kinetics are usually assumed. For the fourth section, the current density increased due to the formation of Fe(II) species:

$$Fe \rightarrow Fe(II) + 2e^{-}$$
. (5)

In the Tafel domain, extrapolation of linear line to corrosion potential gives a straight line and the slope gives both  $\beta_a$  and  $\beta_c$ , and the intercept gives the corrosion current. The Ecorr and Icorr values have been calculated using the Tafel extrapolation method (Table 2).

It was observed that Ecorr shifted to negative values when the plant extract added. The anodic slope  $\beta_a$  was about 90 mV<sup>-1</sup> for the blank. It

decreased when the *Malva sylvestris* extract introduced reached 74 mV<sup>-1</sup>. It was also noticed that adding the plant extract affected the cathodic slope. In fact, it was equal to -0.172 mV<sup>-1</sup> for the blank. It moved towards -89 mV<sup>-1</sup> for the interface material/chloride/plant extract. The corrosion current Icorr was 2.6  $\mu$ A cm<sup>-2</sup> for the material/chloride interface. It was divided by factor 2 when the *Malva sylvestris* extract was added. The proportionality factor *B* was about 87.3 mV for the blank system. It was multiplied by a factor 2 for the system material/chloride electrolyte/*Malva sylvestris* extract, reaching 195.1 mV.

**Table 2.** Electrochemical parameters for mild steelwithout and with addition of Malva sylvestris (MS)extract

	- <i>E<sub>corr</sub></i> (mV/SCE)	$\begin{matrix} \beta_a \\ (mV^{\text{-1}}) \end{matrix}$	$-\beta_c$ (mV <sup>-1</sup> )	$I_{corr}$ ( $\mu A$ cm <sup>-2</sup> )	B (mV)	%IE
NaCl	508	92.6	171.9	2.63	87.3	-
NaCl + MS	586	74.2	88.9	1.20	195.1	54.4

The electrochemical investigation confirmed the corrosion inhibition capabilities of the *Malva* sylvestris molecules as both Tafel slopes  $\beta_a$  and  $\beta_c$  decreased when the plant extract was added. Hence, it was classified as a mixed-type inhibitor. We also modelled the percentage of inhibition efficiency %EI, which was calculated in [14] as follows:

$$\% EI = 100 \cdot \frac{I_{corr}(T) - I_{corr}(T + MS)}{I_{corr}(T)}$$
(6)

where  $I_{corr}$  (T) is the corrosion current of the blank and Icorr (T + MS) is the corrosion current of the blank with the Malva sylvestris extract.

The inhibition efficiency percentage was only 54.5%. Such result could be attributed to the antagonistic effects of various extract molecules. In fact, low electronegativity owns offered electrons to the surface whereas hard chemicals tended to receive electrons from the metal (corrosion reaction) forming back-donation bond.

#### CONCLUSIONS

The present research was undertaken in order to tentatively establish a correlation between the *Malva sylvestris* extract molecules and their corrosion inhibition capabilities. GC/MS analysis of an alcoholic plant extract gave rise to a mixture containing a huge number of chemicals, but only four of them were the most abundant. Some of their quantum chemical parameters, such as dipole moment ( $\mu$ ), the highest occupied molecular orbital energy ( $\epsilon_{HOMO}$ ), the lowest unoccupied molecular orbital energy ( $\epsilon_{LUMO}$ ), the gap energy ( $\Delta\epsilon$ ) electronegativity ( $\chi$ ), chemical hardness ( $\eta$ ) and electrophilicity index ( $\omega$ ) were evaluated at the B3LYP 6-31++G(d,p) level. Two groups of molecules were evidenced. The first admitted the lowest  $\mu$ ,  $\varepsilon_{HOMO}$ ,  $\chi$ ,  $\omega$  and the highest  $\varepsilon_{LUMO}$ ,  $\Delta \varepsilon$  and  $\eta$ . They were predicted to offer electrons to metal surfaces until the values of their chemical potential becoming equals. The second chemical group presented the opposite quantum chemical characteristics (highest  $\mu$ ,  $\varepsilon_{HOMO}$ ,  $\chi$ ,  $\omega$  and lowest  $\varepsilon_{LUMO}$ ,  $\Delta \varepsilon$  and  $\eta$ ). Such chemicals were concluded to receive electrons from metals forming back-donation bond.

The fraction of electrons transferred was also evaluated for five transition metals:  ${}_{26}$ Fe,  ${}_{27}$ Co,  ${}_{28}$ Ni,  ${}_{29}$ Cu and  ${}_{30}$ Zn. It was noticed that  $\Delta N$  exhibited a similar behaviour as the work function  $\Phi$  in the same Z domain. Among the molecules of the extract, DGOSE showed the most important  $\Delta N$  as it presented the lowest electronegativity. LESAN, with  ${}_{26}$ Fe and  ${}_{30}$ Zn, and LEONE, with the last metal, delivered negative values for  $\Delta N$ , and hence, receiveed electrons from their surfaces.

The electrochemical investigation confirmed the corrosion inhibition capabilities of the *Malva* sylvestris molecules as both Tafel slopes  $\beta_a$  and  $\beta_c$  decreased when the plant extract was added. Hence, it could be classified as a mixed-type inhibitor. However, the inhibition efficiency percentage was only 54.5%. Such result could be attributed to the antagonistic effects of various extract molecules.

#### REFERENCES

- Raja P.B., Sethuraman M.G. Natural Products as Corrosion Inhibitor for Metals in Corrosive Media. A Review. *Materials Letters*. 2008, 62(1), 113–116.
- Obot I.B., Obi-Egbedi N.O. Theoretical Study of Benzimidazole and its Derivatives and their Potential Activity as Corrosion Inhibitors. *Corrosion Science*. 2010, **52**(2), 657–660.
- Khalil N. Quantum Chemical Approach of Corrosion Inhibition. *Electrochimica Acta*. 2003, 48(18), 2635–2640.
- Sahin M., Gece G., Karc F., Bilgiç S. Experimental and Theoretical Study of the Effect of Some Heterocyclic Compounds on the Corrosion of Low Carbon Steel in 3.5% NaCl Medium. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2008, **38**(6), 809–815.
- 5. Kokalj A. Is the Analysis of Molecular Electronic Structure of Corrosion Inhibitors Sufficient to Predict the Trend of their Inhibition Performance. *Electrochimica Acta*. 2010, **56**(2), 745–755.
- Rahim A.A., Rocca E., Steinmetz J., Kassim M.J. Inhibitive Action of Mangrove Tannins and Phosphoric Acid on Pre-rusted Steel Via Electrochemical Methods. *Corrosion Science*. 2008, **50**(6), 1546–1550.
- 7. Parr R.G., Pearson R.G. Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity.

Journal of the American Chemical Society. 1983, **105**(26), 7512–7516.

- Pearson, R.G. Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry. *Inorganic Chemistry*. 1988, 27(4), 734–740.
- Martinez S., Stagljar I. Correlation between the Molecular Structure and the Corrosion Inhibition Efficiency of Chestnut Tannin in Acidic Solutions. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*. 2003, 640(1–3), 167–174.
- Obi-Egbedi N.O., Obot I.B., El-Khaiary M.I., Umoren S.A., Ebenso E.E. Computational Simulation and Statistical Analysis on the Relationship between Corrosion Inhibition Efficiency and Molecular Structure of Some Phenanthroline Derivatives on Mild Steel Surface. *International Journal of Electrochemical Science*. 2011, 6, 5649–5675.
- Obi-Egbedi N.O., Obot I.B., El-Khaiary M.I. Quantum Chemical Investigation and Statistical Analysis of the Relationship between Corrosion Inhibition Efficiency and Molecular Structure of Xanthene and its Derivatives on Mild Steel in Sulphuric Acid. *Journal of Molecular Structure*. 2011, **1002**(1–3), 86–96.
- Michaelson, H.B. The Work Function of the Elements and its Periodicity. *Journal of Applied Physics*. 1977, 48(11), 4729–4733.
- Yang W., Parr R.G. Hardness, Softness and the Fukui Function in the Electronic theory of Metals and Catalysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 1985, 82, 6723–6726.
- Gopiraman M., Sakunthala P., Kesavan D., Alexramani V., Kim I.S., Sulochana N. An Investigation of Mild Carbon Steel Corrosion Inhibition in Hydrochloric Acid Medium by Environment Friendly Green Inhibitors. *Journal of Coatings Technology Research*. 2012, 9(1), 15–26.

Received 30.03.12 Accepted 24.09.12

#### Реферат

Экспериментальные и квантово-химические исследования были проведены для установления взаимосвязи между молекулами экстракта *Malva sylvestris* и их антикоррозийными свойствами. Экстракт растения представлял собой смесь химических реагентов, из которых только 4 были избыточными. Две группы молекул были определены путем использования квантово-химических параметров. С помощью электрохимических исследований растительный экстракт был классифицирован как ингибитор смешанного типа. Процент ингибирования составил всего лишь 54,5 %, вследствие антагонистического эффекта молекул экстракта.

Ключевые слова: коррозия, зеленый ингибитор, Malva sylvestris.

### Особенности радиотермолюминесценции гамма-облученных боросиликатов

#### С. З. Меликова, А. А. Гарибов, Н. Н. Гаджиева, А. И. Наджафов

Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,

ул. Б. Вагабзаде, 9, г. Баку, AZ–1014, Азербайджанская Республика, e-mail: sevinc.m@rambler.ru

В диапазоне температур 80–300К изучены особенности радиотермолюминесценции гаммаоблученных боросиликатов. Выявлено, что кривые термовысвечивания  $B_2O_3/SiO_2$  характеризуются наличием узкого пика при температуре T = 136K с энергией активации  $E_a = 0,16$  эВ и широкого асимметричного пика при T = 178K с  $E_a = 0,28$ K с плечом при T = 205K с  $E_a = 0,32$  эВ. Установлено, что пик РТЛ при 136K относится к радиационному электронному центру, а пики при 178 и 205К – к дырочным центрам типов  $B^{3+}$  и  $B^{4+}$  соответственно. Показано, что при содержании  $B_2O_3$  в SiO<sub>2</sub> ~ 1,5 масс.% облучение малыми дозами  $D_{\gamma} \approx 0,5-30$  кГр приводит к изменению координационного окружения бора от тетраэдрического к тригональному. При  $D_{\gamma} \leq 30$  кГр формируется радиационностойкая стабильная структура боросиликата с максимальным содержанием тригонально-координированных атомов бора.

Ключевые слова: радиотермолюминесценция, боросиликат, гамма-излучение, координация бора, ИК-спектроскопия.

УДК 546.28:535.343

#### ВВЕДЕНИЕ

Боросиликаты, обладающие высокой термической и радиационной стойкостью, применяются в качестве конструкционных материалов в ядерных реакторах и диэлектрических - в микроэлектронике и волоконной оптике [1-3]. Порошкообразные или гранулированные боросиликатные пористые стекла служат носителями катализаторов [4]. Как известно, структурное состояние бора в кристаллических соединениях характеризуется двумя координационными числами (3 и 4) относительно кислорода. Варьирование концентрации бора в составе оксидов и изменение его координации позволяют в широких пределах управлять их свойствами, что представляет интерес с точки зрения использования боросиликатов в качестве перспективных материалов в радиационном материаловедении. Процесс изменения координации бора в стеклах определяется не только фактором количественного соотношения между борным ангидридом и оксидами, но и их природой [5-11]. Одним из способов изменения координации бора в боросиликатах является у-облучение [10].

В настоящей работе представлены результаты радиотермолюминесцентных (РТЛ) исследований, проведенных с целью определения координационного положения атомов бора в исходных и облученных боросиликатах и выявления радиационного преизменения их координации после γ-облучения. Впервые получены кривые термовысвечивания γ-облученных боросиликатов и изучены их особенности. Выбор методики РТЛ обусловлен тем, что в отличие от других экспериментальных физических способов обнаружения структурных изменений она позволяет с высокой степенью точности определить их температурные характеристики и может дать новую информацию об этих изменениях.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы боросиликатов SiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> синтезировались в кварцевых тиглях с твердофазным спеканием спрессованных таблеток смеси мелкодисперсных (~ 50 мкм) порошков борного ангидрида B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> марки «осч», обогащенных изотопом 11В (99,3%), и кремнезема SiO<sub>2</sub> чистотой 99,99%. Толщина таблеток d = 2-4 мм. Содержание  $B_2O_3$ варьировалось от 0,5 до 10 масс. %. Использование высоких температур при гипохимических процессах обычно повышает скорость твердофазных реакций, однако в данном случае для предотвращения улетучивания борного ангидрида синтез проводился в два этапа в следующей последовательности. На первом этапе тигли с таблетированными образцами помещались в печь, температура которой повышалась со скоростью 0,04К/с от комнатной до 873К. При этой температуре образцы выдерживались четверо суток, после чего с такой же скоростью охлаждались до комнатной температуры. На втором этапе образцы подвергались гомогенизирующему отжигу при  $T \approx 1273$ К в течение 5 ч.

Образование боросиликатов контролировалось дериватографическим, рентгеноструктурным и ИК-спектроскопическим методами [4–10]. Для дегидросилирования поверхности боросиликатов проводили дополнительную вакуумную обработку образцов при  $P = 10^{-5}$  Па в течение 6 ч [11]. Кривые термовысвечивания получали на термолюминографе ТЛГ-69М в диапазоне температур 80–300К при скорости разогрева образцов 0,8 К/с. Для РТЛ анализа образцы предварительно облучали дозой 10 кГр при температуре 77К.

Энергии активации пиков рассчитаны по формуле [12]:

$$E_a = k \frac{RT_{\text{max}}^2}{\Delta T_{1/2}}$$

где  $T_{\text{max}}$  – значение температуры пика в максимуме;  $\Delta T_{1/2}$  – полуширина пика; R – постоянная Больцмана; k – коэффициент, который в зависимости от вида процесса (захвата, рекомбинации и т.д.) составляет 1÷3.

Образцы облучали  $\gamma$ -квантами <sup>60</sup>Со (E = 1,25 МэВ) при мощности дозы  $dD_{\gamma}/dt = 0,80$  Гр/с и температуре 77К. Дозиметрию проводили ферросульфатным методом, а поглощенную дозу ( $D_{\gamma} \sim 0,5-50$  кГр) рассчитывали с учетом электронных плотностей исследуемой системы и дозиметрического раствора [13].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кривые термовысвечивания боросиликатов с различным содержанием борного ангидрида, облученных у-квантами при  $D_{\gamma} \sim 10$  кГр (кривые 1–4). Как видно из рисунка, спектры радиотермолюминесценции B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> состоят из пиков высвечивания - узкого  $(\Delta T_{1/2} = 18 \text{K})$  при температуре 136K с энергией активации  $E_a = 0,16$  эВ и сравнительно широкого асимметричного при 178К ( $E_a = 0,28$  эВ). При этом широкий асимметричный пик 178К с полушириной  $\Delta T_{1/2} \approx 30 \mathrm{K}$  характеризуется наличием высокотемпературного плеча при 205K  $(E_a = 0,32 \text{ эВ})$ . По-видимому, наблюдаемые термолюминесцентные центры высвечивания в боросиликатах в основном связаны с наличием в них атомов бора, так как в чистом оксиде кремния термолюминесценция не наблюдается. В то же время В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> характеризуется наличием сильной фото- и радиолюминесценции [14]. Четко проявляется эффект увеличения интенсивности пика РТЛ при 178К с повышением концентрации борного ангидрида. Увеличение концентрации В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> в составе боросиликата от 0,5 до 1,5 масс.% приводит к изменению интенсивности пика термовысвечивания при температуре 178К в ~ 2,5 раза (кривые 1-3). При этом наиболее интенсивной люминесценцией обладают образцы с содержанием 1,5 масс.%  $B_2O_3$  (кривая 3). Дальнейшее изменение концентрации борного ангидрида не приводит к росту интенсивности пиков термовысвечивания (кривая 4).



**Рис. 1.** Кривые РТЛ боросиликата с массовым содержанием В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, масс.%: 0,5(1), 0,9(2), 1,5(3) и 3,0(4).

Как известно, основой структуры боросиликатов являются тетраэдры [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> и треугольники [BO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> [15]. Однако во многих случаях в их структуру входят и тетраэдры [BO<sub>4</sub>]<sup>4</sup>. Образование при синтезе боросиликатов со смешанной координацией бора, по-видимому, связано со структурой самого оксида бора. Согласно [16] в структуре оксида бора имеются группировки, связанные с тригонально-(>В-О-В-) и тетраэдрически-координированными (>В-О-В<) атомами бора. Исходя из этого, можно предположить, что сравнительно узкий низкотемпературный пик при T = 136K относится к электронным, а широкий асимметричный пик с максимумом при температуре 178К – к дырочным центрам различного типа, генерированным при у-облучении и локализованным на кислородных вакансиях. Асимметрия пика при 178К, возможно, связана с наличием тригонально-И тетраэдическикоординированных групп бора, входящих в решетку кремнезема. По-видимому, пик термовысвечивания при 178К обусловлен с тригонально-, плечо при 205К – с тетрагональноа координированными атомами бора.

Рекомбинация электронов с дырками, локализованными на кислородных вакансиях, приводит к образованию пика термовысвечивания при T = 136K по схеме:

$$L(e) \to e_{cs}^- + L_e \tag{1}$$

$$e_{ce}^{-} + L(p) \to L(p)^{*} \to L_{p} + h\nu$$
<sup>(2)</sup>

где L(e), L(p) – локализованные состояния электронов и дырок соответственно;  $L_e$ ,  $L_p$  – центры локализованных электронов и дырок соответственно.

Рекомбинация дырок с электронами, локализованными на вакансиях кислорода  $\equiv B^{2+}$  – между тригонально-координированными атомами бора ( $B^{2+}$ ) и атомами кремния, сопровождается термовысвечиванием при T = 178K по схеме

$$L(p) \to L_p + p,$$
 (3)  
 $P^{2+} = (P^{3+})^* = P^{3+} + (A)$ 

$$p + \equiv \mathbf{B}^{2+} \to (\equiv \mathbf{B}^{3+})^* \to \equiv \mathbf{B}^{3+} + h\nu. \quad (4)$$

Термовысвечивание при T = 205К, повидимому, связано с рекомбинацией дырок с электронами, локализованными на кислородных вакансиях в окружении тетрагональнокоординированными атомами бора (В<sup>4+</sup>) и атомами кремния.

Некоторые особенности проявлялись в ЭПРспектрах и спектрах фотолюминесценции оксида бора [14, 17]. Так как ЭПР – спектры оксида бора, облученного у-квантами, в отличие от других оксидов, характеризуются наличием сверхтонкой структуры (СТС) ряда дырочных V-центров с g-фактором  $g_{cp} = (g_1 + g_2 + g_3)/3 > g_e$  (где  $g_e - g - g_e$ ) фактор электронных центров F<sup>+</sup>). По-видимому, сверхтонкая структура дырочных центров в ЭПР-спектрах оксида бора вызвана наличием различных модификаций. Сравнение значений gфакторов с подобными значениями для дырок, обнаруженных в других оксидных системах, показало, что основная дырка локализована на немостиковом атоме кислорода, имеет вид  $\geq B - O^{-}$  и слабо взаимодействует с ядром атома <sup>11</sup>В [17].

Спектр фотолюминесценции исходного оксида бора ( $B_2O_3$ ) при комнатной температуре выражается только широкой полосой с максимумом излучения при  $\lambda = 490$  нм. Облучение его  $\gamma$ -квантами приводит к появлению второго пика с максимумом при  $\lambda = 550$  нм [13]. Причем выявлено, что с увеличением значения поглощенной дозы гамма-излучения спектры трансформируются и сопровождаются перераспределением интенсивностей этих пиков (интенсивность пика при 490 нм возрастает ~ в 3,5 раза). По температурным и релаксационным характеристикам ЭПР-спектров и спектров фотолюминесценции установлено, что пики с максимумами при 490 (g = 2,0022) и 550 нм (g = 2,041) относятся к излучательной рекомбинации дырочных Vцентров. Максимум люминесценции при 550 нм можно отнести к излучательной рекомбинации электронов с дырками согласно механизму

$$e^{-} + \equiv \mathrm{BO}^{-} \rightarrow \equiv \mathrm{B} - \mathrm{O}^{-2} + h\nu, \qquad (5)$$

а максимум люминесценции при 490 нм по схеме

$$e^{-} + = \mathrm{BO}^{-} \to = \mathrm{BO}^{-2} + h\nu, \tag{6}$$

которые соответствуют захваченным дыркам, локализованным в различных координационных сферах кислородными атомами с близлежащими анионными вакансиями, генерированными γ-радиацией [18, 19].

С увеличением поглощенной дозы γ-излучения интенсивность пика с максимумом при 550 нм уменьшается, и постепенное его исчезновение еще раз свидетельствует о преобразовании дырочных центров, участвующих в процессах рекомбинации [13]:

$$\equiv BO \nleftrightarrow B - O^{-} + B \equiv . \tag{7}$$

С целью выяснения и уточнения природы образовавшегося плеча изучены кривые РТЛ с содержанием 1,5 масс.% В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> в зависимости от поглощенной дозы облучения  $D_{\gamma} \sim 10 \div 50 \text{ кГр}$ (рис. 2). Как видно из рисунка, с увеличением дозы у-облучения от 10 до 30 кГр спектры трансформируются: интенсивность пика при T = 178 K увеличивается, снимается его асимметрия, и он становится узким (полуширина  $\Delta T_{1/2} \approx 20$  K). При этом происходят уменьшение T =интенсивности плеча при 205K  $(\Delta T_{1/2} \approx 15 \text{K})$  и его распад при дозах  $D_{\gamma} \geq 30 \text{ к}\Gamma$ (кривые 1, 2). Полученные РТЛ-данные о пике при T = 205К подтверждены также путем разложения суммарного контура асимметричного пика на индивидуальные компоненты по программе Origin 5.0. Наблюдаемые особенности изменений кривых термовысвечивания облученных боросиликатов свидетельствуют об изменении координации бора в тетраэдрах (BO<sub>4</sub>) из четверного в более низкокоординированное тройное состояние, что связано с перераспределением объемных зарядов В **В**<sub>2</sub>**О**<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> в результате у-облучения. Изменения РТЛ-спектра завершаются при поглощенной дозе  $D_{\gamma} \ge 30$  кГр, при которой завершается формирование устойчивого структурного состояния с максимальным содержанием =ВО- в составе SiO<sub>2</sub>. Полученные РТЛданные подтверждают результаты ИК-спектроскопических исследований, согласно которым преизменяется координация бора в боросиликатах после гамма-облучения [11].



Рис. 2. Кривые термолюминесценции боросиликата 1,5 масс.% В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, γ-облученного дозами 10 (1) и 30 кГр (2).

Как известно, интенсивность люминесценции I линейно зависит от концентрации центров свечения N и описывается выражением [20]:

#### $I = \operatorname{const} N/G^0$ ,

где  $G^0$  – энергия Гиббса кристаллической основы.



**Рис. 3.** Дозовые зависимости соотношения интенсивностей РТЛ–пиков тригонально- и тетраэдрически-координированных атомов бора в боросиликатах с массовым содержанием борного ангидрида 0,5 (1), 0,9 (2) и 1,5 масс.% (3).

Поэтому для выявления кинетических закономерностей в качестве количественных параметров нами выбраны интенсивности пиков термовысвечивания при температурах 178 и 205К и определены их соотношения в облученных боросиликатах с различным содержанием борного ангидрида (рис. 3, кривые 1-3). Как видно из зависимостей  $I_{178}/I_{205} = f(D_{\gamma})$ , концентрация центров, ответственных за высвечивания при 178К, увеличивается с содержанием В2О3 в составе силиката. Есть определенная область поглощенной дозы облучения, когда генерация дополнительных центров люминесценции не происходит, то есть силикат является радиационностойким. С увеличением содержания бора в силикате значение дозы, при котором соотношение  $I_{178}/I_{205}$  не изменяется, уменьшается от 12 до 3 кГр при изменении содержании бора от 0,5 до 1,5 мас.%. Стационарная область в зависимости  $I_{178}/I_{205}$  =  $= f(D_{\gamma})$  свидетельствует о том, что наступает равновесие между образованием и гибелью центров люминесценции при воздействии гаммаизлучения. Значение поглощенной дозы облучения, при котором наступает стационарная область в зависимости  $I_{178}/I_{205} = f(D_{\gamma})$ , также уменьшается с ростом содержания бора в составе силиката. Эти результаты свидетельствует о том, что при малых содержаниях бора в составе силиката поглощенная энергия гамма-излучения рас-

пределяется по цепочке в si si , и поэтому количество радиационных дефектных со-

стояний в ≥В-О цепочке сравнительно меньше, чем в силикате с большим содержанием бора. Как видно из (3) и (7), термолюминесценцию при 178К можно связать с трехкоординированным состоянием бора, которое генерируется при воздействии гамма-излучения. Поэтому величина *I*<sub>178</sub>/*I*<sub>205</sub> связана с отношением концентрации тригонально- и тетраэдрически-координированных группировок в составе боросиликата. Максисодержание тригонально-координимальное рованных атомов бора в структуре облученных боросиликатов обеспечивает максимальный выход парамагнитных центров и максимальную интенсивность полосы ИК-поглощения асимметричного колебания мостика Si-O-B [9, 17], при этом удельное электросопротивление уменьшается в ~6 раз. Изучение межфазного взаимодействия в композиционных материалах на основе борных волокон также показало, что при меньших наполнениях существенную роль во взаимодействии борных волокон с полимерной матрицей играют тригонально-координированные атомы бора в приповерхностном оксидном слое волокон [21]. Наблюдаемый эффект автор связал со структурной перестройкой в частицах оксида под действием напряжений в матрице, в частности с преобразованием тетраэдрически-координированных атомов бора в тригональные. К тому же введение в состав силиката В2О3 в виде катионов В<sup>3+</sup> облегчает передачу поглощенной энергии адсорбированным молекулам воды и, следовательно, увеличивает радиационно-химический

выход молекулярного водорода. Таким образом, катионы В<sup>3+</sup> создают дополнительные места для локализации дырочных центров, образовавшихся под действием γ-облучения [22].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность применения метода РТЛ при изучении структурных изменений и пострадиационных эффектов в боросиликатах. Данные РТЛ-анализа ү-облученных образцов B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> показывают, что боросиликаты, полученные твердофазным спеканием, являются индивидуальными соединениями со смешанной координацией бора. Наблюдаемый пик термовысвечивания при температуре 136К с энергией активации 0,16 эВ относится к электронному центру, а пики при 178 и 205К с энергиями активации 0,28 и 0,32 эВ связываются с радиационными дырочными центрами типа B<sup>3+</sup> и B<sup>4+</sup> соответственно. Предельная концентрация бора, замещающего кремний в кристаллической решетке боросиликата, соответствует содержанию 1,5 масс.% В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> в SiO<sub>2</sub>.

Установлено, что облучение боросиликатов  $B_2O_3/SiO_2$ сравнительно малыми дозами γ-квантов ( $D_{\gamma} \approx 0,5-30$  кГр) позволяет изменять координации бора в составе SiO<sub>2</sub>. При  $D_{\gamma} \leq 30$  кГр формируется радиационностойкая стабильная структура боросиликата с максимальным содержанием тригонально-координиатомов бора. Варьируя рованных дозу у-облучения, можно управлять изменением координации бора и получать радиационноструктурированные боросиликаты с заданными свойствами.

Таким образом, радиотермолюминесцентные данные подтверждают наличие эффекта радиационного преизменения координационного положения атомов бора в облученных боросиликатах, что согласуется с результатами ИК-спектроскопических исследований [10]. При этом одним из наиболее эффективных способов изменения координации бора в боросиликатах является гамма-облучение сравнительно малыми дозами.

#### ЛИТЕРАТУРА

- El-Batal H., Ashour Ahmed H. Effect of Gamma Irradiation on the Electrical Conductivity of Ternary Borate Glasses. *Mater. Chem. Phys.* 2003, (3), 677–686.
- Kowal T., Krajezyk L., Macalik B., Nierzewski K. and et al. Some Effects on γ-irradiation in Soda Line Silicate Glasses. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* 2000, (7), 490–494.
- 3. Deriano S., Truyol A., Sangleboeuf J., Rouxel T. Physical and Mechanical Properties of New

Borosilicate Glass. Ann. Chem. Sci. Mater. 2003, (2), 55–62.

- Jin S.Yoo, Chin Choi-Feng, Donobue J.A. Gas-phase Oxygen Oxidations of Alkyl Aromatics Over Chemical Vapor Deposited Fe/Mo/borosilicate. IV. Effect of Supporting Matrix on *p*-xylene Oxidation. *Appl. Catal. A.* 1994, **118**(1), 87–90.
- Самедов Э.А. Поверхностная структура и электрофизические характеристики боросиликатных диэлектриков. Труды Межд. конференции «Физика-2005», 7–9 июня 2005, Баку, 263–264.
- Парчинский П.Б. Влияние γ-облучения на электрофизические характеристики пассивирующих покрытий на основе боросиликатных стекол. Письма в ЖТФ. 2002, 22, 17–22.
- Ефимов А.М., Михайлов Б.А., Аркатова Т.К. ИКспектры боратных стекол и их структурная интерпретация. *Физика и химия стекла*. 1979, 5(6), 692–701.
- 8. Орлинский Д.В., Вуколов К.Ю., Левин Б.А., Грицына В.Т. Радиационная стойкость кварцевых стекол. Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. 2002, (3-4), 82–91.
- 9. Гасанов А.А, Самедов Э.А., Меликова С.З. Влияние структуры на радиационно-каталитическую активность боросиликатов. Доклады НАН Азербайджана. 2003, **59**(5–6), 87–94.
- Гарибов А.А., Гаджиева Н.Н., Меликова С.З. Исследование γ-облученных боросиликатов методами ИК-спектроскопии и электропроводности. *Физика и химия обработки материалов*. 2008, (3), 19–23.
- Гаджиева Н.Н. Окисление и накопление H<sub>2</sub> в системе алюминий-вода при радиационно-термическом воздействии. *Журнал прикладной спектроскопии*. 2005, **72**(6), 440-445.
- 12. Кулешов В.Н., Никольский В.Г. *Радиотермолю*минесценция полимеров. М.: Наука, 1991. 223с.
- 13. Пикаев А.К. Дозиметрия в радиационной химии. М.: Наука, 1975. С. 120.
- Гарибов А.А., Гезалов Х.Б., Касумов Р.Дж., Гасанов А.М. Природа радиационных дефектов в γоблученном оксиде бора. *Химия высоких энергий*. 1987, **21**(2), 134–137.
- 15. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. Санкт-Петербург: Наука, 2008. 759 с.
- Broadhead P., Newman G.A. The Vibrational Spectra of Orthoboric Acid and its Thermal Decomposition Products J. Mol. Struct. 1971, 10, 157–161.
- 17. Gezalov Kh.B., Gasanov A.M., Garibov A.A. et al. The Nature of Paramagnetic Center in γ-irradiated Boron Oxides. *Phys. Stat. Sol.* (*a*). 1990, **117**, 57–60.
- 18. Самедов Э.А. Исследование радиационных электронно-дырочных центров в боросиликатных диэлектриках. Труды Межд. научно-технич. конференции «Информационные и электронные технологии в дистанционном зондировании. 20–23 декабря 2004, Баку, Азербайджан, 334–338.

- 19. Гасанов А.М., Самедов Э.А., Меликова С.З. Исследование неравновесных носителей зарядов в боросиликатах методами радиотермолюминесценции и ЭПР. Труды Межд. научно-технич. конференции «Информационные и электронные технологии в дистанционном зондировании, 20–23 декабря 2004, Баку, Азербайджан, 332–334.
- Юров В.М., Сидореня Ю.С., Кукетаев Т.А. К вопросу о влиянии размера зерен люминофора на квантовый выход свечения. Доклады Междунар. конферен. «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (ФХП-9), Кемерово, 10–12 октября, 2004, Том 1, 92–95.
- Самедов Э.А. Межфазное взаимодействие в композиционных материалах на основе борных волокон. Научные труды Национальной авиационной академии Азербайджана. 2004, 6(1), 167–169.
- Gasanov A.M., Kerimov M.K., Melikov S.G. et al. ESR Study on Heterogeneous Processes in Irradiated SiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O Systems. *J. Radioanalyt. Nucl. Chem.* 1992, **157**(2), 385–39.

Поступила 30.05.12 После доработки 17.10.12

#### Summary

Peculiarities of radiothermoluminescence (RTL) in gamma irradiated boron silicates are investigated in the range of temperatures 80-300K. It is found out that RTL curves  $B_2O_3/SiO_2$  are characterized by the presence of a narrow peak at T = 136K with the energy of activation  $E_{\rm a} = 0.16 \text{ eV}$ , and of a wide asymmetric peak at T = 178 Kwith  $E_a = 0.28$ K, with a shoulder at T = 205K with  $E_{\rm a} = 0.32$  eV. It is established that the RTL peak at 136K is attributed to the radiating electronic centre, while peaks at 178K and 205K – to the hole centres of  $B^{3+}$  and  $B^{4+}$ types, respectively. It is shown that in maintaining  $B_2O_3$ in SiO<sub>2</sub> ~1.5 mas. %, the irradiation in small doses of  $D_{\gamma} \approx 0.5-30$  kGy leads to the transition of the coordination environment of boron from tetrahedric into the trigonal one. At  $D_{\gamma} \leq 30$  kGy, the radiation-proof stable structure of boron silicates with the maximal content of trigonally coordinated boron atoms is formed.

Keywords: radiothermoluminescence, boron silicate, gamma-irradiation, coordination of boron, IR-spectro-scopy.

### **Дискриминация элементов примесей твердых тел** при лазерном масс-спектрометричесом анализе

З. К. Нурубейли<sup>а</sup>, К. З. Нуриев<sup>а</sup>, Г. М. Керимов<sup>b</sup>

<sup>а</sup>Институт физики Национальной Академии наук Азербайджана,

пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, AZ-1143, Азербайджанская Республика, e-mail: <u>nurubeyli@physics.ab.az</u> <sup>b</sup>Bitlis Eren University, Turkey, Husrevpasha Mah. 213 Sok. Sosyal Konutlar PK:13000, e-mail: <u>gkerimli@beu.edu.tr</u>

Исследован ионный состав плазменного сгустка лазерной плазмы при лазерной массспектрометрии в зависимости от параметра лазерного излучения. Показано, что диаметр пятна фокусировки излучения играет огромную роль в формировании иного состава лазерной плазмы. В частности, если при малых диаметрах пятна фокусировки d доминируют одно- и двухзарядные ионы, то при  $d \approx 0,4-0,6$  мм регистрируются трех-, четырех- и даже пятизарядные ионы. Корреляция между параметрами излучения и ионного состава плазмы дает возможность оперативно прогнозировать условия воздействия лазерного излучения, при которых регистрируются ионы того или иного заряда. Показано, что значение коэффициента относительной чувствительности для элементов-примесей следует рассчитать для малых d, при которых относительный выход одно- и двухзарядных ионов составляет 90%.

Ключевые слова: лазерная масс-спектрометрия, дискриминация элементов, ионизация и рекомбинация ионов, формирование ионов в плазме, коэффициент относительной чувствительности.

УДК 543.51+53.08

#### ВВЕДЕНИЕ

Для понимания процессов ионообразования и обеспечения возможности количественного лазерного масс-спектрометрического анализа твердых веществ представляет интерес изучение основных процессов (ионизации, ускорения ионов и их рекомбинации), протекающих при формировании и разлете лазерной плазмы.

В то же время именно эти процессы, которые и определяют свойства и состав ионных пучков, полученных на поздних стадиях разлета плазмы, приводят к тому, что состав ионного пучка не всегда соответствует истинному составу образца. Как уже установлено, причинами такого несоответствия являются как неодинаковый выход ионов элементов-примесей, связанный с особенностями ионизации атомов различных элементов, так и дискриминация их по массе в системах разделения и регистрации [1]. В связи с этим решение задачи о виде количественной связи состава ионов пучка с элементным составом образца сводится к определению коэффициентов относительной чувствительности (КОЧ) элементов, содержащихся в анализируемой пробе.

Значения КОЧ, используемые для определения концентрации отдельных элементов по отношению к внутреннему стандарту, можно определить экспериментально по результатам анализа стандартных образцов, близких по составу к анализируемым пробам. Это позволяет снизить систематическую погрешность в среднем примерно до 0,20 [2]. Однако, поскольку изготовление и аттестация стандартных образцов крайне затруднительны, актуальной остается задача определения КОЧ эмпирическим путем.

Цели настоящей работы – экспериментальное изучение кинетики образования ионов при лазерном масс-спектрометрическом анализе и попытка создания алгоритма расчета значений КОЧ, учитывающего свойства матрицы и примесных элементов, а также условия воздействия лазерного излучения на мишень.

#### УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились на лазерном масс-спектрометре с аксиально-симметричным масс-анализатором, подробно описанном в [3]. В качестве излучателя использовался твердотельный лазер ЛТПИЧ-7 с длиной волны  $\lambda = 1,06$  мкм и энергией до 400 мДж с модулированной добротностью и длительностью импульса 10<sup>-8</sup> с. Для контроля стабильности мощности лазерного излучения часть мощности (до 10%) с помощью светоделительных пластин отводили на ИМО-2Н. Энергию воздействующего излучения изменяли с помощью нейтральных фильтров так, что плотность потока излучения на мишени изменялась от  $1 \cdot 10^8$  до  $2 \cdot 10^9$  Вт/см<sup>2</sup> при диаметрах пятна d от 0,05 до 0,4 и от 2 $\cdot 10^8$  до  $5 \cdot 10^9$  Вт/см<sup>2</sup> при изменении *d* от 0,6 до 1,0 мм путем расфокусировки лазерного излучения с таким расчетом, что фокальная плоскость находилась за поверхностью образца.

© Нурубейли З.К., Нуриев К.З., Керимов Г.М., Электронная обработка материалов, 2013, 49(4), 68-72.

Исследуемым объектом служила нержавеющая сталь марки 08Х18Н13М3 (с известным содержанием примесей на уровне 10<sup>-2</sup>%) в широком диапазоне масс – от Р до Мо. Разрешающая способность масс-анализатора составляла 500 на уровне 0,1 высоты пиков.

Перед началом измерений юстировали ионнооптическую систему. При этом энергетическое пропускание ионно-оптической системы, рассчитанное согласно [4], составляло 1000 эВ.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 показана зависимость выхода однои многозарядных ионов матрицы (рис. 1а) и примеси Cr (рис. 1б) от диаметра пятна фокусировки. При диаметрах пятна фокусировки 0,05 и 0,1 мм регистрируются ионы с z=+1,+2; при последовательном переходе к начальным размерам плазмы d = 0,2 и 0,6 мм начинают регистрироваться трех-, четырех- и пятизарядные ионы. При этом количество ионов Fe<sup>+</sup> и Fe<sup>++</sup> достигает максимального значения в диапазоне d= 0,05-0,2 мм, а ионы с z = 3 и z = 4 достигают максимальных значений при d = 0,4 и 0,6 мм соответственно. Отметим, что в ряде дополнительисследований нами установлено, ных что уменьшение количества ионов с увеличением d в условиях нашего эксперимента не является следствием расплывания ионного пучка за счет собственного объемного заряда при увеличении d.

Проследим по рис. 1б за формированием зарядового состава примесного компонента на примере  $Cr^+$  с увеличением d. В интервале значений d от 0.05 до 0.2 мм также регистрируются только одно- и двухзарядные ионы, при d = 0,2 и 0,4 мм – трех- и четырехзарядные ионы соответственно. Максимумы высокозарядных ионов смещаются в область больших значений d. При этом с ростом z наблюдается уменьшение скорости нарастания функции  $N_k(d)$ , отношение максимального и минимального значений для ионов с  $z = 1 N^{+}_{max} / N^{+}_{min}$  изменяется в 22 раза, а для более высокозарядных ионов – примерно в 3; 1,4; 1,2 раза. Такая динамика формирования зарядового состава характерна и для других примесных ионов. Это свидетельствует о том, что появление примесных ионов с высокими зарядами (z = 3, 4, -15) обусловлено увеличением d. Поэтому начальный размер плазменного сгустка является важным экспериментальным условием для получения пучков примесных ионов заданного заряда.

На рис. 2 представлено изменение функции  $N_k(d)$  однозарядных ионов элементов примесей в матрице Fe, нормированных на соответствующие концентрации атомов в матрице, при  $q = 5 \cdot 10^9$  BT/cm<sup>2</sup>. Характер изменения выхода примесных ионов аналогичен изменению выхода

ионов матрицы: быстро возрастает (на 2–3 порядка величины) при изменении d всего лишь в 4 раза (от 0,05 до 0,2) достигает максимума и далее с увеличением d равномерно убывает. Максимум функции  $N_k(d)$  для тяжелых примесей смещен в область значений  $d \sim 0,4$  мм. Видно, что относительное число ионов различных элементов даже в максимумах интенсивности частиц может различаться в 10–15 раз.



**Рис. 1.** Зависимость выхода одно- и многозарядных ионов матрицы Fe (а) и ионов примесей Cr (б) от диаметра пятна фокусировки (*d*) при  $q = 5 \cdot 10^9$  BT/cm<sup>2</sup>.



**Рис. 2.** Зависимость нормированного выхода ионовпримесей от диаметра пятна фокусировки лазерного излучения d при  $q = 5 \cdot 10^9$  BT/см<sup>2</sup>.

$q, 10^8$	$N^{+}_{max}/N^{+}_{min}$						
Bт/см <sup>2</sup>	z = 1, d = 0.2  mm	z = 2, d = 0.2  mm	z = 3, d = 0.4 MM				
2	1,5	2	_				
5	4,5	4	-				
10	12	6	-				
20	40	7	1,1				
50	200	7	1,2				

**Таблица 1.** Относительный выход примесных ионов хрома  $N^{z}_{max}/N^{z}_{min}$  при изменении d для различных q

В качестве характеристики крутизны  $N_k(d)$  в табл. 1 использованы отношения максимальных значений выходов (d = 0,2 мм) к минимальным значениям  $N_k$  при d = 0,05. Как видно из таблицы, относительное количество однозарядных ионов хрома при изменении q и d в указанных интервалах изменяется от 2 до 200 и соответственно для ионов с z = +2 оно достигает 2–7. В интервале  $q = (2-5) \cdot 10^9$  Вт/см<sup>2</sup> для ионов с z = +3 максимум N(d) наблюдается при d = 0,4 мм.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При рассмотрении процессов развития плазменного сгустка мы использовали рассмотренный в работах [4, 5] подход, согласно которому зависимость N(d) до максимума формируется в основном под влиянием ионизации. Тогда тангенс угла наклона этой функции к оси абсцисс характеризует скорость нарастания числа ионов данного заряда при увеличении времени жизни плазменного сгустка. Таким образом, относительные величины времени ионизации атомов как обратные скорости ионизации могут быть определены экспериментально. При этом абсолютные значения времени ионизации согласно [4] можно определить по формуле

$$\tau_i(Z) = \exp\left(\frac{N_0}{N_i}\right) R/\nu, \qquad (1)$$

где  $N_i$  – число ионов;  $N_0$  – число нейтральных атомов, перешедших в ионы за время ( $\tau_1$ – $\tau_2$ ), где  $\tau_2$  и  $\tau_1$  соответствуют пятнам  $d_2$  и  $d_1$ , причем  $d_1 < d_2 < d_{opt}$  (то есть значение  $ln(N_i/N_0)$  определяется тангенсом угла как функции N(d)); v – скорость движения плазменного сгустка, принимаемая равной местной скорости звука; R = d/2. Подставляя соответствующие значения  $v, R, N_i$  и  $N_{i0}$  в формулу (1), получаем для z = +1 средние значения времени ионизации элементов-примесей на уровне  $10^{-9}$  с, что хорошо согласуется с теоретическими оценками [5]. При этом следует отметить, что средние времена ионизации для различных элементов-примесей различны. Известно [6], что плазма, образованная лазерным излучением (равно как и искровым разрядом), сфокусированным в пятно с радиусом *R*, разлетается за время порядка времени жизни плазменного сгустка:

$$\tau_0 \sim R/\upsilon. \tag{2}$$

За время жизни сгустка принимается время  $\tau_0$ , за которое проходят все основные процессы в лазерной плазме. Необходимым требованием для ионизации атома является  $\tau_i(z) \leq \tau_0$  (где  $\tau_i(z)$  – время, необходимое для ионизации атома до иона с зарядом z).

Зная, что

$$\upsilon \sim \sqrt{\frac{zT_e}{M}},\tag{3}$$

где M – масса атома матрицы. Подставляя (3) в (2), получаем, что при фиксированных параметрах d и q время жизни плазменного сгустка  $\tau_0$  и, следовательно, эффективная ионизация элементов-примесей согласно (2) определяются средней массой атомов матрицы и  $\tau_i(z)$ , которое можно рассчитать по формуле Ситона [6], описывающей времена ионизации атомов электронным ударом до заряда z, отношение времени ионизации атома x ко времени ионизации y до заряда z:

$$\frac{\tau_i^x(z)}{\tau_i^y(z)} = \left[\frac{\phi_x(z)}{\phi_y(z)}\right]^2 \exp\left[\frac{\phi_x(z) - \phi_y(z)}{T_e}\right], \quad (4)$$

где  $T_e$  – электронная температура сгустка;  $\varphi_x(z)$  и  $\varphi_v(z)$  – потенциалы ионизации атомов до заряда zэлементов-примесей х и у. Вычислив Т<sub>е</sub>, получим возможность определить относительные времена ионизации по формуле (4). При единой электронной температуре Т<sub>е</sub> плазменного сгустка и одном времени разлета выход ионов элементовпримесей должен определяться временами ионизации атомов этих элементов. Зависимость нормированного выхода ионов примесей с z = +1, +2и +3 от экспериментально найденных значений относительного времени ионизации атомов представлена на рис. З (нормирование приведено на время ионизации атомов Cr). Видно, что с увеличением времени ионизации атомов выход ионов всех зарядов уменьшается, то есть относительный выход z компоненты  $N_i^{z+1} / N_i^z$  будет определяться  $\tau_i(z)/\tau_i(z+1)$ . Это позволяет понять причину сдвига максимума зарядовых распределений N(d) на рис. 1 в сторону больших d с увеличением z. Таким образом, время жизни плазменного сгустка, которое можно менять, в частности, изменением средней массы основы М, является параметром, с помощью которого возможно управлять выходом примесных ионов с различными z.



**Рис. 3.** Зависимость расчетного КОЧ от диаметра пятна фокусировки при  $10^9 \ \mathrm{BT/cm^2}.$ 

Динамика развития плазменного сгустка показывает, что следующим этапом после ионизации является процесс ускорения, которое поддерживается не только градиентом плотности в системе плазма-вакуум, но и ускорением за счет разделения зарядов [4]. Несмотря на кратковременность этого процесса ( $10^{-10}$  с), он приводит к значительной перестройке зарядовых отношений в плазме, сформированных при ионизации. Это связано с тем, что ионы, обладающие зарядами, приобретают дополнительную энергию по сравнению с нейтральными атомами. Эффективность ускорения пропорциональна z/M, что также отражается на относительном выходе ионов элементов-примесей с различными M.

Нисходящая часть зависимости N(d) (рис. 1 и 2) формируется под преобладающим влиянием рекомбинационных процессов. Соответствующие тангенсы угла наклона функции в этой части определяют средние времена рекомбинации ионов по формуле (1).

Поскольку скорость разлета плазменного сгустка определяется в основном средней массой атома матрицы и практически одинакова для всех примесных элементов всех масс, то время рекомбинации ионов примеси не должно зависеть от сорта иона [7]. Правда, это относится к начальным радиусам плазменных сгустков, при которых рекомбинация является основным процессом (табл. 2).

Таблица 2. Времена рекомбинации одно- и многозарядных примесных ионов

7		$ au_{ m p}\cdot 10^{-8}$ , c									
2	С	Si	Р	S	Cr	Mn	Ni	Mo			
1	2,1	2,1	2,3	2,7	2,0	2,7	1,6	2,9			
2	1,1	1,1	1,5	1,8	1,9	1,7	1,3	2,2			
3	-	0,9	1,1	1,0	1,4	1,1	0,9	0,9			

Как уже было отмечено, при определении содержания элементов в образце с использованием внутреннего стандарта выражении КОЧ можно записать как:

$$\chi_{x} = \frac{1}{n_{0}} \frac{\sum_{i=1}^{z} N_{x}^{i}}{\sum_{i=1}^{z} N_{st.}^{i}} \frac{n_{st}}{\chi_{st}},$$
 (5)

где  $n_{st}$  – содержание элемента внутреннего стандарта в образце;  $n_0$  – истинное содержание элемента x. На рис. 4 показана зависимость расчетного КОЧ ( $\chi$ ) от диаметра пятна фокусировки при  $q = 10^9$  Вт/см<sup>2</sup> для элементов-примесей. Можно выделить три области значений d по степени влияния процессов, протекающих в лазерной плазме, на формирование КОЧ.



**Рис. 4.** Нормированный выход ионов различных зарядов элементов-примесей в железной матрице в зависимости от соответствующих времен ионизации при  $q = 5 \cdot 10^9$  BT/cm<sup>2</sup>.

В первой области малых значений d (менее 0,2 мм) доминируют ионизационные процессы. При d = 0,05 мм степень ионизации потоков примесных атомов разных элементов определяется соответствующими временами ионизации. Используя (1) и (2), получаем, что для  $d \le 0,2$  мм число ионов с зарядом z будет следующим:

$$N_i \sim \frac{1}{\tau_i} e^{\tau_0 / \tau_i}, \tag{6}$$

где  $\tau_i$  вычисляется по формуле (4). Поскольку для  $q \leq 10^9$  Вт/см<sup>2</sup> количество однозарядных ионов всех примесных элементов составило более 90% от числа всех эмитированных ионов, то формулу (5) можно переписать в виде

$$\chi_{x} = \frac{\tau_{i}^{st}}{\tau_{i}^{x}} \exp\left[\tau_{0}\left(\frac{1}{\tau_{i}^{x}} - \frac{1}{\tau_{i}^{st}}\right)\right].$$
 (7)

Здесь при  $d = d_{opt}$  правомерно  $\tau_0 \sim \tau_i (\phi_{max})$ ,  $\phi_{max}$ выбирают на основании того, что максимум сечения ионизации электронным ударом приходится на  $T_e \approx 2 \div 3\phi$  [6]. При d < 0,2 из выражения (2)  $\tau_0 = (d/d_{opt}) \tau_i \phi_{max}$ . Таким образом, в области  $d \le 0,2$  мм и при  $q = 10^9$  Вт/см<sup>2</sup> для примесей значение КОЧ можно рассчитать по формуле (7).

Во второй области значений диаметра фокусировки (более 0,2 мм) сильнее проявляется процесс ускорения ионов, что приводит к изменению относительного выхода ионов с различным отношением z/M. В этой области значения КОЧ для конкретного d могут быть равны единице. Правда, это выполняется лишь для нескольких элементов. Для большинства элементов значения КОЧ принципиально отличны от единицы, так как в этой области они зависят от массы элемента-примеси и времени ионизации его атомов.

В области диаметров пятен фокусировки d > 0,6 мм (третья область) наиболее существенна роль процесса рекомбинации. Эффективность этого процесса не зависит от сорта элемента примеси, что проявляется в постоянстве отношения значений КОЧ примесных элементов и в независимости его от d.

#### выводы

Кинетический подход к рассмотрению процессов, протекающих в лазерно-плазменном сгустке, позволил определить условия воздействия лазерного излучения на мишень, при которых в плазме преобладает: ионизация, ускорение или рекомбинация ионов. Продемонстрировано влияние этих процессов на формирование зарядового состава ионов в разлетающейся плазме и коэффициентов относительной чувствительности элементов-примесей. Найден обоснованный подход к выбору диаметра пятна фокусировки при количественном анализе. Из полученных результатов следует, что значение КОЧ для примесей в заданной матрице можно рассчитывать для малых d (не более 0,2 мм) и  $q \sim 1.10^9$  Вт/см<sup>2</sup>, при которых относительный выход одно- и многозарядных ионов плазмы составляет не менее 90%. При расчете КОЧ в рамках этой модели удалось учесть свойства определенных элементов ( $\phi_i$ , z/M) и условия воздействия на мишень.

Показана возможность прогнозирования условий, при которых регистрируются ионы элементов-примесей того или иного заряда.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Губаль А.Р., Ганеев А.А., Потапов С.В., Тюкальцев Р.В. Дискриминация газовых компонентов во время пролетном масс-спектрометре с импульсным тлеющим разрядом. *Масс-спектрометрия*. 2009, **6**(1), 67.
- Файнберг В.С., Рамендик Г.И. О возможности описания с помощью квазиравновесной модели относительного выхода вторичных ионов в массспектрометрии. *Журнал аналитической химии*. 1991, 46(2), 241.
- Нуриев К.З. Угловое и энергетическое распределения ионов твердого тела при лазерной массспектрометрии. Электронная обработка материалов. 2007, (2), 78.
- Быковский Ю.А., Неволин В.Н. Лазерная массспектрометрия. М.: Энергоатомиздат, 1985. 128 с.
- 5. Афанасьев Ю.Б., Басов Н.Г., Крохин О.Н. Взаимодействие мощного лазерного излучения с плазмой. М.: Радиотехника, 1998. 253 с.
- Быковский Ю.А., Сильнов С.М. Ионизация атомов и ионов в лазерной плазме. М.: Препринт МИФИ, № 004-86, 1986. 24 с.
- 7. Зельдович Я.Б., Файзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных газодинамических явлений. М.: Наука, 1966. 686 с.

Поступила 28.05.12 После доработки 07.08.12

#### Summary

The paper considers ionic composition of the plasma bunch of laser plasma at laser mass spectrometry, depending on the parameter of laser radiation. The diameter of the focal spot of the radiation is demonstrated to play a significant role in the formation of laser plasma. In particular, at a small diameter of the focal spot (*d*) singly and doubly charged ions dominate, while at  $d \approx 0.4$ –0.6 mm, there are detected ions with a charge of 3, 4, and even 5. The correlation between the parameters of the radiation and ion composition makes it possible to predict the operational conditions of laser radiation, in which ions of a certain charge are recorded. It is suggested that the coefficient of relative sensitivity for trace elements should be calculated for small *d*, where the relative yield of singly and doubly charged ions is 90%.

Keywords: laser mass spectrometry, element discrimination, ionization and recombination of ions, ion formation in plasma, relative sensitivity factor (efficiency).
# Synthesis, characterization and catalytic evaluation of zirconia-pillared bentonite for 1, 3-dioxalane synthesis

S. Mnasri<sup>a</sup> and N. Frini-Srasra<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux Minéraux et leurs Applications, Centre National des Recherches en Sciences des Matériaux, Technopole Borj Cédria, BP 95-2050 Hammam lif, Tunisia <sup>b</sup>Départements de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, 1060 Tunis, Tunisia e-mail: saidamnasri@gmail.com; nfrini@gmail.com

The aim of this work is to study the solids obtained by pillaring Tunisian bentonite with zirconium polycations from the hydrolysis of zirconium tetrachloride. For comparative purposes, the pillaring of Wyoming montmorillonite, a reference clay, is also studied. Variations in the dialysis number, concentration of Zr solution, pH, temperature in the synthesis procedure as well as the pillaring method, affect the structure and properties of the pillared clay obtained. It has been verified that the structure of the pillared clays strongly depends on the method of preparation and the pH Zr solution in some cases, well ordered pillared clays (with basal spacings between 15 and 18.2A) have been obtained, while in several others noncrystalline solids yielded. Delamination of the clays seems to take place both when the intercalation solutions obtained from zirconium tetrachloride have pH > 2.8 and when they are subjected to a reflux treatment. Best results were obtained at  $pH = 2.8 [Zr^{4+}] = 0.1M$ , at room temperature, and when using five dialysis, the direct method. The specific total surface area and micropore volume of the solids have reached the values up to 200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and 0.06 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, respectively. Potentiometric titration and mass titration data suggest that pillared materials produce a shift of the point zero charge toward the point zero charge of the zirconium oxide. The amount of ZrO<sub>2</sub> fixed have varied between 6 and 30% of the weight of the pillared samples. The activity of the zirconium pillared clay for 1,3-dioxolane synthesis has been investigated. The method of intercalation has been found to be the most suitable for this reaction.

Keywords: Zr-oligomer; pillared clay; point of zero charge; 1,3-dioxolane; acetalization.

УДК 621.762

# INTRODUCTION

Pillared interlayered clays (PILCs) include a new family of clays based on two-dimensional materials, and are used in adsorption and catalysis. Pillaring of clay with inorganic polycation results in producing thermally stable rigid cross linked materials with a large surface area, a certain porous texture and acidity. The properties of pillared clays depend upon several factors such as the preparation conditions (mainly pH and temperature) of the polycations, the method of intercalation, washing and drying steps. Among the cations utilized for pillaring, one of the most extensively used up to date is a polynuclear hydroxy zirconium complex whose structure is  $[Zr_4(OH)_{14} (H_2O)_{10}]^{2+}$  [1, 2]. The most commonly studied is the zirconium intercalated clay using  $ZrOCl_2$ ,  $8H_2O$  as a precursor [1–6]. Several works using zirconium acetate [7-10] are included in the literature list, but up to now, only one paper describing the pillaring with zirconium oligomers using ZrCl<sub>4</sub> as a source of zirconium species has been published [11], to the best of the authors' knowledge.

The aim of the present work is two-fold: first, to study the solids obtained by pillaring Tunisian bentonite with zirconium polycations using  $ZrCl_4$  as a precursor. In other words, under investigation are the effects of the initial concentration of  $ZrCl_4$ , the pH of the pillaring solution, its temperature, washing and the pillaring method applied on the structural and textural properties of Zr pillared Tunisian bentonite. Then, the application of the pillared bentonite as a catalyst in the synthesis of 1,3-dioxalane using acetone and et-hylene glycol is also investigated. For comparative purposes, the pillaring of Wyoming montmorillonite, a reference clay, is also studied.

In recent years, considerable attention has been paid to the synthesis of 1,3-dioxalane. Thanks to its properties (having no unpleasant odor, being miscible in water and the majority of organic solvent, not toxic), this molecule is used as a reagent mainly for the protection of the carbonyl group or solvent in several applications: in organic chemistry [12, 13], in polymer [14], pharmaceutical [15–17] and biological [18, 19] industries.

The synthesis of 1, 3-dioxolane is generally catalysed by homogeneous acid catalysts such as Rhodium (II) acetate [20], p-toluenesulfonic acid [21], tin (II) chloride [22] and manganese (III) acetate [23]. In addition, it is prepared in the presence of a solvent like acetone [22, 24], or CHCl<sub>2</sub>[20], ACOH, MeCN, Me<sub>2</sub>CO, MeOH, CHCl<sub>3</sub> [23]. Unfortunately, these catalysts cause corrosion and are not environmentally friendly.

On the contrary heterogeneous catalysts based on pillared clays have many advantages. They are noncorrosive and environmentally friendly. Their repeated use is possible and their separation from liquid products is easier compared to homogeneous catalysts.

The originality of our investigation is the purpose to synthesize 1,3-dioxolane using acetone and ethylene glycol catalyzed by zirconium pillared clays without any solvent.

#### **EXPEREMENTAL**

#### Starting Materials

Two natural clays were used in this work. A bentonite (G) from Gafsa, southwest of Tunisia, and a well-known montmorillonite (W), a clay from Wyoming, the USA. In order to prepare pillared materials, those two clays were purified by conventional sedimentation, exchanged with a 1 M solution of NaCl. According to the X-ray diffraction (XRD) study results presented in Fig. 1, the comparison between diffractograms of crude and purified clays shows the presence of quartz ( $d_{001} = = 3.35$ Å) and calcite (3.03Å) as impurities in G and quartz ( $d_{001} =$ 3.35 Å) and of feldspar ( $d_{001} = 3.18$  Å) in W clay. In the case of G bentonite, in order to eliminate the calcite (23%), the sample was firstly treated with HCl 0.3M before purification.

 Table 1. Chemical compositions of G and W purified clays expressed in the oxide form/100g of the calcined sample

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O
Na-G	61.38	24.80	8.03	3.06	1.38	0.13	1.40
Na-W	66.25	23.33	3.85	3.14	2.91	0.14	0.15

**Table 2.** Physico-chemical properties of G and W purified clays

	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$\frac{S_{\text{ext}}}{(\text{m}^2/\text{g})}$	$S_{\mu p} \over (m^2/g)$	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{\mu p}$ (cm <sup>3</sup> /g)	CEC
G	29.2	29.2	0	0.08	0	31
Na-G	107.2	67.5	39.7	0.15	0.02	78
W	27	27	0	0.12	0	90
Na-W	112	59.7	52.3	0.15	0.02	98

The shift of 001 peak from  $2\theta = 7.30^{\circ}$  $(d_{001} = 12 \text{ Å})$  to  $2\theta = 5.18^{\circ}$   $(d_{001} = 17 \text{ Å})$  when treated with glycerol and to  $2\theta = 8.84^{\circ}$  ( $d_{001} = 9.9$  Å) when heated at 500°C, indicates the presence of the smectite fraction. The appearance of 002 peak at  $2\theta = 9.95^{\circ} (d_{001} = 8.83\text{\AA})$  shows that G clay is an interstratified illite/smectite, according to [25], whereas in the case of W clay this peak appears at  $2\theta = 10.28^{\circ}$  ( $d_{001} = 8.46$ Å) signifying that the American sample is a montmorillonite. Reflections at  $2\theta = 12.39^{\circ}$  and  $2\theta = 24.92^{\circ}$  (7.13 and 3.56A°), which disappear after heating at 500°C, show the presence of a small amount of kaolinite in G bentonite. According to the chemical composition given in Table 1, the structural formulas of Na-G and Na-W were found to be: [Si<sub>7.43</sub> Al<sub>0.57</sub>] [Al<sub>2.96</sub> Fe<sub>0.73</sub> Mg<sub>0.24</sub>] O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub> Na<sub>0.71</sub> K<sub>0.21</sub> Ca<sub>0.01</sub> and [Si<sub>7.84</sub>; Al<sub>0.15</sub>] [Al<sub>3.10</sub>; Fe<sub>0.34</sub> Mg<sub>0.51</sub>] O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub> Na<sub>0.72</sub> K<sub>0.02</sub> Ca<sub>0.01</sub>,

respectively. Physico-chemical properties of G and W clays before and after purification are illustrated in Table 2. As can be seen, the two Na-bentonites have a comparable specific surface area (107 and  $112 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) but the cationic exchange capacity (CEC) of the Na-G clay is lower than that of Na-W: 78 and 98 meq/100 g, respectively. Lower CEC is due to the presence of illite and kaolinite which are not swelling fractions.

# Preparation of Pillaring Solutions

Zirconium intercalating solutions were obtained by slow adding of 0.2M NaOH solution to zirconium tetrachloride ZrCl<sub>4</sub> under vigorous stirring and using different values of pH: 1.8; 2.5; 2.8 and 3.3. Three initial concentrations of Zr were used: 0.01, 0.1 and 0.5 M. In the present work the pillaring solution was prepared at room temperature and under reflux. The obtained solution was aged under stirring at room temperature for 24 h. The preparation of Zr pillared interlayered clay by the method of heating under reflux using zirconyl chloride (ZrOCl<sub>2</sub>, 8H<sub>2</sub>O) [5, 26, 27] and zirconium acetate was extensively studied [7, 28] but, to the best of our knowledge, the hydrolysis under reflux conditions of ZrCl<sub>4</sub> as the source of polycations has not been reported so far.

# Synthesis of the Zr Pillared Clays

Two methods (the first of them in two variants) were used to prepare the intercalated samples (Fig. 2):

• A classical method, called 'D', where the pillaring solution is slowly added to the clay suspension (1 g/100 ml). When the solution, previously refluxed, is added dropwise to the clay suspension, the method is called 'DR'.

• An inverted method to the previous one called 'I' where the dry clay powder (1 g) is directly dispersed in the pillaring solution (100 ml). This second method decreases the amount of liquid manipulations and the time of the process. It leads to a better ability of powdering of the final pillared dried product.

The intercalation reaction was performed with both methods using Zr/clay ratio of 10 mmol/g. The mixture was aged for 24h under stirring. After that, the resulting products were separated from suspension by centrifugation, washed by dialysis with distilled water, dried at 350 K and finally calcined for 2 h at 823 K.

The Zr PILCs are labeled as following:

The acetalization reaction of 7.68 g (124 mmol) of ethylene glycol and 3.64 g (63 mmol) of acetone



Fig. 1. XRD pattern of oriented films. (a) crude; (b) purified; (c) heated at 500°C and (d) glycerolated.



Fig. 2. Illustration of different pillaring methods D, I and DR.

in the presence of 0.1 g of PILCs was carried out in the autoclave (100 cm<sup>3</sup>) at 40°C under autogenous pressure and without solvent. Then, the reaction mixture was cooled and filtered to separate the clay catalyst. To recuperate the 2,2-dimethyl-1,3dioxolane, the filtrate was treated with 20 ml of distilled water (3 times) to eliminate the residual ethylene glycol. The organic phase was extracted with diethyl ether. After evaporation of the solvent (ether and acetone), the product was identified by its <sup>1</sup>H NMR spectral analysis.

#### Characterization methods

**The XRD** technique was carried out with a 'Panalylitical X'Pert HighScore Plus' device, which operates with Cu Kα radiation.

**N<sub>2</sub> adsorption–desorption experiments** were carried out at 77 K on (Autosorb I) Quantachrome Instruments. The N<sub>2</sub> isotherms were used to determine the specific surface areas (SA) using the BET equation. The micropore volume was determined using the t-plot method and the total pore volume of the samples, Vt was calculated at  $P/P_0 = 0.99$ . Before each measurement the samples were outgassed for 2 h at 130 °C.

The chemical composition of both the starting material and the modified samples was determined by atomic adsorption with the spectrometer of the type AAS Vario.

**Cation exchange capacity (CEC)** was determined by the Kjeldhal method. Several samples of 200 mg each were exchanged with the ammonium acetate (1 M) three times and then washed with anhydrous methanol, with the final washing with deionized water performed three times. The amount of ammonium retained was determined using a unit of Kjeldhal. The CEC is expressed as a mili-equivalent per 100 gram of the calcined sample.

Potentiometric titration measurements were performed at a Titrando 716 automatic titrator (Metrohm) at ambient temperature and aerated medium. For all the acid-base titrations, a certain amount of 0.1 g of clay was added to a 15 ml water flask. The suspension was firstly acidified by HCl  $10^{-2}$  M at pH of about 3. NaCl solution was used to stabilize the system at a fixed ionic strength (0.1,0.01, and 0.001 mol  $1^{-1}$ ). Distilled water was added to increase the total initial volume of the suspension to 50 ml. The mixture was stirred overnight in order to attain equilibrium. Afterwards,  $5 \times 10^{-2}$  M NaOH was used to titrate the suspension up to a pH of about 12. Considering the blank system for each sample, we have used the same mixture without clay. The point of zero charge (PZC) value and acid center were determined according to the method described in [29] using the proton adsorption or proton charge  $\sigma_{\rm H}$  (mol/m<sup>2</sup>) with the following formula:

$$\sigma_{\rm H} \left( {\rm mol} \,/\, {\rm m}^2 \right) = \frac{V}{m} * S \left( \left[ H^+ \right]_b - \left[ H^+ \right]_s \right) - K_w \left( \frac{1}{\left[ H^+ \right]_b} - \frac{1}{\left[ H^+ \right]_s} \right) \right\} \quad (1)$$

Here, V is the volume of the electrolyte solution equilibrated with clay (50 ml),  $[H^+]$  is the proton concentration in the solution (molL<sup>-1</sup>), K<sub>w</sub> is the dissociation product of water (10<sup>-14</sup>), subscripts 's' and 'b' refer to the sample and blank solutions, *m* is the mass of the sample used (0.05g), and S is the specific surface area (m<sup>2</sup>/g).

Applying the methods described in literature [29], under similar conditions **mass titration experiments** were performed of the potentiometric titration followed by the pH drift until a steady value was achieved. Each portion of 0.05 g of a dry clay sample was added to 50 ml of NaCl solution at different ionic strength with the pH between 3 and 10. After each addition, the pH was recorded after an "equilibrium time" of about 15 min. Then a new amount of the sample was introduced to make changes in the pH. This procedure was repeated until no pH change occurred.

**Surface acidity (Brönsted and Lewis acid centers)** was determined by the FT-IR spectroscopy on the basis of adsorption of Butylamine. With this method, 10 ml of the prepared Butylamine in the cyclohexane solution was added to 0.1 g of catalyst. The mixture was shaken at room temperature. After drying, each sample of dry clay was calcined at different temperatures. FT-IR spectra were recorded under evacuation in the region of 1800–400 cm<sup>-1</sup> on a Perkin-Elmer infrared Fourier transform spectrometer using the KBr pellet technique.

<sup>1</sup>**HNMR study** was used to determine the catalytic reaction yield. Different spectra were recorded at 300MHz on a Bruker AM 300 spectrometer using spinning samples tubes with a 5-mm external diameter. Temperature was fixed at 25°C using a Bruker VT 1000 variable temperature control unit, measured by calibrated Pt-100 resistance thermometer. The chemical shifts are given in ppm with respect to external TMS reference at 0 ppm.

#### **RESULTS AND DISCUSSION**

#### Influence of preparation parameters

The dialysis number, temperature, initial concentration and pH are key factors in controlling the nature of the zirconium species present in the solution, which are responsible for the intercalation process. The determination of conditions was carried out mostly on the Tunisian G bentonite. The effect of a pillaring method is also studied, using the W clay was used as a reference sample for comparative purposes.

#### The effect of dialysis number

The intercalated clays were separated by centrifugation and washed by dialysis at the ratio of 2L of water per 1g of clay. During this process, small quantities of clay were extracted, calcined at 823K and analyzed by XRD. Figure 3 illustrates an example of diffractograms of G<sub>D</sub> sample both without washing and at different stages of washing. The Xray data show that prior to washing the solid is totally delaminated and after a number of washing procedures there is a progressive definition of the 001 line until five dialysis ( $d_{001} = 17.3$ Å). After that the intensity decreases from 17.3 Å to 15.87 Å and the peak becomes broader when the clay is dialyzed 8 times. This change could indicate that the arran-



Fig. 3. X-ray diffractograms of  $G - D_{0.1}^{1.8}$  sample before and after 1 to 8 dialysis.

gement of the intercalated structure in the interlamellar space ends during washing. So the dialysis stage has a beneficial effect on the crystallinity and Zr polymerization of products but an excessive washing leads to a delamination of the product. The positions of the 001 peak correspond to interlayer distances ( $d_{001}$ ) of about 17 Å after intercalation with zirconium species; this value can be compared to the 12.4 Å of the starting material, showing that samples were intercalated. Nevertheless, the intensity and broadness of the 001 diffraction peaks demonstrate an inhomogeneous staking of the clay layers, typical of the zirconium PILCs.

#### The effect of initial Zr concentration

Fig. 4 presents the XRD patterns after calcination at 823 K obtained with different initial concentrations of  $Zr^{4+}$ . As can be seen,  $d_{001}$  increases from 15.9 to 17.7Å when  $Zr^{4+}$  concentration increases from 0.01 to 0.5M. Also when a low  $Zr^{4+}$  concentration is used, the 001 peak becomes broader and its intensity is lower, indicating a less uniform structure. The presence of a peak at 20 around 9.9Å seems to indicate the existence of a fraction of unpillared material.

Pillared clay prepared with a 0.1M  $Zr^{4+}$  solution presents the highest micropore volume and specific surface area (see Table 3). The increase of initial  $Zr^{4+}$  concentration substantially increases the percentage of Zr introduced in the pillared sample from 6.44% to 17.33% for  $G - D_{0.01}^{1.8}$  and  $G - D_{0.5}^{1.8}$ , respectively. It has to be noted that the Zr fixed is not exchangeable with Na<sup>+</sup> cation when PILCs are redispersed in NaCl (1M) solution. In theory, the value of the residual CEC, which can be used as a tool for measuring the intercalated zirconium linked to the sheet of clay, must decrease with an increase in the quantity of Zr. However, in our case, the determined values of the residual CEC do not follow the increase of the ZrO<sub>2</sub> percentage detected by chemical analysis. So a certain amount of Zr may be adsorbed as a neutral species such as  $Zr_4(OH)_{16}$  [1] or the increase of Zr concentration may contribute to the polymerization.

# The effect of pH

The oriented powder X-ray diffractograms of pillared clays prepared under different pH are shown in Fig. 5. As can be seen, the  $d_{001}$  value of the obtained peaks enhances with the rise of the pH value until pH = 2.8. When using a higher pH (pH = 3.3), the 001 reflection disappears indicating a delaminated clay structure.

The chemical analysis data in Table 4 show an increase in the Zr quantity with the pH up to 2.8. This means that the hydrolysis progression is an explicit function of the NaOH content. When using a higher pH (pH = 3.3), the Zr quantity decreases. According to the species distribution diagram in

77



Table 3. Textural properties, % of ZrO <sub>2</sub> and CEC of starting material and Zr-PILCs: effect of initial Zr	content
---	---------

	$S_{\rm BET}$	$S_{\mu p}$	$V_{\rm p}$	$V_{\mu p}$	CEC	ZrO <sub>2</sub>	<sup>*</sup> ZrO <sub>2</sub>
	$(m^2/g)$	$(m^{2}/g)$	$(cm^3/g)$	$(\text{cm}^3/\text{g})$	(meq/100 g)	(%)	(%)
Na-G	107.2	39.7	0.15	0.02	78	0	0
$G - D_{0.01}^{1.8}$	160.2	81.1	0.16	0.04	40	6.44	6.34
$G - D_{0.1}^{1.8}$	172.5	117.6	0.19	0.05	32	11.09	11.06
$G - D_{0.5}^{1.8}$	125.1	51.7	0.28	0.04	35	17.33	17.19

\*: after exchange with NaCl (1M)



**Fig. 5.** X-Ray diffractograms of Na-G and  $G - D_{0.1}^{pH}$  zirconium pillared clays: pH effect.

78

Fig. 6 obtained by [11], this behavior can be explained by the evolution of the tetramer predominant in the interval of 1.8 < pH < 3.7. The high residual CEC for this sample (41 meq/100 g) and the decrease of the zirconium amount after its redispersion in the 1M NaCl solution (Table 4) prove the existence of a part of zirconium that is not irreversibly fixed to the structure.



**Fig. 6.** Species distribution diagram for polyoxocations in aqueous solution [11].

The best results are obtained for  $G - D_{0.1}^{2.8}$  sample which has the highest  $S_{BET}$  (about 200 m<sup>2</sup>/g) and Vµp (0.063 cm<sup>3</sup>/g) as well as the lowest CEC (24 meq/100g).

# The Effect of the Pillaring Method

Physico-chemical characterization of the product obtained after pillaring the clays of Na-G and Na-W presents similar results as shown in Fig. 7. In fact, the direct (D) method leads to pillared samples with best properties: higher  $d_{001}$  (18.3Å),  $S_{\text{BET}}$  about 200 m<sup>2</sup>/g, best  $V_p$  (0.2 cm<sup>3</sup>/g) and lowest CEC ( $\approx 25 \text{ meq}/100 \text{ g}$ ). Considering the intercalation of the Na-clays with zirconium polycations under the reflux conditions, it must be emphasised that this method results in the total delamination of the clay structure which becomes disordered, thus giving products on which the (001) reflection peaks disappear. Similar results have been reported in earlier studies using montmorillonite [2] and saponite [7], which explains the degradation of the clay structure by the quick drop of pH to low values of pH < 1. However, it should be noted that in our case, the pH of the intercalated solution remains the same (pH == 2.8) irrespective of the method applied, whereas the destruction of the clay structure was detected only for the samples prepared by the DR method. In addition, the clays obtained under reflux contained higher amounts of zirconium, about 29% as ZrO<sub>2</sub>, than the pillared clays obtained by the hydrolysis of the zirconium precursor at ambient temperature using either the D or the I method. The chemical anal-

79

ysis data of this solid after dispersing in the NaCl solution (1M) showed that about half of zirconium was detected in the solution of NaCl. This amount was removed by exchanged reaction, which explains the high value of CEC ( $\approx$  47 meq/100 g) (see Table 5). As is clear from Table 5, chemical analysis shows a partial dissolution of the octahedral cation. This result is in good agreement with the IR data (Fig. 8). In fact the disappearance of the 3629 cm<sup>-1</sup> (Al<sub>2</sub>OH stretching vibration) and 913 cm<sup>-1</sup> (libration bands Al<sub>2</sub>OH cm<sup>-1</sup>) peaks denotes the change in the clay structure provoked by the process. These changes must be related to the dissolution of the aluminium. Similar results are observed in [26, 30].

# Surface acidity

The acidity is one of the important properties required from PILCs. It was also investigated to evaluate the application of PILCs in a commercial catalytic process. The acid-base potentiometric titration curves at different salt concentrations were used to measure the proton adsorption or proton charge  $\sigma_H$ (mol/m<sup>2</sup>) which was calculated from equation (1).

An example of the curve  $\sigma_H$  vs. pH for Na-G and  $G - D_{0.1}^{2.8}$  samples at three different ionic strengths is shown in Fig. 9. There the results reveal that, on the one hand, the surface undergoes one protonation and one deprotonation reactions in the pH range of 3–12. On the other hand, our experimental titration curves demonstrate that the studied samples in the proton adsorption curve at various ionic strengths do not show a net crossing point but a crossing domain. A similar observation was reported in earlier studies [31–34].

The intercalation of Zr species saves the slope as well as the shape of the curves and produces a shift in the pH where these curves intersect. This pH, which defined the point of zero charge (PZC), shifts from 8.6 and 7.3 for Na-G and Na-W bentonite, respectively, to about 4.7 for all pillared samples (Table 6). This value is in good agreement with the PZC value of  $ZrO_2$  reported in literature [35].

To verify the PZC values estimated by the potentiometric method, we also determined the PZC of different samples using mass titration according to the method described by Noh and Schwartz [29]. As is shown in Fig. 9, the pH is gradually changing with the addition of a solid mineral and asymptotically approaches the limiting value. The pH thus estimated defined the PZC of the solid. The PZC values at different ionic strengths are reported in Table 6 and marked with arrows in Fig. 10. It is possible to deduce here that there is very good agreement between acid-base potentiometric titrations and mass titration. To estimate the number of acid centers we employed the method described by Sposito [36].

	$S_{\rm BET}$	$S_{ m micro}$	$V_{\rm p}$	$V_{\mu p}$	CEC	$ZrO_2$	*ZrO <sub>2</sub>
	$(m^2/g)$	$(m^2/g)$	$(cm^{3}/g)$	$(cm^3/g)$	meq/100 g	(%)	(%)
Na-G	107.2	39.7	0.15	0.021	78	0	0
$G - D_{0.1}^{1.8}$	172.5	86.1	0.16	0.056	32	11.09	11.06
$G - D_{0.1}^{2.5}$	189.2	123.6	0.22	0.052	26	14.05	13.99
$G - D_{0.1}^{2.8}$	199.5	122.2	0.21	0.063	24	16.71	16.54
$G - D_{0.1}^{3.3}$	174.3	96.8	0.18	0.052	41	12.54	8.68

Table 4. Textural properties, % of ZrO<sub>2</sub> and CEC of starting material and Zr-PILCs: effect of pH

\*: after exchange with NaCl (1M)



Fig. 7. X-ray diffractograms of Na-bentonite and Zr-pillared samples with different methods. Table 5. Textural properties of starting and Zr-pillared clays

	$S_{\text{BET}}$	Sexterne	Smicro	$V_{\rm p}$	$V_{\mu p}$	CEC	$ZrO_2(\%)$	$^{*}ZrO_{2}(\%)$	$Al_2O_3(\%)$
	$(m^2/g)$	$(m^2/g)$	$(m^2/g)$	$(cm^3/g)$	$(cm^{3}/g)$	(meq/100g)			
Na-G	107.2	67.5	39.7	0.15	0.02	78	0	0	24.80
$G - D_{0.1}^{2.8}$	199.5	77.3	122.2	0.21	0.06	24	16.71	16.54	20.34
$G - DR_{0.1}^{2.8}$	190.6	65.7	124.9	0.18	0.06	47	28.45	16.20	16.56
$G - I_{0.1}^{2.8}$	187.1	68.7	118.4	0.19	0.06	23	13.42	13.36	21.26
Na-W	112	59.67	52.53	0.15	0.02	98	0	0	23.34
$W - D_{0.1}^{2.8}$	192.5	87.6	104.9	0.21	0.05	26	17.35	17.31	21.30
$W - DR_{0.1}^{2.8}$	189.9	75.8	114.1	0.19	0.05	44	29.44	15.31	18.43
$W - I_{0.1}^{2.8}$	174.6	90.3	84.3	0.17	0.048	29	15.25	15	21.99

\*: after exchange with NaCl (1M)

Table 6. PZC values obtained by mass titration and potentiometric titration for different samples

Samples	PZC (mass titration)	PZC (potentiometric titration)	Acid center(mmol/g)
Na-G	7.27	7.33	0.76
G - D <sup>2.8</sup> <sub>0.1</sub>	4.7	4.72	1.21
G - I <sup>2.8</sup> <sub>0.1</sub>	4.74	4.75	0.92
G - DR <sup>2.8</sup> <sub>0.1</sub>	4.82	4.85	0.78
Na -W	8.60	8.57	0.86
$W - D_{0.1}^{2.8}$	4.69	4.75	1.43
W - I <sup>2.8</sup> <sub>0.1</sub>	4.81	4.78	1.11
W - DR <sub>0.1</sub> <sup>2.8</sup>	4.73	4.88	0.94



Fig. 9. Potentiometric titration curves for  $G - D_{0.1}^{2.8}$  (filled symbols), and Na-G (open symbols).



Fig. 10. Mass titration curves of Na-bentonite and Zr-PILCs.

Results reported in Table 6 indicate that the acidity of the clay is enhanced by pillaring. As can be seen from this Table, all of the PILCs contained enormously high surface acidity compared to the Nabentonite. Among the three method, the number of acid centers increases in the following order: 'DR' Method < 'I' Method < 'D' Method. The number of acid centers does not correlate with the surface area of the solids.

In addition, an IR study has been performed by the adsorption of Butylamine on the clay surface to further identify the surface acidity of the clay. The spectra from 1400 to 1800 cm<sup>-1</sup> given in Fig. 11 show five major adsorption bands at 1445, 1490, 1540, 1590 and 1623 cm<sup>-1</sup>. The bands at 1445, 1590 and 1623 cm<sup>-1</sup> are mainly assigned to the Lewis acid site. The band at 1490 cm<sup>-1</sup> is attributed to both Lewis and Brönsted acid sites. The peak at 1540 is assigned to the Brönsted acid site. The results of the surface acidity indicate that the Zr-PILCs exhibited better Brönsted and Lewis acidity as compared to the starting form of the Na-bentonite.



Fig. 11. FT-IR spectra of Butylamine adsorbed on Na-Clay and Zr-PILCs ( - at 298K and - treated at 673 K).

 Table 7. Yield of 2,2-diméthyl-1,3-dioxolane catalyzed by original and modified clays

Sample	*	Na-bentonite	$G - D_{0.1}^{2.8}$	$G - I_{0.1}^{2.8}$	$G - DR_{0.1}^{2.8}$	$W - D_{0.1}^{2.8}$	$W - I_{0.1}^{2.8}$	$W - DR_{0.1}^{2.8}$
Yield (%)	0	0	41	25	17	42	26	9

\*: reaction without catalyst

Next, it was proved that the nature of an acid center depends on the pillaring method. In fact, PILCs prepared with the 'D' method contain stronger Brönsted and Lewis acid sites that remain after treatment at 400°C. However, on the thermal treatment at 400°C, the band at 1445 cm<sup>-1</sup> in the spectrum of samples prepared by the 'DR' and 'I' methods disappeared, indicate that at this temperature the Lewis sites available are not strong enough to interact with n-butylamine. The intensities of the bands assigned to Butylamine coordinated onto the Lewis and Brönsted acid sites are stronger in the case of solids obtained by the direct (D) method.

### Catalytic activity for dioxolane forming

Solids prepared with the three methods were used as catalysts in the reaction of acetalization of acetone with ethylene glycol (Scheme). The use of Zr-PILLCs as catalysts for this type of reaction is reported for the first time.

$$\begin{array}{c} \begin{pmatrix} OH \\ OH \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} Me \\ Me \end{pmatrix} = O & \xrightarrow{\text{catalyst}} & \bigcirc O & Me \\ \hline P. \text{ Autog. 40 °C} & \bigcirc O & Me \\ & & \text{Scheme} \end{array}$$

It should be noted that this reaction was also performed using the starting clays and without any catalyst. The yield of the product results was obtained from <sup>1</sup>HNMR spectrum data. The analysis of the results in Table 7 shows that no product was formed in the absence of a catalyst and in the presence of the two starting clays. However, all Zr-PILLCs are active for this reaction but with a different yield of the corresponding ketal. The variation in the yield depends mostly on the pillaring method. In fact, the direct method gives samples having the highest activity, while samples obtained by the 'DR' ones showed the lowest. The solid obtained with the inverted method exhibited activity, which was intermediate between the two.

This variation of activity among the three methods cannot be explained on the basis of their surface area but on the number and type of the acid center. Herein, the reason for the higher activity of solid prepared by the direct method is its higher number of acid sites and the strength of Lewis acid center as compared to samples obtained with 'DR' and 'I' method keeping in mind that this reaction needs an acid catalyst.

# CONCLUSION

In this paper, an investigation of Zr-PILCs prepared from the two bentonites has been performed. We have found out that the Tunisian clay (G) presented a behavior that is similar to the commercial Wyoming clay (W). The study of the preparation parameters of Zr-PILLCs using zirconium tetrachloride as precursor shows that:

1. The dialysis stage is a determining factor in the polymerization of zirconium, and the arrangement of the intercalated structure in the interlamellar space stops during washing.

2. The pH of the starting Zr solution is, in particular, of primary importance in getting the proper Zr species and pillared materials.

3. Under reflux conditions a delamination of the clay structure and its partial dissolution were observed.

4. The method employed in the Zr-PIILCs synthesis affects essentially the surface acidity.

5. The optimum conditions of the pillaring process using the tetrachloride precursor are: pH = 2.8,  $[Zr^{4+}]_i = 0.1M$ , five dialysis and the direct method 'D'.

6. The study of a catalytic activity indicates that the acidity number and the type of the catalyst play an important role in the reaction of acetalization.

### REFERENCES

- 1. Yamanaka S. and Brindley G.W. High Area Solids Obtained by Reaction of Montmorillonite with Zirconyl Chloride. *Clays Clay Miner*. 1979, **27**(2), 119–124.
- 2. Farfan E.M., Sham E. and Grange P. Pillared Clay: Preparation and Characterization of Zirconium Pillared Montmorillonite. *Catal. Today.* 1992, **15**, 515–526.
- 3. Farfan E.M., Dedeycker O. and Grange P. Zirconium Pillared Clays, Influence of Basic Polymerization of the Precursor on their Structure and Stability. *Catalyse et chimie des matériaux divisés*. 1991, **63**, 337–343.
- Awate S.V., Waghmode S.B., Agashe M.S. Synthesis, Characterization and Catalytic Evaluation of Zirconiapillared Montmorillonite for Linear Alkylation of Benzene. *Catal. Communications*. 2004, 5, 407–411.
- Ranga Rao G. and Gopal Mishra B. A Comparative UV-vis-diffuse Reflectance Study on the Location and Interaction of Cerium Ions in Al- and Zr-pillared Montmorillonite Clays. *Materials Chemistry and Physics*. 2005, **89**, 110–115.
- Chen M., Fan L., Qi L., Luo X., Zhou R., Zheng X. The Catalytic Combustion of VOCs Over Copper Catalysts Supported on Cerium-modified and Zirconium-pillared Montmorillonite. *Catal. Communications*. 2009, **10**, 838–841.

- 7. Toranzo R., Vicente M.A., Banares-Munoz M.A., Gandia L.M., Gil A. Pillaring of Saponite with Zirconium Oligomers. *Microp and Mesop Mater*. 1998, **173**, 173–188.
- Gil A., Vicente M.A., Gandia L.M. Main Factors Controlling the Texture of Zirconia and Alumina Pillared Clays. *Microp. Mesop. Mater.* 2000, 34, 115–125.
- 9. Vicente M.A., Bañares-Muñoz M.A., Gandia L.M., Gil A. On the Structural Changes of a Saponite Intercalated with Various Polycations upon Thermal Treatments. *Applied Catal. A: General.* 2001, **217**, 191–204.
- Gandia L.M., Vicente M.A., Gil A. Complete Oxidation of Acetone Over Manganese Oxide Catalysts Supported on Alumina- and Zirconia-pillared Clays. *Applied Catal. B: Environmental.* 2002, **38**, 295–307.
- Dominguez J.M., Botello-Pozos J.C., Lopez-Ortega A., Ramirez M.T. Sandoval-Flores G., Rojas-Hernandez A. Study of Pillar Precursors [Ga (III) -Al (III), Ln (III)-Al (III), Zr (IV)] for Hydrothermally Stable Pillared Clays. *Catal. Today.* 1998, **43**, 69–77.
- Shui-jin Y., Xin-xian D., Lan H., Ju-tang S. Synthesis of Acetals and Ketals Catalyzed by Tungstosilicic Acid Supported on Active Carbon. Journ. of Zhejiang University Science. 2005, 5, 373–377.
- Patel S.M., Chudasama U.V., Ganeshpure P.A. Ketalization of Ketones with diols catalyzed by metal (IV) Phosphates as Solid Acid Catalysts. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 2003, **194**, 267–271.
- 14.Yoon D.H., Park Y.C., Kim C.B., Yang J.K. and Gong M.S. Syntheses and Radical Polymerization of 2-(p-Substituted phenyl)-4-Methylene-1,3-dioxalane Derivatives. *Polymer Society of Korea*. 1990, **14**, 82–87.
- 15. Margolis D.M., Mukherjee A.L., Fletcher C.V., Hogg E., Ogata-Arakaki D., Petersen T., Rusin D., Martinez A. and Mellorsi J.W. For the ACTG 5165 Team, the use of b-D-2,6-diaminopurine Dioxolane with or without Mycophenolate Mofetil in Drug-resistant HIV Infection. AIDS. 2007, **21**, 2025–2035.
- 16. Asif G., Hurwitz S.J., Obikhod A., Delinsky D., Narayanasamy J., Chu C.K., McClure H.M. and Schinazi R.F. Pharmacokinetics of the Anti-HIV Agent 4 1-(β-D-Dioxolane) Thymine in Rhesus Monkeys. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. 2007, **51**(7), 2424–2429.
- Philip A.F. Jerry, Kieffer L.L., Joy Y.F., Karen A., Katyna B.E., Edgar H., William C.C., Chung K.C., Jean-Pierre S., Irina L., Raymond F.S., and George R.P. Mechanism of Action of 1-b-D-2,6-Diaminopurine Dioxolane, a Prodrug of the Human Immunodeficiency Virus Type 1 Inhibitor 1-b-D-Dioxolane Guanosine. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. 2001, 45(1), 158–165
- Luo M.Z., Liu M.C., Mozdziesz D.E., Lin T.S., Dutschman G.E., Gullen E.A., Cheng Y.C. and Sartorelli A.C. Synthesis and Biological Evaluation of L- and D-configuration 1,3-dioxolane 5-azacytosine and

6-azathymine Nucleosides. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2000, **10**, 2145–2148.

- Xu L.Z., Zhang S.S., Niu S.Y., Qin Y.Q., Li X.M. and Jiao K. Synthesis and Biological Activities of Novel Triazole Compounds Containing 1,3-Dioxolane Rings. *Molecules*. 2004, 9, 913–921.
- Chong-Dao L., Zhi-Yong C., Hui L., Wen-Hao H. and Ai-Qiao M. Highly Chemoselective 2,4,5-Triaryl-1,3dioxolane Formation from Intermolecular 1,3-Dipolar Addition of Carbonyl Ylide with Aryl Aldehydes. *Org. letters*. 2004, 6, 3071–3074.
- Dong Mei C., Min Jie L., Da Liang L., Tian Pa Y. Synthesis of C-Nucleoside Analogues: 2-[2-(Hydroxymethyl)-1, 3- dioxolan-5-yl]1, 3-thiazole-4carboxamide and 2-[2-(Mercaptometh- yl)-1, 3dioxolan-5-yl] 1, 3-thiazole-4-carboxamide. *Chinese Chemical Letters*. 2004, **15**, 163–166.
- Vyvyan J.R., Meyer J.A. and Meyer K.D. Conversion of Epoxides to 1, 3-dioxolanes catalyzed by tin (II) Chloride. J. Org. Chem. 2003, 68, 9144–9147.
- Takuma Tsubusaki and Hiroshi Nishino. Formation of 1,2-dioxolanes using Mn(III)-based Reaction of Various Acetylenes with 2,4- pentandione and Related Reaction. *Cryogenics report of Kumamoto university*. 2006, **17**, 9–13.
- Seung-Han Lee, Jae-Chul Lee, Ming-Xing Li and Nam-Sun Kim. Copper(II)-catalyzed Formation of 1,3-Dioxolanes from Oxiranes. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2005, 26, 221.
- Reynolds R.C. and Howler J. The Nature of Interlayering in Mixed-layer Illite-montmorillonite. *Clays Clay Miner*. 1970, 18, 25–36.
- Sun Kou M.R., Mendioroz S., Guijarro M.I. A Thermal Study of Zr-pillared Montmorillonite. *Thermo-chimica Acta*. 1998, **323**, 145–157.
- 27. Ben Chaabene S., Bergaoui L., Ghorbel A., Lambert J.F., Grange P. Acidic Properties of a Clay Prepared from the Reaction of Zirconyl Chloride Solution Containing Sulfate Ions with Montmorillonite. *Applied Catal. A: General.* 2003, **252**, 411–419.
- Gandia L.M., Toranzo R., Vicente M.A., Gil A. Nonaggressive Pillaring of Clays with Zirconium Acetate. Comparison with Alumina Pillared Clays. *Applied Catal. A: General.* 1999, **183**, 23–33.
- 29. Noh S.J. and Schwartz A.J. Estimation of the Point of Zero Charge of Sample Oxide by Mass Titration. *J. Colloid Interface Sci.* 1989, **130**, 157.
- Bouberka Z., Khenifi A., Ait Mahamed H., Haddou B., Belkaid N., Bettahar N., Derriche Z. Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from Aqueous Solution by Surfactant-treated Aluminum/chromium-intercalated Bentonite. *Journal of Hazardous Mater*. 2009, 162, 378–385.
- Kriaa A., Hamdi N. and Srasra E. Surface Properties and Modeling Potentiometric Titration of Aqueous Illite Suspensions. *Surface Engineering and Applied electrochemistry*. 2008, 44, 217–229.

- 32. Missana T. and Adell A. On the applicability of DLVO theory to the Prediction of Clay Colloidal Stability. *J. Colloid Interface Sci.* 2000, **230**, 150–156.
- Avena M.J., Cabrol R. and de Pauli C.P. Study of Some Physicochemical Properties of Pillared Monmorillonite: Acid/base Potentiometric Titrations and Electophoretic Measurements. *Clays Clay Miner*. 1990, **38**, 356–362.
- Wanner H., Albinsson Y., Karnland O., Wieland E., Wersin P. and Charlet L. The Acid/base Chemistry of Montmorillonite. *Radiochimica Acta*. 1994, 66, 157–162.
- Haussonne J.M., Carry C., Bowen P., Traité de Matériaux, Tome 16: Ceramic et verre: Principe et Technique D'élaboration, 2005, p.155.
- 36. Sposito G. *The Surface Chemistry of the Soils*. Oxford Univ. Press, 1984.

Received 20.04.12

#### Реферат

Целью работы является изучение твердых веществ, полученных путем интеркаляции тунисского бентонита циркониевыми поликатионами, с помощью гидролиза тетрахлорида циркония. Для сравнения в качестве контрольной глины изучается также интеркалированный монтмориллонит из штата Вайоминг. Варьирование таких процессов синтеза, как количество диализов, концентрации раствора Zr, pH, температуры и метода выемки, оказывало влияние на структуру и свойства полученной глины. Было установлено, что структура интеркалированной глины сильно зависит от метода её приготовления и pH: в одних случаях были получены упорядоченные интеркалированные глины (с базальными промежутками от 15 до 18,2 А), тогда как в других случаях были получены нанокристаллические твердые вещества. Деламинация глин наблюдается в обоих случаях, когда интеркаляция растворов, полученных из тетрахлорида циркония имеет pH > 2,8 или когда они подвержены воздействию рефлюкса. Наилучшие результаты были получены при использовании пяти диализов при  $pH = 2,8 [Zr^{4+}] = 0,1 M$ , при комнатной температуре и прямом методе. Удельная общая площадь поверхности и объем микропор твердых веществ достигали 200 м<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> и 0,06 см<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, соответственно. Данные потенциометрии и масс-титрации показывают, что в интеркалированном материале происходит сдвиг заряда с нулевой точки к нулевой точке заряда оксида циркония. Установленное количество ZrO<sub>2</sub> менялось от 6 до 30% от веса интеркалированных образцов. Была исследована активность глины с использованием циркония для синтеза 1,3-диоксолана. Метод интеркаляции оказывает решающее влияние на эту реакцию.

Ключевые слова: Zr-олигомер, интеркалированная глина, PZC, 1,3-диоксолан, ацетализация.

# Идентификация содержания сахарозы при производстве шампанского методом спектроскопии электрохимического импеданса

Е. Д. Першина<sup>а</sup>, В. Е. Бурда<sup>b</sup>, К. А. Каздобин<sup>с</sup>, В. В. Коханенко<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, пр. Вернадского, 4, г. Симферополь, 95007, Украина <sup>b</sup>Севастопольский винодельческий завод, ул. Портовая, 8, г. Севастополь, 335009, Украина <sup>c</sup>Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, пр. Паладина, 32/34, г. Киев, 03142, Украина, e-mail: <u>kazdobin@ionc.kiev.ua</u>

Рассмотрено поведение ступенчатого приготовления криоконцентратов из виноградного сусла (опыт) и поэтапного приготовления ликёров из сахара (контроль), используемых при производстве игристых вин, с помощью метода спектроскопии электрохимического импеданса. Применение измерительной системы с платиновыми электродами и моделей, учитывающих неоднородность поверхности электрода в электрохимических реакциях, дало возможность определить отличительные особенности исследуемых электрохимических систем. Для ликёров предложена объединенная расчетная модель, учитывающая неоднородность поверхности электрода в условиях электродной редокс-реакции, для криоконцентратов – модель, содержащая сопротивление индуктивности. Использование предложенных моделей позволило найти количественную корреляцию активного сопротивления электрода от концентрации сахара в ликёрах. В криоконцентратах обнаружена симбатная корреляция концентрации сахаров и титруемых кислот с импедансом элемента постоянной фазы и индуктивности, что позволило предположить наличие обратимого депротонирования сахаров виноградного сусла.

Ключевые слова: ликер, криоконцентрат, спектроскопия импеданса, контроль, опыт.

УДК 54.08:544.653:663.21

Независимо от способа шампанизации при производстве игристых вин имеет место расход сахаров – на образование побочных продуктов брожения, участие образующейся углекислоты в биосинтезе различных соединений и потери последней при осуществлении технологических операций. В существующих технологиях часто используется прием искусственного внесения сахарозы в виде ликерной фракции, что не всегда улучшает качество шампанского [1], а проблема экспресс-контроля сахаров при производстве как игристых вин, так и ликёров, используемых при их производстве, до настоящего времени остается актуальной. Возможность такого контроля предоставляет современный метод спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ), основанный на принципе возбуждения любой электрохимической системы сигналом в виде синусоидальной волны и наблюдения за ее поведением в ответ на возмущение. Метод является наиболее простым для определения структурных и транспортных функций исследуемой системы. Сегодня он все чаще применяется в аналитическом контроле продуктов питания, меда, соков, вин и виноматериалов [2-5]. Количественный контроль этанола, органических кислот [3-5] и определение концентрации сахаров [5] с помощью СЭИ достаточно сложен в силу частотной зависимости измеряемых параметров системы от материала измерительного электрода, компонентного состава и отсутствия базовых эквивалентных схем, позволяющих получить достоверные физические параметры измеренных спектров. Поэтому получение достоверных эквивалентных схем, описывающих отличия в криоконцентратах из виноградных сусел и ликерах на основе свекловичного сахара, легло в основу настоящего исследования.

# МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения опытов использованы:

- 1 купаж игристых виноматериалов;
- 2 сусло виноградного сорта Ркацители;

3 – ликер резервуарный, приготовленный из свекловичного сахара на основе игристого виноматериала (контроль);

4 – криоконцентрат виноградного сусла сорта Ркацители (опыт).

Криоконцентрат получали ступенчатым вымораживанием виноградного сусла на государственном предприятии «Севастопольский винодельческий завод» в разработанной полупроизводственной установке по блочному вымораживанию, состоящей из трех последовательно соединённых емкостей с рубашками охлаждения [11]. Отделение жидкой фазы (криоконцентрата) ото льда проводили гравитационным сепарированием в течение 15 мин.

Параллельно данному опыту готовили резервуарный ликёр на основе сахара-песка и купажа игристых виноматериалов (контроль).

Спектры импеданса снимали в ячейке с платиновыми электродами площадью по 2 см<sup>2</sup>, находящимися на расстоянии 1 см, на электромодуле Autolab химическом 30 модели PGSTAT302N Metrohm Autolab, оснащенном модулем FRA-2 (Frequency Response Analyzer), в интервале 10<sup>-2</sup>-10<sup>6</sup> Гц. Управление модулем осуществляли по программе Autolab 4.9 при амплитуде возмущающего сигнала ± 5 мВ с последующей обработкой в пакете Zview 2.0. Электрохимические параметры виноматериалов и механизмов электродных реакций определяли по спектрам импеданса путем построения модельных эквивалентных схем.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенности окислительно-восстановительного поведения ликеров на основе сахара определили выбор материала электрода [6]. Материалом измерительных электродов служила платина, которая является катализатором окисления сахарозы [6]. В соответствии с представлениями гетерогенного катализа [7] на поверхности платинового электрода формируется каталитический комплекс на каталитически активных центрах, занимающих только определенные участки поверхности [7]. Формирование таких центров вызывает появление фазовых неоднородностей (фракталов) на границе электрод/раствор, изменяющих его электрохимические параметры. Изменение этих параметров фиксируется возрастанием модуля импеданса и сдвигом фазового угла в области низких частот (5-7 Гц) (рис. 1). Образование фракталов в электрохимической системе дает основание для применения в эквивалентной схеме элемента постоянной фазы.

Спектры импеданса этих же образцов в координатах Найквиста (рис. 2) имеют вид полуокружностей с центрами, лежащими ниже нулевого значения реактивного сопротивления. На практике такие системы моделируются параллельным соединением сопротивления и элемента постоянной фазы, учитывающего степень неоднородности поверхности электрода по отношению к возможной электрохимической реакции (табл. 1, схема 1). В этом случае физический смысл элемента постоянной фазы определяется избирательной адсорбцией сахаров на измерительных электродах, вызывающей локальное изменение электрохимических параметров поверхности электрода, что лучше всего моделируется (с ошибками менее 2%) элементом постоянной фазы. При этом возможно образование каталитических комплексов сахарозы на поверхности платины, что должно приводить к более значительному изменению сопротивления электрода вследствие протекания электродной реакции, не лимитированной диффузией [7].



**Рис. 1.** Диаграммы Боде ликерных образцов. 1–3 – ликеры с массовой концентрацией сахаров, соответственно: 210 г/дм<sup>3</sup>, 335 г/дм<sup>3</sup>, 368 г/дм<sup>3</sup>. 4 – виноматериал игристый исходный.



**Рис. 2.** Спектры импеданса ликерных образцов в координатах Найквиста. 1–3 – ликеры, с массовой концентрацией сахаров, соответственно: 210 г/дм<sup>3</sup>, 335 г/дм<sup>3</sup>, 368 г/дм<sup>3</sup>. 4 – виноматериал игристый исходный.

Для учета этого явления нами применена эквивалентная схема (табл. 1, схема 2). Однако в условиях протекания электродной редоксреакции чаще всего реализуется элемент Эршлера-Рэндлса [8], предполагающий лимитирование электродной реакции диффузией (табл. 1, схема 3). Применение конечного диффузионного импеданса  $W_s$  основывалось на том, что этот элемент моделирует импеданс линейного диффузионного процесса, протекающего в однородном слое конечной толщины.



Таблица 1. Варианты модельных эквивалентных схем

Решение этой задачи имеет следующий вид:

$$Z_{BW}(j\omega) = R_{ct}k_f(j\omega D_0)^{-1/2} th(j\omega \delta_N^2 / D_0)^{-1/2}, \quad (1)$$

где  $R_{Ct}$  – сопротивление переноса заряда;  $k_f$  – константа скорости окислительной реакции;  $D_0$  – коэффициент диффузии частиц окисляемого вещества;  $\delta_N$  – толщина диффузионного слоя Нернста.

Конечный диффузионный импеданс имеет интересные свойства. При ∞→∞ импеданс такого элемента

$$\lambda = k_f D_0^{-1/2} + k_b D_R^{-1/2}, \qquad (2)$$

где  $k_f$  – константа реакции окисления;  $k_b$  – константа реакции восстановления;  $D_0$  – коэффициент диффузии частиц окисляемого вещества и  $D_R$  – коэффициент диффузии частиц восстанавливаемого вещества, стремится к открытому импедансу Варбурга  $Z_W$ :

$$Z_{w}(j\omega) = \lambda(j\omega)^{-1/2} = \lambda\omega^{-1/2}(1-j), \quad (3)$$

где  $\lambda$  — коэффициент пропорциональности.

То же соотношение справедливо и для  $\delta_N \rightarrow \infty$ , причем  $Z_{BW}$  по определению переходит в диффузионный импеданс для полубесконечной диффузии.

При  $\omega \rightarrow 0$  импеданс *ZBW* стремится к конечному, вещественному значению, что демонстрирует эквивалентность между ограниченным диффузионным процессом и конечной проводимостью. Таким образом, в области низких частот элемент Варбурга в случае диффузии, управляемой неидеальным вторым законом Фика, может

быть заменен элементом постоянной фазы, а сопротивление  $R_2$  имеет смысл сопротивления между компонентами сложной системы (окисление органических соединений, как правило, носит многостадийный характер) в условиях неидеальной диффузии. Это дало основание для объединения двух моделей (табл. 1, модель 4). Такой подход позволил получить модель, хорошо имитирующую электродные процессы во всем частотном диапазоне для ликерных образцов на основе сахарозы (табл. 1, схема 4). Объединенная модель дала положительное согласование с экспериментом как в координатах Найквиста, так и координатах Боде (рис. 3а,б).

Полученные значения импеданса элемента постоянной фазы как в Т-, так и в П-конфигурации, а также значения импеданса Варбурга полностью подтвердили феноменологию процесса (табл. 2).

Таблица 2. Основные значения элементов	модельной
расчетной цепи ликерных образцов	

Элемент	Импеданс,	Ошибка,	Фазовое
	Ом	%	отклоне-
			ние п
$R_1$	943,3	0,303	_
$R_2$	21828	3,55	_
CPE-T	$2,3.10^{-4}$	1,95	0,0004
CPE-P	$7,6 \cdot 10^{-1}$	2,96	0,13
W-R	180,7	82,98	_
W-T	0,99	22,82	_
W-P	0,53	5,56	_

Различия значений активного сопротивлений электрода  $R_1$  и импеданса элемента постоянной фазы ликерного образца  $R_2$  являются дополнительным подтверждением сложного строения



**Рис. 3.** Измеренные и расчетные спектры, соответствующие модели 4. Материал – ликёр, с содержанием сахара 368 г/дм<sup>3</sup>.

границы электрод/раствор. При моделировании с использованием диффузионного элемента Варбурга обнаружено наличие несимметричных процессов (симметричная форма четырехполюсника W-R или A – форма дала максимальную ошибку), что является причиной нарушения равенства токов на входе и выходе такого элемента. Минимальная ошибка соответствует Побразной схеме замещения (рис. 4б), что характеризует приближение к линейному процессу в соответствии с уравнением 3 и вырождению импеданса Варбурга в элемент постоянной фазы. Это подтверждается низкими значениями характеристического сопротивления элемента постоянной фазы в Т- и П-конфигурации (рис. 4). Следствием является резкое уменьшение экспоненциального показателя, обозначающего фазовое отклонение (табл. 2). И элемент СРЕ описывает импеданс чистого или распределенного (искаженного) резистивного элемента, в данном случае под это определение подходит сопротивление электрода.



Рис. 4. Схема Т-образного (а) и П-образного (б) элементов постоянной фазы.

Следовательно, основным расчетным элементом должно быть сопротивление электрода. Сопоставление сопротивлений с использованием описанной модели позволило получить практически линейную зависимость изменения активного сопротивления электрода от концентрации сахара в ликерных образцах (рис. 5).



Рис. 5. Зависимость активного сопротивления электрода от массовой концентрации сахара в ликерных образцах.





**Рис. 6.** Спектры импеданса криоконцентрата (массовая концентрация сахаров 210 г/дм<sup>3</sup>) и сока Ркацители на различных стадиях вымораживания в координатах Найквиста (а) и Боде (б).

Таблица 3. Основные значения элементов модельной расчетной цепи криоконцентратов вымораживания виноградного сусла Ркацители

Эле-	Образец							
мент	Исход-	1-я сту-	2-я сту-	3-я сту-				
эквива-	ный	пень	пень	пень вы-				
лентной		вымо-	вымора-	моражи-				
схемы		ражива-	живания	вания				
		ния						
$R_{\rm el}$	216,83	91,00	110,00	126.8				
CPE1-T	-1,9	-0,04	-2,55·10 <sup>-9</sup>	-1,49·10 <sup>-8</sup>				
CPE1-P	269,6	3,72	1,69	1,61				
$R_2$	28,36	26,54	21,80	20,98				
$L_1$	$+2,13\cdot10^{-4}$	-0,052	$-1,21 \cdot 10^{-3}$	$+1,18\cdot10^{-3}$				
$R_3$	-6,60	- 9,12	- 13,3	-18,14				
W1-R	1482	1610	1814	2186				
W1-T	1,25	1,44	1,84	2,10				
W1-P	0,69	0,65	0,61	0,59				





**Рис.** 7. Измеренные и расчетные спектры импеданса криоконцентратов из винограда сорта Ркацители на стадиях вымораживания (1–3) в координатах Найквиста (а) и Боде (б).

Применение объединенной эквивалентной схемы к криоконцентратам и исходным виноматериалам не дало положительных результатов. В этих системах виды спектра отличаются как в координатах Найквиста, так и координатах Боде (рис. 6). Эквивалентная схема, моделирующая электрохимическую систему, соответствует следующей схеме:



Появление элемента сопротивления индуктивности связано с тем, что в образцах натуральных виноматериалов содержится избыточное количество протонов (рН 3,0-3,4), быстро реагирующих на колебания электрического поля. Протоны, в силу своей высокой подвижности, легко формируют двойной электрический слой. Наличие такого слоя подтверждается значениями фазового угла, которое превышает значение 0,5 для СРЕ-Р, что соответствует распределенному емкостному элементу в эквивалентной схеме (табл. 3). Колебательный процесс возбуждается внешним источником переменного тока. При этом протоны испытывают то тормозящее, то ускоряющее их движение действия электрического поля электродов. В условиях переменного тока электроды перезаряжаются в такт с его частотой. В подобных системах возможно обратимое депротонирование органических компонентов, в частности глюкозы [9]. Реакции протекают параллельно, поэтому в схеме появляются элемент индуктивности L, отвечающий за формирование «колебательного контура», и сопротивле-

№ п/п	Ступени вымораживания	Массовая концентрация							
		Сахаров, г/дм <sup>3</sup>	Титруемых кислот, г/дм <sup>3</sup>	Летучих кислот, г/дм <sup>3</sup>	Железа, мг/дм <sup>3</sup>				
1	Исходный	183	6,26	0,20	1,51				
2	1	210	6,72	0,25	1,72				
3	2	335	9,12	0,30	2,61				
4	3	368	9,81	0,31	2,83				

Таблица 4. Значения концентраций основных химических параметров криоконцентрата при его ступенчатом приготовлении

ние R<sub>2</sub>, учитывающее тормозящий эффект анионов органических кислот и полиэлектролитов. Причём этот «колебательный контур» имеет определенное отрицательное сопротивление двойного электрического слоя R<sub>3</sub> и «индуктивность», появление которой связано с инерционными свойствами движения протонов, обеспечивающих протекание переменного электрического тока аналогично электронам в проводниках электрического тока первого рода, что подтверждается сменой знака компонента индуктивности в эквивалентной схеме. В отличие от протонов анионы кислотных остатков органических кислот менее подвижны, что в определенном частотном диапазоне вызывает тормозящий эффект R<sub>2</sub>, который с повышением концентрации данных компонентов уменьшается. Это объясняется склонностью органических компонентов к образованию «двойников» и «тройников» [10] (табл. 3). Различия в скорости движения компонентов такой системы приближают диффузию к идеальной, что отражается на спектрах импеданса этих систем в координатах Боде и приводит к сдвигу фазового угла в область сверхнизких частот (рис. 6).

Таким образом, основой предложенной модели является электрохимическое поведение протонов в сложной биохимической системе, и именно эта модель дала минимальную ошибку (до 2,8%) по всем элементам (рис. 7).



**Рис. 8.** Зависимость импеданса элемента постоянной фазы от концентрации сахаров в образцах криоконцентрата при его ступенчатом приготовлении.



**Рис. 9.** Зависимость импеданса элемента постоянной фазы от массовой концентрации титруемых кислот в образцах криоконцентратов.

Данная модель позволила получить линейную количественную корреляцию величины импеданса элемента постоянной фазы от концентрации сахаров и титруемых кислот (табл. 4, рис. 8, 9).

## выводы

Таким образом, измерительная система с платиновыми электродами, а также модели, учитывающие неоднородность поверхности электрода в электрохимических реакциях и особенности поведения протона в сложных биохимических системах при наложении переменного тока, позволили определить отличительные особенности электрохимических систем на основе ликеров и криоконцентратов. Использование предложенных моделей позволило найти количественную корреляцию активного сопротивления электрода от концентрации сахара в ликерных образцах. В образцах криоконцентратов обнаружена симбатная корреляция концентрации сахаров и титруемых кислот с импедансом элемента постоянной фазы и индуктивности, что дало основание предположить о наличии обратимого депротонирования сахаров винограда при малых отклонениях потенциалов от равновесия.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Мержаниан А.А. *Физикохимия игристых вин*. М.: Пищевая промышленность, 1979. 270 с.
- Sicong Zheng, Qifng Fang, Cosic I. An Investigation on Dielectric Properties of Major Constituents of Grape Must Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Eur. Food Res. Technol.* 2009, 229, 887–897.
- Grillo G.I. et al. Design of a Low Cost Mastitis Detector in Cows by Measuring Electrical Conductivity of Milk. *IEEE Instr. And Meas. Tech. Conf.* 2002, 1, 375–378.
- Perez M.A., Muniz R., de la Torra C. et al. Impedance Spectrometry for Monitoring Alcoholic Fermentation Kinetics under Wine-making Industrial Conditions. *XIX IMEKO World Congress Fundamental and Applied Metrology*. September 6–11. 2009, Lisbon. Portugal. 2574–2578.
- Pourakbari Y., Rezapour Ali K., Ghorbani A. Effect of Persimmon Sap Nutrition on Sugars of Honey in Colony of Apis Mellifera. *Middle-East Journal of Scientific Research*. 2011, **10**(6), 794–797.
- Dirkx J.M.H., van der Baan H.S. The Oxidation of Glucose with Platinum on Carbon as Catalyst. J. Catalysis. 1981, 67(1), 1–13.
- Amine K., Minoru Mizuhata, Keisuke Oguro, Hiroyasu Takenaka. Catalytic Activity of Platinum after Exchange with Surface Active Functional Groups of Carbon Blacks. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1995, 91, 4451–4458.
- 8. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1972. 128 с.

- Огибин Ю.Н., Элинсон М.Н., Никишин Г.И. Органический электросинтез с использованием медиаторных систем окисления. *Успехи химии*. 2009, **72**(2), 99–150.
- Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М: Химия, КолоС, 2006. 337 с.

Поступила 30.05.12 После доработки 20.07.12

### Summary

The paper deals with the electrochemical behaviour of the initial materials for sparkling wine-making on the base of liqueurs and cryoconcentrates using electrochemical impedance spectroscopy. The use of a measuring system with platinum electrodes and models that take account of the heterogeneity of the electrode surface in electrochemical reactions made it possible to determine certain peculiarities of the electrochemical systems under study. For liqueur samples, a unified design model is proposed that takes into consideration the heterogeneity of the electrode surface in the electrode redox reactions, while for samples of natural cryoconcentrates - a model with the inductive resistance. Usage of the proposed models allowed the authors to find a quantitative correlation between the resistance of the electrode and the concentration of sugar in liqueur samples. In samples of cryoconcentrates, a symbatic relationship has been revealed between the concentration of sugars and titratable acids and the impedance element of the constant phase and inductance, thus suggesting the presence of the reversible deprotonation of the wine sugar.

*Keywords: sparkling wine, liqueur, cryoconcentrate, impedance spectroscopy, control.* 

# Использование электродуговой обработки титановых сплавов для создания режущего инструмента на основе композита Ti – TiC

И. Г. Жевтун<sup>а</sup>, П. С. Гордиенко<sup>а</sup>, В. А. Достовалов<sup>b</sup>, А. Д. Верхотуров<sup>с</sup>

<sup>а</sup>ФГБУН Институт химии ДВО РАН,

пр. 100-летия Владивостока, 159, г. Владивосток, 690022, Россия, e-mail: jevtun\_ivan@mail.ru <sup>b</sup>Дальневосточный федеральный университет,

ул. Суханова, 8, г. Владивосток, 690950, Россия,

<sup>с</sup>Институт водных и экологических проблем ДВО РАН,

ул. Ким-Ю-Чена, 65, г. Хабаровск, 680000, Россия, e-mail: <u>dmitry@ivep.khv.ru</u>

Показано, что формирование на поверхности титановых сплавов слоя с гетерогенной микроструктурой, содержащего карбид титана, может быть использовано для создания режущего инструмента на основе композита Ti – TiC.

Ключевые слова: титановые сплавы, карбид титана, композит, электродуговая обработка.

УДК 669.621

Высокая активность титана обусловливает его склонность к задирам, малые нагрузки схватывания и, как следствие, низкие антифрикционные свойства. Это делает невозможным применение титана и его сплавов в узлах трения машиностроительных конструкций без поверхностно упрочненной обработки [1].

В целях повышения антифрикционных свойств титановых сплавов предложен метод формирования на поверхности последних локальных участков, содержащих карбид титана. Получаемые участки имеют гетерогенную микроструктуру (рис. 1), которая обеспечивает значительное повышение механических свойств их поверхности по сравнению с таковыми исходной поверхности титанового сплава. Так, микротвердость достигает 30 ГПа, коэффициент трения составляет около 0,1 (для сухого трения), при испытаниях на износостойкость общий износ обработанной поверхности уменьшается на 1-2 порядка по сравнению с исходной. Таким образом, микровключения карбида титана в титановой матрице способны эффективно защитить поверхность титанового сплава от износа [2, 3].

Карбидсодержащие участки образуются на поверхности титановых сплавов при дуговом разряде в водном электролите. Графитовый анод в данных условиях обеспечивает формирование восстановительной среды в зоне разряда. Благодаря этому карбид титана, получаемый в объеме локального участка, не содержит кислород [4].

Микроструктура локальных объемов титановых сплавов имеет известное сходство с микроструктурой многих композитов, в частности твердых сплавов, – твердые включения в пластичной матрице (карбид титана в титане). Причем размеры таких включений достигают нескольких микрометров. Помимо увеличения износостойкости титановых сплавов и перспективы их использования в деталях, испытывающих фрикционные нагрузки, возможность практического применения метода формирования карбидсодержащих участков следует искать в областях, для которых актуальны подобные композитные структуры, например для создания режущего инструмента.

Для работ в морских условиях необходим ручной режущий инструмент, важнейшим требованием к которому является высокая коррозионная стойкость. В этом отношении лучшим материалом для изготовления клинка служит титан. Однако из-за вязкости, склонности к схватыванию и задирообразованию режущая способность такого клинка невысокая. Поэтому часто отдается предпочтение нержавеющим сталям.

Обработка режущей кромки титанового образца позволит получить клинок, сочетающий достоинства титана (высокую коррозионную стойкость и невысокий удельный вес) с высокой режущей способностью (рис. 2). Локальные участки наносились на поверхность без промежутков, сплошным слоем. Заточив такой клинок, можно разрезать стекло толщиной 5 мм.

В настоящее время производятся ножи на основе титана с включениями высокодисперсных частиц карбидов и металлокерамики. Однако высокая прочность и износостойкость композитных структур достигаются порошковыми методами. Получение подобных структур путем плазменного воздействия на титановый сплав, несомненно, значительно упрощает и ускоряет производственный процесс, что снижает себестоимость продукта.

a 30 MKM 15 SEV 0 James T SE SE 0 20/2011 13:22 B A MKM

Рис. 1. Поверхность локального участка после травления титановой матрицы (различимы зерна TiC размером от одного до десятков мкм).





Рис. 2. Титановый клинок с обработанной режущей кромкой.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Горынин И.В., Ушков С.С., Хатунцев А.Н., Лошакова Н.И. *Титановые сплавы для морской техники*. СПб.: Политехника, 2007. 387 с.
- Гордиенко П.С., Достовалов В.А., Жевтун И.Г., Харченко У.В., Баринов Н.Н., Кайдалова Т.А., Достовалов Д.В. Формирование карбидных фаз на катодно-поляризованной поверхности титана. *Коррозия: материалы, защита.* 2009, (7), 1–5.
- Gordienko P.S., Zhevtun I.G., Dostovalov V.A., Kuryavyi V.G. and Barinov N.N. Composition and Structure of Carbon Rich Local Sections Formed on Titanium Alloys in Electrolytes. *Russian Engineering Research.* 2012, **32**(2), 158–161.
- Жевтун И.Г., Гордиенко П.С., Достовалов В.А. Термодинамическая оценка процесса образования карбида титана на катодно-поляризованных титановых сплавах в электролитах. *Химическая технология.* 2011, (11), 663–667.

Поступила 06.06.12 После доработки 29.06.12

#### Summary

It is shown that the formation of the surface layer on titanium alloys with heterogeneous microstucture containing titanium carbide can be used in the process of making cutting tools on the base of Ti–TiC composite.

*Keywords: titanium alloys, titanium carbide, composite, electric-arc treatment.* 

# Динамика пульсаций газовой полости в сжимаемой жидкости в результате электроразрядного ввода энергии

А. В. Шептилевский

Николаевский Национальный аграрный университет, ул. Парижской коммуны, 9, г. Николаев, 54029, Украина, e-mail: <u>shipa76@mail.ru</u>

Исследуется динамика газовой полости в идеальной сжимаемой жидкости при импульсном вводе энергии в неё. Разработан алгоритм взаимодействия пульсирующего газового пузырька со сжимаемой жидкостью. Выполнен сравнительный анализ динамик пузырька в несжимаемой и сжимаемой жидкостях.

Ключевые слова: пузырёк, идеальная сжимаемая жидкость, кавитация, динамика полости, уравнение Рэлея, сферическая волна, электрический разряд.

УДК 534-141+537.528

# введение

Образование газовой полости, как известно, может быть вызвано падением давления (гидродинамическая кавитация) или прохождением акустической волны (акустическая кавитация) [1, 2]. Наряду с этими двумя случаями возникновения кавитационного пузырька существуют задачи, в которых появление полости обусловлено вводом в жидкость энергии. Известны различные способы ввода энергии в полость: электрический разряд [3–6], выделение энергии при воздействии лазерного импульса [7], детонация ВВ в жидкости [8].

Под действием внешних факторов, таких как электрический разряд, в воде выделяется энергия и образуется кавитационная полость. Она воздействует на жидкость при своем расширении и последующих пульсациях. Такое воздействие может изменять свойства жидкости и использоваться, например, при стерилизации последней [9, 10], синтезе наноразмерных частиц металлов [11] и углеродосодержащего сырья [12–14], генерации ударных волн для воздействия на деформируемый материал [15–18].

Рассматриваемая в данной работе задача является результатом моделирования динамики системы, состоящей из упругой сферической оболочки, заполненной идеальной жидкостью, с газовой полостью в центре [19]. Рассматриваемая система выводилась из состояния равновесия путем ввода энергии в газовую полость. Так как жидкость ограничена упругой оболочкой, образуется отраженная волна, в связи с чем возникает необходимость в учете взаимного влияния газовой полости и жидкости, а также разработке соответствующего симметричного алгоритма.

Объектом исследования служат пульсации газовой полости, генерируемой электрическим разрядом, в сжимаемой жидкости, предметом исследования – взаимное влияние газовой полости и сжимаемой жидкости при их взаимодействии.

Цель работы – изучение влияния сжимаемости жидкости на пульсации газовой полости, возникающие в результате электрического разряда в ней, а также разработка и тестирование необходимого для этого исследования симметричного алгоритма взаимодействия газовой полости со сжимаемой жидкостью.

Для описания взаимодействия газовой полости со сжимаемой жидкостью следует разработать математическую модель этой системы, построить алгоритм решения и выполнить его тестирование на примере решения ряда задач.

# ФИЗИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассматриваем пузырек газа, находящийся в жидкости. Благодаря его малым размерам форму можно считать сферической, так как она обеспечивается силами поверхностного натяжения [20].

При движении жидкости преобладают деформации объемного сжатия, а не сдвига, поэтому вязкие напряжения в ней можем не учитывать, то есть предполагаем, что жидкость идеальная [20, 21]. Это позволяет рассматривать волновые процессы в жидкости в потенциальном приближении.

Так как размеры полости по сравнению с размерами области, заполненной жидкостью, малы, то за время ввода энергии, намного меньшего, чем период пульсации полости, не имеет принципиального значения закон ее ввода [3]. Поэтому считали, что энергия при разряде выделяется в пузырьке с постоянной мощностью.

Диаметр электродов, необходимых для электрического разряда в пузырьке с энергией до 100 Дж, не превышает 2 мм, что существенно меньше среднего диаметра пузырька при его пульсациях. Поэтому предполагали, что влиянием электродов можно пренебречь [3, 7, 15].

# МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Пульсация газовой полости определяется уравнением баланса энергии. Выбор этого уравнения обусловлен тем, что одним из способов выведения системы пузырек-жидкость из состояния равновесия является ввод энергии в газовую полость [3]:

$$\frac{1}{\gamma - 1} \frac{d}{dt} \left( P_b \cdot V_b \right) + P_b \frac{dV_b}{dt} = N(t), \tag{1}$$

где  $V_b = \frac{4}{3}\pi R_b^3$  – объём пузырька;  $R_b$  – радиус пу-

зырька;  $P_b$  – давление в пузырьке;  $\gamma$  – показатель адиабаты газа в пузырьке; N(t) – мощность вводимой в полость энергии.

На некотором удалении от полости в жидкости может возникать асимметрия при распространении возмущения, связанная с формой поверхности, ограничивающей жидкость, или наличием в последней преграды. Для возможного учета этой асимметрии при описании ее динамики использовали волновое уравнение в сферической системе координат в трехмерной постановке [22, 23]:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = c^2 \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} \right],$$
(2)

где *f* – потенциал скорости жидкости; *c* – скорость звука в невозмущённой жидкости.

Давление в жидкости определялось на основе интеграла Коши-Лагранжа в линеаризованной форме [21]:

$$P = P_0 - \rho_1 \frac{\partial f}{\partial t},\tag{3}$$

где  $\rho_1$  – плотность невозмущённой жидкости.

Взаимодействие пузырька с жидкостью осуществляется на основе условий на контактной границе двух сред, условий равенства скоростей и равенства давлений [24]:

$$\frac{dR_b}{dt} = \frac{df}{dr}, \ P_b = P^*, \tag{4}$$

где  $P^*$  – давление на границе с пузырьком. Так как жидкость предполагается идеальной, то касательные напряжения на границе ее раздела и пузырька равны нулю.

#### МЕТОД РЕШЕНИЯ

Уравнения математической модели (1)–(4) решали с помощью численных методов. Непрерывную в пространстве и времени область решения системы уравнений заменяли дискретной. Волновое уравнение дискретизировали в пространстве (используя сферическую систему координат [19]) и во времени по методу конечных разностей [25, 26]. Решение полученной алгебраической системы уравнений выполняли на основе явных численных методов, используя рекуррентные по времени формулы.

Для решения уравнения (1) применяли двухслойный по времени метод Эйлера-Коши [27].

Выразив значение потенциала произвольной точки жидкости в сферической системе координат из волнового уравнения на n + 1-м временном слое, получили формулу для его определения с помощью известных переменных (верхний индекс обозначает слой по времени, нижние индексы – узел геометрической сетки):

$$f_{i,j,k}^{n+1} = 2f_{i,j,k}^{n} - f_{i,j,k}^{n-1} + \Delta t^{2}c^{2} \\ \left[ k_{1} \cdot \left( r_{k+\frac{1}{2}}^{n} \left( f_{i,j,k+1}^{n} - f_{i,j,k}^{n} \right) - r_{k-\frac{1}{2}}^{n} \left( f_{i,j,k}^{n} - f_{i,j,k-1}^{n} \right) \right) + \right. \\ \left. + k_{2} \left( \sin \theta_{i+\frac{1}{2}} \left( f_{i+1,j,k}^{n} - f_{i,j,k}^{n} \right) - \sin \theta_{i-\frac{1}{2}} \left( f_{i,j,k}^{n} - f_{i-1,j,k}^{n} \right) \right) + \right. \\ \left. + k_{3} \left( f_{i,j+1,k}^{n} - f_{i,j,k}^{n} - f_{i,j,k}^{n} + f_{i,j-1,k}^{n} \right) \right],$$
(5)

где  $k_1 = 1/r_k^2 \Delta r^2$ ,  $k_1 = 1/r_k^2 \Delta \theta^2 \sin \theta_i$ ,  $k_1 = 1/r_k^2 \Delta \phi^2 \sin^2 \theta_i$ .

Давление на следующем временном слое определяли путём дискретизации (3):

$$P_{i,j,k}^{n+1} = P_0 - \rho_1 \frac{f_{i,j,k}^{n+1} - f_{i,j,k}^n}{\Delta t} \,. \tag{6}$$

Из системы уравнений (5) можем найти все значения потенциала жидкости на n + 1-м временном слое, кроме его значений на границе полости. Жидкость и газовая полость оказывают друг на друга взаимное влияние, поэтому для нахождения потенциала жидкости на границе  $f_{i,j,l}^{n+1}$  и параметров газовой полости необходимо решить систему уравнений (1) и (4):

$$\begin{cases} a\frac{dP_b}{dt} + b\frac{dR_b}{dt} = N(t), \\ \frac{dR_b}{dt} = \frac{df_1}{dr}, \\ P_b = P^*, \end{cases}$$
(7)

<sup>где</sup>  $a = \frac{1}{\gamma - 1} \frac{4}{3} \pi \cdot R_b^3, \ b = \frac{\gamma}{\gamma - 1} P_b 4 \pi \cdot R_b^2$  получены после преобразования уравнения (1).

Заменив производные в системе (7) соответствующими разностями и сгруппировав неизвестные в левых частях уравнений, получили систему линейных уравнений, неизвестными в которой являются  $P_b^{n+1}$ ,  $R_b^{n+1}$ ,  $f_1^{n+1}$ :

$$\begin{cases} a^{n}P_{b}^{n+1} + b^{n}R_{b}^{n+1} = c^{n}, \\ R_{b}^{n+1} + \frac{\Delta t}{2\Delta r}f_{1}^{n+1} = d^{n}, \\ f_{1}^{n+1} + \frac{\Delta t}{2\rho_{1}}P_{b}^{n+1} = e^{n}, \end{cases}$$
(8)

где правые части уравнений системы на предыдущем временном слое определяются как

$$c^{n} = a^{n} P_{b}^{n} + b^{n} R_{b}^{n} + \Delta t \frac{1}{2} \left( N\left(t_{n}\right) + N\left(t_{n+1}\right) \right),$$
  

$$d^{n} = R_{b}^{n} + \frac{\Delta t}{2\Delta r} \left( f_{2}^{n} - f_{1}^{n} + f_{2}^{n+1} \right),$$
  

$$e^{n} = f_{1}^{n} - \frac{\Delta t}{2\rho_{1}} P_{b}^{n} + \frac{\Delta t}{\rho_{1}} P_{0}.$$
(9)

Для решения системы (8) использовали двухшаговый метод. На первом шаге выполнялось определение предварительных значений переменных:

$$\begin{cases} \tilde{P}_{b}^{n+1} = \frac{2\rho_{1}\left(e^{n}b^{n}\Delta t - 2\Delta rb^{n}d^{n} + 2\Delta rc^{n}\right)}{4\Delta ra^{n}\rho_{1} + b^{n}\Delta t^{2}}, \\ \tilde{R}_{b}^{n+1} = \frac{4\Delta ra^{n}\rho_{1}d^{n} - a^{n}2\rho_{1}e^{n}\Delta t + \Delta t^{2}c^{n}}{4\Delta ra^{n}\rho_{1} + b^{n}\Delta t^{2}}, \\ \tilde{f}_{1}^{n+1} = \frac{2\Delta r\left(a^{n}2\rho_{1}e^{n} + \Delta tb^{n}d^{n} - \Delta tc^{n}\right)}{4\Delta ra^{n}\rho_{1} + b^{n}\Delta t^{2}}. \end{cases}$$
(10)

На втором шаге, с учетом предварительных значений искомых величин, выполнялась их корректировка по формулам

$$P_{p}^{n+1} = \frac{2\rho_{1}\left(e^{n+1}b^{n+1}\Delta t - 2\Delta r b^{n+1}d^{n+1} + 2\Delta r c^{n+1}\right)}{4\Delta r a^{n+1}\rho_{1} + b^{n+1}\Delta t^{2}},$$

$$R_{p}^{n+1} = \frac{4\Delta r a^{n+1}\rho_{1}d^{n+1} - a^{n+1}2\rho_{1}e^{n+1}\Delta t + \Delta t^{2}c^{n+1}}{4\Delta r a^{n+1}\rho_{1} + b^{n+1}\Delta t^{2}},$$

$$f_{1}^{n+1} = \frac{2\Delta r \left(a^{n+1}2\rho_{1}e^{n+1} + \Delta t b^{n+1}d^{n+1} - \Delta t c^{n+1}\right)}{4\Delta r a^{n+1}\rho_{1} + b^{n+1}\Delta t^{2}}.$$
(11)

Коэффициенты для вычисления скорректированного значения переменных определялись с помощью следующих соотношений:

$$a^{n+1} = \frac{4\pi}{3(\gamma-1)} \left[ \frac{1}{2} \left( R_p^n + \tilde{R}_p^{n+1} \right) \right]^3 = \frac{\pi}{6(\gamma-1)} \left( R_p^n + \tilde{R}_p^{n+1} \right)^3,$$

$$b^{n+1} = \frac{4\pi\gamma}{\gamma - 1} \frac{1}{2} \left( P_p^n + \tilde{P}_p^{n+1} \right) \frac{1}{4} \left( R_p^n + \tilde{R}_p^{n+1} \right)^2 =$$

$$= \frac{\pi\gamma}{2(\gamma - 1)} \left( P_p^n + \tilde{P}_p^{n+1} \right) \left( R_p^n + \tilde{R}_p^{n+1} \right)^2,$$

$$c^{n+1} = a^{n+1} P_p^n + b^{n+1} R_p^n + \Delta t \frac{1}{2} \left( N(t_n) + N(t_{n+1}) \right),$$

$$d^{n+1} = R_p^n + \frac{\Delta t}{2\Delta r} \left( f_2^n - f_1^n + f_2^{n+1} \right),$$

$$e^{n+1} = f_1^n - \frac{\Delta t}{2\rho_1} P_p^n + \frac{\Delta t}{\rho_1} P_0.$$
(12)

# РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ

При тестировании алгоритма рассматривали пузырек газа в неограниченной идеальной жидкости при начальных условиях  $P_0 = 0,1$  МПа,  $\rho_0 = 1000$  кг/м<sup>3</sup> и с начальным радиусом 1 мм. Пузырек выводили из состояния равновесия, задавая скорость перемещения его границы в начальный момент времени, после чего он начинал совершать пульсации с определенной частотой и амплитудой.

С помощью предложенного алгоритма определяли динамику газовой полости в сжимаемой жидкости. Получаемые результаты сравнивали с динамикой полости в несжимаемой жидкости при тех же начальных условиях. Динамику полости в несжимаемой жидкости исследовали, используя уравнения Рэлея [2, 20]:

$$R\frac{d^{2}R}{dt^{2}} + \frac{3}{2}\left(\frac{dR}{dt}\right)^{2} + \frac{1}{\rho}\left(P_{\infty} - P(R)\right) = 0, \qquad (13)$$

из которого следует, что период пульсаций пузырька определяется периодом его собственных пульсаций [20]:

$$T_0 = 2\pi R_0 \sqrt{\frac{\rho_0}{3\gamma P_0}}.$$
 (14)

Сравнивая динамику газовой полости в сжимаемой и несжимаемой жидкостях, можем сделать вывод про их отличия при равных начальных условиях и условии выведения из состояния равновесия. Амплитуда изменения радиуса и давления при разных начальных скоростях границы полости для сжимаемой жидкости меньше, чем для полости в несжимаемой жидкости (рис. 1, 2). Такое отличие связано с тем, что изменение скорости на границе полости в несжимаемой жидкости вызывает изменение динамики всей жидкости, в которой расположена газовая полость. В случае сжимаемой жидкости изменение динамики на границе приводит к формированию сферической волны давления и постепен-





Рис. 2. Зависимость изменения давления газовой полости от начальной скорости для случаев сжимаемой и несжимаемой жидкостей.

-▲— Р<sub>тіп</sub> для несжимаемой

— Р<sub>тах</sub> для несжимаемой



Рис. 3. Зависимость изменения периода пульсации газовой полости от начального возмущения для случаев сжимаемой и несжимаемой жидкостей.

ному изменению параметров жидкости в окрестности полости.

Зависимость периода пульсации газовой полости от скорости начального возмущения представлена на рис. 3. Сплошной линией изображается период пульсации в сжимаемой жидкости, штриховой – период пульсации в несжимаемой жидкости. При скоростях возмущения поверхности, близких к нулю, периоды пульсаций пузырька для случаев сжимаемой и несжимаемой жидкостей практически одинаковы (отличаются в пределах погрешности вычислений, не превышающей 5%) и совпадают с периодом собственных колебаний пузырька (14).



**Рис. 5.** Динамика полости при различных значениях радиуса ограничивающей оболочки (R = 0,1 м – пунктирная линия; R = 0,2 м – штриховая линия; R = 0,5 м – тонкая сплошная линия; неограниченная жидкость – сплошная жирная линия).

Возмущение от пульсирующего пузырька передавалось жидкости, в которой возникала волна давления. Её профиль в радиальном направлении в различные моменты времени представлен на рис. 4.

Полученные профили распространения волны давления в жидкости соответствуют закону распространения сферической волны [23], амплитуда которой обратно пропорциональна расстоянию от источника возмущения (огибающая амплитуд давления показана на рис. 4 штриховой линией).

Результаты пульсации газовой полости с начальным радиусом 1 мм при вводе в неё энергии 10 Дж при различных значениях радиуса оболочки представлены на рис. 5. При постоянном значении энергии с увеличением радиуса оболочки увеличиваются амплитуда пульсаций полости и их период.

При достаточно больших значениях радиуса оболочки динамика полости мало отличается от её пульсаций в неограниченной жидкости (рис. 5 – жирная сплошная линия), вместе с тем период колебаний полости совпадает с периодом пульсаций, вычисленным по формуле (14). Кроме того, общая закономерность пульсаций полости совпадает с результатами, приведенными в работе [8].

#### выводы

При анализе результатов, получаемых в ходе эксперимента, актуальным является вопрос их теоретического обоснования с помощью математического моделирования исследуемого процесса. Особое место теоретические исследования занимают при изучении быстропротекающих процессов, которые характерны для электрических разрядов.

Предложенный алгоритм, использующий уравнение баланса энергии газовой полости, адекватно описывает взаимодействие и взаимное влияние полости и сжимаемой жидкости. Такое взаимодействие имеет место во многих практических задачах, сопряженных с вводом в жидкость энергии. Также предложенный алгоритм позволяет учитывать возможную асимметрию динамики жидкости, связанную с наличием в последней физических тел либо с формой поверхности, которая ограничивает жидкость.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Бреховских Л.М., Гончаров В.В. *Введение в* механику сплошных сред. М.: Наука, 1982. 337 с.
- 2. Brennen C.E. *Cavitation and Bubble Dynamics*. N.Y.: Oxford University Press. 1995. P. 294.
- 3. Наугольных К.А., Рой Н.А. Электрические разряды в воде. М.: Наука, 1977. 151 с.
- Каменская Л.А., Косенков В.М. Расчет расширения канала электрического разряда в жидкости, описываемой в потенциальном приближении. *Акуст. вісн.* 2001, **4**(2), 47–52.
- 5. Косенков В.М., Кускова Н.И. Развитие пробоя в воде. *ЖТФ*. 1987, **57**(10), 2017–2020.
- Ахатов И.Ш., Вахитова Н.К., Топольников А.С. Динамика пузырька в жидкости при воздействии лазерного импульса. ПМТФ, 2002, 43(1), 52–59.
- Барбашова Г.А. Исследование гидродинамического давления в ограниченной области трубы при взрыве микропроводника. ЭОМ. 2009, 45(1), 44–47.
- 8. Орленко Л.П. Физика взрыва и удара: учебное пособие для вузов. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. 404 с.
- Азизов Э. А., Емельянов А. И., Ягнов В. А. Методы обеззараживания воды электрическими разрядами. Прикладная физика. 2003, (2), 26–30.
- Анпилов А.М., Бархударов Э.М., Копьев В.А., Коссый И.А., Силаков В.П., Тактакишвили М.И., Тарасова Н.М., Темчин С.М., Задирака Ю.В., Кристофи Н., Козлов Ю.Н., Пак Ю. Использование электрического разряда как источника УФ-излучения, озона и двуокиси водорода. Прикладная физика. 2002, (5), 74–80.
- 11. Артёмов А.В., Жильцов В.А., Крутяков Ю.А., Иванов М.Н., Переславцев А.В., Петрова М.В., Тимофеев А.В., Шеляков О.В. Получение наноразмерных металлов электрическим разрядом в жидкости. Вопросы атомной науки и техники. *Сер.: Плазменная электроника и новые методы* ускорения. 2008, 4(6), 150–154.
- Артемов А.В., Переславцев А.В., Крутяков Ю.А., Вощинин С.А., Кудринский А.А., Бульба В.А., Острый И.И. Плазменные технологии переработки углеводородного сырья и отходов. Экология и промышленность России. 2011, (10), 18–23.
- Богуславский Л.З., Назарова Н.С., Винниченко Д.В., Рудь А.Д., Урубков И.В. Электроразрядный метод синтеза наноуглерода из газообразного углеводородного сырья. ЭОМ. 2011, 47(4), 123–129.
- 14. Ризун А.Р., Денисюк Т.Д., Голень Ю.В., Кононов В.Ю., Рачков А.Н. Электроразрядная дезинтеграция и десульфация угля при изготовлении

водно-угольного топлива. *ЭОМ*. 2011, **47**(1), 113–115.

- Косенков В.М., Каменская Л.А., Старков Н.В. Определение давления на пластину в замкнутой разрядной камере. *Акуст. вісн.* 2005, 8(1-2), 64–68.
- Косенков В.М. Влияние длины канала высоковольтного разряда в воде на эффективность пластического деформирования цилиндрической оболочки. *ЖТФ*. 2011, **81**(10),133–139.
- Косенков В.М. Резонансные колебания цилиндрической стенки разрядной камеры в результате электрического разряда в воде. ПМТФ. 2011, (4), 43–51.
- Жекул В.Г., Поклонов С.Г., Смирнов А.П. Экспериментальное исследование эффективности электроразрядного воздействия на физической модели призабойной зоны продуктивного пласта. ЭОМ. 2011, 47(1), 101–105.
- Шептилевский А.В., Селезов И.Т., Косенков В.М. Трехмерная модель гидроупругой системы, ограниченной сферической оболочкой. *Мат. методи та фіз.-мех. поля.* 2012, **55**(1), 159–167.
- 20. Накоряков В.Е., Покусаев Б.Г., Шрейбер И.Р. Волновая динамика газо- и парожидкостных сред. М.: Энергоатомиздат, 1990. 248 с.
- 21. Лойцянский Л.Г. *Механика жидкости и газа*. М.: Наука, 1973. 848 с.
- 22. Сташкевич А.П. *Акустика моря*. Л.: Судостроение, 1966. 350 с.
- 23. Durst Franz. Fluid Mechanics: an Introduction to the theory of Fluid Flows. Berlin: Springer, 2008. 723 p.
- 24. Коннор Дж., Бреббиа К. *Метод конечных элементов в механике жидкости*. Л.: Судостроение, 1979. 264 с.
- Atkinson K., Han W. A Functional Analysis Framework. *Texts in Applied Mathematics. Theoretical Numerical Analysis.* 2009, **39**, 253–275.
- Xi L., Cen Z., Chen J. A Second-order Finite Difference Scheme for a Type of Black-Scholes Equation. *International Journal of Nonlinear Scien*ces. 2008, 6(3), 238–245.
- 27. Пирумов У.Г. *Численные методы*. М.: Дрофа, 2004. 224 с.

Поступила 22.12.12 После доработки 11.06.13

#### Summary

Dynamics of the gas cavity in an ideal compressible fluid with an input of pulse energy into it is investigated. The algorithm of interaction of pulsating bubble with a compressible liquid is developed. A comparative analysis of the dynamics of a bubble in incompressible compressible fluids is carried out.

Keywords: bubble, ideal compressible fluid, cavitation, dynamics of cavity, Rayleigh equation, spherical wave, electric discharge.

# О методиках получения жидких органических полупроводников

И. И. Берил<sup>а</sup>, М. К. Болога<sup>b</sup>

<sup>а</sup>Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь <sup>b</sup>Институт прикладной физики АНМ, ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD–2028, Республика Молдова, mbologa@phys.asm.md

Приведены методики получения жидких органических полупроводников на основе слабопроводящих органических жидкостей: термохимическое внедрение в масло примесных атомов и растворение в масле органических соединений, содержащих атомы металлов и другие элементы периодической системы. Показано, что устойчивость по времени *n*- и *p*-полупроводников достигается вторым методом – растворением в очищенных слабопроводящих органических жидкостях органических соединений.

Ключевые слова: жидкие органические полупроводники, методика получения, термохимическое внедрение примесных атомов; растворение органических соединений, содержащих атомы металлов.

УДК 665.347.8

При внедрении в органические слабопроводящие жидкости атомов 1-й и 2-й групп периодической системы термохимическим методом получены примесные полупроводники *n*- и р-типа [1]. На спектрофотограмме (рис. 1, спектрофотометр "Specord" 40М) представлены зависимости коэффициента пропускания света очищенным подсолнечным маслом (кривая 1) и с примесными центрами меди (кривая 2) от длины волны. Ширина запрещенной зоны, определенная по методике [2], по кривой 1, как  $hc/\lambda$ , где λ – длина волны (точка пересечения касательной к кривой на линейном спаде с осью λ), составляет 3,1 эВ. Примесный уровень меди расположен на глубине 2,22 эВ от дна зоны проводимости или на 0,88 эВ выше валентной зоны. Полупроводник подсолнечное масло-примеси меди дырочного типа должен обнаруживать акцепторные свойства. Как показали исследования, они не устойчивы в течение длительного времени. Например, при вводе в очищенное подсолнечное масло атомов меди термохимическим методом полученный р-полупроводник устойчив до десяти дней. Через пятнадцать дней он расслаивается, так как малая концентрация соли Си (СН<sub>3</sub> СООСи), образовавшаяся за счет химической реакции остаточных после очистки масла свободных жирных кислот с Cu, постепенно осаждается. Соль СН<sub>3</sub>СООСи осаждается значительно медленнее, чем CH<sub>3</sub>COONa (соль натрия), при нейтрализации свободных жирных кислот подсолнечного масла в процессе рафинации. Указанный метод не перспективен для создания жидких органических полупроводников.

Более перспективным может быть растворение в слабопроводящих органических жидкостях органических соединений, содержащих атомы металлов и другие элементы периодической системы. В частности, при растворении в очищенном подсолнечном масле хлорофилла, содержащего магний, получен примесный *p*-полупроводник (рис. 2, кривая *I*), а при растворении воска – устойчивый *n*-полупроводник (рис. 2, кривая *2*).



**Рис. 1.** Зависимость коэффициента пропускания света очищенным подсолнечным маслом (кривая *I*) и с содержанием CuSO<sub>4</sub> (кривая *2*) от длины волны.



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента пропускания света очищенным подсолнечным маслом с хлорофиллом (кривая *I*) и воском (кривая *2*).

В опытах использовалось тщательно рафинированное подсолнечное масло вязкостью 63 сПз, содержащее 0,1 вес.% фосфатидов, 0,001 вес.% воды, с кислотным числом 0,4 мг КОН. Концентрация восков составляла 0,75 вес.%, хлорофилла – 0,31 вес.%.

Проводилось последовательное спектрофотометрирование полученных n-И *p*полупроводников в течение трех месяцев. Устойчивый р-полупроводник на основе очищенного подсолнечного масла с растворенным в нем хлорофиллом аналогичен известным стеклообразным полупроводникам As-S [3]. Как и полупроводники As-S - это широкозонный полупроводник с  $\Delta E = 3.1$  эВ и примесным уровнем на высоте 1,22 эВ от валентной зоны.

Предстоит более подробно исследовать электрофизические, оптические и другие характеристики разрабатываемых полупроводников, прежде чем очертить возможные их применения.

Авторы выражают благодарность академику А.М. Андриешу, сотрудникам ИПФ АНМ д.ф-м.н. Е.А. Акимовой и А.Ю. Мешалкину за оказанную помощь при выполнении работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Берил И.И., Болога М.К. Полупроводниковый характер слабопроводящих органических жидкостей. Conferința fizicienilor din Moldova, Abstracts, 26–27 noiembrie 2009, Chişinău, p. 126.
- 2. Тауц Я. Оптические свойства полупроводников. М.: Мир, 1967. 74 с.
- Meşalchin A., Andrieş A., Bivol V., Achimova E., Robu S. Спектральные исследования полимерных систем с добавками аморфного полупроводника. *Conferința tinerilor savanți ai AŞM. 2003.* October 15. Chişinău, p. 28.

# Поступила 20.07.12

#### Summary

The following methods of preparation of liquid organic semiconductors on the base of weakly conductive organic liquids are described: the thermochemical introduction of impurity atoms and the solution of organic substances containing metal atoms and other elements of the Periodic table in oil. It is shown that stable for time *n*- and *p*-semiconductors can be obtained using the second method, that is, the solution of organic substances in refined weakly conductive organic liquids.

Keywords: liquid organic semiconductors, methods of preparation, thermochemical introduction of impurity atoms, dissolution of metal-containing organic substances.

# Электроразрядная селективная дезинтеграция рудного сырья

А. Р. Ризун, В. Ю. Кононов, А. Н. Рачков

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, e-mail: <u>dpcd@iipt.com.ua</u>

Представлены условия селективной дезинтеграции с использованием электрического разряда в воде и технологический процесс обработки рудного сырья, позволяющей значительно увеличить прирост извлечения ценных металлов. Показаны зависимости давления ударной волны от прочностных характеристик руды, а также от емкости и расстояния от канала разряда.

Ключевые слова: электроразряд, электроразрядная дезинтеграция, полиметаллическая руда, давление, селективность.

УДК 537.525:622.73+669.78

При дроблении и измельчении рудного сырья с целью эффективного обогащения требуется соблюдение принципов селективной дезинтеграции. При этом существует ряд условий, которые должны выполняться при разрушении и после него.

Во время разрушений создаваемые в руде напряжения должны быть максимально сконцентрированы в зоне поверхностей раздела минеральных фаз. И при быстром снятии нагрузок можно добиться межкристаллического характера разрушений, то есть обеспечить геометрическую селективность последних [1]. После процесса разрушения необходимо обеспечить условия сохранения достигнутого фракционного состава, не допускать переизмельчения частиц за счет деформации трением или других дополнительных нагрузок, то есть обеспечить своевременный отбор продукта из зоны нагрузок. Создать такие условия возможно только механизмами с достаточно высокой энергоемкостью и управляемостью.

К таким механизмам можно отнести электровзрыв. Эффективность импульсного воздействия электровзрыва зависит от многих параметров, из которых следует выделить основные: напряжение, индуктивность, запасаемая энергия и частота следования импульсов [2].

На практике для дробления и измельчения рудного сырья подобным механизмом используются низкочастотные или высокочастотные наносекундного диапазона электроразрядные импульсы напряжения [3–5]. Такой способ дезинтеграции предусматривает применение высоких напряжений (до 250 кВ), что не всегда оправдано по затратам энергии и технике безопасности.

Цель данной работы – установление возможности селективного дезинтеграционного разде-

ления рудного сырья при воздействии на него импульсами тока электровзрыва.

Для достижения цели определены величины давления волн сжатия для расчёта оптимального радиуса эффективного воздействия на обрабатываемое сырье; установлены условия селективной дезинтеграции рудного сырья путем параметрического изменения характеристик разряда.

Селективность электроразрядного способа дезинтеграции обеспечивается возможностью установления необходимых силовых параметров относительно прочности рудного сырья. Поскольку прочность межфазных границ, как правило, уступает прочности фаз, необходимым условием селективности должно быть ограничение силового воздействия электроразряда на обрабатываемый объект, а именно давления волн сжатия и растяжения, образовавшихся в результате мгновенного расширения канала разряда, не должны превышать предел прочности на сжатие обрабатываемого продукта.

Амплитуда давления определяется как функция электрических параметров электроразряда  $(U_0, C, L, l_{pn})$  и дополнительного параметра, определяющего расстояние рудного материала от канала разряда (r) для расчета величины максимального давления волны сжатия, необходимого для его селективного разделения [5]:

$$P_{m} = \frac{U_{0}^{\frac{5}{4}} \cdot C^{\frac{1}{4}}}{r^{\frac{1}{2}} \cdot L^{\frac{3}{8}} \cdot l_{pm}^{\frac{3}{8}}},\tag{1}$$

где  $P_m$  – давление волны сжатия, МПа;  $U_0$  – напряжение на обкладках конденсатора, кВ; C – ёмкость конденсаторной батареи, мкФ; r – расстояние от канала разряда, м; L – индуктивность разрядного контура, мкГн;  $l_{pn}$  – величина разрядного промежутка, м. На основе результатов большого числа экспериментальных исследований в области электроразрядного разрушения материалов и с учетом ограничения по переизмельчению рудного сырья установлены условия, при которых давление волн сжатия  $P_m$  должно быть больше предела прочности на растяжение  $\sigma_{pac}$  и меньше предела прочности на сжатие  $\sigma_{cm}$ , чтобы разделение частиц проходило в основном за счет растягивающих усилий по межфазным границам [6, 7]:

$$\frac{U_0^{\frac{5}{4}} \cdot C^{\frac{1}{4}}}{r^{\frac{1}{2}} \cdot L^{\frac{3}{8}} \cdot l_{nn}^{\frac{3}{8}}} = (\sigma_{cw} - \sigma_{pac}).$$
(2)

Решением равенства (1) относительно изменения величины емкости C и радиуса от канала разряда r представлены результаты расчетов величины давления  $P_m$  (табл. 1) при следующих параметрах разряда:  $U_0 = 50$  кВ, L = 8 мкГн,  $l_{pn} = 0,05$  м. Сопоставляя величину давления со средним значением величин прочности на сжатие и растяжение исследуемого материала подбором параметра C, устанавливаем требуемую величину давления для дезинтеграции рудного сырья.

Таблица 1. Зависимость давления от емкости накопителя и расстояния от канала разряда

<i>r</i> , м	<i>P<sub>m</sub></i> , МПа								
	<i>C</i> = 1	<i>C</i> = 2	<i>C</i> = 3	<i>C</i> = 4	<i>C</i> = 5				
	мкФ	мкФ	мкФ	мкФ	мкФ				
0,01	125,40	149,10	165	177,30	187,50				
0,03	72,38	86,08	95,26	102,40	108,20				
0,05	56,07	66,68	73,79	79,29	83,84				
0,07	47,39	56,35	62,36	67,01	70,86				
0,10	39,65	47,15	52,18	56,07	59,28				
0,12	36,19	43,04	47,63	51,18	54,12				
0,15	32,37	38,50	42,60	45,78	48,41				
0,20	28,03	33,34	36,89	39,65	41,92				

В процессе исследований обработано более 20 видов рудного сырья и хвостов флотации. В качестве примера в табл. 2 приведены данные ситового и микроскопического анализов электроразрядной дезинтеграции медно-цинковой руды с исходными размерами кусков от 100 мм и ниже [8].

Обработка руд проводилась порционно в электроразрядном реакторе ёмкостью 50 л в соотношении руды и воды 1:3. Предел прочности руды на сжатие составил 65 МПа, и по условию (2) селективного разделения руд установлены параметры электроразряда. Оптимальные затраты энергии, определенные экспериментально, в зависимости от крепости исходного материала и для данного типа руды составили 26 кВт·ч/т [9]. На рисунке представлены образцы электроразрядной дезинтеграции медно-цинковой руды.

Для раскрепления матриц, содержащих ценные компоненты, и максимального обогащения концентратов целесообразно измельчать руду без переизмельчения в пределах от 0,1 до 0,03 мм [10]. Анализ результатов, представленных в табл. 2, показывает, что наиболее приемлемыми параметрами при равных удельных затратах энергии являются два первых опыта с более высокими частотами следования разрядов и запасенной энергией до 2,5 кДж. Однако с увеличением крепости руды энергия разряда будет смещаться в сторону увеличения, так как 2,5 кДж может быть недостаточно для её разрушения и измельчения. Обработанные образцы рудного сырья исследовались в специализированных лабораториях заказчиков, использовавших данную технологию.



Образцы до (1) и после (2–6) электроразрядной дезинтеграции с фракционным составом, мм: 2 – от 0,5 до 0,1; 3 – от 0,1 до 0,07; 4 – от 0,07 до 0,05; 5 – от 0,05 до 0,03; 6 – от 0,03 и менее.

В результате селективного измельчения полиметаллических руд и флотационного обогащения достигнуто извлечение меди в пределах до 83%, золота – до 90%, серебра – до 95%. При обработке хвостов флотации удельные затраты энергии увеличивались до 30 кВт·ч/т [9]. Измельчение доводилось в основном до крупности 0,044 мм, что обеспечивало извлечение ценных компонентов в среднем до 90%.

Таким образом, электроразряд может быть конкурентоспособным методом измельчения и обогащения рудного сырья. Обработка рудного сырья ведется одностадийно, в комплексе – от крупного дробления до тонкого измельчения, что значительно экономит затраты на получение выходного продукта. Изменением параметров электроразряда достигаются высокая управляемость процессами обогащения руд и автоматизация процессов измельчения и обогащения.

При селективном отделении меди и цинка от пирита последний может быть разложен по компонентам в кислой среде, которая образуется при диструкции воды вследствие насыщения разрядной среды ионами H<sup>+</sup>. Все это позволяет в комплексе более объемно и эффективно обогатить рудное сырье и снизить потери в отходах флотации.

Параметры электроразрядов			Гранулометрический состав, %					
<i>r</i> , м	<i>W</i> ,	<i>F</i> ,	$W_{\nu\partial}$ ,	0,5–0,1 мм	0,1–0,07 мм	0,07–0,05 мм	0,05–0,03 мм	0,03–0,00 мм
	кДж	Γц	кВт•ч/т					
0,05	1,25	6	26,0	10,0	18,0	38,0	28,0	5,0
0,07	2,5	4	26,0	10,0	20,0	37,0	23,0	10
0,1	3,75	3	26,0	12,0	23,0	34,5	22,0	8,5
0,1	5,0	2	26,0	15,0	25,0	33,5	20,0	6,5
0,1	6,25	2	26,0	22,0	24,0	30,0	17,0	7,0

Таблица 2. Гранулометрический состав медно-цинковой руды после электроразрядной дезинтеграции

# ЛИТЕРАТУРА

- 1. Ревнивцев В.И., Гапонов Г.В., Зарогатский Л.П. Селективное разрушение минералов. М.: Недра, 1988. 286 с.
- 2. Наугольных К.А., Рой Н.А. Электрические разряды в воде. М.: Наука, 1971. 154 с.
- Чантурия В.А., Бунин И.Ж. Высокоимпульсный метод вскрытия упорных золотосодержащих продуктов. Записи горного института. СПб. 2005, 165, 207–209.
- Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Зубенко А.В. Влияние мощных наносекундных импульсов на технологические свойства упорных золотосодержащих продуктов и железистых кварцитов. Горный информационно-аналитический бюллетень. МГУ. 2006, (8), 365–373.
- Kingman S. Recent Developments in Microwave Processing of Minerals. *International Materials Reviews*. 2006, **51**(1), 1–12.
- 6. Кривицкий Е.В. Динамика электровзрыва в жидкости. Киев: Наукова думка, 1986. 208 с.
- Rizun A.R., Denisyuk T.D., Kononov V.Yu. and Rachkov A.N. Electric Discharge Decomposition of Metallurgical Grade Silicon. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2012, 48(4), 389–391.

- Пат. 98727 Україна, МПК(51) ВО2С 19/18 (2006.01), ВОЗВ 1/00. Спосіб підготовки поліметалічних руд до флотаціїю. Різун А.Р., Яковлєв В.А., Рачков О.М.; власник ІІПТ НАН України. № 201102302; заявл. 28.02.12.
- Ризун А.Р., Голень Ю.В., Денисюк Т.Д., Кононов В.Ю., Рачков А.Н. Разработка и внедрение электроразрядного процесса селективной дезинтеграции хвостов обогащения полиметаллических руд. *Наука та інновації.* 2013, 9(2), 5–9.
- 10. Классен В.И. Обогащение руд (химического сырья). М.: Недра, 1979. 240 с.

Поступила 26.11.12 После доработки 27.05.13

#### Summary

Conditions of selective disintegration of the crude ore through an electric discharge in water as well as a technological process of its processing, which allows for a considerable increase of recovery of precious metals, are presented. Dependences of pressure of a shock wave on the strength properties of ore, and also dependence on the capacity and distance from the channel of discharge are shown.

Keywords: discharge, electrodischarge disintegration, polymetallic ore, pressure, selectivity.