## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И ЗАРЯДОВОГО СОСТОЯНИЯ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ПП+D<sub>k2</sub>

М.А. Рамазанов<sup>\*</sup>, С.А. Абасов<sup>\*\*</sup>, Р.Л. Мамедова<sup>\*\*</sup>, А.А. Расулова<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Бакинский государственный университет, ул. 3. Халилова, 23, г. Баку, AZ-1148, Республика Азербайджан, <u>mamed\_r50@mail.ru</u>, nanomaterials@bsu.az

\*\*Институт физики НАН Азербайджана, пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, АZ-1143, Республика Азербайджан

. Известно, что носители заряда в процессе поляризации накапливаются на границе раздела фаз и на неоднородностях. Часть из них захватывается ловушками – электрически активными дефектами материала, способными захватывать и удерживать носитель заряда. Накопление носителей заряда на границе раздела фаз меняет межфазные взаимодействия, а это может привести к изменению прочностных свойств композиции. Отсутствие единого мнения о влиянии накопленного заряда в процессе поляризации на прочностные свойства вызывает повышенный интерес к изучению влияния на эти свойства процесса поляризации, который в свою очередь создает электретное состояние композиции [1]. Прочностные свойства (механическая и электрическая прочности) являются важными характеристиками полимеров, в том числе полиолефинов, содержащих добавки наногелей (глины) марки  $D_{k2}$ . В связи с тем, что полиолефины, содержащие добавки наногелей, обладают электретными свойствами, изучение влияния электротермополяризации (ЭТП) на их прочностные свойства представляет научный и практический интерес.

В данной работе было исследовано влияние структуры и зарядового состояния на прочностные свойства нанокомпозитов, изготовленных на основе пленок полипропилена (ПП) и наногелей марки  $D_{k2}$ .

Изготавливались смеси порошков ПП,  $D_{k1}$  и  $D_{k2}$  в разных соотношениях компонентов. Из смесей методом горячего прессования при температуре плавления полимерной матрицы под давлением 15 МПа в течение 10 минут были изготовлены нанокомпозиты ПП+ $D_{k2}$  в виде пленки с дальнейшим охлаждением. Образцы получены в разных температурно-временных режимах кристаллизации, а именно медленном охлаждении (МО), когда образцы охлаждаются до комнатной температуры со скоростью 2 град/мин, и быстром охлаждении (БО) в смеси лед - вода со скоростью 30 град/мин. Нами исследовались БО образцы.

Механическая прочность при растяжении  $\sigma$  и электрическая прочность *E* изготовленных образцов нанокомпозитов были определены по методикам, описанным в монографиях [2] и [3]. Так как образцы из нанокомпозитов ПП+ $D_{k2}$  при комнатной температуре сильно удлиняются (ориентируются), их механическая прочность измерялась при температуре жидкого азота, а электрическая прочность – при комнатной температуре.

На рис. 1 приведена зависимость механической  $\sigma$  и электрической E прочности нанокомпозитов ПП+ $D_{k2}$ , не подвергнутых ЭТП, от объемного содержания  $\Phi$  добавки  $D_{k2}$ . Как видно, наблюдаются изменения механической и электрической прочности нанокомпозитов ПП+ $D_{k2}$  с ярко выраженными максимумами. Также установлено уменьшение механической прочности  $\sigma$  (измеряемой при температуре жидкого азота) и увеличение электрической прочности E (измеряемой при 293К) после ЭТП.

Отметим, что наблюдаемое увеличение механической прочности  $\sigma$  нанокомпозитов ПП+ $D_{k2}$  объясняется хорошей степенью распределения наногеля в полимерной матрице. Наблюдаемое возрастание электрической прочности E нанокомпозитов ПП+ $D_{k2}$  в зависимости от содержания добавки  $D_{k2}$  после ЭТП связано с образованием упорядоченной структуры под действием образующихся поляризованных зарядов при ЭТП. Уменьшение механической прочности  $\sigma$  нанокомпозитов ПП+ $D_{k2}$  в зависимости от содержания добавки  $D_{k2}$  после ЭТП, измеряемой при температуре жидкого азота, как нам кажется, связано с образованием дефектной структуры под действием зарядов (заранее

<sup>©</sup> Рамазанов М.А., Абасов С.А., Мамедова Р.Л., Расулова А.А., Электронная обработка материалов, 2011, 47(6), 5–7.

созданных при ЭТП) при низкой температуре. Для выяснения влияния поляризационных зарядов на прочностные свойства нанокомпозиции ПП+ $D_{k2}$  нами использован метод термостимулированных деполяризаций (ТСД). На рис. 2 приведены кривые ТСД, снятые для композиций ПП+ $D_{k2}$ , при различных объемных содержаниях  $D_{k2}$ , которые были предварительно подвергнуты электротермополяризации при  $E_{\pi} = 5 \cdot 10^6$  В/м и  $T_{\pi} = 393$ К в течение часа. Видно, что в зависимости от  $E_{\pi}$  площадь кривых ТСД, из которой вычислялось количество зарядов, изменяется, причем до ПП+20 об.сод.  $D_{k2}$  количество зарядов Q увеличивается, а затем уменьшается.



Рис. 1. Зависимость электрической E (a) и механической  $\sigma$  (б) прочности нанокомпозитов  $\Pi\Pi + D_{k2}$ , не подвергнутых ЭТП, от объемного содержания  $\Phi$  добавки  $D_{k2}$ 



Рис. 2. Кривые ТСД, снятые для композиций ПП+ $D_{k2}$ , при различных объемных содержаниях  $D_{k2}$ , предварительно подвергнутой электротермополяризации при  $E_n = 5 \cdot 10^6$  В/м и  $T_n = 393$ К в течение часа.  $1 - \Pi\Pi/D_{k2}$  (90:10);  $2 - \Pi\Pi/D_{k2}$  (80:20);  $3 - \Pi\Pi/D_{k2}$  (790:310)

Эти результаты показывают, что существует определенная взаимосвязь между величиной объемных зарядов и значениями  $E_{\rm np}$  и  $\sigma$ . Плотность стабилизированных зарядов в композициях в зависимости от концентрации наногеля и условия поляризации изменяется. Эти заряды в процессе поляризации могут создавать сильное внутреннее поле с напряженностью  $10^8$  B/м, рассчитываемое

как  $E_k = \frac{Q}{\epsilon \epsilon_k}$ , и тем самым усиливать изменения межфазных взаимодействий между компонентами

нанокомпозиции. Для выяснения влияния содержания  $D_{k2}$  на структуры ПП композиция ПП+ $D_{k2}$  изучена методом ИК-спектроскопии. На рис. 3 приведены спектры ПП и для композиции ПП+ $D_{k2}$ . Как видно, добавка  $D_{k2}$  сильно изменяет ИК-спектры ПП, особенно в области полос поглощения при 3461 см<sup>-1</sup>, 3192 см<sup>-1</sup>, 3143 см<sup>-1</sup>, 2920 см<sup>-1</sup>, 1456–1186 см<sup>-1</sup> и 864–500 см<sup>-1</sup>. Изменение полосы поглощения при 3461 см<sup>-1</sup>, 3192 см<sup>-1</sup>, 3143 см<sup>-1</sup>, 2920 см<sup>-1</sup> связано с образованием гидроксильных групп в по-

лимере. Кроме того, наблюдается сильное увеличение интенсивности полос при 2950 см<sup>-1</sup> и 2839 см<sup>-1</sup>, что может свидетельствовать об активации СН валентных колебаний в спектре полипропилена.



Рис. 3. Спектры ПП,  $D_{k2}$  и композиция ПП+ $D_{k2}$ 

Таким образом, полученные экспериментальные результаты показывают, что добавка наногеля  $D_{k2}$  в полимер полипропилена увеличивает концентрации центров локализации электрических зарядов, то есть на границе раздела полимера и наногеля образуются межфазные прослойки, которые могут играть роль ловушки для зарядов, в результате чего увеличиваются плотность и стабильность электретных зарядов. Изменение межфазных взаимодействий и толщины приграничного слоя может повлиять на прочностные свойства нанокомпозиции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рамазанов М.А., Ибрагимова Х.С., Абасов С.А., Гасанов А.М. Влияние предварительной электрообработки на зарядовое состояние и прочностные свойства композиции на основе полиэтилена и пьезокерамик. Электронная обработка материалов. 2005, **41**(4), 57–62.

2. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.

3. Багиров М.А., Малин В.П., Абасов С.А. Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики. Баку: Элм, 1975. 168 с.

Поступила 04.05.11

#### Summary

In the given work have been investigated influence of structure and charging condition on strength properties of nanocompositions, made on the basis of polypropylene and nanoclays  $D_{k2}$ . It is shown that the addition of nanoclay  $D_{k2}$  in polypropylene polymer increases concentration of the centers of localization of electric charges, i.e. on border of division of polymer and nanoclay are formed interphase layers which can play traps for charges, therefore the density and stability of electret charges can increase. Changes of interphase interaction and a thickness of a frontier layer can affect on strength properties of nanocompositions.

## СПЕКТРЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ МНОГОЗАРЯДНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ АТОМОВ МАРГАНЦА В КРЕМНИИ

### М.К. Бахадырханов, С.Б. Исамов

Ташкентский государственный технический университет им. А.Р. Беруни, ул. Университет, д.2, г. Ташкент, 100095, Республика Узбекистан, <u>sobir-i@mail.ru</u>

В работах [1–3] методом ЭПР и АСМ показано, что при определенных термодинамических условиях можно формировать нанокластеры атомов марганца в решетке кремния, состоящие из четырех атомов марганца, находящихся в эквивалентных соседних междоузлиях, вокруг отрицательно заряженного атома бора. В работе [4] установлены основные условия формирования таких кластеров, где атомы марганца находятся в ионизированном состоянии (Mn<sup>+</sup>, Mn<sup>++</sup>). Показано, что в зависимости от зарядового состояния атомов марганца структура этих кластеров  $[(Mn)_4^{+n}(B)^{-1}]^{+(n-1)}$  (значение *n* меняется от 4 до 8) и их размер составляют от 1,5 до 3 нм. Такие кластеры являются не только наноструктурой в решетке кремния, но и могут действовать как многозарядные центры, заряд которых меняется от  $[(Mn)^{+4}(B)^{-1}]^{+3}$  до  $[(Mn)_4^{+8}(B)]^{+7}$ .

Управляя соотношением концентрации атомов бора и введенных атомов марганца с помощью определенного термодинамического условия легирования, можно создавать нанокластеры с различными зарядовыми состояниями и концентрациями.

Концентрация нанокластеров в основном определяется концентрацией бора, а также растворимостью марганца при данной температуре диффузии, максимальное значение которой составляет  $N=(2-7)\cdot10^{14}$  см<sup>-3</sup>. Как известно из литературных данных [5], в полупроводниковых материалах при обычных условиях легирования невозможно создать такие многозарядные центры. Поэтому представляют большой интерес исследование фотоэлектрических свойств кремния с нанокластерами, обладающими различными зарядовыми состояниями, а также определение спектра энергетических уровней, созданного ими в запрещенной зоне. Результаты указанных исследований позволяют выявить неисследованные ранее функциональные возможности кремния с нанокластерами в электронике и оптоэлектронике [6].

На основе монокристаллического кремния *p*-типа с  $\rho$ ~5 Ом·см, управляя условиями диффузии, были изготовлены образцы с удельными сопротивлениями  $\rho$ =10<sup>2</sup>-10<sup>5</sup> Ом·см как компенсированные *p*-, так и перекомпенсированные *n*-типа.

Методом эффекта Холла определены основные электрофизические параметры полученных образцов, а также положения уровня Ферми при T = 300 К (см. таблицу). В результате исследования состояния атомов марганца в решетке методом ЭПР установлено, что в образцах *p*-типа с положением уровня Ферми  $F=E_V+0,3$  наблюдаются спектры, связанные с нанокластерами атомов марганца [7]. В перекомпенсированных образцах *n*-типа, легированных марганцем, независимо от положения уровня Ферми такие спектры не были обнаружены, что свидетельствует об отсутствии или очень небольшой концентрации нанокластеров.

N⁰	Тип	ρ, Ом∙см	µ, см²/(В·с)	$N_{n, p}$ , cm <sup>-3</sup>	<i>F</i> , эВ
1	р	$2 \cdot 10^2$	213	$1,46 \cdot 10^{14}$	$E_{V}$ +0,300
2	р	$8 \cdot 10^2$	90	$8,68 \cdot 10^{13}$	$E_V + 0,314$
3	р	$8 \cdot 10^{3}$	63	$1,24 \cdot 10^{13}$	$E_V + 0,364$
4	р	$2 \cdot 10^4$	80	$3,9 \cdot 10^{12}$	$E_V + 0,394$
5	р	$4 \cdot 10^4$	75	$1,98 \cdot 10^{12}$	$E_{V}$ +0,412
6	р	$2 \cdot 10^5$	188	$1,66 \cdot 10^{11}$	$E_{V}$ +0,476
7	n	$10^{4}$	1218	$5,13 \cdot 10^{11}$	<i>E</i> <sub><i>C</i></sub> -0,451
8	n	$4.10^{4}$	1012	$2,47 \cdot 10^{11}$	$E_{C}$ -0,470

Основные электрофизические параметры Si<B,Mn> с нанокластерами атомов марганца

© Бахадырханов М.К., Исамов С.Б., Электронная обработка материалов, 2011, 47(6), 8–11.

Фотоэлектрические свойства полученных образцов были исследованы с помощью ИКС-21 в интервале T = 77-300 К при одинаковых условиях. Чтобы избежать попадания фоновых освещений, перед окошком криостата были поставлены фильтры из полированного монокристаллического кремния толщиной 300 мкм.

На рис. 1 представлены спектральные зависимости фотопроводимости (ФП) образцов с различными значениями положения уровня Ферми как *n*-, так и *p*-типа. Как видно из рисунка, в образцах *р*-типа с  $\rho = (6-8) \cdot 10^3$  Ом·см, в которых обнаружены нанокластеры с максимальной концентрацией  $(N \sim 7.10^{14} \text{ см}^{-3})$ , фотоответ начинается с hv = 0.16 эВ, и с ростом энергии падающих фотонов фототок скачкообразно увеличивается непрерывно И И имеет максимальное значение при hv = 0.75 - 0.8 эВ, то есть в таких образцах наблюдается очень высокая примесная  $\Phi\Pi$  в области hv = 0.16-0.8 BB ( $\lambda = 1.55-8 \text{ мкм}$ ) (кривая 6). При смещении положения уровня Ферми вверх, то есть при высоком удельном сопротивлении, начало фотоответа смещается в сторону высоких энергий фотонов, а в образцах практически сохраняется высокий уровень фоточувствительности в исследуемой области спектра (кривые 3–5).



Рис. 1. Спектральная зависимость фотопроводимости в Si<B,Mn> от положения уровня Ферми.  $1 - \rho = 10^4$  Ом·см, n-тип;  $2 - \rho = 4 \cdot 10^4$  Ом·см, n-тип;  $3 - \rho = 2 \cdot 10^5$  Ом·см, p-тип;  $4 - \rho = 4 \cdot 10^4$  Ом·см, p-тип;  $5 - \rho = 2 \cdot 10^4$  Ом·см, p-тип;  $6 - \rho = 8 \cdot 10^3$  Ом·см, p-тип

В образцах *n*-типа фотоответ начинается при hv = 0.5 эВ, он связан с переходом электронов с донорного уровня марганца с  $E=E_C$ -0,5 (рис. 1, кривые 1, 2). В таких образцах независимо от удельного сопротивления примесная ФП в исследуемой области спектра существенно меньше, чем в образцах *p*-типа, и она очень слабо зависит от энергии фотонов hv = 0.16-0.8 эВ.

Эти данные позволяют утверждать, что смещение уровня Ферми вверх не только уменьшает кратность заряда состояния нанокластеров, но и увеличивает число атомов марганца, не участвующих в формировании нанокластеров.

На основе экспериментальных данных нами определены зависимости начала фотоответа от положения уровня Ферми в образцах *p*-типа (рис. 2). Эти данные позволяют предполагать, что нанокластеры создают достаточно глубокий спектр донорных энергетических уровней в интервале E = 0,16-0,4 эВ, находящихся около валентной зоны.

Таким образом, формирование многозарядных нанокластеров существенно изменяет структуру энергетических состояний атома марганца в кремнии. Вследствие этого вместо двух донорных энергетических уровней  $E_1 = E_C = 0,27, E_2 = E_C = 0,5$  эВ [8], которые обычно образуются, появляются более донорных энергетических уровней атомов марганца глубокие спектры в интервале  $E = E_V + (0, 16 - 0, 4)$  эВ. Поэтому в зависимости от концентрации и зарядового состояния кластеров можно изменить начало фотоответа hv = 0,16-0,5 эВ. Для подтверждения полученных данных также исследовалось влияние температуры на фотоэлектрические свойства образца кремния с нанокластерами при определенных положениях уровня Ферми  $F = E_V + (0, 3 - 0, 5)$  эВ. Как известно, с повышением температуры уровни Ферми смещаются к середине запрещенной зоны, то есть это практически то же, что исследовать образцы с различными удельными сопротивлениями. Эти исследования также позволяют получить информацию о температурной области фоточувствительности таких образцов.



*Рис. 2. Спектральная зависимость* ФП образца Si<B,Mn> с *ρ*=8·10<sup>3</sup> Ом см *р*-типа от температуры, °C: 1−5; 2 − -21; 3 − -50; 4 − -97; 5 − -100

Результаты исследований для образцов *p*-типа с  $F = E_v$ +0,364 эВ приведены на рис. 3. Как следует из рисунка, с повышением температуры начало фотоответа смещается в сторону высоких энергий фотонов и меняется от  $E_1 = 0,16$  эВ до  $E_2 = 0,4$  эВ в интервале температур T = 77-250 К. В исследуемой области температур фоточувствительность с повышением температуры монотонно уменьшается, но следует отметить, что такие образцы сохраняют достаточно высокую примесную чувствительность даже при более высоких температурах. Эти результаты показывают, что многозарядные нанокластеры действительно создают спектр энергий в области hv = 0,16-0,4 эВ и имеют достаточно высокую примесную фоточувствительность в широкой области температур.





Рис. 3. Зависимость начала фотоответа от температуры в Si<B,Mn> с  $\rho$ =8·10<sup>3</sup> Ом·см р-типа

Рис. 4. Зависимость фототока от напряженности электрического поля при различных энергиях фотонов в Si<B,Mn>,  $\rho$ =8·10<sup>3</sup> Ом·см, p-типа. 1 – 0,226; 2 – 0,370; 3 – 0,546; 4 – 0,730 эВ

Исследование влияния электрического поля на фотоэлектрические свойства материала позволяет определить как оптимальные значения электрического поля, при которых работают различные фотоэлектрические приборы, так и возможность управления фоточувствительностью. Для образцов *p*-типа с  $\rho \sim 8 \cdot 10^3$  Ом-см исследовалось влияние электрического поля на фоточувствительность при различных значениях длин волн ( $\lambda = 1,55$ ; 3; 6 мкм) (рис. 4). Как показали результаты, электрическое поле практически не влияет на начало фотоответа в исследуемой области спектра ИК-излучения. Следует отметить, что фоточувствительность образцов зависит от электрического поля, и эта зависимость практически состоит из двух участков. На первом участке, когда значения электрического поля меняются в интервале E = 1-20 В/см, фоточувствительность образцов увеличивается по суперлинейной зависимости ( $I/I_0 \sim E^{3,2}$ ), а в области E = 20-40 В/см эта зависимость описывается законом

 $I / I_0 \sim E^{2.3}$ . Данные показывают, что, меняя электрическое поле, можно управлять фоточувствительностью образцов в широком интервале.

На основе экспериментальных результатов можно предположить, что нанокластеры с максимальными зарядовыми состояниями создают достаточно высокое локальное электрическое поле. Как показали расчеты, значения напряженности поля вокруг нанокластера достигают  $E = 10^{6}-10^{7}$  В/см. Поэтому такие нанокластеры являются мощными центрами отталкивания дырок и притягивания электронов, то есть имеют аномально большое сечение захвата для электронов, а также аномально маленькое сечение захвата для дырок. Поэтому в таких материалах время жизни дырок существенно увеличивается и обеспечивает высокую примесную ФП. В материалах p-типа  $F = E_V+0,3$  эВ, при T = 300 К практически все атомы марганца находятся в ионизованном состоянии, компенсируя дырки, и поэтому кластеры в основном находятся в ионизованном состоянии. При освещении фотонами с энергией hv = 0,16 эВ электроны из валентной зоны переходят на самый низкий уровень, и нанокластеры создают соответствующую концентрацию дырок с аномально высоким временем жизни. С повышением энергии падающих квантов электроны из валентной зоны переходят к последующему энергетическому уровню нанокластера и соответственно увеличивают концентрацию дырок в валентной зоне, что обеспечивает непрерывной рост фототока. Высокая ФП обеспечивается тем, что энергетические уровни нанокластеров имеют существенно разное сечение захвата носителей заряда.

Экспериментальные результаты показывают, что кремний с многозарядными нанокластерами очень перспективный материал для создания более чувствительных ИК фотоприемников для области  $\lambda=1,55-8$  мкм.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. 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.

2. Kreissl J., Gehlhoff W. Electron Paramagnetic Resonance of the  $Mn_4^0$  Cluster in Silicon. *Phys. Status. Solidi B.* 1988, **145**, 609.

3. Бахадырханов М.К., Аюпов К.С., Мавлянов Г.Х., Илиев Х.М., Исамов С.Б. Фотопроводимость кремния с нанокластерами атомов марганца. *Микроэлектроника*. 2010, **39**(6), 426–429.

4. 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.

5. Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М., 1977. С. 562.

6. Мильвидский М.Г., Чалдышев В.В. Наноразмерные атомные кластеры в полупроводниках – новый подход к формированию свойств материалов. *ФТП*. 1998, **32**(5), 513–518.

7. Фистуль В.И., Казакова В.М., Бобриков Ю.А., Рябцев А.В., Абдурахманов К.П., Зайнабидинов С., Камилов Т.С., Утамурадова Ш.Б. О состоянии примесных ионов марганца в кремнии. *ФТП*. 1982, **16**(5), 939–941.

8. Абдурахманов К.П., Лебедев А.А., Крейсль Й., Утамурадова Ш.Б. Глубокие уровни в кремнии, связанные с марганцем. *ФТП*. 1985, **19**(2), 213–216.

Поступила 16.03.11

#### **Summary**

In this work the spectrum of energy levels multicharge nanoclusters of manganese atoms in silicon are investigated. It is found, that formation of multicharge nanocluters essentially changes the structure of energy states of manganese atoms in silicon and energy levels in the range of  $E = E_V + (0.16 - 0.5)$  eV are formed. In such materials value of a photocurrent in the range of hv=0.16-0.6 eV increases continuously and in steps, it also possesses very high values, i.e. has high impurity photosensitivity. It is found, that photosensitivity of such samples in the range of hv=0.16-0.8 eV increases with electric field growth by the law  $\sim E^{3.8-4}$ . It is established that by controlling of the charge states of nanoclusters, it is possible to change photoconductivity and photosensitivity of the materials in a wide area.

## ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫМ ЛЕГИРОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОДАМИ ИЗ СПЛАВА Al-Sn

В.И. Агафий\*'\*\*, В.А. Юрченко\*\*, В.И. Юрченко\*\*, В.М. Фомичев\*\*, В.И. Петренко\*, А.И. Дикусар\*'\*\*

\*Институт прикладной физики АН Молдовы, ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, <u>dikusar@phys.asm.md</u> \*\*Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь

В [1] на примере получения покрытий в условиях электроискровой обработки (электроискрового легирования (ЭИЛ)) электродами-инструментами (ЭИ) из материала, представляющего собой механическую смесь легкоплавкого компонента, диспергированного в тугоплавком (например, при использовании сплава Al-Sn), была показана возможность образования нанонитей из материала, обогащенного легкоплавким компонентом. Благодаря переносу нанонитей на обрабатываемую поверхность формируется покрытие, которое может обладать специфическими свойствами. Исследованию износостойкости таких покрытий посвящена настоящая работа.

#### Методика эксперимента

Тестовые испытания полученных покрытий проводили на машине трения с возвратнопоступательным движением (Институт прикладной физики Академии наук Молдовы [2]). Испытаниям подвергались прямоугольные образцы из алюминиевого сплава Д1 (ГОСТ 4784) 3×5×55мм, подвергнутые ЭИЛ электродом из сплава AlSn20 при различных режимах. Для сравнения в некоторых экспериментах осуществляли обработку малоуглеродистой стали электродом из вышеуказанного сплава. Кроме того, опять же для сравнения, в ряде опытов проводили тестовые износные испытания необработанных образцов из алюминиевого сплава Д1.

В качестве контртела использовались прямоугольные  $3 \times 25 \times 30$  мм образцы из закаленной стали 45 с микротвердостью  $650\pm50$  кГ/мм<sup>2</sup>. Контакт контртела с испытуемой поверхностью осуществлялся площадью 9 мм<sup>2</sup> таким образом, чтобы контртело располагалось перпендикулярно этой поверхности. Длина рабочей поверхности, контактирующей с контртелом, составляла 48 мм. Скорость перемещения контртела относительно образца (возвратно-поступательного движения) – 45 двойных ходов в минуту. Смазочным материалом служило вазелиновое масло. ЭИЛ испытуемых образцов осуществляли в ручном режиме с использованием установки ALIER-31 (фирма SCINTI, Молдова) по методике, описанной в [1]. ЭИ также были получены по методике, приведенной в [1].

ЭИЛ образцов из сплава Д1 проводили как в обычной атмосфере, так и в атмосфере аргона при режимах обработки 4 и 6 установки ALIER-31(амплитуда – 0,5, коэффициент энергии – 0,6) (детальное описание режимов установки ALIER-31 и параметров управления приведено в [1]).

Тестирование проводили в два этапа. На первом осуществляли приработку контртела и исследуемой поверхности. Ее проводили в течение десяти часов испытаний с изменяющейся нагрузкой от 2 до 9 кГ. При этом приработка при начальной и конечной нагрузках осуществлялась в течение двух часов, а при промежуточных нагрузках – в течение часа. На втором этапе осуществляли собственно тестовые испытания при нагрузке 9 кГ в течение 20 часов. После ЭИЛ, а также в тех случаях, когда поверхность перед износными испытаниями не подвергалась электроискровой обработке, измеряли вес исходного образца и его шероховатость  $R_a^0$  (Surtronic, Taylor Hobson, GB). Изменение веса, а также шероховатость поверхности определяли после приработки  $R_a^1$ , а также после окончания испытаний  $R_a^{II}$ . Поскольку в процессе испытаний происходил износ как исследуемого образца, так и контртела, фиксировали суммарный износ образца  $\Delta U$ , представляющий собой сумму потери в весе после 1-го и 2-го этапов испытаний, а также суммарный износ контртела  $\Delta U^{cb}$ .

<sup>©</sup> Агафий В.И., Юрченко В.А., Юрченко В.И., Фомичев В.М., Петренко В.И., Дикусар А.И., Электронная обработка материалов, 2011, 47(6), 12–16.

#### Результаты и их обсуждение

Результаты износных испытаний. Покрытия ЭИЛ для испытаний получали двумя методами. В первом при общем времени осаждения, равном 4 мин, вначале осаждение проводили на <sup>1</sup>/<sub>4</sub> часть поверхности в течение 1 мин, затем на другую и т.д. Во втором за 1 минуту проводили осаждение на всю поверхность, затем на эту же поверхность осуществляли повторное осаждение и т.д. Кривые изменения веса образца и ЭИ для ЭИЛ по второму методу представлены на рис. 1. В этом случае наблюдалась наивысшая для данного режима обработки шероховатость поверхности. Так, например, при обработке на режиме 4 установки ALIER-31 среднее значение  $R_a$  исходной поверхности после ЭИЛ первым методом оказалось равным 12,8 ± 1,3 мкм (опыты 4–7, табл. 1), в то время как при обработке вторым методом –  $17\pm2$  мкм (опыты 8, 9, табл. 1) при том же 4-м режиме обработки.



Рис. 1. Кривые изменения массы образцов (1) и ЭИ (2) при ЭИЛ (6-й режим, опыт 10-й, табл. 1)

	Тиолици 1. 1 езультиты Износных испытинии							
N⁰	Материал	Pe-	$R_{0}^{0}$ , MKM	$R_{o}^{I}$ , MKM	$R_{\circ}^{\text{II}}$ , MKM	$\Lambda U$ . мг	$\Delta U^{ m cb}$ ,	$\Delta U^{ m cb}$
П/П	ЭИ/подложка	жим	ria , mini	ria, mini		20, m	МΓ	$\Delta U$
1	—/Al	-	$0,72 \pm$	$0,32 \pm 0,21$	$0,25 \pm 0,15$	137,3	0,4	
			$\pm 0,08$					$2 \cdot 10^{-2}$
2	–/Al	_	$0,52 \pm 0,25$	$0,\!17 \pm 0,\!08$	$0,20 \pm 0,10$	114,3	4,3	
3	Al/Al	4	$26,0 \pm 4,6$	$11,0 \pm 1,7$	$7,6 \pm 1,7$	22,4	1,5	$7.10^{-2}$
4	AlSn/Al	4	$13,1 \pm 2,4$	$6,5 \pm 0,9$	$5,9 \pm 1,0$	12,1	9,35	0,8
5	AlSn/Al	4	$14,2 \pm 2,6$	$7,5 \pm 2,0$	$7,8 \pm 1,3$	2,6	5,95	2,3
6	AlSn/Al	4	$13,1 \pm 1,2$	$7,6 \pm 1,6$	$7,8 \pm 1,0$	5,1	5,95	1,2
7	AlSn/Al	4	$10,7 \pm 1,6$	$8,5 \pm 1,3$	$8,8 \pm 1,0$	0,6	6,7	11,2
8	AlSn/Al	4	$15,1 \pm 3,4$	$8,6 \pm 1,0$	$5,8 \pm 1,1$	7,6	32,0	4,2
9	AlSn/Al	4	$18,9 \pm 1,5$	$10,9 \pm 1,5$	$7,5 \pm 1,5$	9,1	37,0	4,1
10	AlSn/Al	6	$17,9 \pm 1,5$	$12,9 \pm 2,2$	$12,1 \pm 2,0$	4,1	50,8	12,4
11	AlSn/Ct 45	4	$5,90 \pm 0,85$	$2,92 \pm 0,\overline{79}$	$2,62 \pm 0,\overline{61}$	3,3	2,85	0,9
12	AlSn/Al	6	$10,7 \pm 2,4$	$9,4 \pm 3,2$	$10,5 \pm 2,6$	0,3	1,03	3,4
13	AlSn/Al	6	$7,3 \pm 1,2$	$7,3 \pm 1,5$	$7,0 \pm 1,0$	0,25	0,9	3,6

Таблица 1. Результаты износных испытаний

При увеличении интенсивности процесса ЭИЛ (например, при переходе от 4-го режима к 6-му) исходная шероховатость  $R_a^0$  существенно не возрастала, но была достаточно высокой, если ЭИЛ осуществляли вторым методом (сравни опыты 9 и 10 табл. 1). Как видно из рис. 1, коэффициент переноса материала в начале обработки был близок к единице, снижаясь до ~ 0,6 в конце обработки.

Одной из основных особенностей ЭИЛ является высокая шероховатость поверхности после обработки [3]. Полученные нами значения  $R_a^0$  определялись не только материалом ЭИЛ, методом нанесения, но и материалом подложки. Например, при одном и том же 4-м режиме обработки при легировании Al (не сплавом) наблюдалась максимальная шероховатость ( $R_a^0 = 26,0 \pm 4,6$  мкм), в то время как после обработки сплавом Al-Sn она была существенно ниже (табл. 1). При этом шероховатость необработанной поверхности находилась на уровне  $0,6\pm0,1$  мкм (табл. 1). Наиболее низкая шероховатость после ЭИЛ наблюдалась при использовании в качестве подложки CT45 (табл. 1).

Учитывая высокую исходную шероховатость, в некоторых экспериментах с целью ее снижения (особенно при режиме ЭИЛ с максимальной энергией разрядов (6-й режим)) перед испытаниями осуществляли механическое шлифование поверхности (при этом удалялся поверхностный слой толщиной приблизительно 0,2 мм, опыты 12, 13, табл. 1).

Результаты тестовых испытаний представлены в табл. 1 и на рис. 2. Видно, что во всех случаях происходит износ и контртела, и поверхности. При этом на степень износа существенное влияние оказывает исходная шероховатость полученного после ЭИЛ покрытия (рис. 2). Как следует из представленных в табл. 1 результатов, шероховатость, как правило, не изменялась после первого этапа испытаний.



Рис. 2. Зависимость износа контртела (1, 3) и покрытий (2, 4) от исходной шероховатости последних при обработке в режимах 4(1, 2) и 6(3, 4)

Необходимо отметить, что максимальный износ наблюдается для необработанной поверхности (опыты 1, 2, табл. 1). В этом случае износ контртела на один-два порядка величины меньше износа образца. Аналогичная картина наблюдается при испытаниях поверхности, легированной только Al (опыт 3, табл. 1). В то же время при обработке сплавом износ контртела по порядку величины либо совпадает с износом обработанной поверхности, либо может на порядок величины превышать износ обработанной поверхности.

Износ контртела существенно зависит от исходной шероховатости. И при ее увеличении растет как износ обработанной поверхности, так и контртела (рис. 2). Из результатов, приведенных в табл. 1 и на рис. 2, следует, что максимальное увеличение отношения степени износа контртела по отношению к износу поверхности наблюдается при переходе к более интенсивному режиму легирования (6-му). Видно также, что если использовать менее интенсивный режим (4-й), то при относительно низкой шероховатости степень износа контртела и обработанной поверхности близки ( $\Delta U^{cb}/\Delta U \sim 1$ ), а при высокой вышеуказанное соотношение значительно возрастает. Данные рис. 2 свидетельствуют о том, что увеличение шероховатости выше определенного предела при одной и той же интенсивности режима легирования в существенно большей степени сказывается на износе контртела, увеличивая его в несколько раз, в отличие от степени износа покрытия.

Помимо износных испытаний, результаты которых приведены в табл. 1, проводились эксперименты при ЭИЛ сплавом Al-Sn20 в атмосфере аргона, а также обработка электродом из олова (то есть в условиях, когда возможность образования нанонитей отсутствует (так же, как и при обработке алюминием)).

Результаты этих испытаний включены в табл. 2, а не в табл. 1 по той причине, что вследствие очень высокой шероховатости, к тому же крайне хаотичного распределения участков легированной поверхности, ее (шероховатость) не удалось измерить. Тем не менее тестовые испытания были проведены. Ограничения времени обработки, а также интенсивности режимов (например, при ЭИЛ оловом использованы только 2-й и 4-й режимы) обусловлены высокой шероховатостью получаемых поверхностей.

Результаты, представленные в табл. 2, позволяют заключить, что во всех случаях износ обработанной поверхности существенно превышает степень износа контртела.

Кроме того, видно, что при увеличении интенсивности легирования, то есть при увеличении переноса олова на обрабатываемую поверхность, степень износа контртела уменьшается.

Полученные результаты тестовых испытаний суммированы на диаграммах рис. 3. Видно, что в отличие от легирования сплавом Al-Sn, то есть от тех условий, при которых при электроискровом

легировании образуются нанонити легкоплавкого компонента электрода (см. [1]), при легировании и Al, и Sn износостойких покрытий не образуется (табл. 1, 2, рис. 3,*a*). Кроме того, кажется очевидным, что определяющую роль в наблюдаемом эффекте чрезвычайно высокой степени износа контртела из закаленной стали при контакте с легированной поверхностью играет образование нанонитей не олова, а его оксида, поскольку при получении покрытий в атмосфере аргона подобного эффекта не наблюдается (рис. 3, $\delta$ ).

	- $        -$						
N п/п	Материал ЭИ/подложка	Режим	Атмосфера	Время обра- ботки, мин	$\Delta U$ , мг	$\Delta U^{ m cb}$ , мг	$\Delta U^{ m cb}$ / $\Delta U$
1	Al-Sn/Al	4	Аргон	2	13,0	1,9	0,15
2	Al-Sn/Al	6	Аргон	2	44,9	1,15	$2,6\cdot 10^{-2}$
3	Sn/Al	2	Воздух	4	12,9	1,5	0,12
4	Sn/Al	4	Воздух	2	8,6	0,4	0.05

Таблица 2. Результаты износных испытаний в различной атмосфере



Рис. 3. Относительный износ поверхностей при ЭИЛ на воздухе (а) и сравнение износа поверхностей (б) при обработке на воздухе (1) и в атмосфере аргона (2). Цифры на рис. 3, а соответствуют режимам обработки

О причинах аномально высокой степени износа контртела из закаленной стали, работающей в контакте с поверхностью, обработанной ЭИЛ с образованием нанонитей из легкоплавкого компонента. Кажется очевидным, что наблюдаемый эффект является "аномальным" в силу следующих причин: 1. Классические измерения микротвердости получаемых после ЭИЛ поверхностей показали, что она (микротвердость) практически не отличается от микротвердости основы (~ 100 кГ/мм<sup>2</sup>). 2. Результаты рентгенофазового анализа (ДРОН УМ1, FeK<sub>α</sub>-излучение, Mn фильтр,  $\theta/2\theta$  метод) показали, что либо покрытие является аморфным, либо концентрация измеряемых кристаллических компонентов находилась вне пределов измерения данным методом. Не было обнаружено ни кристаллических оксидов алюминия, ни оксидов олова. Однако элементный анализ (EDX-анализ, используемый совместно со сканирующей электронной микроскопией (SEM TESCAN и INCA Energy EDX, GB)) показал наличие и Al, и Sn в покрытии, причем как до, так и после испытаний (рис. 4). На рис. 4, а представлены два островка легированной поверхности, полученной после тестовых испытаний (опыт 12, табл. 1), между которыми находится практически необработанная поверхность. Видно, что в состав "островков" входят и Al, и Sn, а результатом испытаний является износ закаленной стали, в несколько раз превышающий износ покрытия (табл. 1).

Объяснить всю совокупность полученных результатов можно, предположив, что полученное покрытие представляет собой поверхность алюминиевого сплава с вкрапленными в него нанонитями  $SnO_2$ , которые и определяют свойства поверхности, обеспечивающие преимущественный износ контртела из закаленной стали. Действительно, микротвердость минерала касситерита, основу которого составляет  $SnO_2$ , находится в пределах 1008–1228 кГ/мм<sup>2</sup> [4]. Не исключено, что нанотвердость нанонитей из этого материала существенно превышает данную величину. Существование размерного эффекта твердости  $SnO_2$  описано в литературе [5].

Тот факт, что свойства покрытия практически не изменяются после частичного удаления поверхностного слоя в 0,2 мм, свидетельствует, что нанонити образуются по всему объему покрытия (в [1] методом сканирующей электронной микроскопии они были зафиксированы в поверхностном слое). Кроме того, они образуются при разных режимах ЭИЛ, но при более интенсивных режимах и использовании установки ALIER-31 их концентрация в покрытии больше (см. также [1]).



Рис. 4. Морфология поверхности после износных испытаний (опыт 12, табл. 1)(а), распределение алюминия (верхняя кривая) и олова (нижняя кривая) (б) в покрытии. Распределение концентраций алюминия и олова представлено в относительных единицах

#### Заключение

Обнаружен эффект аномального износа контртела из закаленной стали при испытаниях покрытий, полученных электроискровым легированием алюминиевого сплава электродом из сплава Al-Sn, при котором в состав покрытия переносятся нанонити из SnO<sub>2</sub>, образующиеся в процессе обработки. Поскольку микротвердость такого покрытия практически не отличается от микротвердости основы (~ 100 кГ/мм<sup>2</sup>), а при обработке электродами из индивидуальных компонентов (Al и Sn) подобного эффекта не наблюдается, предполагается, что причина его возникновения обусловлена включением в состав покрытия нанонитей, обладающих специфическими механическими свойствами. Отсутствие описанного выше эффекта при обработке в атмосфере аргона свидетельствует, что легкоплавкий компонент переносится в покрытие в виде нанонитей из оксида олова.

Авторы выражают благодарность О. Шикимака и Д. Грабко за полезное обсуждение результатов.

Финансовая поддержка работы осуществлена в рамках бюджетного финансирования АН Молдовы (Проект № 11.817.05.05.А "Электрофизикохимические методы получения и обработки новых материалов и покрытий, обладающих улучшенными функциональными свойствами"), а также бюджетного финансирования Приднестровского государственного университета им. Т.Г.Шевченко.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Yurchenko V.I., Yurchenko E.V., Fomichev V.M., Baranov S.A., Dikusar A.I. Obtaining of Nanovires in Conditions of Electrodischarge Treatment with Al-Sn Alloy. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009, **45**(4), 259–264.

2. Agafii V., Parsutin V. *Instalatie de incercare a materialelor la frecare*. Brevet de inventie *MD* 2966 C2 2006. 01.31, BOPI nr 1/2006.

3. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Кишинев: Штиинца, 1985. 196 с.

4. Лебедева С.И. Определение микротвердости минералов. М.: Изд. АН СССР, 1963. 104 с.

5. Grabco D., Harea E., Shikimaka O., Danitsa Z., Mirgorodskaya I., Zalamai V. Deformation Microstructures Near Vickers Indentation in SnO<sub>2</sub>/Si. *Nanoscale Phenomena. Fundamentals and Applications. Chapter7*. Eds. H. Hahn, A. Sidorenko, I. Tiginyanu. Series Nanoscale and Technology. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2009, 67–74.

> Поступила 22.02.11 После доработки 25.08.11

#### Summary

The effect of anomalous wear of the tempered steel counterbody during testing of coatings obtained by the electric spark plating (ESP) with alloy AlSn (20 wt% Sn) was observed. It is proposed that the reason for effect origin is the SnO<sub>2</sub> nanowires inclusion in the coating composition during ESP with electrode-tool formed of the mentioned alloy.

## СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ИЗ Со-W СПЛАВОВ, ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ИЗ ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Ж.И. Бобанова<sup>\*</sup>, В.И. Петренко<sup>\*</sup>, Г.Ф. Володина<sup>\*</sup>, Д.З. Грабко<sup>\*</sup>, А.И. Дикусар<sup>\*,\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Институт прикладной физики АН Молдовы, ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, <u>dikusar@phys.asm.md</u> <sup>\*\*</sup>Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь

Электролитические хромовые покрытия в силу своих функциональных свойств – высокой твердости и минимального коэффициента трения при отличной износостойкости в сочетании с коррозионной стойкостью – нашли широкое применение в промышленности. Однако в последнее время использование таких покрытий встречает все больше возражений по причине экологического вреда вследствие применения при их получении соединений шестивалентного хрома.

В настоящее время большой практический интерес вызывают сплавы металлов группы железа, соосажденные с вольфрамом, в частности Со-W. Для этих сплавов, полученных электроосаждением, характерно улучшение функциональных свойств в сравнении с параметрами сплавообразующих компонентов. Это обусловливает перспективу использования их в промышленности как термо-, износо- и абразивостойких, магнитожестких материалов [1, 2], обладающих высокой микротвердостью и являющихся альтернативой хромовым покрытиям [3–6]. Такие материалы могут быть востребованы в водородной энергетике, для обезвреживания сточных вод, токсичных выбросов промышленных предприятий и повышения экологической безопасности технологических процессов [7], а также для получения тонких пленок в электро- и радиотехнической промышленности.

При получении покрытий соосаждением металлов группы железа и тугоплавкого металла важную роль играет достигаемая при этом шероховатость поверхности.

Для уменьшения шероховатости и повышения качества покрытий в настоящее время разрабатываются различные способы. Электрохимические методы понижения шероховатости металлических поверхностей включают такие приемы, как анодное полирование подложки, частичное использование в процессе электроосаждения тока обратного направления или введение добавок в электролит для сглаживания катодных отложений в процессе их получения.

Положительный эффект по снижению шероховатости достигается при нестационарных режимах электролиза: асимметричного переменного, импульсного или реверсивного тока [8]. Одно из возможных решений – это подбор специальных добавок, вводимых в электролит, которые сочетают выравнивающие свойства с блескообразующими [9].

В настоящей работе приводятся результаты исследования возможности введения добавок в цитратный электролит для осаждения Co-W сплава с целью улучшения качества поверхности, а также их влияния на физико-механические свойства покрытия. Для получения блестящих и равномерных покрытий в качестве добавки в электролит выбрали бутиндиол. Процесс осаждения Co-W сплава неизбежно сопровождается выделением водорода, вследствие чего возникают различные дефекты, в частности питтинги, приводящие к повышению шероховатости поверхности. Для предотвращения питтинга вводили олеат натрия как поверхностно-активное вещество–смачиватель, которое может влиять на разряд водорода в приэлектродном слое и остаточные напряжения в покрытии.

#### Методика эксперимента

Для получения покрытий из Co-W сплавов использовали хорошо себя зарекомендовавший цитратный электролит [10–16] состава, г/л: кобальт сернокислый  $CoSO_4 \cdot 7H_2O - 56,2$ , лимонная кислота  $C_6H_8O_7 - 7,68$ , натрий лимоннокислый  $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O - 73,5$ , борная кислота  $H_3BO_3 - 40$ , натрий вольфрамовокислый  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O - 66,0$ . Концентрацию олеата натрия изменяли в пределах O-12 мг/л, бутиндиола – соответственно от 0 до 5 г/л.

Температуру раствора поддерживали на уровне  $60^{\circ}$ C; отношение площади образца к объему раствора S/V= 0,4 дм<sup>2</sup>/л. Осаждение осуществляли в гальваностатических условиях в ячейке с нераз-

<sup>©</sup> Бобанова Ж.И., Петренко В.И., Володина Г.Ф., Грабко Д.З., Дикусар А.И., Электронная обработка материалов, 2011, 47(6), 17–28.

деленным анодным и катодным пространством при катодной плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup>. Продолжительность электролиза – 60 мин. Толщина получаемых покрытий составляла ~ 25 мкм.

Сплавы осаждали на образцы из фольгированного медью гетинакса размером 25х25 мм. Материал образцов (подложки) выбран из следующих соображений. Металлические образцы (медные или стальные) необходимо изолировать с обратной стороны, а также они требуют определенной подготовки поверхности. Образцы из фольгированного изоляционного материала (на основе стеклотекстолита или гетинакса) имеют лишь одну рабочую поверхность, причем с изначально стандартной шероховатостью. Аноды были изготовлены из нержавеющей стали. Предварительно медные пластинки обезжиривали пастой на основе оксидов магния и кальция.

Оценку шероховатости поверхностей подложки и полученного покрытия из сплава Co-W проводили профилографическим способом с использованием профилографа Surtronic-25 (фирма Taylor-Hobson, Великобритания). Важный момент при измерении шероховатости и регистрации профиля покрытий – выбор самой процедуры измерения. Покрытия при осаждении получаются неравномерными с преимущественным ростом дендритов на краях и кромках образца. Поэтому для более точных измерений были выбраны образцы относительно больших размеров. Измерения проводили в продольном и поперечном направлениях относительно направления подвески образца при электролизе. Шероховатость определяли в 4–5 точках вдоль параллельных линий, отстоящих на ~ 5 мм друг от друга и от края образца. Таким образом, при измерении на 5–6 линиях получали до 25–30 значений шероховатости, что позволяло достаточно уверенно судить о достигаемой средней шероховатости полученного покрытия. Количественную оценку шероховатости производили по  $R_a$  – среднеарифметическому отклонению профиля от его средней линии. Совокупность полученных данных подвергали статистической обработке. Регистрацию профилограмм и их анализ осуществляли с применением программного обеспечения MountainsMap® 5.1

Выход по току (ВТ) сплава Co-W определяли гравиметрически по результатам электролиза, проводимого в гальваностатическом режиме. Выход по току рассчитывали исходя из средней величины электрохимического эквивалента сплава, равной 0,311 мг/Кл, представляющей среднее значение электрохимического эквивалента кобальта (Co(II)) и вольфрама (W(VI)). Как показывают расчеты, при изменении содержания одного из компонентов сплава от 0 до 100% электрохимический эквивалент изменяется не более чем на 1%, что не имеет принципиального значения в рамках настоящей работы.

Структурное состояние электролитических осадков исследовали методом рентгенофазового анализа с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-УМ1 (Fe-K<sub> $\alpha$ </sub>-излучение, Mn фильтр,  $\theta/2\theta$  метод).

Морфологию поверхности покрытий изучали электронно-микроскопическим методом на сканирующем микроскопе TESCAN VEGA. Определение локального химического состава было выполнено системами SEM. Содержание сплавообразующих элементов в покрытиях определяли из анализа спектра, полученного с помощью энергодисперсионного спектрометра INGA Energy EDX.

Микротвердость покрытий сплавами кобальт-вольфрам толщиной не менее 25–30 мкм определяли методом вдавливания алмазной пирамидки на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке индентора 20–50 мН и времени выдержки 10 с. Для каждой нагрузки индентора проводили пять контрольных измерений. Результаты обрабатывали статистически с последующим усреднением данных.

#### Характеристика исходной шероховатости и методы ее оценки

Основа, на которой идет электроосаждение, оказывает влияние на качество осадка, его мелкозернистость, форму роста и текстуру. Существенно она сказывается и на конечной шероховатости поверхностей. Поэтому перед осаждением сплавов на медную подложку фольгированного гетинакса оценивали шероховатость подложки.

Реальный рельеф поверхностей сложен, характеризуется повторяемостью, периодичностью и появлением неровностей определенных размеров, которые обычно разделяют на три вида: шероховатость, волнистость и погрешность формы. В данном случае нас интересуют изменение шероховатости и волнистость. Волнистость обусловлена появлением в электролите конвективных потоков, когда кинетика электроосаждения определяется скоростью ионного массопереноса. Величина и конфигурация неровностей, формирующих реальную поверхность основы, имеют статистический характер. Можно говорить о средней величине и наиболее типичной форме неровностей поверхности. Одни неровности в процессе электролиза сглаживаются, другие – могут углубиться. Поэтому изменение общей шероховатости поверхности дает лишь суммарный эффект изменения размеров отдельных неровностей.

Все образцы из фольгированного гетинакса перед использованием проверяли по состоянию поверхности и величине шероховатости. Микрорельеф медной поверхности фольгированного гетинакса, на которой осуществляли осаждение, приведен на рис. 1.



Рис. 1. Профилограммы образца, подготовленного к осаждению.  $a - профиль поверхности подложки (R_a = 0,20 мкм); б - волнистость поверхности подложки; в - шероховатость поверхности подложки ки после выделения волнистости (R_a = 0,16 мкм)$ 

Исследовали воздействие начальной шероховатости основы и ее предварительной обработки на конечную шероховатость покрытия. Для этого проводили осаждение Co-W покрытия из вышеуказанного цитратного электролита на медную подложку, которая подвергалась предварительной электрополировке, и на подложку из фольгированного гетинакса, предварительно обезжиренную.

Начальная шероховатость отполированной медной подложки  $R_a = 0,10$  мкм, начальная шероховатость пластины из фольгированного гетинакса была несколько больше –  $R_a = 0,15-0,20$  мкм. Осаждение покрытий на медную основу при условиях осаждения, указанных выше, приводило к значительному повышению шероховатости получаемого покрытия сплава Co-W (рис. 2).



Рис. 2. Профилограмма поверхности образца после осаждения покрытия из электролита без добавки ( $R_a = 0.97$  мкм)

При осаждении Co-W покрытия на полированную медную поверхность с меньшей исходной шероховатостью после нанесения покрытия параметр шероховатости  $R_a$  был на 0,1–0,2 мкм меньше, чем при нанесении на медную обезжиренную поверхность фольгированного гетинакса. Для целей на-

стоящей работы этот факт не имеет существенного значения, поскольку важным было качественно определить влияние добавок без учета наследования исходной шероховатости. Использованные образцы, обладающие достаточно постоянным качеством поверхности, позволяли это сделать.

Благоприятное действие электрополировки можно объяснить следующим образом. Большая часть гальванических осадков хорошо воспроизводит структуру подложки, причем в зависимости от состава электролита и условий электролиза такое воспроизведение может проявиться в большей или меньшей степени. При механической обработке поверхностный слой отличается структурной беспорядочностью. Легко- и трудно-воспроизводимые ориентации зерен подложки могут оказаться как на выступах, так и во впадинах микрорельефа, а структура подложки не оказывает влияния на последующий рост.

В случае предварительной электрополировки подложки структуры, воспроизведение которых осадком облегчено, растворяются быстрее. Это приводит к тому, что структурная ориентация подложки, воспроизведение которой осадком требует большой работы, располагается после электрополировки на выступающих местах микропрофиля, тем самым замедляя рост шероховатости.

При получении покрытий Co-W из электролита с добавками ПАВ могут возникнуть диффузионные ограничения в доставке разряжающихся ионов. Если основа идеально гладкая, то условия доставки ионов ко всем точкам микропрофиля поверхности одинаковы и диффузионные процессы не играют существенной роли.

Характер влияния основы на рост осадка и развитие шероховатости осадка можно объяснить воспроизведением ее структуры осадком, который, копируя структуру основы на различных микроучастках катода, растет неодинаково: если микроучастки, на которых осадок растет более быстро, располагаются на выступах микрорельефа, шероховатость будет возрастать, если они концентрируются в основном во впадинах, то должно наблюдаться сглаживание поверхности.

Поскольку цель работы – выяснение принципиальной возможности применения выравнивающих и блескообразующих добавок для снижения шероховатости, то задача достижения ее минимальной величины не ставилась, и в дальнейшем применялись только образцы из фольгированного гетинакса с предварительно обезжиренной поверхностью.

В результате предварительных экспериментов выяснилось, что на поверхности полученного покрытия отчетливо проявляются следы "струйности" – канавки, образованные восходящими потоками электролита вследствие подъема пузырьков газа. Микроскопические наблюдения показали, что направленность канавок не связана с ориентацией образца при электролизе, а обусловлена особенностями самого образца. Анализ профилограмм позволяет выделить погрешности ближнего и дальнего порядка, разграничить собственно шероховатость и волнистость поверхности. Видно, что на образце изначально существует волнистость профиля с высотой неровности около 1 мкм и шагом ~ 1 мм (рис. 1). Несмотря на высокую плотность и однородность гетинакса, технология нанесения металлической фольги создает наблюдаемые дефекты. Дефекты такого рода в значительно большей степени присущи фольгированному стеклотекстолиту, и по этой причине он не может быть использован в настоящей работе. После выделения волнистости оцениваемая шероховатость снижается с 0,20 до 0,16 мкм (рис. 1), то есть на фоне шероховатости покрытия, достигающей ~ 1 мкм, при оценке влияния улучшающих качество поверхности добавок волнистость не существенна. Учитывая вышеприведенные факты, можно принять величину исходной шероховатости  $R_a = 0,20$  мкм и ниже.

#### Влияние органических добавок на шероховатость Со-W покрытий

Сравнение рис. 1 и 2 показывает, что при использовании исходного электролита без добавок формируется поверхность с дефектами гораздо большей величины, с гораздо более выраженной неоднородностью и высотой выступов на поверхности подложки.

Рис. 3, 4 иллюстрируют изменение шероховатости Со-W осадков в зависимости от концентрации ПАВ.

С увеличением концентрации олеата натрия от 1 до 5 мг/л шероховатость снижается (рис. 3) до  $R_a \sim 0,3$  мкм и практически стабилизируется на этом уровне. Изменение концентрации бутиндиола в растворе оказывает гораздо более сильное влияние на шероховатость сплава. С повышением концентрации бутиндиола до 1 г/л шероховатость  $R_a$  значительно снижается – до 0,2 мкм, но дальнейшее увеличение концентрации до 3 г/л приводит к росту значений  $R_a$  до 0,55 мкм (рис. 4). Как видим, добавка олеата натрия способна снизить шероховатость до определенного уровня, но не позволяет обеспечить дальнейшее ее уменьшение до уровня шероховатости подложки. В этом отношении более перспективно применение бутиндиола.

Анализ профилограмм поверхности покрытий, полученных с применением добавки бутиндиона, подтверждает этот вывод (рис. 5). В этом случае поверхность существенно более сглажена, от-

сутствуют выраженные дефекты (как выступы, так и впадины). Это хорошо видно на меньшем отрезке (1 мм) профиля, где показатель шероховатости  $R_a = 0,08$  мкм.



*Рис. 3. Зависимость шероховатости Со-W Рис. 4. Зависимость шероховатости Со-W покры*покрытий от содержания олеата натрия в тий от содержания бутиндиола в электролите электролите



Рис. 5. Профилограмма поверхности образца после осаждения покрытия из электролита с добавкой 0,55 г/л бутиндиола. a – профиль поверхности ( $R_a = 0,21$  мкм); б – выделенная шероховатость; e – шероховатость поверхности на отрезке 2,5 мм после выделения волнистости ( $R_a = 0,14$  мкм); c – шероховатость поверхности покрытия на отрезке 1 мм профилограммы ( $R_a = 0,08$  мкм)

Совместное применение двух добавок не изменяет наблюдаемой картины в целом, но снижает величину *R*<sub>a</sub> в более широком диапазоне изменения концентрации бутиндиола (рис. 6).

В исследованном диапазоне изменения концентрации обеих добавок величина  $R_a$  была 0,25–0,35 мкм. При высоком содержании бутиндиола, когда шероховатость возрастала, заметно сказывалось подавляющее влияние олеата. Следовательно, одновременное введение двух добавок можно использовать для расширения диапазона условий, при которых возможно достижение требуемого качества поверхности.

Профилограмма поверхности покрытия, полученного из такого электролита, также подтверждает этот вывод (рис. 7). На профиле отсутствуют заметно выраженные дефекты, а основная погрешность определяется волнистостью.



*Рис. 6. Зависимость шероховатости осадка Со-W от добавки бутиндиола при следующем содержании олеата натрия в электролите, мг/л: 1 – 0,4, 2 – 4,0; 3 – 6,0* 



Рис. 7. Профилограмма поверхности образца после осаждения покрытия из электролита с добавкой 1,5 г/л бутиндиола и 6,0 мг/л олеата натрия ( $R_a = 0,23$  мкм)

Из представленных экспериментальных данных видно, что введение этих добавок в электролит способствует получению менее шероховатых осадков, но бутиндиол оказывает более сильное влияние на шероховатость осажденных слоев Co-W в сравнении с добавкой олеата натрия. При концентрации олеата натрия более 4 мг/л шероховатость практически не изменяется. Известно, что олеат натрия слабо адсорбируется на поверхности. Предполагается, что его адсорбция имеет физическую природу. Напротив, бутиндиол, образуя прочную связь с поверхностью электрода, адсорбируется необратимо, что может оказывать более значительное влияние на выравнивание поверхности.

Выравнивающее действие бутиндиола можно объяснить исходя из положений адсорбционнодиффузионной теории, согласно которой сглаживание микрорельефа поверхности катода происходит потому, что поверхностно-активные добавки адсорбируются на микровыступах поверхности в большем количестве, чем в микроуглублениях. Адсорбция добавок главным образом на выступах замедляет (ингибирует) осаждение металла на этих участках по сравнению с микроуглублениями, металл наращивается в микронеровностях, что вызывает перераспределение тока, приводящее к выравниванию покрываемой поверхности.

Поэтому следует ожидать влияния добавок на морфологию, микроструктуру, микротвердость полученных осадков Со-W сплавов.

#### Влияние добавок на выход по току

Оптимизация состава электролита обычно предполагает учет как минимум двух параметров – качества поверхности и производительности, поскольку сглаживающее действие ПАВ может иметь следствием существенное подавление скорости осаждения покрытия. Степень такого замедления скорости осаждения отражает величина выхода металла по току.

Добавка олеата натрия незначительно изменяла выход по току покрытий, снижая его от 97% при осаждении из исходного электролита до почти постоянной величины ~ 87% в диапазоне изменения концентрации олеата натрия от 0,03 до 6 мг/л (рис. 8). Выход по току Со-W осадков, полученных из электролитов с различным содержанием бутиндиола (рис. 9), а также бутиндиола и олеата натрия (рис. 10), уменьшался в зависимости от содержания бутиндиола. Но введение олеата натрия в электролит с бутиндиолом приводит к заметному изменению ВТ. Несмотря на то что олеат натрия несколько уменьшает ВТ, его значение остается высоким и практически постоянным во всем диапазоне изменения концентрации олеата (рис. 8). При одновременном введении двух добавок и содержании олеата натрия в концентрации 0,4 мг/л изменение ВТ с ростом концентрации бутиндиола (рис. 10, кривая 1) происходит почти так же, как в электролите, содержащем только бутиндиол, но при больших концентрациях олеата происходит его значительное – до 2,5–3 раз – снижение независимо от содержания бутиндиола (рис. 10, кривая г происходит почти так же, как в электролите, так как при сохранении малой шероховатости покрытий при этих условиях снижается производительность процесса. Выявление причин этого явления требует отдельного исследования.





Рис. 8. Выход по току Со-W покрытий в зависимости от концентрации олеата натрия. Пунктиром показана величина выхода по току в электролите без добавок

Рис. 9. Выход по току Со-W покрытий в зависимости от концентрации бутиндиола



Рис. 10. Выход по току Со-W покрытий в зависимости от концентрации бутиндиола при различных концентрациях олеата натрия, Mr/n: 1 - 0, 4, 2 - 4, 0, 3 - 6, 0

Выход по току сплава Co-W, полученного из электролита с добавками ПАВ, во всех случаях оказался ниже, чем выход по току сплава, полученного в тех же условиях, но из электролита, не содержащего органических добавок.

Этот факт может коррелировать с различным содержанием вольфрама в составе сплава. Перенапряжение водорода на вольфраме ниже, чем на кобальте, и это должно приводить к понижению выхода по току при увеличении содержания вольфрама в сплаве, однако наибольший выход по току соответствовал максимальному содержанию вольфрама в сплаве (табл. 1). С другой стороны, при наличии бутиндиола в электролите уменьшается и ВТ, и содержание вольфрама в сплаве. Из этого следует, что прямая корреляция между содержанием вольфрама в сплаве, получаемом из электролита с добавками ПАВ, и величиной выхода по току отсутствует.

Снижение выхода по току в присутствии выравнивающих добавок, уменьшающих шероховатость Co-W покрытий, может быть связано с деполяризирующим действием добавки на разряд ионов водорода, изменением pH в прикатодном слое и в объеме электролита. Измерения pH в объеме электролитов с добавками бутиндиола и олеата натрия показали, что pH раствора не зависит от природы и концентрации добавки и сохраняется практически на уровне стандартного раствора. Возможно, при повышении pH в приэлектродном слое в результате защелачивания прикатодного пространства образуются интермедиаты, восстановление которых изменяет выход по току, и с повышением концентрации добавки в растворе выход по току Co-W сплава снижается.

Таблица 1. Зависимость содержания вольфрама в электроосажденном сплаве Co-W и выхода по току от содержания ПАВ в электролите

Электролит	Содержание W,	Выход по току, %
	% масс.	
Без добавок	46	98
С добавкой 6 мг/л олеата натрия	48	86
С добавкой 0,55 г/л бутиндиола	29	46
С добавкой 6 мг/л олеата натрия и 0,55 г/л	32	28
бутиндиола		

Следовательно, можно предположить, что выравнивание поверхности покрытия обусловливается не только повышением концентрации добавки на микровыступах и снижением на них плотности тока, но и уменьшением на них выхода по току сплава кобальт-вольфрам по сравнению с микровпадинами, что, вероятно, связано с изменением рН в приэлектродном слое. Поверхностно-активные вещества, обладающие хорошими выравнивающими свойствами, снижающими шероховатость покрытий, одновременно адсорбируются на катоде, включаются в осадок и при увеличении их концентрации в растворе снижают выход по току.

#### Действие добавок на структуру

Результаты рентгенофазовых исследований представлены на рис. 11-13.

При сравнении структурных характеристик осадков Co-W, полученных из электролитов с добавками олеата натрия и бутиндиола и в отсутствие последних, обнаружено различие в микроструктуре сплавов Co-W, связанное с различными условиями осаждения.

При получении осадков кобальт-вольфрам, полученных из электролита без добавок, образуется кристаллическое соединение, близкое по составу к Co<sub>3</sub>W, поскольку есть на дифрактограмме и другие рефлексы, это подтверждает его дифракционный спектр с острыми дискретными линиями d = 2,21, 1,95, 1,28 Å, что соответствует справочным данным (ASTM, 2-1298) (рис. 11).



Рис. 11. Дифрактограмма образца, полученного из стандартного электролита, не содержащего добавки бутиндиола и олеата натрия

Введение в электролит добавок бутиндиола или олеата натрия способствует аморфизации осажденного  $Co_3W$  (рис. 12–13). Дифрактограммы образцов, полученных из электролитов с добавками олеата натрия и бутиндиола, аналогичны (рис. 12–13) и содержат одну широкую размытую линию. Максимумы этих линий ( $d \sim 2,04-2,02$  Å) близки к положению 002 дифракционной линии поликристаллов, то есть осаждающиеся мелкодисперсные кристаллы укладываются преимущественно гранями (0001) гексагональной ячейки  $Co_3W$ .

Таким образом, добавление бутиндиола и олеата натрия в электролит для осаждения сплава способствует аморфизации покрытий Co-W, образованию текстурированного покрытия, переход поликристаллической структуры в нанокристаллическую.

#### Влияние добавок на морфологию

Добавки ПАВ заметно влияют на внешний вид покрытия: из электролита без добавок осаждаются матовые осадки, а при их введении – блестящие.





Интенсивность

Рис. 12. Дифрактограмма Со-W покрытий, полученных из электролита с добавкой 6,0 мг/л олеата натрия

Рис. 13. Дифрактограмма Со-W покрытий, полученных из электролита с добавкой 0,55 г/л бутиндиола

Результаты исследования показывают (рис. 14), что Со-W покрытия формируются как мелкокристаллические осадки без видимых дефектов. Это связано с тем, что содержание вольфрама в сплаве увеличивает число зародышей и способствует изменению состава сплава, уменьшению размера кристаллитов. Образование наблюдаемой продольной канавчатой структуры, с учетом данных определения профилограмм, видимо, является следствием исходной волнистости поверхности, которая может в некоторой степени усугубляться в процессе электролиза. Следует отметить довольно высокую хрупкость получаемых покрытий: при измерениях микротвердости происходит образование кольцевых трещин вокруг места вдавливания индентора микротвердомера (рис. 14). Электронные микрофотографии в целом подтверждают наблюдаемую картину (рис. 15).





Рис. 14. Микрофотография образца, получентиндиола

Рис. 15. Электронная микрофотография образного из электролита с добавкой 0,55 г/л бу- ца, полученного из электролита с добавкой 1.5 г/л бутиндиола и 6.0 мг/л олеата натрия

Анализ распределения кристаллитов по размерам показал, что для исследуемых покрытий характерен разброс кристаллитов по размерам и при электрокристаллизации сплава Co-W из электролита, не содержащего органические добавки, формируется неоднородная структура.

При исследовании морфологии поверхности электролитически осажденных Со-W пленок методом сканирующей электронной и оптической микроскопии обнаружено, что на покрытии из электролита с добавками и на отдельных участках поверхности покрытия из стандартного электролита образуются сфероиды, имеющие в диаметре от 0,2 до 16 мкм.

Морфология кобальт-вольфрамовых сплавов имеет поверхностную структуру с наличием микросфероидов и микротрещин. Образование сфероидов характерно для металлов, выделяющихся на катоде с большим перенапряжением, особенно при наличии фазовых пленок [17]. Особенный интерес представляют сфероиды, которые относятся к так называемым "соматоидным структурам", характерным для мелкокристаллических осадков. Сфероиды состоят из образований, имеющих вид шаровых сегментов или полусфер, на которых образуются вторичные сегменты меньших размеров. Размеры образовавшихся сфероидов приведены в табл. 2.

На начальных стадиях образования сплава Со-W возникает множество сфероидов размером 0,2 мкм. В процессе дальнейшего роста образуются сфероиды, достигающие в диаметре 16 мкм. При введении добавок ПАВ в начале осаждения также обнаружены сфероиды диаметром 0,2 мкм, но при увеличении толщины покрытия он увеличивался до 4,8 мкм. Можно предположить, что крупные сфероиды состоят из более мелких образований, которые по мере роста прочно связываются между собой, образуя более крупные агрегаты. Однако на осадках из электролитов с добавками они не столь велики вследствие блокирующего действия последних.

Таблица 2. Зависимость размера сфероидов электроосажденного сплава Co-W от содержания ПАВ в электролите

Электролит	Диаметр сфероидов, мкм	
Без добавок	16	
С добавкой олеата натрия 6,0 мг/л	8,0	
С бутиндиолом 0,55 г/л	4,4	
С добавкой олеата натрия 6,0 мг/л и бутиндиола 0,55 г/л	4,8	

Введение в электролит олеата натрия приводит к уменьшению диаметра сфероидов до 8,0 мкм, при добавлении бутиндиола – до 4,0 мкм. Добавка бутиндиола в гораздо большей степени уменьшает диаметр образовавшихся сфероидов (табл. 2). Вероятно, ПАВ блокируют центры нуклеации, тормозят линейный рост кристаллов, понижают работу образования зародышей и способствуют уменьшению возникающих на катоде зародышей при одновременном увеличении их числа.

Шероховатость осадков и основные причины, обусловливающие появление неровностей, непосредственно связаны с развитием и ростом зерен, их размерами и равномерностью по величине. Поверхностно-активные добавки бутиндиола и олеата натрия одновременно способствуют формированию мелкозернистых осадков сплава Co-W и получению аморфной нанокристаллической структуры, что приводит к уменьшению шероховатости осадков и получению более гладких покрытий, которые можно применять для получения многослойных композиций.

#### Микротвердость сплава кобальт-вольфрам

Сплавы на основе вольфрама отличаются высокими механическими свойствами. В работах [1, 11] сообщается о наблюдаемом росте микротвердости  $H_v$  таких покрытий, осажденных в гальваностатическом режиме, при содержании W в покрытии ~ 40–50% (масс.) до  $H_v = 500-600 \text{ к}\Gamma/\text{мm}^2$  в сравнении со сплавообразующими металлами  $H_{v(Co)} = 130 \text{ к}\Gamma/\text{мm}^2$ ,  $H_{v(W)} = 350 \text{ к}\Gamma/\text{мm}^2$ .

При осаждении Co-W сплавов из исследуемых электролитов микротвердость покрытий уменьшается с увеличением концентрации добавок. При концентрациях добавок в электролите, обеспечивающих получение покрытий с наименьшей шероховатостью, их микротвердость составляет 480 и 390 кГ/мм<sup>2</sup> соответственно для бутиндиола и олеата натрия при совместном присутствии (рис. 16, табл. 3).



Рис. 16. Зависимость микротвердости осадка от содержания бутиндиола в электролите Таблица 3. Микротвердость покрытий при осаждении из электролитов с добавками ПАВ

Концентраци	ия ПАВ	Muuroomaanu $\kappa \Gamma / \alpha \kappa^2$	
Бутиндиол, г/л	Олеат натрия, мг/л	микротвердость, кі /мм	
0,75	4,0	390	
0,75	11,6	165	
2,0	11,6	132	

При наличии в растворе электролита бутиндиола возрастают внутренние напряжения, которые приводят к растрескиванию покрытий (см. рис. 14). Использование добавки олеата натрия обес-

печивает снижение внутренних напряжений в покрытии, что может быть связано с созданием новых условий осаждения, когда скорости зародышеобразования и роста кристаллитов становятся сопоставимыми.

Микротвердость сплавов кобальта с вольфрамом, а также физико-механические свойства зависят от содержания W в сплаве. В данном случае достаточно высокие значения микротвердости при использовании в качестве добавки бутиндиола ( $H_v = 480 \text{ к}\Gamma/\text{мm}^2$ ) можно объяснить аморфизацией сплава, повышением равномерности осадка. А появление внутренних напряжений в покрытиях может быть связано с адсорбцией молекул бутиндиола или продуктов его электрохимического превращения по границам зерен, вследствие чего происходят снижение прочности и охрупчивание.

#### Выводы

Выполненные сравнительные исследования формирования поверхности покрытий сплавами Co-W из цитратного электролита с применением органических добавок показали возможность значительного снижения шероховатости вплоть до уровня, близкого к величине исходной шероховатости подложки. Влияние олеата натрия и бутиндиола на формирование шероховатости заметно отличается, однако в обоих случаях введение этих добавок приводит к снижению ее величины. Исследованные ПАВ способствуют увеличению дисперсности Co-W покрытий и переходу их от кристаллического ультрадисперсного состояния к аморфному. Применение бутиндиола, несмотря на относительно низкую скорость осаждения, предпочтительно, поскольку обеспечивает более высокие значения микротвердости покрытия. Совместное применение исследованных добавок может способствовать расширению диапазона регулирования режима осаждения.

Работа выполнена в рамках институционального проекта № 11.817.05.05А "Электрофизикохимические методы получения и обработки новых материалов и покрытий, обладающих улучшенными функциональными свойствами", а также бюджетного финансирования Приднестровского государственного университета им. Т.Г. Шевченко.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Zech N., Podlaha E.J., Landolt D. Anomalous Codeposition of Iron-Group Alloys. I. Experimental Result. *J. Electrochem. Soc.* 1999, **146**, 2886–2891.

2. Elias N., Sridhar T.M., Gileadi E. Syntesis and Characterization on Nickel-Tungsten Alloy by Electrodeposition. *Electrochimica Acta*. 2005, **50**(14), 2899–2504.

3. Кудрявцев В.Н., Ярлыков М.М., Кабанда А. Электролитические сплавы на основе никеля (Ni-W, Ni-Mo) как возможная замена твердых хромовых покрытий, осаждаемых из хромовокислых электролитов. *Тез. Докл. Международной конф. и выставки «Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхностей»*. 4–8 июня 2001. М., 2001. С. 68.

4. Weston D.P., Shipway P.H., Harric S.J., Ching M.K. Friction and Sliding Wear Behaviour of Electrodeposited Cobalt and Cobalt-Tungsten Alloy Coatings for Replacement of Electrodeposited Chromium. *Wear*. 2009, **267**, 934–943.

5. Bobanova J.I., Dikusar A.I., Cesiulis X.Ye.H., Celis J.-P., Tsyntsaru N.I. and Prosycevas I. Micromechanical and Tribological Properties of Nanocristalline Coating of Iron-Tungstem Alloys Electrodeposited from Citrate Ammonia Solutions. *Russian Journal Electrochemistry*. 2009, **45**(8), 895–901.

6. Tsyntsaru N., Bobanova J., Cesiulis X.Ye.H., Dikusar A., Prosycevas I., Celis J.-P. Iron-Tungsten Alloys Electrodeposited under Direct Current from Citrate-Ammonia Plating Baths. *Surface Coatings Technology*. 2009, **203**(20–21), 2983–3332.

7. Коровин Н.В., Касаткин Э.В. Электрокатализаторы электрохимических устройств. Электрохимия. 1993, **29**(4), 448–460.

8. Костин Н.А., Кублановский В.С. Импульсный электролиз сплавов. Киев: Наук. Думка, 1996. 206 с.

9. Блестящие электролитические покрытия (Под редакцией Ю. Матулиса). Вильнюс, 1969. 590 с.

10. Silkin S.A., Tin'kov O.V., Petrenko V.I., Tsintsaru N.I., Dikusar A.I. Electrodeposition of the Co-W Alloys: Role of the Temperature. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2006, **4**, 7–13.

11. Grabko D.Z., Dikusar A.I., Petrenko V.I., Harea E.E., Shikimaka O.A. Micromechanical Properties of CoW Alloys Electrodeposited under Pulse Conditions. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2007, **43**(1), 11–17.

12. Kublanovsky V., Bersirova O., Yapontseva Yu., Tsintsaru N., Belevsky S., Dikusar A. Electrodeposition of Cobalt-Tungsten Alloys from Citrate Electrolyte on Steel, its Corrosion Characteristics. *Physico-Chemical Mechanics of Materials*. 2007, **6**, 80–90.

13. Tsintsaru N.I., Belevsky S.S., Volodina G.F., Bersirova O.L., Yapontseva Yu.S., Kublanovsky V.S., Dikusar A.I. Composition, Structure, and Corrosion Properties of Coatings of Co-W Alloys Electrodeposited under Direct Current. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2007, **43**(5), 312–317.

14. Tsintsaru N., Belevsky S., Celis J.-P. Tribological Behaviour of Electrodeposited Cobalt-Tungsten Coatings: Dependence on Current Parameters. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 2008, **86**, 301–307.

15. Tsintsaru N., Dikusar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova J., Sidelnikova S., Belevsky S., Yapontseva Yu., Bersirova O., Kublanovsky V. Tribological and Corrosion Properties of Electrochemical Coatings on the Base of Cobalt and Iron Superalloys. *Powder Metallurgy and Metals Ceramics*. 2009, (7/8), 66–78.

16. Belevsky S.S., Tsintsaru N.I., Dikusar A.I. Electrodeposition of Nanocrystalline Co-W Coatings from Citrate Electrolytes under Conditions of Controlled Hydrodynamic: II. The Electrodeposition Rate and Composition of the Coatings. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, **46**(2), 91–99.

17. Гамбург Ю.Д. Электрокристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-Л., 1997. 385 с.

Поступила 30.03.11 После доработки 17.08.11

#### **Summary**

Electrodeposition of Co-W alloy coverings from citrate electrolytes with brilliance-forming and smoothing additives was investigated. It is shown, that introduction of these additives in electrolytes of said type promote improvement of surface quality, approaching roughness of coating to roughness of the polished substrate. Application of such additives cause covering amorphization and improve physicomechanical characteristics of received platings.

### НАНЕСЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОДНИКОВ

#### В.Ю. Бакларь, А.Ю. Терехов, Н.И. Кускова

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

Уникальные электрические, магнитные оптические и прочностные свойства такого углеродного материала (УНМ), как углеродные нанотрубки (УНТ), показали возможности его широкого применения для решения задач электроники, материаловедения и других областей техники. Большинство способов получения УНТ основано на конденсации углерода, происходящей на подложке с нанесенным слоем катализатора. Применение в качестве катализаторов таких металлов, как Fe, Ni, Co, способствует получению одностеночных УНТ [1]. Так, например, при синтезе углеродных нанотрубок методом химического осаждения из пара и использовании катализатора (слой железа), нанесенного на подложку методом электроразрядного напыления, достигается непрерывный синтез вертикально ориентированных УНТ различной высоты, при этом чем больше поверхностная плотность частиц катализатора, тем больше высота и скорость роста УНТ. Электрический взрыв проводников (ЭВП) позволяет получать ультрадисперсные порошки металлов и УНМ, а также наносить покрытия из этих материалов на поверхности любой конфигурации. В связи с этим возникает возможность комплексного использования метода ЭВП как для синтеза наноматериалов, так и для их нанесения на различные подложки с целью дальнейшего использования в качестве катализаторов для повышения выхода и качества УНТ.

По сложившимся [2, 3] представлениям частицы при электрическом взрыве (ЭВ) могут образовываться двумя путями: непосредственно из жидкой фазы и в процессе конденсации разлетающегося пара. Размеры частиц, образовавшихся в результате действия этих двух механизмов, подчиняются существенно различающимся распределениям: образуются «остаточные» капли с характерным размером 1 мкм и частицы с размером порядка сотен ангстрем. Результаты моделирования [4, 5] эволюции частиц в процессе разлета продуктов электрического взрыва показали, что при равенстве удельной вводимой энергии  $\omega$  и удельной энергии сублимации вещества  $\omega_c$  первоначально присутствующие «остаточные» частицы при разлете сохраняют свой размер. Напротив, при  $\omega = 2\omega_c$  практически весь металл испаряется. Вариант  $\omega = 1,5\omega_c$  имеет промежуточный характер. Исходя из рассмотренных данных можно сделать вывод, что при  $\omega < \omega_c$  в продуктах взрыва преобладают частицы, образующиеся из капель; при  $\omega \ge \omega_c$  доминируют частицы, образующиеся при конденсации из паров разлетающегося вещества. Соответствующим образом в зависимости от энергии может изменяться размер частиц, а следовательно, и характер покрытия.

Цель данной работы – исследование влияния энергетических характеристик электрического взрыва металлических проводников на структуру и устойчивость полученного покрытия.

#### Методика эксперимента

Для проведения эксперимента был создан экспериментальный стенд (рис. 1), позволяющий генерировать электрические импульсы заданных параметров. В состав стенда входит автотрансформатор АОМН-40-220-75, обеспечивающий плавную регулировку напряжения первичной обмотки трансформатора-выпрямителя ОМТВ-5/50, с выходного выпрямителя которого через зарядное сопротивление осуществлялась зарядка емкостного накопителя энергии. В качестве последнего использованы конденсаторы типа ИК50-3. Коммутатором служил управляемый воздушный шаровой разрядник, на который с блока поджига подавался импульс высокого напряжения. Блок поджига БП запускался прямоугольным импульсом с выхода генератора Г5-63. Одновременно с генератора подавался синхроимпульс на вход синхронизации запоминающего осциллографа С8-17.

Электроразрядная камера имела следующую конструкцию. В прямоугольном корпусе, изготовленном из оргстекла, находилась электродная система, состоящая из двух электродов цилиндрической формы диаметром 16 мм. Электроды на торцевой части имели подпружиненные зажимы для улучшения контакта и простоты эксплуатации, а резьбовое крепление на стенке камеры позволяло регулировать разрядный промежуток. На одном из электродов крепился полый цилиндр (d = 16 мм и толщина стенки – 10 мм) с прорезью на торце ( $d_2 = 27$  мм), в которую помещалась подложка – прямоугольная сетка, свернутая в цилиндр. Таким образом, достигались одинаковые условия для нанесения покрытия по всей площади подложки.

<sup>©</sup> Бакларь В.Ю., Терехов А.Ю., Кускова Н.И., Электронная обработка материалов, 2011, 47(6), 29–34.



Рис. 1. Электрическая схема экспериментального стенда и общий вид электроразрядной камеры

#### Результаты эксперимента и их анализ

В качестве подложки использовалась латунная сетка толщиной 0,1 мм и размером ячейки 1х1 мм, свернутая в полый цилиндр. Проводником служила никелевая проволока круглого сечения диаметром 0,3 мм. Электрический взрыв проводников происходил в воздухе. Изменяли вводимую удельную энергию и расстояние от центра проводника до поверхности сетки. Первоначально было решено реализовать «согласованный» режим ЭВ, так как в данном случае наблюдается наиболее быстрое выделение энергии в канале разряда, параметры для реализации данного режима рассчитывались согласно [6].

В первом случае сетку сворачивали в цилиндр с внутренним диаметром 27 мм, сверху первой сетки помещали вторую для уменьшения пропускаемой способности поверхности нанесения. Проводник длиной 140 мм имел форму спирали для приближения канала разряда к поверхности сетки. Начальное напряжение равнялось 15 кВ, емкость накопительной батареи – 3 мкФ. Взрыв проводника происходил при «согласованном» режиме –  $\omega = \omega_c$ . Кривые тока и напряжения, характерные для данного режима ЭВ проводника, приведены на рис. 2. На первой стадии было взорвано 50 проводников, прибавка массы составила 220 мг для внутренней сетки и 180 мг – для внешней. Затем поверх внешней сетки накрутили фольгу из константана, в этом случае прибавка массы составила 430 мг на внутренней сетки и обрытия, наносимого при данном режиме, получены с помощью оптического микроскопа «Микротех ММО 1600» при увеличении х100 и х400 (рис. 3,*a*,*б*). Как видно из рисунков, поверхность имеет неоднородную пористую структуру, образованную остывшими крупными каплями металла, при этом покрытие достаточно неустойчиво.



Рис. 2. Характерная осциллограмма взрыва никелевого проводника.  $U_0 = 15 \text{ кB}, C = 3 \text{ мк} \Phi, d = 0,3 \text{ мм}, l = 140 \text{ мм}$ 





в

Рис. 3. Изображение покрытия, полученного при  $\omega = \omega_c$ , на расстоянии 13,5 мм от взрываемого проводника. Увеличение: ×100 (a), ×400 (б), ×12 (в)



Рис. 4. Изображение покрытия, полученного при  $\omega = \omega_c$ , на расстоянии 5,5 мм от взрываемого проводника. Увеличение: ×100 (a); ×400 (б); ×12 (в, г)

Во втором случае сетку сворачивали с внутренним диаметром 11 мм, что позволило еще больше приблизить поверхность нанесения к каналу разряда, удельная вводимая энергия равнялась энергии сублимации никеля. Для уменьшения зоны разлета частиц взрываемого проводника было решено поместить сетку в цилиндр из фольги. Длина проводника составляла 140 мм, как и первом случае. Начальное напряжение составляло 15 кВ, емкость накопительной батареи – 3 мкФ. Взрыв проводника происходил при согласованном режиме. После взрыва 50 проводников прибавка массы на сетке составила 1200 мг, на фольге – 620 мг.

Поверхность наносимого покрытия носит более равномерный характер по сравнению с предыдущим (рис.  $4, a, \delta$ ), но покрытие также неустойчиво к внешнему воздействию. При этом на поверхности фольги тоже образовался слой никеля (рис. 4, c), имеющий пористую крупнозернистую структуру в виде квадратных ячеек. Покрытие на фольге оказалось более устойчивым, чем на поверхности сетки.



Рис. 5. Характерная осциллограмма взрыва никелевого проводника.  $U_0 = 18 \text{ кB}, C = 3 \text{ мк} \Phi, d = 0,3 \text{ мм}, l = 98 \text{ мм}$ 



Рис. 6. Изображение покрытия, полученного при  $\omega = 2\omega_c$ , на расстоянии 13,5 мм от взрываемого проводника. Увеличение: ×100 (a), ×400(б), ×12 (в), ×20 (г)

В третьем случае удельную вводимую энергию увеличили вдвое, при этом сетку сворачивали в цилиндр с внутренним диаметром 27 мм и помещали в цилиндр из фольги. Длина проводника (прямого) составляла 98 мм. Начальное напряжение – 18 кВ, емкость – 3 мкФ. Взрыв проводника происходил при колебательном режиме. Кривые тока и напряжения, характерные для данного режима ЭВ проводника, приведены на рис. 5. После взрыва 50 проводников прибавка массы на сетке составила 130 мг, на фольге – 270 мг. Как видно по фотографиям с оптического микроскопа (рис. 6), поверхность покрытия имеет мелкозернистый слой никеля, то есть продукты ЭВ состоят из частиц, образующихся при конденсации из паров разлетающегося вещества. При этом данное покрытие оказалось более устойчивым к механическим повреждениям, чем образованное из крупных капель металла. В свою очередь слой металла, осевший на поверхность фольги (рис. 6,*г*), по внешнему виду напоминал чешуйчатую пленку и при механическом воздействии достаточно легко удалялся с поверхности фольги. Различия как для этого, так и для предыдущего случаев в прочностных характеристиках наносимого металлического слоя между покрытиями на поверхности латунной сетки и на поверхности константановой фольги изучены не были.

В четвертом случае сетку сворачивали в цилиндр с внутренним диаметром 11 мм. Длина проводника, начальное напряжение, емкость оставались такими же, как и в предыдущем эксперименте. Взрыв проводника происходил при колебательном режиме. Сетка также помещалась в цилиндр из фольги. После взрыва 50 проводников прибавка массы на сетке составила 400 мг. Характер нанесенного покрытия (рис. 7) такой же, как и в предыдущем случае, но при этом его толщина заметно больше, что связано с меньшим расстоянием от взрываемого проводника.

Вес и толщина покрытия, полученного при электровзрыве в случае  $\omega = \omega_c$ , значительно больше, чем полученного при  $\omega = 2\omega_c$ , что связано с большими размерами разлетающихся частиц, которые не позволяют им пролететь через ячейки сетки.





в

Рис. 7. Изображение покрытия, полученного при  $\omega = 2\omega_c$ , на расстоянии 5,5 мм от взрываемого проводника. Увеличение: ×100 (a), ×200 (б), ×400 (в), ×12 (г)

2

#### Заключение

Нанесенное электровзрывным методом на латунную сетку при  $U_0 = 15$  кВ,  $\omega = \omega_c$  никелевое покрытие, состоящее из хаотически расположенных застывших капель металла, является неустойчивым.

Для получения УНТ можно применять покрытие, образованное мелкодисперсными частицами никеля, осажденными из газовой фазы в процессе высокоэнергетических режимов электровзрыва проводников ( $U_0 = 18$  кВ,  $\omega = 2\omega_c$ ). Нанесенное покрытие однородно и устойчиво к механическим воздействиям.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Осипова И.В., Внукова Н.Г., Глущенко Г.А., Крылов А.С., Томашевич Е.В., Жарков С.М., Чурилов Г.Н. Никельсодержащие углеродные нанотрубки и наночастицы, полученные в плазме высокочастотной дуги. *Физика твердого тела*. 2009, **51**(9), 1857–1859.

2. Котов Ю.А., Яворовский Н.А. Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников. Физика и химия обработки материалов. 1978, (4), 24–28.

3. Глазунов Г.П., Корниенко Л.А., Косик Н.А., Митин Р.В., Шевтусев А.П. Некоторые свойства мелкодисперсных порошков, полученных электрическим взрывом проводников в газе высокого давления. Вопросы атомной науки и техники. Атомное материаловедение. 1978, (1), 21–24. 4. Волков В.П., Гаврилов В.Н., Литвинов Е.А. Гидродинамика разлета продуктов ЭВП. Получение тонких пленок и ультрадисперсных порошков. *Теплофизика высоких температур.* 1992, (6), 1203–1208.

5. Гаврилов В.Н. Динамика разлета продуктов электрического взрыва проводников. Автореферат дис. канд. физ.-мат. наук. Екатеринбург, 1993.

6. Kuskova N.I., Baklar' V.Yu. and Khainatskii S.A. Obtaining Ultrafine Metal Powders under Electric Explosion of Conductors in Liquid: Part III. The Optimum Mode for Explosion of Conductors in Gases; Comparison with Explosion in Liquid. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009, **45**(5), 382–386.

Поступила 23.03.11

#### Summary

Experimentally investigated is the influence of the energy response of electric explosion of metallic conductors on the structure and resistance of the substrate coating. It is established that at  $\omega = \omega_{c_c}$  nickel coating is unstable and consists of the chaotically located hardened drops of metal. The coating formed by the highly dispersed particles of nickel, deposited from a gas phase during the electro-explosion at  $\omega = 2\omega_c$  is homogeneous and resistant to mechanical effects.

# ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНИКЕ И ХИМИИ О ЗАРЯДКЕ И ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ДВУХ ПРОВОДЯЩИХ ШАРОВ В.А. Саранин<sup>\*</sup>, А.Б. Федоров<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Глазовский государственный педагогический институт им. В.Г. Короленко, ул. Первомайская, 25, г. Глазов, 427621, Россия, val-sar@yandex.ru, saranin@ggpi.org \*\*Глазовский инженерно-экономический институт (филиал ИжГТУ),

ул. Кирова, 36, г. Глазов, 427621, Россия,

fedorov@gfi.edu.ru

#### Введение

Изучение зарядки и взаимодействия двух заряженных проводящих шаров (сфер) имеет как прикладное (взаимодействие заряженных капель воды в атмосфере (см., например, [1–2]), взаимодействие частиц в газово-пылевой плазме [3]), так и научно-методическое значение. В частности, в [4] рассмотрены некоторые особенности совместной зарядки двух проводящих шаров, в [5] теоретически и экспериментально исследовано взаимодействие заряженных проводящих шаров. При этом серия экспериментов была проведена лишь для случая, когда один из шаров заряжен и изолирован, а второй все время поддерживается при одинаковом потенциале.

В настоящей работе вопрос о совместной зарядке освещен более широко, кроме того, теоретически и экспериментально рассмотрено взаимодействие шаров с равными потенциалами.

#### Емкостные коэффициенты

Пусть имеются два проводящих шара радиусами  $R_1$  и  $R_2$ , расположенных на расстоянии l между их центрами ( $l \ge R_1 + R_2$ ). Если шары расположены достаточно близко друг от друга и они заряжены, то за счет электрической индукции каждый из них будет наводить в другом индуцированные заряды (заряды-изображения). В результате при зарядке шаров до зарядов  $q_1$  и  $q_2$  их потенциалы  $\phi_1$  и  $\phi_2$  будут зависеть от каждого из зарядов, и наоборот. Если шары поддерживать при постоянных потенциалах, заряд каждого из них будет определяться потенциалами обоих. Поэтому в общем случае можем записать:

$$q_1 = c_{11}\phi_1 + c_{12}\phi_2, q_2 = c_{21}\phi_1 + c_{22}\phi_2.$$
(1)

Коэффициенты  $C_{ik}$  называются емкостными коэффициентами и зависят только от геометрии проводников и расстояния между ними. Причем коэффициенты  $c_{11}, c_{22} > 0$  представляют собой собственную емкость, а  $c_{12} = c_{21} < 0$  – взаимную емкость.

Для нахождения емкостных коэффициентов приведем следующие рассуждения (см., например, [4]). Пусть потенциал первого шара поддерживается равным единице  $\phi_1 = 1$ , а потенциал второго равен нулю  $\phi_2 = 0$  (шар заземлен). Тогда из (1) получаем

$$q_1 = c_{11}, \ q_2 = c_{12}. \tag{2}$$

Отсюда смысл соответствующих емкостных коэффициентов:  $c_{11}$  численно равен заряду на первом шаре, когда потенциалы шаров  $\phi_1 = 1$  и  $\phi_2 = 0$ , а  $c_{12}$  численно равен заряду на втором шаре при тех же условиях. Поместим в центр первого шара точечный заряд  $q_1^{(0)} > 0$ . Если  $q_1^{(0)} = \frac{R_1}{k}$ , то потенциал первого шара  $\phi_1 = 1$ . При этом во втором шаре возникнет индуцированный заряд  $q_2' < 0$  ( $q_2' -$ зарядизображение), расположенный на некотором расстоянии a от центра второго шара (рис. 1). Потенциал в произвольной точке A на поверхности второго шара по условию должен быть равен нулю:

$$\varphi_A = \frac{kq_1^{(0)}}{r_1} + \frac{kq_2'}{r_2} = 0 \quad \text{или} \quad \frac{kq_2'}{r_2} = -\frac{kq_1^{(0)}}{r_1}, \quad k = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}.$$
(3)

<sup>©</sup> Саранин В.А., Федоров А.Б., Электронная обработка материалов, 2011, 47(6), 35–44.

Если принять  $\left| q_{2}^{\prime} \right| = m q_{1}^{\left( 0 
ight)}$ , m – некоторый постоянный множитель, то

$$r_2 = r_1 m . (4)$$

Выразим  $r_1$  и  $r_2$  через параметры задачи и угол  $\alpha$ . Применив теорему косинусов к треугольникам  $C_1AC_2$  и  $q'_2AC_2$ , получим

$$r_1^2 = R_2^2 + l^2 - 2R_2 l\cos\alpha, \quad r_2^2 = R_2^2 + a^2 - 2R_2 a\cos\alpha.$$
(5)



Рис. 1. К нахождению емкостных коэффициентов

Возведем (4) в квадрат и учтем правые части (5):

$$R_2^2 + a^2 - 2R_2 a \cos \alpha = R_2^2 m^2 + m^2 l^2 - 2m^2 R_2 l \cos \alpha.$$
(6)

Поскольку точка A, определяющая угол  $\alpha$ , выбрана произвольно, то равенство (6) должно иметь место при любых  $\alpha$ , что возможно, если коэффициенты при соз  $\alpha$  в правой и левой частях (6) одинаковы. Это дает

$$a = m^2 l \implies m^2 = \frac{a}{l}.$$
(7)

После подстановки т в (6) найдем

$$a = \frac{R_2^2}{l}.$$
(8)

Тогда из (7) получаем

$$m = \frac{R_2}{l} \,. \tag{9}$$

В результате индуцированный на втором шаре заряд равен

$$q_2' = -q_1^{(0)} \frac{R_2}{l} = -\frac{R_1 R_2}{kl}.$$
 (10)

Этот заряд изменяет потенциал первого шара, делая его отличным от единицы. Чтобы добиться вновь  $\phi_1 = 1$ , надо разместить на первом шаре заряд – изображение второго порядка  $q'_1$  от заряда  $q'_2$ . Величина и его положение находятся аналогично тому, как это делалось для  $q'_2$ . Новый заряд  $q''_1$  даст изображение третьего порядка во втором шаре  $q'''_2$  и так далее. Таким образом, на каждом из шаров полный заряд, а следовательно, и емкостные коэффициенты определяются как бесконечные суммы:

$$c_{11} = q_1 = q_1^{(0)} + \sum_{n=1}^{\infty} q_1^{(2n)}, \quad c_{21} = q_2 = \sum_{n=1}^{\infty} q_2^{(2n-1)}.$$
 (11)

Явные выражения для емкостных коэффициентов в системе двух шаров получены, например, в [6] и равны

$$c_{11} = \frac{1}{k} R_1 R_2 \sinh\beta \sum_{n=1}^{\infty} \left[ R_2 \sinh n\beta + R_1 \sinh(n-1)\beta \right]^{-1}$$

$$c_{12} = -\frac{R_1 R_2 \sinh\beta}{kl} \sum_{n=1}^{\infty} (\sinh n\beta)^{-1}, \ k = 1/4\pi\varepsilon_0,$$
  
$$c_{22} = \frac{1}{k} R_1 R_2 \sinh\beta \sum_{n=1}^{\infty} [R_1 \sinh n\beta + R_2 \sinh(n-1)\beta]^{-1}.$$
 (12)

Здесь параметр В связан с расстоянием между центрами шаров соотношением

$$\cosh\beta = \frac{x^2(1+\gamma)^2 - (1+\gamma^2)}{2\gamma}, \ x = \frac{l}{R_1 + R_2}, \ \gamma = \frac{R_1}{R_2}.$$
 (13)

Из (10) видно, что  $|q'_2| < q_1^{(0)}$ , и так все последующие заряды-изображения по величине меньше зарядов-источников, поэтому ряды (11, 12) сходятся.

С точностью до изображений первого порядка получаем

$$c_{11} = \frac{R_1}{k}, \ c_{21} = c_{12} = -\frac{R_1 R_2}{kl}, \ c_{22} = \frac{R_2}{k}.$$
 (14)

Нетрудно убедиться, что на больших расстояниях между шарами, то есть при β >> 1, выражения (12) стремятся к (14).

#### Совместная зарядка шаров

Представляют интерес два случая совместной зарядки проводящих шаров: а) перезарядка шаров: шары предварительно заряжены и изолированы, затем их соединяют проволочкой или приводят в соприкосновение (либо их потенциалы выравниваются за счет искрового разряда); б) зарядка шаров: шары подключают к одному и тому же полюсу источника напряжения.

1. Итак, пусть шары имеют заряды  $q_{10}, q_{20}$ , а их общий заряд  $q_{12} = q_{10} + q_{20}$ . Очевидно, при соприкосновении шаров или после соединения их проволочкой потенциалы шаров будут одинаковыми, а их заряды определятся равенствами

$$q_1 = U'(c_{11} + c_{12}), \quad q_2 = U'(c_{22} + c_{21}).$$
 (15)

Но при этом должен еще выполняться закон сохранения заряда:

$$q_1 + q_2 = q_{12} \,. \tag{16}$$

Подставив (16) в (15), находим потенциал шаров, а затем и их новые заряды:

$$U' = \frac{q_{12}}{c_{11} + c_{22} + 2c_{12}},$$

$$q_{1} = q_{12} \frac{c_{11} + c_{12}}{c_{11} + c_{22} + 2c_{12}}, \quad q_{2} = q_{12} \frac{c_{22} + c_{12}}{c_{11} + c_{22} + 2c_{12}}.$$
(17)

Первое приближение (14) в этом случае дает

$$q_{1} = q_{12} \frac{\gamma(x(\gamma+1)-1)}{x(\gamma+1)^{2} - 2\gamma}, \quad q_{2} = q_{12} \frac{(x(\gamma+1)-\gamma)}{x(\gamma+1)^{2} - 2\gamma}.$$
(18)

В частности, для соприкасающихся шаров имеем

$$q_1 = q_{12} \frac{\gamma^2}{\gamma^2 + 1}, \quad q_2 = q_{12} \frac{1}{\gamma^2 + 1}.$$
 (19)

Расчет зарядов шаров при их соприкосновении на компьютере в MathCAD (при x = 1,001, что соответствует почти соприкасающимся шарам, в суммах (12) удерживалось до 200 слагаемых) по формулам (17) с учетом (12), (13) при разных отношениях их радиусов дает кривые, изображенные сплошными линиями на рис. 2. Штриховыми кривыми показаны соответствующие зависимости, построенные по формулам (19). Видно, что уже первое приближение дает результаты, близкие к практически точному решению.



Рис. 2. Зависимость зарядов соприкасающихся шаров от отношения радиусов при их изоляции от внешних источников напряжения

2. Пусть теперь шары подключены к одной и той же клемме источника напряжения и имеют потенциал U относительно бесконечности. Тогда их заряды определяются соотношением (15) при U' = U. В частности, в случае одинаковых шаров  $\gamma = 1$  выражения (15) сводятся к следующему [5]:

$$q = \frac{UR}{k} \left( \sinh\beta \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{\sinh n\beta} \right).$$
(20)

Предел соприкосновения шаров означает  $\beta \rightarrow 0$ , поэтому

$$q = \frac{UR}{k} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} = \frac{UR}{k} \ln 2 \approx 0,693 \frac{UR}{k}.$$
 (21)

Таким образом, если шары находятся в соприкосновении и подключены к одному и тому же полюсу источника напряжения, то каждый из них получает заряд  $q_{\infty} \ln 2 \approx 0.7 q_{\infty}$ , где  $q_{\infty} = UR/k$  – заряд, получаемый каждым шаром в случае, когда они находятся на бесконечно большом расстоянии друг от друга и индуктивно не связаны. Соответствующие выводы можно сделать и для емкости системы двух шаров. Вычисление зарядов шаров различного радиуса, находящихся в соприкосновении и подключенных к одной из клемм источника напряжения по формулам (12), (13), (15), показывает, что заряд большего шара стремится к  $UR_2/k$ , а меньшего - к нулю. Это иллюстрируется соответствующими кривыми на рис. 3 (заряды вычислялись при x = 1,001 в единицах  $UR_1/k$  и  $UR_2/k$ ).

При этом, как показано в работе [5], предел малых отношений  $R_1/R_2$  соответствует случаю шарика  $R_1$ , соприкасающегося с бесконечной проводящей плоскостью, который интересен с практической точки зрения [7], поэтому остановимся на нем подробнее. Поскольку, как показано выше, при соприкосновении заряды шаров пропорциональны квадратам их радиусов, представим заряд меньшего шара в виде

$$q_{1} = f \frac{UR_{1}}{k} \left(\frac{R_{1}}{R_{2}}\right), \quad f = \frac{k}{R_{1}} \left(\frac{R_{2}}{R_{1}}\right) (c_{11} + c_{12}), \quad (22)$$

f – безразмерный множитель. Чтобы найти его значение в асимптотическом случае  $R_1 / R_2 \rightarrow 0$ , разложим емкостные коэффициенты  $c_{11}, c_{12}$  в ряд по  $\gamma = R_1 / R_2 <<1$  и  $\beta <<1$  (соприкасающиеся шары). В формуле для  $c_{12}$  примем  $l = R_1 + R_2$ . Тогда получим



*Рис. 3. Зависимость зарядов соприкасающихся шаров от отношения радиусов при их подключении к одной и той же клемме источника напряжения (кривые q\_1, q\_2)* 

Далее полагаем  $\cosh\beta \approx 1$ ,  $\sinh\beta \approx \beta$ ,  $\sinh n\beta \approx n\beta$ ,  $\coth n\beta \approx 1/n\beta$ , и после несложных преобразований находим

$$k(c_{11}+c_{12}) \approx R_1 \gamma \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) = R_1 \left(\frac{R_1}{R_2}\right) \left(\frac{\pi^2}{6}\right) \approx 1,645 R_1 \left(\frac{R_1}{R_2}\right).$$

Теперь выражение для заряда меньшего шара может быть записано в виде

$$q_1 \approx \frac{1}{k} 1,64R_1^2 E_0.$$
 (23)

 $E_0 = U / R_2$  – напряженность поля на поверхности большего шара. Этот же результат другими методами был получен в [8, 9] для случая шарика, соприкасающегося с бесконечной проводящей плоскостью, находящейся под напряжением. Результат компьютерного табулирования коэффициента *f* при разных отношениях радиусов шаров показан кривой на рис. 3.

Таким образом, при совместной зарядке вблизи друг друга от одного и того же полюса источника напряжения отличающихся по размерам шаров меньший шар получает заряд, пропорциональный квадрату его радиуса, напряженности поля, созданной большим шаром на его же поверхности, и коэффициенту f, который в зависимости от отношения радиусов меняется в пределах  $\ln 2 \le f(R_1/R_2) \le \pi^2/6$ .

Отметим, что в обоих случаях как при перезарядке шаров, так и при их зарядке полученные шарами заряды относятся как

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{c_{11} + c_{12}}{c_{22} + c_{12}}.$$
(24)

При больших расстояниях между шарами  $l >> (R_1 + R_2)$  получим  $q_1/q_2 = R_1/R_2$ , а при соприкосновении -  $q_1/q_2 \approx R_1^2/R_2^2$ .

### Сила взаимодействия шаров с одинаковыми потенциалами

Перейдем к вычислению силы в случае, когда шары поддерживаются при равных потенциалах. Сначала запишем потенциальную энергию шаров в виде [5]

$$W = \frac{U^2}{2}(c_{11} + 2c_{12} + c_{22}), \qquad (25)$$

затем вычислим силу:

$$F = \frac{\partial W}{\partial l}.$$
(26)

(В случае открытой системы производная берется со знаком «+» [6].) Результаты расчета энергии и силы по (25), (26) с учетом (12), (13) в MathCAD при  $\gamma = 0,2$  с удержанием 200 слагаемых в суммах (12) приведены на рис. 4 в виде кривой *1*. При этом сила рассчитывалась в единицах  $F_{Cm} = \frac{U^2 R_1 R_2}{k(R_1 + R_2)^2}$ . Рассчитаем также силу взаимодействия, используя первое приближение для ем-

костных коэффициентов (14), когда с учетом (15) (U' = U) можно записать

$$F = \frac{kq_1q_2}{l^2} = \frac{U^2 R_1 R_2}{k} \left[ \frac{1}{l^2} \left( 1 - \frac{R_1}{l} \right) \left( 1 - \frac{R_2}{l} \right) \right].$$
 (27)

В безразмерной форме выражение (27) можно записать в виде:

$$F = F_{Cm} \left[ \frac{1}{x^2} \left( 1 - \frac{a_1}{x} \right) \left( 1 - \frac{a_2}{x} \right) \right], \qquad a_1 = \frac{\gamma}{1 + \gamma}, \qquad a_2 = \frac{1}{1 + \gamma}.$$
 (28)

Соответствующий график зависимости силы от расстояния между центрами шаров показан кривой 2 на рис. 4. Видно, во-первых, что в данном случае уже первое приближение (28) дает достаточно хорошие результаты во всем диапазоне изменения параметров. Во-вторых, реальная сила (кривые 1, 2) на малых расстояниях между шарами не подчиняется закону Кулона. Более того, она имеет локальный максимум.



Рис. 4. Зависимость безразмерной силы от безразмерного расстояния между центрами шаров. 1 – строгая математическая теория  $\gamma = 0,2; 2$  – первое приближение  $\gamma = 0,2; 3$  – строгая математическая теория  $\gamma = 0,5$ , крестики – эксперимент  $\gamma = 0,2$ 

Для того чтобы подробнее разобраться с локальным максимумом силы (кривые l, 2 рис. 4), продифференцируем выражение в квадратных скобках в (27) по l и приравниваем производную к нулю. Получим квадратное уравнение относительно l:

$$l^{2} - \frac{3}{2}(R_{1} + R_{2})l + 2R_{1}R_{2} = 0.$$
 (29)

Его корень, удовлетворяющий условию  $l \ge (R_1 + R_2)$ , равен

$$l_m = \frac{3}{4}(R_1 + R_2) + \sqrt{\frac{9}{16}(R_1 + R_2)^2 - 2R_1R_2} .$$
(30)
Переходя к  $x = l/(R_1 + R_2)$ , получаем

$$x_m = \frac{3}{4} + \sqrt{\frac{9}{16} - \frac{2\gamma}{(1+\gamma)^2}} \,. \tag{31}$$

Из выражения (31) видно, что максимумы силы существуют при любых отношениях радиусов шаров, причем их расположение при уменьшении  $\gamma$  от 1 до 0 заключено в пределах  $1 \le x_m \le 1,5$ . Математически строгая теория вычисления силы (о ней говорилось выше) дает несколько иные результаты. В частности, оказывается, что при у близких к 1 максимумов силы нет – они появляются, лишь начиная с  $\gamma \approx 0,4$ . Так, на рис. 4 изображены зависимости силы, действующей на шары, от расстояния между центрами, построенные для  $\gamma = 0.5$  (кривая 3 – строгая теория) и  $\gamma = 0.2$  (кривая 1 – строгая теория, 2 – первое приближение (28)). Видно, что на кривой 3 еще нет максимума, а на кривых 1, 2 уже есть. С уменьшением ү величина максимума силы, смещаясь вправо, уменьшается, стремясь к значению 0,148  $F_{C_m}$ ). иллюстрируется (в единицах Это кривой 2 на рис. 5. Кривой 1 на этом же рисунке показана зависимость силы от отношения радиусов шаров при их соприкосновении, то есть при x = 1. Кривая 3 показывает положение максимумов силы при расчете по формуле (28) с  $x = x_m$ .



Рис. 5. Зависимость максимальной силы взаимодействия шаров (в относительных единицах) от отношения радиусов. 1 – соответствие силе, действующей на шары при их соприкосновении; 2 – максимальное значение силы согласно строгой математической теории; 3 – максимальное значение силы в первом приближении

Таким образом, максимальная сила взаимодействия шаров с сильно отличающимися радиусами  $R_1/R_2 \ll 1$  и подключенными к одной и той же клемме источника напряжения имеет максимальное значение, равное

$$F_m^{(1)} \approx 0.148 \frac{U^2 R_1}{kR_2}.$$
 (32)

Достигается оно при x = 1,5, то есть на расстоянии между центрами шаров  $l \approx 1,5R_2$ . Значение максимальной силы в случае шаров равных радиусов ( $R_1 = R_2$ ) в этом же случае составляет

$$F_m^{(2)} \approx 0.296 \frac{U^2 R_1 R_2}{k(R_1 + R_2)^2} = 0.074 \frac{U^2}{k}$$
(33)

и достигается при соприкосновении шаров. Сила взаимодействия шаров с сильно отличающимися радиусами  $R_1 / R_2 \ll 1$  при их соприкосновении равна [5, 8]:

$$F_m^{(3)} = 0,832q_1E_2,\tag{34}$$

где  $q_1$  – заряд, приобретенный первым (малым) шаром;  $E_2$  – напряженность поля у поверхности второго шара (отметим, что в цитируемой выше работе [9] вместо множителя 0,832 ошибочно получен множитель 0,74). Согласно (23) имеем

$$q_1 = \frac{1.64}{k} R_1^2 E_2$$

Тогда для силы  $F_m^{(3)}$  окончательно получим

$$F_m^{(3)} = 1,36 \frac{U^2 R_1^2}{k R_2^2} \,. \tag{35}$$

### Эксперименты

В экспериментах для измерения электростатической силы использовался метод электростатического динамометра, предложенный в [5]. Электростатический динамометр представляет собой проводящий шарик на вращающемся стержне и миллиметровую шкалу для измерения отклонения стержня от вертикали (рис. 6). В опытах использовались шар из пенопласта, обклеенный алюминиевой фольгой, радиусом  $R_1 = 0,68$  см и пластмассовый шар, также обклеенный алюминиевой фольгой, радиусом  $R_2 = 3,4$  см (отношение радиусов  $R_1/R_2 \approx 0,2$ ). Больший шар устанавливался на изолирующей подставке, которую можно было двигать горизонтально. Меньший шар крепился шарнирно и под действием электростатической силы F вместе с антенной OA (рис. 6) мог поворачиваться относительно оси вращения, проходящей через точку O. При этом величина отклонения антенны z измерялась с помощь миллиметровой линейки. Другой миллиметровой линейкой измерялся зазор между шарами L, тогда расстояние между центрами шаров можно было вычислить так:  $l = L + R_1 + R_2$ . Все эксперименты проводились при напряжении 15 кВ по показаниям шкалы прибора, которое подавалось к каждому шару от одной из клемм источника. Параметры установки были следующими: m = 0,765 г, a = 4 мм, c = 15,6 см, b = 7,5 см.

Условием равновесия системы, имеющей ось вращения, проходящую через точку *O*, является следующее равенство (рис. 6):

$$Fb = mga\sin\gamma \quad \text{или} \quad F = \frac{mga}{b} \frac{z/c}{\sqrt{1 + (z/c)^2}} = \left(\frac{mga}{b}\right) f(z/c) \,. \tag{36}$$



Рис. 6. Схема электростатического динамометра. К расчету силы взаимодействия шаров

Здесь m – масса всей подвижной части, a = OC – расстояние от центра масс до оси вращения. После измерений z и L строился график, по вертикали которого откладывались значения f(z/c) (так как выражение в скобках в правой части (36) постоянно, то f(z/c) – фактически сила в условных единицах), а по горизонтали – значения  $1/x^2$ . Затем через начало координат и близкие к нему экспериментальные точки проводилась прямая, соответствующая закону Кулона. По ней находилось максимальное значение кулоновской силы при x = 1 в условных единицах  $f_{Cm}(z_m/c)$  (рис. 7,  $f_{Cm}(z_m/c) \approx 2,2$ , кружочки – эксперимент, каждому кружочку соответствует не менее пяти независимых измерений). Далее все экспериментальные значения силы в условных единицах нормировались (делились) на  $f_{Cm}(z_m/c)$ . После этого экспериментальные точки наносились на координатную плоскость x и  $F/F_{Cm}$  (рис. 4). Поскольку после такой процедуры нормировки силы можно принять, что  $F/F_{Cm}$  соответствует  $f(z/c)/f_{Cm}(z_m/c)$ , где F – реальная сила, то на этом же графике можно было изобразить теоретическую кривую (кривая *1*, рис. 4). Из рис. 4 видно, во-первых, что максимум силы наблюдается и в эксперименте, во-вторых, максимальное количественное отличие теоретических и экспериментальных значений силы составляет около 30%.



Рис. 7. Зависимость силы в относительных единицах от обратного квадрата расстояния между центрами шаров. Прямая линия соответствует закону Кулона. Точки – экспериментальные результаты

В заключение отметим, что в достаточно подробной работе [5], посвященной исследованию взаимодействия заряженных проводящих шаров, о существовании обнаруженных и исследованных выше максимумов ничего не сообщается.

### Выводы

Найдены выражения для новых зарядов шаров при их перезарядке. Вычислены заряды шаров, которые возникают при их соприкосновении при различных отношениях радиусов шаров. Показано, что уже первое приближение в вычислениях емкостных коэффициентов при расчете зарядов дает результаты, близкие к практически точному решению. Также вычислены величины зарядов, получаемые при совместной зарядке шаров от одного и того же источника напряжения. В частности найдено, что меньший шар получает при соприкосновении шаров заряд  $q_1 = fUR_1^2/kR_2$ , где множитель f зависит от отношения радиусов шаров и меняется в пределах  $\ln 2 \le f \le \pi^2/6$ , при этом значение  $f = \pi^2/6 \approx 1,64$  соответствует случаю зарядки шарика от бесконечной проводящей плоскости.

Для различных отношений радиусов шаров вычислена сила взаимодействия шаров, подключенных к одной и той же клемме источника напряжения в зависимости от расстояния между центрами шаров. Показано, что эта сила не подчиняется закону Кулона, более того, при  $R_1/R_2 < 0,4$  по мере удаления шаров друг от друга сила проходит через локальный максимум. Установлены его положение и величина.

Проведены эксперименты по измерению силы взаимодействия шаров, подключенных к одной и той же клемме источника напряжения, для случая, когда отношение радиусов шаров было равно  $R_1/R_2 = 0.2$ . В экспериментах подтверждено существование максимума силы. В количественном отношении экспериментальные значения силы отличаются от теоретических максимум на 30%.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Мучник В.М., Фишман Б.Е. Электризация грубодисперсных аэрозолей в атмосфере. Л.: Гидрометеоиздат, 1982. 207 с.

2. Саранин В.А. Устойчивость равновесия, зарядка, конвекция и взаимодействие жидких масс в электрических полях. Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2009. 332 с.

3. Филиппов А.В., Загородний А.Г., Момот А.И., Паль А.Ф., Старостин А.Н. Взаимодействие двух макрочастиц в неравновесной плазме. *ЖЭТФ*. 2007, **132**(4), 949–965.

4. Саранин В.А., Данилов О.Е. К задаче об электрической зарядке двух шаров при их соприкосновении. *Физическое образование в вузах.* 2008, **14**(4), 20–25.

5. Саранин В.А., Майер В.В. Теоретические и экспериментальные исследования взаимодействия двух проводящих заряженных шаров. *УФН*. 2010, **180**(10), 1109–1117.

6. Смайт В. Электростатика и электродинамика. М.: Изд-во ин. лит-ры, 1954. 604 с.

7. Остроумов Г.А. Взаимодействие электрических и гидродинамических полей: Физические основы электрогидродинамики. М.: Наука, 1979. 320 с.

8. Лебедев Н.Н., Скальская И. П. Сила, действующая на проводящий шарик, помещенный в поле плоского конденсатора. *ЖТФ*. 1962, **32**(3), 375–378.

9. Жевелюк М.Ю. Силы, действующие на проводящий шар, находящийся в плоском конденсаторе вблизи одной из пластин. Электронная обработка материалов. 1972, (2), 58–63.

Поступила 28.02.11

### **Summary**

Processes charging and discharging the charged conducting balls as a result of alignment of their potentials, and also charging balls from the same sources of a voltage are considered. The charges received by each balls are calculated. Thus the phenomenon of a mutual electric induction as a result of which in each of balls the infinite number of charges-images is formed is considered. Forces of interaction of balls of the different radiuses connected to same source of a voltage and having identical potentials are calculated. It is shown, that at removal of balls of various radiuses from each other force of their interaction passes through a local maximum. It is shown also, that the account of images only the first order in some cases is good enough approach. Results of experiments on measurement of force of interaction of balls which show the satisfactory consent with theoretical are resulted.

# ВЫХОДЫ ГИДРОКСИЛ-РАДИКАЛОВ И ПЕРОКСИДА-ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА С ЖИДКИМ КАТОДОМ

### Л.А. Кузьмичева, Ю.В. Титова, А.И. Максимов

Институт химии растворов РАН, ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия, jvt@isc-ras.ru

Тлеющий разряд атмосферного давления с электролитным катодом является простейшим видом плазменно-растворных систем. Ионная бомбардировка водного раствора электролита вызывает диссоциацию и ионизацию молекул воды и инициирует появление в области катодного пятна первичных активных частиц, таких как атомарный водород, гидроксил радикалы и сольватированные электроны [1]:

$$H_2O \xrightarrow{paspno} OH^{\bullet} + H^{\bullet}$$
$$H_2O \xrightarrow{paspno} H_2O^{+} + e$$
$$e \rightarrow e_{solv}.$$

Гидроксил–радикалы в дальнейшем димеризуются с образованием пероксида водорода, а также реагируют с атомарным водородом и сольватированными электронами [1]:

OH<sup>•</sup> + OH<sup>•</sup> 
$$\rightarrow$$
 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $\kappa_1 = 5,3 \cdot 10^9$  л/моль·с  
OH<sup>•</sup> + H<sup>•</sup>  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>O  $\kappa_2 = 2,2 \cdot 10^{10}$  л/моль·с  
OH<sup>•</sup> + e<sub>solv</sub>  $\rightarrow$  O<sup>-</sup> + H<sup>•</sup>  $\kappa_3 = 3,0 \cdot 10^{10}$  л/моль·с

Толщина слоя, в котором образуются первичные активные частицы, равна длине пробега инжектируемых из плазмы положительных ионов в воде и для тлеющего разряда атмосферного давления (катодное падение потенциала около 500 В) составляет примерно 0,03 мкм (3·10<sup>-6</sup> см). Диаметр катодного пятна составляет ~ 0,2 см, тогда объем активной зоны получим равным  $\approx 10^{-7}$  см<sup>3</sup>.

Допустим, что концентрации всех первичных активных частиц равны между собой и равны концентрации гидроксильных радикалов. Долю гидроксильных радикалов, участвующих в димеризации, оценим из соотношения соответствующих констант скоростей. Тогда накопление гидроксильных радикалов можно записать соотношением

$$\frac{d[OH^{\bullet}]}{dt} = \varphi V_a^{-1} N_A \frac{I_p}{e} - k_{\text{сум.}} [OH^{\bullet}]^2, \ k_{\text{сум.}} = k_1 + k_2 + k_3,$$

где [OH<sup>•</sup>] – концентрация гидроксил-радикалов, моль/л;  $\varphi$  – выход гидроксил-радикалов по току (количество образующихся радикалов на один инжектируемый из плазмы ион), радикалов/ион;  $V_a$  – объем активной области раствора – катодного пятна, мл;  $N_A$  – число Авогадро;  $I_p$  – ток разряда, А; e – элементарный заряд, Кл.

Согласно экспериментальным данным, время накопления пероксида водорода в лабораторных ячейках измеряется многими минутами, можно считать, что  $H_2O_2$ , реально образующийся в катодном пятне, равномерно распределен по всему объему раствора. Тогда скорость генерации пероксида водорода равна скорости генерации гидроксильных радикалов, умноженной на отношение константы скорости димеризации к сумме констант скоростей расходования радикалов в пятне  $k_1/k_{\text{сум.}} \approx 0,1$ .

Таким образом, после ряда преобразований для объема основного раствора

$$\frac{d[\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2}]}{dt} = \frac{k_{1}}{k_{\mathrm{cym.}}} \varphi V_{p}^{-1} \mathrm{N}_{A} \frac{I_{p}}{e} - [\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2}]/\tau,$$

где  $\tau$  – эффективное время жизни пероксида водорода в объеме ячейки, определяемое всеми процессами его взаимодействий, с; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] – концентрация пероксида водорода, моль/л;  $V_p$  – объем обрабатываемого раствора, мл.

Если экспериментально получена полная кривая накопления пероксида водорода, то известны

<sup>©</sup> Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И., Электронная обработка материалов, 2011, 47(6), 45-47.

текущие значения концентрации пероксида водорода и ее асимптотическое значение. Это позволяет обрабатывать экспериментальные данные следующим образом. Преобразуем последнее выражение:

$$\frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_{\infty}} = 1 - \exp(-t/\tau); \ 1 - \frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_{\infty}} = \exp(-t/\tau); \ \ln\{1 - \frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_{\infty}}\} = -\frac{t}{\tau}.$$
  
Перестраивая экспериментальные данные в координатах  $-\ln\{1 - \frac{[H_2O_2]}{[H_2O_2]_{\infty}}\} \leftrightarrow t$ , по наклону

прямой определим время жизни пероксида водорода τ. Так как асимптотическая концентрация пероксида водорода равна

$$[\mathbf{H}_2\mathbf{O}_2]_{\infty} = \frac{k_1}{k_{\text{cym.}}} \boldsymbol{\varphi} V_p^{-1} N_A \frac{I_p}{e} \boldsymbol{\tau},$$

использование в этом выражении экспериментальных значений асимптотической величины концентрации пероксида водорода и времени его жизни позволяет найти выход гидроксильных радикалов  $\varphi$ . В то же время непосредственно по начальному линейному участку экспериментальной кривой накопления пероксида можно рассчитать выход H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Эксперименты по накоплению  $H_2O_2$  проводились при воздействии тлеющего разряда (катод – Мо) на дистиллированную воду для того, чтобы исключить взаимодействие пероксида водорода с ионами электролита. Объем обрабатываемой дистиллированной воды составлял 100 мл, ток разряда 10 мА. За счет системы охлаждения температура рабочего раствора не превышала  $45^{0}$ С. Принципиальная схема установки представлена на рис. 1.



Рис. 1. Электрическая схема питания тлеющего разряда постоянного тока

Концентрацию пероксида водорода определяли спектрофотометрически ( $\lambda = 254$  нм) на UV-Vis спектрофотометре Agilent 8453, а также методом йодометрического титрования по стандартной методике с добавлением молибдата аммония в качестве селективного катализатора реакции пероксида водорода с йодид-ионами [2].



*Рис. 2. Кинетическая зависимость накопления пероксида водорода в дистиллированной воде под действием тлеющего разряда атмосферного давления* 

Кинетическая зависимость накопления пероксида водорода в дистиллированной воде под действием тлеющего разряда представлена на рис. 2.

Полагая предельную концентрацию пероксида водорода равной 3,5 ммоль/л, получим следующие результаты расчетов по предлагаемой модели:

1) выход гидроксил-радикалов составил 5,0 радикала/ион,

2) первичный выход H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, рассчитанный по начальному линейному участку кинетической зависимости [3], составил 0,8 молекулы/ион,

3) эффективное время жизни пероксида водорода оценено как  $\approx 7 \cdot 10^3$  с.

Полученный по предлагаемой модели выход гидроксил-радикалов соответствует литературным данным по выходам первичных активных частиц. Так, в работе [4] выход ОН<sup>•</sup> составил 6,5 радикала/ион. Соответствующие данные для выхода радикалов ОН<sup>•</sup>, полученные при исследованиях окисления неорганических ионов в работе [5], оцениваются как 7,3–8,3 радикала/ион.

Начальные выходы пероксида водорода в значительной степени зависят от условий горения разряда: природы электролита, тока разряда, длины разрядного промежутка [6]. Начальный выход пероксида водорода, рассчитанный по представленной на рис. 2 кинетической зависимости, согласуется с выходами H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, представленными в [6, 7].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пикаев А.К., Кабакчи С.А., Макаров И.Е. Высокотемпературный радиолиз воды и водных растворов. М.: Энергоатомиздат, 1988. 136 с.

2. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. Т. 1. М.: Мир, 1979.

3. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И., Куленцан А.Л. Влияние добавок к растворам электролитов на выход пероксида водорода в плазменно-растворной системе. *Химия и химическая технология.* 2008, **51**(5), 40–43.

4. Goodman J., Hikling A., Schofield B. The Yield of Hydrated Electrons in Glow Discharge Electrolysis. *J. Electroanal. Chem.* 1973, **48**(2), 319–323.

5. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Проблемы и перспективы исследований активируемых плазмой технологических процессов в растворах. Докл. АН СССР. 1997, **357**(6), 782–786.

6. Кузьмичева Л.А., Максимов А.И., Титова Ю.В. Образование пероксида водорода под действием тлеющего разряда атмосферного давления на водные растворы электролитов. Электронная обработка материалов. 2004, (4), 57–62.

7. Захаров А.Г., Максимов А.И., Титова Ю.В. Физико-химические свойства плазменно-растворных систем и возможности их технологических применений. *Успехи химии*. 2007, **76**(3), 260.

Поступила 09.03.11

### Summary

The model of hydroxyl radical yield estimation in the system glow discharge – water was presented. Hydroxyl radical yield was found out. Initial  $H_2O_2$ yield and  $H_2O_2$  lifetime were estimated. OH<sup>•</sup> yield obtained by the model suggested were shown to be in good agreement with experimental data of other investigators.

# ТЕПЛООБМЕН ПРИ КОНДЕНСАЦИИ ПАРОГАЗОВОЙ СМЕСИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

# М.К. Болога, Ф.П. Гросу, А.А. Поликарпов, О.В. Моторин

Институт прикладной физики АН Молдовы,

ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, mbologa@phys.asm.md

# Введение

Во многих отраслях промышленности используются процессы, сопровождающиеся пленочной конденсацией паров жидкости. Необходимость проведения исследований в этой области вытекает из потребности в эффективных и компактных теплообменниках, применение которых позволит повысить эффективность и производительность технологической системы при одновременном уменьшении ее габаритов и материалоемкости. Методы интенсификации теплообмена при конденсации традиционно делятся на пассивные и активные. К первой группе относятся методы, связанные с модификацией поверхности теплообмена, во втором же случае обычно используется то или иное внешнее воздействие. В работе рассматривается воздействие постоянного электрического поля на процесс конденсации пара внутри вертикальной трубы с целью определения оптимальных условий теплообмена и возможностей нейтрализации влияния неконденсирующегося газа.

Впервые экспериментальное исследование конденсации неподвижной паровоздушной смеси проведено Д. Отмером [1] и было обнаружено, что присутствие всего лишь 0,5% воздуха в паре приводит к уменьшению коэффициента теплоотдачи до 50%. Вопросы диффузии и теплопередачи в паровоздушной смеси при ее движении в трубе теоретически рассмотрены Л.Берманом [2]. Отмечается, что в конденсаторах паровых турбин влияние воздуха на теплопередачу конденсирующегося пара весьма существенно и местные коэффициенты теплопередачи могут отличаться на порядок. Исследуя естественную конвекцию паровоздушной смеси в вертикальной трубе, авторы [3] обнаружили, что при массовой концентрации воздуха 14% происходит ухудшение теплоотдачи в семь раз по сравнению с конденсацией чистого пара.

Несмотря на значительное число работ в данной области, практически отсутствуют результаты по влиянию электрических полей на конденсацию сравнительно проводящих жидкостей, в том числе обычной, водопроводной воды, в присутствии неконденсирующегося газа. С учетом сказанного ранее [4] было предпринято исследование влияния электрического поля на процесс массопереноса при конденсации водяного пара из парогазовой смеси и показано, что поле существенно влияет на процесс в сторону его интенсификации. Установлено также, что определяющую роль в этом играет, как было отмечено, коронный разряд. Данная статья является логическим продолжением работы [4] и посвящена исследованию влияния электрического поля на процесс теплообмена при конденсации. Ее главная цель во многом остается прежней – поиск новых способов компенсации негативного влияния неконденсирующихся газов на тепломассоперенос при конденсации.

### Экспериментальная часть

Процесс конденсации исследовался на экспериментальной установке, ее схема представлена на рис. 1. Конструкция принципиально такая же, как и в работе [4], с тем отличием, что охлаждение конденсатора осуществлялось не внешним обдувом комнатным воздухом, а термостатной жидкостью, в качестве которой служило трансформаторное масло. Этот способ охлаждения является более эффективным с многих точек зрения, в том числе, регулирования и проведения измерительных работ (рис. 1).

Пар поступал в нижнюю часть внутренней трубы теплообменника 1 типа "труба в трубе" длиной L=80 см и внутренним диаметром d=28 мм, где смешивался с воздухом и конденсировался на ее внутренней поверхности. Образовавшийся конденсат стекал в мерный сосуд 3. Соосно внутренней трубе установлен медный, покрытый лаковой изоляцией проволочный электрод 2 диаметром  $d_0 = 3$  мм. Вдоль провода лезвием шириной острия  $\delta \approx 10^2$  мкм наносились насечки (перфорации) в виде колец с центрами вдоль оси провода. Насечки отстояли друг от друга на расстоянии 5–6 см и наносились специально, чтобы на них вызвать коронный разряд. На провод, служащий высоковольтным электродом, подавалось постоянное напряжение от высоковольтного источника питания 4 типа АИИ-70. Заземленным электродом служила сама труба, которая заземлялась через миллиамперметр.

<sup>©</sup> Болога М.К., Гросу Ф.П., Поликарпов А.А., Моторин О.В., Электронная обработка материалов, 2011, 47(6), 48–54.

В межтрубном промежутке с помощью термостата осуществлялась прокачка охлаждающего трансформаторного масла. Расход масла измерялся откалиброванной диафрагмой, а его температура на входе и выходе из теплообменника – термометрами 7. Массовая концентрация воздуха в паровоздушной рабочей смеси изменялась от 0 до 70%. Расход пара измерялся по массе испарившейся воды и времени проведения эксперимента, температура поверхности трубы - с помощью термопар 5, установленных в начале, середине и конце рабочего участка. Влажность и температура пара на выходе из трубы определялись психрометром. Скорость парогазовой смеси составляла 0,05–0,50 м/с, напряженность электрического поля изменялась в диапазоне 0–20 кВ/см и ограничивалась началом пробоя межэлектродного промежутка.



Рис. 1. Схема участка конденсации паровоздушной смеси. 1 – труба - конденсатор пара; 2 – высоковольтный электрод; 3 – сборник конденсата; 4 – высоковольтный источник; 5 – термопары; 6 – блок измерения температур; 7 – термометры

Достоверность полученных экспериментальных данных обеспечивалась их сравнением с известными литературными результатами [5].

На рис. 2 представлена зависимость относительного коэффициента теплоотдачи от концентрации воздуха при различных напряженностях электрического поля.



Рис. 2. Зависимость относительного коэффициента теплоотдачи от массовой концентрации воздуха при различных напряженностях поля, кB/см: 1 – 10; 2 – 15; 3 – 20; U<sub>пара</sub> = 0,25 м/с:

Максимальная интенсификация составляла 2,2 и достигалась при концентрации 5%. С увеличением концентрации воздуха происходит монотонное снижение относительного коэффициента теплоотдачи во всем интервале напряженностей поля. Поведение кривых свидетельствует о том, что диффузионное термическое сопротивление неконденсирующихся газов играет важную роль даже при весьма малых их концентрациях. На рис. 3 и 4 представлены зависимости относительного коэффициента теплоотдачи в электрическом поле от приведенной скорости парогазовой смеси (рис. 3) и плотности теплового потока *q* (рис. 4).



Рис. 3. Зависимость относительного коэффициента теплоотдачи от приведенной скорости парогазовой смеси при различных напряженностях поля, кВ/см: 1 – 15; 2 – 20; с = 0,05



Рис. 4. Зависимость относительного коэффициента теплоотдачи от плотности теплового потока при различных напряженностях поля, кB/cm: 1 – 10; 2 – 15; 3 – 20;  $\upsilon = 0,4$  м/c

Повышение скорости парогазовой смеси (рис. 3) способствует турбулизации стекающей пленки конденсата и выравниванию концентрации неконденсирующегося газа по сечению трубы, что улучшает условия теплообмена.

Рис. 4 свидетельствует о том, что рост плотности теплового потока, который регулировался температурным напором (термостатом), также приводит к увеличению относительного коэффициента теплоотдачи. Это в свою очередь означает, что классический закон Ньютона – Рихмана о линейной зависимости теплового потока от температурного перепада нарушается, впрочем, не только из-за наличия электрического поля, этот закон не соблюдается и при конденсации вообще [6].

Из рис. 2–4 видно, что с увеличением напряженности электрического поля растет и относительный коэффициент теплоотдачи. Дальнейшей задачей является физическая интерпретация полученных результатов и их обобщение методами теории подобия. Ниже ограничимся физическим обсуждением опытных данных, обобщение отложив до получения необходимых сведений по вольтамперным характеристикам изучаемого процесса, от которых, как оказалось, существенно зависит тепломассоперенос.

#### Обсуждение экспериментальных результатов

Воздействие внешних электрических полей на тепло– и массопереносные процессы обусловлено электрогидродинамическими (ЭГД) явлениями, которые проявляются по-разному, например посредством деформаций границы раздела между фазами среды [6] или/и через электроконвективное ее перемешивание [7, 8]. В свою очередь ЭГД явления объясняются пондеромоторными электрическими силами, действующими в жидком диэлектрике, помещенном во внешнее электрическое поле. Объемная плотность этих сил дается известной формулой [9]:

$$\mathbf{f} = \rho \mathbf{E} - (E^2/2) \cdot \nabla \varepsilon + (1/2) \cdot \nabla \left[ \gamma (\partial \varepsilon / \partial \gamma) E^2 \right], \tag{1}$$

где  $\varepsilon \equiv \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0$  – абсолютная диэлектрическая проницаемость,  $\varepsilon_r$  – ее относительная диэлектрическая проницаемость;  $\gamma$  – механическая плотность среды; остальные обозначения общепринятые.

Первое слагаемое выражения (1) характеризует взаимодействие электрического поля с электрически заряженной средой плотностью свободных электрических зарядов р; второе – обусловлено поляризацией диэлектрика и возникает лишь в неоднородной по є среде. Третье – электрострикционное, сводящееся к всестороннему сжатию диэлектрика как целого, без того, чтобы вызвать внутренние течения (конвекцию) в нем, ввиду чего из задач ЭГД обычно выпадает [8]. В дальнейшем также пренебрегается электрострикция.

Анализ этих сил начнем с наиболее простого случая – идеальных жидких диэлектриков. В таких жидкостях если извне каким-либо способом не внесены электрические заряды, что и будем подразумевать, то первое слагаемое в (1) выпадает ввиду  $\rho \equiv 0$ . При этом будем иметь

$$\mathbf{f} \equiv \mathbf{f}_2 = -(E^2/2) \cdot \nabla \varepsilon.$$

Проинтегрировав это выражение по малому объему, включающему границу раздела «жидкостная пленка – пар», получим разность электрических давлений по разные стороны границы

$$\Delta P_e = [(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)D^2] / (2\varepsilon_1 \varepsilon_2), \qquad (2)$$

вызывающую неустойчивость пленки и ее деформацию, вплоть до разрыва, что в конечном счете приводит к усилению тепломассопереноса. Этот физический механизм воздействия электрического поля на процесс конденсации положен в основу многих теоретических исследований, например [10, 11]. И если в случае очень высокоомных жидкостей такая трактовка влияния поля на конденсацию представляется приемлемой, то для реальных жидкостей, в которых электропроводность хоть и мала, но все же отлична от нуля ( $\sigma \neq 0$ ), она представляется неправомерной. Речь идет о жидкостях, для которых отношение времени их релаксации  $\tau \equiv \varepsilon/\sigma$  к характерному времени изменения внешнего поля  $t_*$  (период колебания) не более единицы, то есть  $\tau/t_* < 1$  [8]. В случае постоянных электриче-

ских полей сюда попадают практически все диэлектрические жидкости технической чистоты, в том числе трансформаторное масло, не говоря о воде, даже химически чистой. Более того, по параметру  $\tau$  воду вообще нельзя рассматривать с позиций идеальных диэлектриков и в переменных полях промышленной частоты и выше, вплоть до сотен килогерц. Во всех этих случаях в силу вступает новый фактор воздействия поля, чисто кулоновской силы – первого слагаемого (1). Плотность свободных объемных зарядов пропорциональна плотности электрического тока **j** и равна [8]:

$$\rho = \mathbf{j} \cdot \nabla \tau \,. \tag{3}$$

Из этой формулы, аналогично выводу формулы (2), следует выражение для поверхностной плотности свободных электрических зарядов  $\sigma_*$  на границе раздела «жидкостная пленка – пар»:

$$\sigma_* = j_n \cdot (\tau_1 - \tau_2), \tag{4}$$

где  $j_n$  – нормальная составляющая плотности тока сквозной проводимости; индексы «1» и «2» относятся к газу и жидкости соответственно. В силу непрерывности плотности тока ( $j_{n1} = j_{n2}$ ) для напряженностей поля внутри конденсатной пленки *E* и в паровоздушной смеси *E*<sub>1</sub>, имеем соотношение (распределение по закону «тока»)

$$E_2/E_1 = \sigma_1/\sigma_2 , \qquad (5)$$

где  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  – соответствующие удельные электропроводности. В случае воды это отношение на целые порядки меньше единицы, поэтому поле в жидкостной пленке практически равно нулю ( $E_2 = 0$ ), а поверхностная сила, действующая на пленку, согласно (4), (5) определится, как и для поверхности заряженного проводника, равенством [9]:

$$F_{n}^{*} = \frac{1}{2}\sigma_{*} \cdot E_{n1} = \frac{1}{2}\varepsilon_{1} \cdot E_{n1}^{2}, \qquad (6)$$

где верхний символ при силе  $F_n^*$  указывает на чисто кулоновский ее характер. С учетом  $\varepsilon_1 << \varepsilon_2$  тот же результат получается и из (2). Следовательно, с точки зрения действия поверхностных сил «диэлектрическая» и «кулоновская» концепции приводят практически к одному и тому же эффекту, и, казалось бы, ситуация неоднозначная – нельзя идентифицировать эти концепции. Однако это не так. Существенная разница между «диэлектрическим» воздействием поля и «кулоновским» должна наблюдаться при переходе от постоянного поля к переменному. А именно – переменное поле при  $\tau/t_* > 1$ почти равносильно невозможности накопления свободных объемных зарядов ( $\rho \approx 0$ ), то есть отсутствию чисто кулоновского взаимодействия. Если к тому же поле еще и однородное, то даже в неоднородной по  $\varepsilon$  среде ЭГД явления не должны вообще наблюдаться. Если поле постоянное ( $\tau/t_* << 1$ ), то обычно доминируют ЭГД явления, обусловленные объемными свободными зарядами ( $\rho \neq 0$ , по формуле (3)). Таким образом, отсутствие ЭГД эффектов в переменных полях, с одной стороны, и их наличие в постоянных, с другой, – верный признак того, что за эти эффекты ответственны силы чисто кулоновского характера ( $\rho$ E).

Особый случай - резко неоднородное поле, когда возможно возникновение коронного разряда, который коренным образом меняет картину взаимодействия поля со средой. Дело в том, что этот тип разряда, как известно [12], всегда служит источником униполярной электризации среды и, как следствие, явления электрического ветра (ЭВ). На наш взгляд, именно коронный разряд в основном положительно влияет на процессы тепломассопереноса при конденсации. Влияние это осуществляется, во-первых, за счет зарядки границы раздела «пленка-пар» и ее деформации вплоть до разрыва силами (6) и, во-вторых, за счет турбулизации парожидкостной среды в целом, электрическим ветром. В пользу последнего предположения говорит и тот факт, что согласно наблюдениям [4] воздействие электрического поля на конденсацию имело место после возникновения высоковольтного разряда (при  $E \ge E_{\rm кр} \approx 6$  кВ/см), который был коронным, ибо возникал от резких неоднородностей поля (перфораций), как и в данном рассматриваемом случае.

Электрический ветер в газах, который возможен и в диэлектрических жидкостях, характеризуется следующим критерием подобия [8]:

$$\operatorname{Re}_{E} \equiv \left(\frac{j\gamma l^{3}}{k\eta^{2}}\right)^{m},\tag{7}$$

где j – плотность тока коронного разряда;  $\gamma$  – по-прежнему плотность среды (смеси газов);  $\eta$  – коэффициент динамической вязкости; l – характерный размер коронирующей области; k – коэффициент подвижности ионов знака коронирующего электрода. Как показано в [13, 14], показатель степени m заключен в пределах 1 > m > 0,5, причем убывает от единицы до 0,5 по мере развития электрического ветра от ламинарного режима до турбулентного. Выражение (7), названное впоследствии «электрического ветра от ламинарного режима до турбулентного. Выражение (7), названное впоследствии «электрического ветра от дейнольдса [14], успешно применено для обработки экспериментальных данных по теплоотдаче коронирующей проволоки к различным газам (воздух, углекислый газ, аргон, гелий) при различных давлениях (от 0,1 до 20 am) [15]. Недавно оно использовано и в целях обобщения данных по влиянию электрического поля на массоперенос при конденсации [4]. Представляется вполне естественным привлечение числа (7) и для обобщения экспериментальных результатов данной работы, что предусматривается в перспективе. Более того, на основе (7) представляется возможным физическое объяснение многих фактов, установленных при исследованиях тепломассопереносных процессов под воздействием электрических полей.

Прежде всего заметим, что в результате ионизации паровоздушной среды в ней появляется множество новых центров конденсации в виде ионов, которые, будучи сольватированы полярными молекулами воды, укрупняются в массе и размерах. В литературе по аэроионам встречаются указания о том, что в среднем один положительный аэроион сольватирован 12 полярными молекулами воды. К этому выводу можно придти и из геометрических соображений, считая ионы и молекулы воды сферами одинакового диаметра. Возрастание размеров и массы носителей зарядов может привести к далеко идущим последствиям, так как это может существенно сказаться на плотности среды и коэффициентах переноса. Чтобы сказанное стало яснее, вычислим комплекс физических величин (обозначим его буквой ψ), входящих в состав критерия подобия (7) и характеризующих сугубо физические свойства среды:

$$\Psi \equiv \gamma / k \eta^2 \,. \tag{8}$$

Полагая паровоздушную смесь идеальным однородным газом, подставим в (8) для плотности, коэффициента вязкости и подвижности выражения

$$\gamma = \frac{pM}{RT}; \ \eta = \gamma \cdot D; \ k = \frac{q_i DN_A}{RT}; \ D = \frac{1}{3} \cdot \overline{u} \cdot \overline{\lambda}; \ \overline{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}; \ \overline{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2\pi d_*^2 n}}$$

где первое уравнение – Клапейрона-Менделеева; второе и третье – связывающие коэффициенты вязкости  $\eta$  и подвижности ионов k с коэффициентом диффузии D;  $q_i$  – заряд ионов знака коронирующего электрода; четвертое равенство – формула для коэффициента диффузии; последние две формулы – это формулы для средней квадратичной скорости  $\overline{u}$  и для средней длины свободного пробега  $\overline{\lambda}$  молекул;  $d_*$  – эффективный диаметр молекул; n – их концентрация; R – универсальная газовая постоянная; M – молярная масса;  $N_A$  – число Авогадро. В результате, учитывая еще известную связь между плотностью  $\gamma$  и концентрацией частиц n, получим

$$\Psi \equiv \gamma / k \eta^2 = \frac{18\pi^3 N_A^2}{q_i} \cdot \frac{p^2}{R^2 T^2} \cdot \sqrt{\frac{2M}{3RT}} \cdot d_*^6 \,. \tag{9}$$

Формула (9) отражает влияние совокупности физических параметров на рассматриваемый процесс, в частности давления *p* и температуры *T*. Видно, что рост давления в системе должен в значительной степени благоприятствовать интенсификации процесса тепломассопереноса. Противоположное действие на данный процесс должна оказывать температура.

Однако особенно бросается в глаза очень сильная зависимость параметра  $\psi$  от эффективного диаметра молекул:  $\psi \sim d_*^6$ . Согласно формуле (7) это означает, что только за счет эффекта сольватации ионов, то есть роста параметра  $\psi$  (при заданной силе тока), из-за роста  $d_*$  должно наблюдаться весьма существенное усиление тепломассопереноса при конденсации в электрическом поле. Так как сама формула (9) относится к идеальному газу, то сделанные выводы, очевидно, в значительной степени следует рассматривать как качественные. Более того, нами еще не учтено, что паровоздушная смесь в действительности будет содержать аэрозольные частицы в виде микроскопических капель (на центрах конденсации), что в еще большей степени усложнит проблему. При этом отдельное рассмотрение требует вопрос о влиянии самого поля на процесс конденсации, то есть речь идет о влиянии поданного напряжения, силы тока и конфигурации поля.

Таким образом, вырисовывается сложная картина взаимодействий электрического поля с дисперсной паровоздушной средой, требующая систематических, глубоких и всесторонних исследований, которые представляются актуальными на глобальном уровне.

# Выводы

Экспериментально подтверждена возможность существенной интенсификации теплообмена в электрическом поле за счет турбулизации пленки конденсата и уменьшения диффузионного сопротивления переносу пара.

Достигнуто двукратное увеличение теплообмена.

Полученные результаты объясняются на основе гипотезы о главной роли в ЭГД взаимодействиях коронного разряда и его последствиями. Однако требуются дальнейшие исследования как в экспериментальном плане, так и теоретическом.

Результаты работы могут быть использованы при проектировании компактных конденсаторов пара, в том числе электрогидродинамических генераторов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Othmer D.F. The Condensation of Steam. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1929, **21**(6), 577–583.

2. Берман Л.Д. Тепло- и массоотдача при конденсации пара в присутствии неконденсирующихся газов. *Известия ВТИ*. 1947, (8), 11–18.

3. Vierow K., Schrock V.E. Condensation in a Natural Circulation Loop with Noncondensable Gases Part I. *Heat Transfer, Proc. of International Conference on Multiphase Flow '91 (Japanese Society of Multiphase Flow, ANS)*, Tsukuba, Japan, 1991. P. 183–186.

4. Bologa M.K., Grosu F.P., Polikarpov A.A. and Motorin O.V. Condensation of a Gas-Vapor Mixture under the Conditions of Corona Discharge. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2011, **47**(4), 340–343.

5. Берман Л.Д. Экспериментальные исследования конденсации пара в присутствии неконденсирующихся газов. *Теплоэнергетика*. 1957, (6), 43–50.

6. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. М., 1975. 380 с.

7. Остроумов Г.А. *Взаимодействие электрических и гидродинамических полей*. М.: Наука, Физматгиз, 1979. 319 с.

8. Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А. Электроконвекция и теплообмен. Кишинев: Штиинца, 1977. 320 с.

9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматгиз, 1959. 532 с.

10. Болога М.К., Смирнов Г.Ф., Дидковский А.Б., Климов С.М. Теплообмен при кипении и конденсации в электрическом поле. Кишинев: Штиинца, 1987.

11 Болога М.К., Коровкин В.П., Савин И.К. Двухфазные системы жидкость-пар в электрическом поле. Кишинев: Штиинца, 1992. 243 с.

12. Капцов Н.А. Электрические явления в газах и вакууме. М.: Гостехиздат, 1950.

13. Bologa M., Cojuhari I., Grosu F.P. Electroconvecția ca bază a tehnologiilor electrohidrodinamice. *Electrotehnologii*. 2002, **2**(3), 95–119.

14. Гросу Ф.П., Болога М.К. Электроизотермическая конвекция и ее роль в процессе теплообмена. Электронная обработка материалов. 2008, **44**(3), 25–35.

15. Grosu F.P., Bologa M.K. and Bologa Al.M. Peculiar Features of Heat Transfer under Conditions of Electric Convection. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, **46**(4), 324–335.

Поступила 25.04.11

### **Summary**

The study has been carried out on the heat transfer processes at the condensation of vapor-air mixture in the presence of an electric field. It is established that even very small additions of air impair vapor condensation, hence, the heat transfer. It is shown that application of an electric field can be an effective factor in eliminating negative effects of the presence of air on the process of condensation. It has been found out that corona discharge, specially created by means of notches on the surface of the inner electrode, and its effects are the main actors in enhancing condensation. The experimental dependences are obtained of the relative heat transfer coefficient under condensation as a function of the air concentration, of the flow rate of the vapor-air mixture delivery into the vapor condenser, and the specific heat flow at different electric field intensities. The results are accounted for by the electrical charging of the medium in the corona discharge area, by the convective stream and by the charging of "vapor-liquid" interface. A formula has been deduced, according to which the process of condensation is strongly influenced by the effective diameter of molecules ( $\psi \sim d_*^6$ ). This effect can be more pronounced in the electric field due to the ion solvation by water molecules, which results in a new mechanism for the intensification of the condensation process in an electric field.

# PREPARATION AND CHARECTERISATION OF POLYMER-NANOCRYSTALS COMPOSITE

# Sharada G. Prabhu<sup>\*</sup>, B. Manjunatha Pattabi<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Dept. of Physics NMAM Institute of Technology, Nitte, 574 110, India, <u>drsha@rediffmail.com</u> \*\*Dept. of Materials Science, Mangalore University, Mangalagangotri, 574 199, India

### Introduction

The development of new nanosized materials results in new materials having unique electronic and optical properties which are quite different from their bulk materials. Hence attempts have been made to grow and study such materials [1, 2]. Blending of a polymer with organic/inorganic material has given a new direction for developing such novel materials which is an easy and inexpensive method of modifying various properties of the composites. The incorporation of nanoparticles into various matrices will extend their utility in material and device applications. Such nanocomposites could exhibit novel optical properties as they are strongly affected by the surrounding matrix as well as closely spaced particles in matrices and can exhibit cooperative phenomena when interacting with light. The resulting properties of nanocomposites are, most of the time, a simple combination of the properties of inorganic and organic components.

In this paper, a novel technique of growing inorganic/organic crystals in a host polymer matrix is reported and the effects of the host polymer on the optical properties of the impregnated crystals have been studied. In the analysis, polyvinyl alcohol (PVA) is used as a host matrix and potassium dihydrogen phosphate (KDP) crystal as a filler. PVA (with a general formula  $[-CH_2CH(OH)-]_n$ ) has been used as a host matrix as it is a well-known polymer for many technological applications and it forms a film with high aqueous

solubility, transparency, very good flexibility and wide commercial availability.

### Experimental

Research grade potassium dihydrogen phosphate (KDP) and polyvinyl alcohol (PVA) from Merck and co have been used. To prepare the PVA solution 10gm of PVA is dissolved in 20 ml of double distilled water. A homogeneous transparent solution of PVA is obtained after the solution is stirred continuously at room temperature for 6 hours. 10 ml of PVA solution is taken in a petri dish so that a film of a thickness around 0.5 mm is formed. Then that solution is allowed to settle for a day or two. Next a saturated solution of potassium dihydrogen phosphate (KDP) in doubled distilled water is prepared and filtered. The filtered solution (2 ml) is slowly poured over the polymer solution in the petridish. The petri dish is closed so that the rate of evaporation of the solution is low. To understand the growth of the filler crystals and their dispersion in the host polymer, two samples are prepared by keeping the PVA-KDP combine, at different temperatures. The sample PvKd2 is prepared at room temperature around 30<sup>o</sup>C. The sample PvKd1 is prepared by keeping the PVA – KDP blend in a constant temperature bath maintained at 20<sup>o</sup>C. The prepared samples are characterised by various spectroscopic techniques like X-ray diffraction (XRD), Fourier transform Infrared (FT-IR) spectroscopy and UV–Vis–Spectroscopy, to ascertain the incorporation of nanocrystals in the polymer matrix.

# Characterisation studies, Results and discussions (a) XRD analysis:

The XRD of KDP nanocrystals grown on PVA Polymer matrix are carried out using JEOL JD8p Visual XRD, (with automation software:VISX122D), with Cu K<sub>a</sub> of  $\lambda = 1.5405$  Å (30KV) as a source. XRD data has been recorded for pure KDP, PVA and KDP nanocrystals in a polymer matrix (for the samples PvKd-1 and PvKd-2). The diffractrographs (recorded with the angle of rotation between 0–50<sup>0</sup>) are shown in fig. 1.

In the fig. 1 the X-ray diffraction pattern for bulk KDP crystal shows presence of sharp peaks that indicate the crystalline nature and high degree of preferred orientation. The prominent peaks seen in the diffraction pattern of KDP are indexed as (200, 211, 301, 312). In the X-ray diffraction pattern of the PVA a hump is seen at  $20^{\circ}$ . Moreover the XRD pattern suggests the amorphous nature of the PVA. The XRD pattern of the sample PvKd2 shows large number of prominent peaks and a hump. This ascertains the presence of KDP crystals in the host polymer matrix. In the diffraction pattern of the sample PvKd2, the increase in the intensity of the (211) peak, is due to preferred orientation. Also the partially amorphous and the partially crystalline nature of the sample are observed from the diffraction pattern. Though the XRD pattern of the

<sup>©</sup> Sharada G. Prabhu, Manjunatha Pattabi B., Электронная обработка материалов, 2011, 47(6), 55–58.

sample PvKd1 does not show any sharp peak and appears amorphous, the SEM image of the sample PvKd1 (fig. 4,*a*) shows the presence of the KDP crystal. This ascertains the presence of crystals of smaller size in the host polymer in the case of the sample PvKd1. Overall, the structural integrity of both the PVA and the KDP are unaltered. The changes in the XRD pattern of those samples are due to the changes in the crystallite sizes in the host polymer [3–5].



Fig. 1. X-ray diffractrograph of KDP-PVA polymer nanocomposites

# (b) FT-IR Studies

The FT-IR analysis for the two samples has been carried out using Nicolet AVATAR 330FT-IR spectrophotometer in the wave number range of 400 cm<sup>-1</sup>-4000 cm<sup>-1</sup>. Fig. 2 shows the FT-IR of KDP incorporated in the PVA polymer matrix.



Fig. 2. FTIR spectra for the samples (PvKd1 and PvKd2)

In the FT-IR analysis of pristine KDP, the peaks are P-OH stretching at 3743 cm<sup>-1</sup>, P-O-H bending at 2365.1 cm<sup>-1</sup>, P=O stretching at 1630 cm<sup>-1</sup>, P-O-H stretching at 1279 cm<sup>-1</sup>, and HO-P-OH bending at 915 cm<sup>-1</sup> [6, 7]. For pure PVA, some of major absorbance peaks associated with (PVA) are 1723 cm<sup>-1</sup> due to C=O, C-H broad alkyl stretching band at 3350 cm<sup>-1</sup>, and typical strong hydroxyl bands of free alcohol at 2850–3000 cm<sup>-1</sup> and a hydrogen bonded band 3200–3570 cm<sup>-1</sup>. The peak at 1142 cm<sup>-1</sup> is an important assessment tool of the PVA structure. Fig. 2 of KDP incorporated in the PVA matrix depicts major peaks of both KDP and PVA. This confirms the presence of KDP nanocrystals in the PVA polymer matrix. There are changes in intensity, shift in positions and broadening of peaks and it is attributed to the interaction between the PVA support and KDP nanocrystals [8, 9].

### (c) UV-Vis spectral analysis

Shimadzu UV-Vis – NIR Spectrophotometer model 3101 PC has been employed to investigate the optical properties of KDP nanocrystals incorporated in the PVA polymer matrix. The spectra recorded in the wavelength region of 200–3000 nm for the samples grown under different temperature conditions are depicted in fig. 3.



### Fig. 3. UV-Vis spectra of KDP crystals in the PVA polymer matrix

From the UV absorption spectra, it is evident that the samples exhibit strong absorption peaks. The bulk KDP crystal exhibits an absorption peak at about 260 nm. The addition of the PVA polymer host environment to the KDP causes growth of nanocrystals, which is realized in a strong absorption peak at 220 nm, in the sample PvKd1. This suggests a blue shift with respect to the bulk KDP. For the sample PvKd2 an absorption peak is seen at 240 nm. A sharp peak in the absorption curve for the sample of PvKd1 is not observed. This is attributed to the broadening of the peak. A shift in the absorption edge of the spectra towards blue or red end of the spectrum is attributed to the crystal size in the polymer matrix. The observed blue shift (for the samples PvKd1 and PvKd2) and broadening of the peak (for the sample PvKd1) indicates the decrease in crystal size [10, 11]. Energy gap increases with decrease in particle size.

# (d) Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis

To observe the sizes and morphologies of KDP crystals in the PVA matrix, SEM analysis of the samples PvKd1 and PvKd2 have been carried out using JEOL JSM-5800 LV scanning electron microscope. The SEM micrograph images (fig. 4) reveal the growth of crystals of varying sizes in the PVA polymer matrix. The growth of nanocrystals of varying sizes in the host polymer matrix, confirmed through various spectroscopic techniques, is ascertained from the SEM images of the samples. Fig. 4,*b* shows crystals of larger sizes and spherical shapes compare to fig. 4,*a*.





In the SEM image of the sample PvKd1 (fig. 4,*a*), elongated crystals are seen. These variations in sizes and shapes may be tendency of nanocrystallites to agglomerate and form clusters, which results in non uniform distribution of the crystals in the polymer matrix. The crystals grown are of 300 nm in size. For the sample of PvKd2, the SEM image shows well defined spherical crystals. This is owing to the growth of crystals of bigger sizes. It is also seen that the crystals are mono dispersed in the PVA matrix. From the SEM images (fig. 4,*a* and fig. 4,*b*) it is evident that the filler particle dispersion and the crystallite sizes are different for the samples of PvKd1 and PvKd2, which are prepared at different temperatures. This implies that the temperature has a strong influence in the growth of the KDP crystals of varying sizes in the PVA polymer matrix. Other studies on the particle size determination using UV absorption spectrographs, XRD and SEM are in progress. Also, the grown samples will undergo the second order nonlinear efficiency studies.

### Conclusions

Nanocrystals of KDP have been incorporated in to a PVA polymer matrix by using slow evaporation technique. By adjusting the temperature of the sample solution, it has been possible to achieve the growth of the crystal of different sizes in the prepared samples. Analysis of spectrographs confirms the presence of KDP nanocrystals in the polymer matrix. Moreover, the SEM analysis has ascertained the growth of KDP nanocrystals in the host PVA polymer matrix. The blue shift in the absorption edge of one of the samples shows the increase in band gap and decrease in the crystal size.

### Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge the financial support extended by Vishveshwaraya Technological University, Belgaum. Karnataka, India, by funding the project under VTU research grant scheme. The authors thank Dr. Udaya Bhat and research fellow Mr. Hebbar, Dept. of Materials Science and Metallurgy, NITK, Surathkal, Karnataka, India, for providing XRD facility and Dr. Shyam Prasad, Scientist, National Institute oceanography, Goa, in helping to make use of SEM facility. The authors are also thankful to Mr. Ramesh Bhat, Dept. of Chemistry, NMAMIT, Nitte, for his assistance.

#### REFERENCES

1. Markovich G., Collier C.P., Henrichs S., Remacle F., Levine R., and Heath J.R. Architectonic Quantum Dot Solids. *Acc. Chem. Res.* 1999, **32**, 415–23.

2. Reinhard BM, Siu M, Agarwal H, Alivisatos AP, Liphardt J. Calibration of Dynamic Molecular Rulers Based on Plasmon Coupling Between Gold Nanoparticles. *Nano lett.* 2005, **5**, 2246–2252.

3. Khan A.N., Hong P.D., Chuang W.T., Shih K.S. Crystallization Kinetics and Structure of Poly(Trimethylene Terepthalate)/Monolayer Nano-Mica Nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*. 2010, **119**, 93–99.

4. Chan Kok Sheng, Mahmood bin Mat Yunus W., Wan Md, Zin Wan Yunus, Zainal Abidin Talib and Mohd Maarof Moksin. Uv-Visible Photodegradation of Methylene Blue Doped in Poly(Vinyl Alcohol)(pva) Solid Matrix. *Solid State Science and Technology*. 2003, **11**(1), 124–130.

5. Dong Ri Zhang, Hai Lan Liu, Rong Hu Jin, Nan Zhe Zhang, Yue Xian Liu, and Young Soo Kang. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline LiTiO2 Using a One-Step Hydrothermal Method. *J. Ind. Eng. Chem.* 2007, **13**(1), 92–96.

6. Arunkumar Lagashetty and Venkataraman A. Polymer Nanocomposites. Resonance. 2005, 10(7), 49–57.

7. Wenshan Liu and William L.Johnson. Precipitation of bcc Nanocrystals in Bulk Mg–Cu–Yamorphous Alloys. J. Mater. Res. 1996, **11**(9), 2388–2392.

8. Kumaresan P., Moorthy babu, Anbarasan A.M. Effect of Copper Thiourea Complex on the Performance of KDP Single Crystals. J. Of Optoelectronics and Advanced Materials. 2007, **9**(9), 277–279.

9. Helen M., Viswanathan B., Srinivasa Murthy S. Fabrication and Properties of Hybrid Membranes Based on Salts of Heteropolyacid, Zirconium Phosphate and Polyvinyl Alcohol. *Journal of Power Sources*. 2006, **163**, 433–439.

10. Feroz a. Mir. Structural and Optical Properties of ZnS Nanocrystals Embedded in Polyacrylamide. *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials*. 2010, **2**(2), 79–84.

11. Nath S., Chakdar D, Gope G. and Avasthi D.K. Luminescence Spectroscopy of Silica Coated ZnS Quantum Dots Embedded in PVA Matrix. *International Journal of Nanotechnology and Applications*. 2008, **2**(1), 47–53.

Received 25.02.11 Accepted 14.07.11

#### **Summary**

Nanosized particles have become the focus of attention of researchers due to their outstanding optical properties as compared to those of bulk materials. The optical properties can be tuned or tailored if these nanocrystals of right materials are grown on a suitable host matrix. In this paper, a novel method of incorporating inorganic/organic crystals in a polymer matrix and the study of their optical properties are presented. By controlling the level of saturation of the solution and the rate of evaporation, an attempt has been made to incorporate nanocrystals in the host polymer. Inorganic material Potassium di-hydrogen phosphate (KDP) has been chosen because of its versatile properties and applications. Polyvinyl alcohol (PVA) is the host matrix since it has good aqueous solubility and exceptional transparency. The prepared samples, thin nanocrystals in a polymer sheet, have been characterised by various spectroscopic techniques such as X-ray diffraction (XRD), UV-vis spectrometer, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM).

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И АДСОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ДИАТОМИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО СОЕДИНЕНИЯМИ АЛЮМИНИЯ

# Т.Я. Дацко, В.И. Зеленцов, Е.Е. Дворникова

Институт прикладной физики АН Молдовы, ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD–2028, Республика Молдова, <u>tdatsko@yandex.ru</u>

# Введение

Проблема удаления фтора из питьевой воды является актуальной во многих регионах мира. В последние десятилетия отмечается значительный рост интереса к получению дешевых и доступных материалов для удаления фтора из природной воды с помощью адсорбции. Особенно актуальны такие исследования для стран с развивающейся экономикой [1–4]. Во многих работах [5–10] отражены вопросы исследования сорбционных свойств различных природных материалов, отходов производства, и исследуется возможность их модифицирования для повышения качества очистки воды.

Сорбционными свойствами обладают многие природные материалы, такие как цеолиты, сапропели, торфы и т.д. Стоимость природных сорбентов в десятки раз ниже, чем искусственных, поэтому часто их не регенерируют. Глинистые породы (диатомит, опоки, трепел и т.д.), в состав которых обычно входят материалы с регулярной структурой, – наиболее распространенные неорганические сорбенты для очистки воды. Среди природных сорбционных материалов особый интерес представляет диатомит, или диатомовая земля. Залежи диатомита имеются во всех частях света. Диатомит – легкая, мягкая осадочная порода светлой окраски, образованная в основном из кремниевых микропанцирей одноклеточных водорослей – диатомов, широкого разнообразия формы и размера, обычно 10–200 нм в диаметре. Основным компонентом кремнистых панцирей являются аморфные кремнегидраты с различным содержанием воды (опалы) (SiO<sub>2</sub>–nH<sub>2</sub>O). Диатомит обладает большой внутренней поверхностью, содержит до 80–90% пустот. Этот материал имеет в основном макропористую структуру, поры с радиусом 4–40 мкм составляют около 15% суммарного объема пор, его насыпная плотность ~30 г/дм<sup>3</sup> [11].

Известно, что высококачественные диатомиты, содержащие 60 и более процентов кремнезема, обладают многими полезными свойствами – малым объемным весом, термостойкостью, пористостью, низкой теплопроводностью и звукопроводимостью. Используются они в качестве добавок в цементе, текстильной, нефтехимической и пищевой промышленности – как адсорбенты и фильтры. Значительная доля диатомита идет на изготовление фильтровальных порошков, применяется в качестве наполнителей в производстве бумаги, пластмасс и красок, в производстве полировочных материалов и инсектицидов [12]. Они могут быть также полезны для охраны окружающей среды и, в частности, в технологиях очистки сточных, промышленных и природных вод от органических токсичных соединений и ионов тяжелых металлов [13–15], а также в качестве носителей катализаторов [16– 24]. Однако, несмотря на уникальную комбинацию физических и химических свойств диатомита, его использование как адсорбента для очистки воды все еще недостаточно изучено [25, 26].

Цель данной работы – исследовать химическую природу и текстуру адсорбента на основе диатомита, модифицированного структурно-химическим методом, селективного по отношению к фтору.

# Анализ способов модифицирования и обработки диатомита

Удельная поверхность природного диатомита, как правило, невысока (15–35 м<sup>2</sup>/г), что не позволяет ему быть эффективным сорбентом растворенных веществ. Поэтому для увеличения удельной поверхности и улучшения поверхностных характеристик необходимо существенное модифицирование диатомита. Высокая пористость диатомита (80–85% пустот) делает его подходящим носителем для материалов, использующихся для модифицирования. Существует несколько методов модифицирования поверхностных характеристик диатомита для различных целей. Очистка диатомита в HCl и прокаливание диатомита [27, 28] применялись для придания ему большей инертности для использования в качестве фильтров. С целью получения высококачественных фильтрующих материалов проводят термохимическую обработку поверхности диатомита с солями щелочных металлов, которые

<sup>©</sup> Дацко Т.Я., Зеленцов В.И., Дворникова Е.Е., Электронная обработка материалов, 2011, 47(6), 59-68.

способствуют образованию малорастворимых силикатных соединений железа, а также частичному спеканию в местах контакта тонкодисперсных частиц с образованием более крупных агрегатов, что повышает скорость фильтрации. При прокаливании диатомитовых порошков в присутствии хлорида натрия и карбоната натрия уменьшается содержание оксида железа (III) и улучшается качество порошка. Получены результаты по обработке диатомита оксидом марганца для использования его в очистке от ионов свинца [29, 30] и красителей стоков текстильного производства [31]. Авторы объяснили, что оксид марганца и блокировка им пор диатомита играют важную роль в адсорбции тяжелых металлов. Другой модифицированный с помощью оксида кальция и сернокислого алюминия диатомит использовали для удаления фосфора из сточных вод [32]. Такое модифицирование приводит к внедрению алюмогидроксогрупп внутрь поверхности диатомита и повышенному удалению фосфора в первую очередь за счет хемосорбции. Общее содержание фосфора снизилось от 5,2 мг/л в исходном растворе до 0,55 мг/л в элюенте. То есть за счет использования химически модифицированного диатомита была достигнута 80% эффективность удаления фосфора. Диатомит, модифицированный ферригидритом, полученный и охарактеризованный в [33] как новый эффективный сорбент для фосфора, имел удельную поверхность 211 м<sup>2</sup>/г и адсорбционную емкость по фосфору 37,3 мгР/г.

Авторы [34] приготовили композит из диатомита с TiO<sub>2</sub> для фоторазложения бисфенола A в воде и обнаружили, что фотокаталитическая активность в разложении бисфенола A на композитах может быть даже выше, чем на порошке чистой двуокиси титана, возможно, вследствие того, что больше молекул бисфенола A адсорбируется на поверхности частиц диатомита, модифицированных TiO<sub>2</sub>.

Модифицирование фильтр-порошка на основе диатомита термохимическим методом растворами солей алюминия, кальция и гидроксидами магния и кальция значительно повышает степень извлечения нефтепродуктов из водных растворов полученным сорбентом [35].

Авторы [36] сообщают о возможности использования диатомитов и бентонитов, модифицированных оксидом кальция и солями алюминия, для очистки водных растворов, содержащих трех- и пятивалентные ионы мышьяка.

К.Г. Григорян с соавторами [37] синтезировали гидросиликат кальция из армянского диатомита и α-кристобалита и гидроксида кальция в гидротермальных условиях. Они установили оптимальные параметры процесса.

Новые неорганические композиционные материалы [38] были получены смешиванием природного Алжирского диатомита с древесным сосновым углем. Предварительные результаты ясно показали, что количество карбонатов кальция, присутствующих в натуральном диатомите, снизилось в новом материале после нагревания и химической обработки.

Авторы настоящего исследования в течение ряда лет изучали пригодность различных материалов для адсорбционного удаления фтора и показали принципиальную возможность применения природных материалов, модифицированных различными методами, для обесфторивания воды [39–42], в том числе химическим методом – катионами кальция и алюминия [39].

Правильный выбор оксида металла является ключевым для эффективного модифицирования диатомита при удалении того или иного элемента из раствора. В данном исследовании для заполнения пор диатомита были выбраны соединения алюминия ввиду того, что они являются наиболее активными для извлечения фтора из водного раствора [43–48]. В качестве способа модифицирования использован структурно-химический метод [49], суть которого состоит в следующем: исходный диатомит последовательно обрабатывают растворами NaOH при нагревании соли алюминия и аммиаком. Далее следуют отмывка, декантация, формовка и сушка. При поверхностном модифицировании диатомита по вышеупомянутой методике на стадии обработки исходного диатомита раствором NaOH образуется растворенный кремнезем, так как кремниевая кислота и биогенный кремний диатомовых раковин нестабильны при высоких pH (величина pK<sub>a</sub> кремниевой кислоты – 9,7). При взаимодействии растворенного кремнезема с катионами алюминия на последующих стадиях синтеза образуются алюмосиликатные соединения с тонкопористой структурой.

Алюмосиликат может осаждаться в макропорах и больших мезопорах (>7 нм) и затем частично блокировать эти поры диатомита. Однако он не может осаждаться в микропорах и полностью блокировать их вследствие того, что размер отдельных частиц алюмосиликата лежит в области 10 нм. Блокирование мезопор и дополнительное введение микропористого алюмосиликата увеличивают объем микропор, повышая тем самым удельную поверхность модифицированного диатомита [29]. В настоящем исследовании продукт осаждения алюмосиликата в мезо- и макропорах диатомита назван ДМА – диатомит, модифицированный алюмосиликатом.

### Экспериментальная часть

В Молдове имеются промышленные запасы диатомита. Его залежи были разведаны еще в 1987 г., они занимают в Молдове площадь в 1700 кв. км, а прогнозируемые запасы достигают 8,5 млрд куб. м. Продукция на основе диатомита (он же трепел, опока, кизельгур) незаменима в перерабатывающей и пищевой промышленности (фильтры для очистки воды, пива, масел, соков, вина), стройиндустрии (наполнители для красок, шпаклевок, цемента), медицине и экологии (бактерицидные фильтры, улавливатели радиоактивных веществ, очистка сточных вод). В последние годы на территории Молдовы выявлены участки неглубокого залегания пластов высококачественных диатомитов, проявляющих сорбционные свойства и имеющих промышленное значение [50–52]. Коренные выходы диатомитов у села Вышкауцы отличаются высоким валовым содержанием кремнезема (80%) при небольшом содержании примесей глинистых минералов (8–10%), малым объемным весом, что обусловливает возможность их использования в качестве адсорбентов и фильтрационных материалов.

### Материалы и методы

Исходный диатомит Д1, использованный в данной работе, был получен из месторождения с. Вышкауцы Оргеевского района Молдовы.

Образцы диатомита (15 г) вводили в 100 мл 3М раствора NaOH и перемешивали в течение 40 минут при  $55^{0}$ С, затем смесь центрифугировали и осадок вводили в 100 мл 2М сульфата алюминия и оставляли при постоянном перемешивании на 5 часов при комнатной температуре. После центрифугирования фильтрат удаляли, а осадок обрабатывали концентрированным раствором аммиака в течение 5 часов при комнатной температуре, центрифугировали, осадок отделяли от фильтрата, промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе и при  $110^{0}$ С, сохраняя в эксикаторе при комнатной температуре до использования [49]. Модифицированный соединениями алюминия диатомит обозначен как ДМА. Содержание алюминия в образцах определяли методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборе AAS3 1N. Перед анализом AAC образцы растворяли в 6M HCl для растворения осажденных соединений алюминия.

Синтетический алюмосиликат готовили по методике [53] следующим образом: 0,035М раствор Na<sub>3</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O + 6M раствор NaOH добавляли к 1,7M раствору Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, чтобы соблюдалось молярное соотношение Si/(Si+Al) = 0,5, осадок отфильтровали, промыли дистиллированной водой, сушили на воздухе и в сушильном шкафу при  $110^{0}$ C.

Для характеристики Д1 и ДМА был использован ряд методов, таких как порошковая дифрактометрия, БЭТ анализ, FTIR-спектроскопия, ДТА. Фазовый состав исходного и модифицированного диатомита был идентифицирован с помощью дифрактометрического анализа с использованием рентгеновского дифрактометра модели ДРОН-3М СоКа-излучение, U/I = 30/30, пределы измерений  $2 \cdot 10^2$ ; 5, ширина щели 1-1-10,25.

Текстурные характеристики исходного диатомита и ДМА – удельную поверхность, размер и объем пор и распределение их по размерам определяли с использованием метода БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота (площадь молекулы азота принималась равной 0, 162 нм<sup>2</sup>) на микрометрической установке (модель ASAP2000), масса образцов была около 0,2 г. Перед адсорбцией азота образцы дегазировали при температуре 473К в течение 4 часов при вакууме 5·10<sup>-4</sup> атм для удаления всей адсорбированной влаги с поверхности и из пор образца. Спектры пропускания были сняты на спектрометре FTIR Perkin Elmer, модель SPECTRUM100 в вазелиновом масле. Термогравиметрический анализ был проведен с использованием дериватографа Q1000.

Такая важная характеристика поверхности раздела минерал/водный раствор электролита, представляющая ее электрическую природу, как точка нулевого заряда (TH3), может быть определена с помощью потенциометрического титрования при различных ионных силах фонового электролита (и соответственно различных толщинах ДЭС) [54, 55]. В случае диатомита TH3 дается такими условиями для протона в растворе, при которых поверхностный заряд, вызванный адсорбцией H<sup>+</sup> или OH<sup>-</sup>ионов, равен 0 ( $\sigma_0 = 0$ ). Точка, в которой заряд поверхности перестает зависеть от ионной силы, – это пересечение трех кривых потенциометрического титрования, полученных при трех разных ионных силах раствора. pH, соответствующий этой точке, является pH<sub>TH3</sub>.

Образцы диатомита Д1 и ДМА (10 г/л) были помещены в раствор фонового электролита (0,001, 0,01 и 0,1М раствор хлорида калия) и оставлены для перемешивания в течение суток при комнатной температуре. Затем суспензии титровали 0,1М растворами HCl и KOH при постоянном контроле pH. Были отмечены объемы растворов, необходимые для изменения pH из щелочной в кислую область и обратно. Измерения были сделаны трижды, и в качестве результата бралось среднее из трех показаний.

Плотность поверхностного заряда определяется следующим образом:

$$\sigma_0 = \frac{F \cdot C \cdot \Delta V}{m \cdot S_{\rm yg}} \cdot 100,$$

где  $\sigma_0$  – плотность поверхностного заряда,  $\mu$ К/см<sup>2</sup>; F = 96500 К/г-экв (9,6·10<sup>10</sup> = $\mu$ К/г-экв); C – конц. HCl или KOH, г-экв/см<sup>3</sup> (0,001 N);  $\Delta V$  – объем добавленного HCl или KOH, см<sup>3</sup>; m – масса сорбента, г;  $S_{yg}$  – удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г.

Были построены кривые зависимости  $\sigma_0$  от pH для трех ионных сил для обоих образцов диатомита, и точки пересечения трех кривых были отмечены как pH<sub>TH3</sub> Д1 и ДМА.

Исследование влияния поверхностного модифицирования на адсорбционную емкость диатомита было проведено на основании изотерм адсорбции фтора исходным диатомитом и ДМА. 0,2 г адсорбента (Д1 и ДМА) вводили в 50 мл раствора фторида натрия в ацетатном буфере с исходным содержанием фтора от 5·10<sup>-4</sup> до 0,1М и перемешивали при 350 об/мин в течение двух часов. Предварительными опытами был установлен рН максимальной адсорбции фтора, который лежит в узкой области рН для ДМА – 4,5–5,5, в то время как адсорбция фтора исходным диатомитом практически не зависит от рН раствора. После достижения равновесия концентрацию фтора измеряли с помощью фторселективного электрода ЭЛИС 131F и иономера И160-М. Каждый эксперимент проводили дважды в одинаковых условиях. Стандартное отклонение измерений было в пределах ± 3%.

### Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены результаты силикатного анализа исходного и модифицированного диатомита.

	, 1,1						
	Состав, %						Потери при
Образец	SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O+	прокаливании,
					-	K <sub>2</sub> O	%
Д1 исходный	59,7	1,31	1,28	12,8	0,69	0,34	18,5
ДМА	35,5	18,9	1,33	9,0	9,02	1,30	10,3

Таблица 1. Химический состав диатомита до и после модифицирования

Из данных таблицы видно, что обработка диатомита приводит к значительным изменениям его химического состава. Относительное содержание кремнезема и оксида кальция уменьшается, в то время как растет содержание алюминия, магния и натрия. Кремнезем частично переходит в растворимое состояние при обработке диатомита щелочью на первой стадии модифицирования, кальций удаляется при добавлении раствора соли алюминия на второй стадии. Потери при прокаливании становятся меньше также за счет растворения карбоната кальция. Частичное замещение в силикатах атомов Si на атомы A1 создает вследствие их различных валентностей избыточный отрицательный заряд, компенсируемый внедрением в кристаллическую решетку алюмосиликата катионов Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>.

### Рентгенофазовый анализ

На рентгенограмме исходного диатомита, показанной на рис. 1, видна наиболее характерная линия кварца с расстоянием 3,35Å, имеются несколько линий, характерных для аморфного SiO<sub>2</sub> с межплоскостными расстояниями 2,49 и 4,26Å, и линии с межплоскостными расстояниями 3,03; 3,28 и 3,39Å, указывающие на наличие кальцита в образце. При химическом модифицировании диатомита происходит увеличение интенсивности дифракционных отражений кварца с межплоскостными расстояниям з,35Å, доля аморфизированной составляющей уменьшается за счет растворения кремнезема, в том числе и с поверхности кристаллов кварца. Линии кальцита практически исчезают, и появляются новые линии с межплоскостными расстояниями 2,57; 3,04; 3,19; 3,83; 4,24 и 4,47Å, которые мы отнесли к алюмосиликату [25, 56].

#### Анализ БЭТ и изотермы адсорбции-десорбции азота

Для определения текстурных параметров, таких как удельная поверхность, объем и средний радиус пор образцов исходного диатомита Д1, ДМА и синтетического алюмосиликата АС, были сняты изотермы адсорбции азота при 77 К, которые представлены на рис. 2.

Как видно из рисунка, изотермы исходного и модифицированного диатомита по внешнему виду сходны и характеризуются небольшим подъемом при малых относительных давлениях. Для изотермы AC в этой области давлений наблюдается крутой подъем кривой. Это позволяет сделать вывод об однородности пор данного сорбента по размерам и о том, что они очень тонки и заполняются в первом акте адсорбционного процесса. На всех графиках имеются гистерезисные петли между адсорбционной и десорбционной ветвями. Это связано, очевидно, с явлением капиллярной конденсации в мезопорах адсорбента при высоких относительных давлениях. После точки, соответствующей началу гистерезиса, количество адсорбированного пара азота для образца ДМА вдвое больше, чем для исходного образца диатомита, что может служить указанием на увеличение микропористой составляющей пористой структуры в результате структурно-химического модифицирования. Изотерма AC при больших относительных давлениях адсорбата резко поднимается вверх, и наблюдаемая гистерезисная петля выражена довольно слабо, что свидетельствует об однородности пористой структуры сорбента. По классификации IUPAC подобные изотермы относятся к IV типу изотерм, то есть к изотермам, характерным для мезопористых материалов.



Рис. 1. Дифрактограммы исходного и модифицированного диатомита

Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота исходным Д1, модифицированным ДМА диатомитом и синтетическим алюмосиликатом AC

 $\mathbf{AC}$ 

DMA

0,8 P/P<sub>c</sub> 1,0

D1

Изотерма исходного диатомита представляет гистерезисную петлю НЗ типа, характерную для пластинчатых частиц, в то время как гистерезис на графике ДМА типичен для Н2 типа. Гистерезис Н2 типа соответствует пористым телам с неоднородным распределением пор [57, 58]. Адсорбция азота всеми образцами для интервала  $p/p_s = 0.05-0.50$  хорошо описывается уравнением полимолекулярной адсорбции БЭТ. Величины удельной поверхности исходного диатомита Д1, ДМА и АС, рассчитанные по уравнению БЭТ (площадь молекулы азота принималась равной 16,2Å), равны 37,54; 81,77 и 183,12 м<sup>2</sup>/г соответственно. В соответствии с большей удельной поверхностью ДМА его изотерма адсорбции азота расположена выше, чем у исходного образца, а изотерма АС еще выше, чем изотерма ДМА (рис. 2). Дифференциальное распределение объемов пор по радиусам определяется как dV/dr, где V – совокупный объем пор при удельном среднем радиусе пор r. Как видно из дифференциальных кривых распределения объемов пор по размерам (встроенный рисунок рис. 2), мезопористая структура сохраняется для обоих образцов диатомита (Д1 и ДМА), и характерный эффективный радиус пор составляет 25Å. На кривой распределения ДМА имеется еще один максимум в области 20Å, показывающий появление меньших пор. Наряду с этим максимумом на кривых распределения объемов пор по размерам обоих образцов диатомита наблюдается второй широкий пик в области радиусов 30–50Å с максимумом 39Å. Однако у исходного диатомита гораздо более широкое и плоское распределение с плавным смещением к порам с широким диаметром. На кривой распределения пор АС видны четко выраженный максимум в области 17Å и пик поменьше в области 20Å, откуда становится ясным появление более мелких пор в модифицированном диатомите.

В табл. 2 приведены основные данные о пористой структуре исходного и модифицированного образцов диатомита и синтетического алюмосиликата (AC) на основании изотерм низкотемпературной адсорбции азота, а в некоторых случаях и по парам бензола<sup>\*</sup>.

Как видно из представленных в табл. 2 результатов, удельная поверхность ДМА равна 81,77 м<sup>2</sup>/г, что в 2,5 раза больше, чем у исходного диатомита, заметно увеличиваются сорбционный и суммарный объемы пор. Предельный сорбционный объем пор V<sub>S</sub> у модифицированного образца составляет 0,1058 см<sup>3</sup>/г, а суммарный объем пор V<sub>Σ</sub>, определенный по пропитке образцов бензолом<sup>\*</sup>, – 0,845 см<sup>3</sup>/г. Следовательно, объем макропор равен 0,730 см<sup>3</sup>/г. Для исходного образца диатомита эта величина равна 0,448 см<sup>3</sup>/г. Очевидно, что увеличение общей удельной поверхности модифицированного диатомита произошло прежде всего за счет увеличения количества мезо- и микропор: если в исходном образце мезо- и микропоры составляют 6,6 и 2,31% от общего объема пор соответственно, то после модифицирования эти показатели возросли и составили 9,4 и 3,2% соответственно. Макро-

пористая область сократилась от 91,1 до 87,5% вследствие частичной блокировки макропор коллоидно-размерным алюмосиликатом. Увеличение объема микропор можно приписать блокировке крупных мезопор наноразмерным алюмосиликатом, а также дополнительными микропорами, внесенными самим алюмосиликатом, удельная поверхность которого равна 181,12 м<sup>2</sup>/г, объем сорбирующих пор – 0,572 см<sup>3</sup>/г (из них на долю микропор приходится 0,112 см<sup>3</sup>/г), со средним радиусом пор 17,2Å.

Таблица 2. Адсорбционно-структурные характеристики исходного и модифицированного образцов диатомита

	Мезопоры		поры	Микропоры		Сорбци-	Макропоры		Суммар-
Обра-	S <sub>уд</sub> , БЭТ,	V <sub>Me</sub> ,	% от	$V_{\scriptscriptstyle \rm MH},$	% от	онный	V <sub>ма</sub> ,	% от	ный объем
зец	$M^2/\Gamma$	см <sup>3</sup> /г	$V_{\Sigma}$	см <sup>3</sup> /г	$V_{\Sigma}$	объем пор	см <sup>3</sup> /г	$V_{\Sigma}$	$\operatorname{пор}^* V_{\Sigma}$ ,
						$V_{\rm S},{ m cm}^3/{ m r}$			см <sup>3</sup> /г
Д1	37,54	0,032	6,60	0,012	2,31	0,0442	0,448	91,12	0,498
ДМА	81,77	0,091	9,40	0,027	3,20	0,1058	0,739	87,5	0,845
AC	183,12	0,460	_	0,112	_	0,572	_	_	_

### Термогравиметрия

Перед проведением термогравиметрического анализа образцы сушили на воздухе, а затем прогревали при 110<sup>0</sup>С до постоянного веса. Подготовленные таким образом образцы хранили в эксикаторе для последующих исследований.





Температура сушки образцов 110°С была выбрана из данных термогравиметрических анализов. На рис. З представлены типичные кривые нагревания образцов исходного и модифицированного диатомита. У исходного диатомита на кривой ДТА присутствуют два четких эндоэффекта: один в области температур  $40-140^{\circ}$ C с минимумом при  $90^{\circ}$ C, второй – в зоне температур  $750-820^{\circ}$ C с минимумом при 780°C. Первый эндоэффект соответствует удалению физически адсорбированной воды, второй – разложению карбонатных минералов, присутствующих в диатомите. Суммарная потеря массы, определенная по кривой ТГ, соответствующая этим двум эффектам, равна 20,5 мг, что составляет 82,4% от общих потерь образца. На долю разложившихся карбонатных соединений приходится 6 мг потерь массы, что составляет 22,2%. Следует отметить, что на кривой ДТА исходного образца можно видеть еще один широкий эндоэффект в области температур 190–330°С. Его можно приписать удалению структурной воды, а также началу разложения органических примесей. Неглубокий широкий эндоэффект на кривой ДТА в области температур 280–380<sup>0</sup>C, очевидно, обусловлен сгоранием органических соединений в образце. На кривых ДТА модифицированного образца диатомита также наблюдается четкий узкий эндоэффект в зоне температур  $40-190^{\circ}$ C с минимумом при  $120^{\circ}$ C, соответствующий удалению физически адсорбированной воды, после которого следует ряд незначительных эндо- и экзоэффектов в области 190–470<sup>0</sup>С. Природа этих пиков аналогична таковой для немодифицированного образца. Этим эффектам соответствуют потери массы в количестве 26 мг, что соответствует 89,6%. После 470<sup>0</sup>С в области температур 720–950<sup>0</sup>С на кривой ДТА наблюдается очень широкий и неглубокий эндоэффект, практически без потерь массы, с неглубоким минимумом при  $870^{9}$ C. Он, очевилно, соответствует разложению карбонатов, оставшихся в образце после его молифицирования. Основная масса карбонатов разложилась в модифицированном диатомите в результате химической обработки солями алюминия в кислой среде на второй стадии модифицирования, а так как остаточных карбонатов немного, им соответствует и незначительный эндоэффект. Заметный экзотермический эффект на термограмме с максимумом при 950<sup>0</sup>С можно приписать кристаллизации продуктов кислотного разложения карбонатов (в основном кальцита и арагонита) при модифицировании диатомита.

### FTIR спектроскопия

Спектры пропускания природного диатомита (рис. 4) характеризуются полосами поглощения при 1048, 798, и 468 см<sup>-1</sup>, обусловленными деформационными колебаниями Si–O связи кварца. Полосы поглощения при 875, и особенно при 1480 см<sup>-1</sup>, связанные с деформационными колебаниями группы CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, обязаны присутствию в образце кальцита [56]. Полосы поглощения 3394 и 1631 см<sup>-1</sup> характерны для колебаний OH<sup>-</sup> -группы воды. На спектре модифицированного диатомита исчезает линия при 875 см<sup>-1</sup> деформационных колебаний CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, смещается в сторону меньших значений и значительно уменьшается в интенсивности линия при 1480 см<sup>-1</sup>, что, очевидно, связано с растворением кальцита при модифицировании. Химическая обработка ведет к смещению базовой линии 1048 см<sup>-1</sup> колебаний связи Si–O (характерной для кремнезема) к меньшим длинам волн, что обусловлено образование м связи Si–O–AI. На существование данной связи на поверхности модифицированного диатомита указывают появление нового пика с длиной волны 531 см<sup>-1</sup>, связанного с наличием октаэдрически координированного Al, и уменьшение интенсивности пика 468 см<sup>-1</sup>, ответственного за колебания связи Si–O–Si [25, 56]. Полоса поглощения OH<sup>-</sup> -группы также смещается в сторону меньших значений – 3378 см<sup>-1</sup>, при этом увеличивается ее интенсивность вследствие образования в модифицированного диатомита.



Рис. 4. FTIR-спектры образцов исходного и модифицированного диатомита

В табл. З представлены некоторые физико-химические параметры исходного и модифицированного диатомита.

Таблица 3. Физико-химические характеристики натурального (Д1) и модифицированного (ДМА) диатомита

Параметр	Д1	ДМА	Примечание
Влажность (гигроскопическая вода),	7	4	При температуре сушки 120°С,
%			4 часа
Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	2,11	2,35	
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	1,03	0,78	
Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	0,54	0,38	
Общая пористость, %	51	67	По данным кажущейся и
			истинной плотности
Техническая пористость, %	74	84	
рН водной суспензии	8,15	7,84	
$pH_{TH3}$	8,34	8,54	[54, 55]
Адсорбционная емкость, ммоль F <sup>-</sup> /г	8,9	57,6	Исходная концентрация фтора
сорбента			0,15 моль/л

Как явствует из данных таблицы, диатомит, подвергшийся структурно-химическому модифицированию, теряет гигроскопическую воду, становится более пористым, при этом истинная плотность сорбента растет при уменьшении кажущейся плотности и объемного веса. Это, очевидно, связано с частичным растворением матрицы диатомита и осаждением на его поверхности и в порах алюмосиликатного соединения с более мелкими размерами частиц. Не столь существенное изменение пористой структуры сопровождается, однако, весьма значительным ростом удельной поверхности и адсорбционной емкости по отношению к фтору, связанным с изменением химизма поверхности и образованием новых адсорбционных центров.

### Выводы

Синтезирован и исследован адсорбент (ДМА) для очистки воды от фтора на основе диатомита, модифицированного соединениями алюминия. При взаимодействии растворенного аморфного кремнезема, получающегося на стадии обработки диатомита щелочью, с раствором соли алюминия при последующей обработке образуется алюмосиликат, который осаждается в порах и на поверхности диатомита. Поверхность диатомита после модифицирования покрыта алюмосиликатом с содержанием 0,34 г Аl/г алюмосиликата.

Модифицирование поверхности диатомита сопровождается существенными изменениями физико-химических и адсорбционно-структурных характеристик образцов: растут доля микро- и мезопор, а также величина удельной поверхности, уменьшается кажущаяся плотность и увеличивается пористость сорбента. Значительное увеличение удельной поверхности ДМА связано как с заполнением больших мезопор алюмосиликатом, так и с его собственной микропористой структурой. Синтезированный сорбент обладает повышенной селективностью по отношению к фтору: его адсорбционная емкость увеличилась в 6,5 раза: от 8,9 до 57,6 ммоль F/г сорбента.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Eskandarpour A., Onyango M. S., Ochieng A., Asai S. Removal of Fluoride Ions from Aqueous Solution at Low pH Using Schwertmannite. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, **152**, 571–579.

2. Gopal V., Elango K.P. Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies of Adsorption of Fluoride onto Plaster of Paris. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, **141**, 98–105.

3. Srimurali M., Pragathi A., Karthikeyan J. A Study on Removal of Fluorides from Drinking Water onto Low-Cost Materials. *Environmental Pollution*. 1998, **99**, 285–289.

4. Fan X., Parker D.J., Smith M.D. Adsorption Kinetics of Fluoride on Low Cost Materials. *Water Research*. 2003, **37**, 4929–4937.

5. Agarwal M., Rai K., Shrivastav R. and Dass S. A Study on Fluoride Sorption by Montmorillonite and Kaolinite. *Water, Air and Soil Pollution*. 2002, **141**, 247–261.

6. Abe I., Iwasaki S., Tokimoto T., Kawasaki N., Nakamura T. and Tanada S. Adsorption of Fluoride Ions onto Carbonaceous Materials. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004, **275**, 35–39.

7. Chidambaram S., Ramanathan AL and Vasudevan S. Fluoride Removal Studies in Water Using Natural Materials. *Water SA*. 2003, **29**(3), 339–343.

8. Ayoob S., Gupta A.K., Bhakat P.B., Bhat V. T. Investigations on the Kinetics and Mechanisms of Sorptive Removal of Fluoride from Water Using Alumina Cement Granules. *Chemical Engineering. Journal.* 2008, **140**, 6–14.

9. Tor A. Removal of Fluoride from an Aqueous Solution by Using Montmorillonite *Desalination*. 2006, **201**, 267–276.

10. Sujana M.G., Thakur R.S. and. Rao S.B. Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Using Alum Sludge. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1998, **206**, 94–101.

11. Bakr H. E. G. M. M. Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applications. *Asian Journal of Materials Science*. 2010, **2**(3), 121–136.

12. Korunic Z. Diatomaceous Earths, a Group of Natural Insecticides, J. Stor. Prod. Res. 1998, 34, 87-97.

13. Aytas S., Akyil S., Aslani M. A. A. and Aytekin U. Removal of Uranium from Aqueous Solution by Diatomite (Kieselguhr). *J. Radioanal. Nucl. Chemi.* 1999, **240**(3), 973–976.

14. Badii K., Ardejani F. D., M. Saberi A., and Shafaei S. Z. Adsorption of Acid Blue 25 Dye in Aqueous Solutions. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2010, **17**, 7–16.

15. Wu J., Yang Y.S., Lin J. Advanced Tertiary Treatment of Municipal Wastewater Using Raw and Modified Diatomite *Journal of Hazardous Materials*. 2005, **B**(127), 196–203.

16. Song H., Jiang H., Liu X., Meng G. Nano  $TiO_2$  Deposited on Crude Mineral and the Photoactivity to the Degradation of Chloroform. *American Journal of Environmental Sciences*. 2006, **2**(2), 60–65.

17. Jia Y., Han W., Xiong G., Yang W. Diatomite as High Performance and Environmental Friendly Catalysts for Phenol Hydroxylation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Sci. Technol. of Advanced Mater.* 2007, 8, 106–109.

18. Zhang Z. and Wang Z. Diatomite-Supported Pd Nanoparticles: An Efficient Catalyst for Heck and Suzuki Reactions. J. Org Chem. 2006, **71**(19), 7485–748.

19. Nenadovic S., Nenadovic M., Kovacevic R., Matovic Lj., Matovic B., Jovanovic Z. Influence of Diatomite Microstructure on its Adsorption Capacity for Pb(II), *Sci. Sinter*. 2009, **41**, 309–317.

20. Ubonchonlakat K., Sikong L., Phochanugoon S. Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Coating on Diatomite by Sol-Gel Method, *Proc. Technology and Innovation for Sustainable Development*. Conference Faculty of Engineering, K. Kaen University. Thailand, 28–29 January, 2008, 500–503.

21. Lingaraju D., Ramji K., Devi M. P. and Rao N.B. M. Synthesis, Fictionalization and Characterization of Silica Hybrid Nanocomposites. *Int. J. of Nanotechnology and Applications*. 2010, **4**(1), 21–30.

22. Rangsriwatananon K., Chaisena A., Thongkasam C. Thermal and Acid Treatment on Natural Raw Diatomite Influencing in Synthesis of Sodium Zeolites. *J Porous Mater*. 2008, **15**, 499–505.

23. Лосев С.С. Применение природного кремнезема – диатомита celite 545 для количественного определения ионов Co<sup>2+</sup>. *Вісник УжНУ*, *Серія Хімія*. 2009, (22), 228–122.

24. Chen Z., Li H., Wang L. Enhancement in Activity of a Vanadium Catalyst for the Oxidation of Sulfur Dioxide by Radio Frequency Plasma. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2003, **12**, 195–200.

25. Ilia I.K., Stamatakis M.G., Perraki Th.S. Mineralogy and Technical Properties of Clayey Diatomites from North and Central Greece. *Cent. Eur. J. Geosci.* 2009, **1**(4), 393–403.

26. Mohamedbakr H. and Burkitbaev M. Elaboration and Characterization of Natural Diatomite in Aktyubinsk Kazakhstan. *The Open Mineralogy Journal*. 2009, **3**, 12–16.

27. Khraisheh M.A.M., Al-Ghouti M.A., Allen S.J. and Ahmad M.N. Effect of OH and Silanol Groups in the Removal of Dyes from Aqueous Solution Using Diatomite. *Water Res.* 2005, **39**, 922–932.

28. Goren R., Baykara T. and Marsoglu M. Effects of Purification and Heat Treatment on Pore Structure and Composition of Diatomite. *Br. Ceramic Trans.* 2002, 101, 177–180.

29. Khraisheh M.A.M., Al-Degs Yahya S. and Mcminn W.A.M. Remediation of Wastewater Containing Heavy Metals Using Raw and Modified Diatomite. *Chem. Eng. J.* 2004, **99**(2), 177–184.

30. Al-Degs Y., Khraisheh M.A.M. and Tutunji M.F. Sorption of Lead Ions on Diatomite and Manganese Oxides Modified Diatomite. *Water Res.* 2001, **35**, 3724–3728.

31. Al-Ghouti M., Khraisheh M.A.M., Ahmad M.N.M. and Allen S. Thermodynamic Behavior and the Effect of Temperature on the Removal of Dyes from Aqueous Solution Using Modified Diatomite: A Kinetic Study. *J. Colloid Interface Sci.* 2005, **287**, 6–13.

32. Wu J., Yang Y.S. and Lin J. Advanced Tertiary Treatment of Municipal Wastewater Using Raw and Modified Diatomite. *J. Hazard Mater.* 2005, **127**, 196–203.

33. Xiong W. and Peng J. Development and Characterization of Ferrihydrite-Modiffied Diatomite as a Phosphorus Adsorbent. *Water Res.* 2008, **42**, 4869–4877.

34. Hsien K.J., Tsai W.T. and Su T.Y. Preparation of Diatomite-TiO Composite for Photodegradation of Bisphenol-A in Water. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2009, **51**, 63–69.

35. Бузаева М. В. Снижение экологической опасности сточных вод, содержащих продукты разложения смазочно-охлаждающих жидкостей, путем использования химически модифицированного диатомита. *Автореф. дис. канд. хим. наук.* Ульяновск, 2006.

36. Богдевич О.П., Измайлова Д.Н., Болотин О.А. Использование модифицированных сорбентов для удаления трех- и пятивалентных ионов мышьяка из водных растворов. *Buletinul Institutului de Geofizică și Geologie al AŞM*, 2006, (1). 118–125.

37. Grigoryan K.G., Arutunyan G.A., Baginova L.G. and Grigoryan G.O. Synthesis of Calcium Hydromonosilicate from Diatomite under Hydrothermal Conditions and Itsransformation into Wollastonite. *Khimicheskaya Tekhnologiya*. 2008, **9**, 101–103.

38. Hadjar H., Hamdi B., Jaber M., Brendle J., Kessaissia Z., Balard H., Donnet J.B. Elaboration and Characterization of New Mesoporous Materials from Diatomite and Charcoal. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008, **107**, 219–226.

39. Zelentov V., Datko Tatiana, Dvornikova Elena. Studiul aplicabilitatii diatomitului modificat pentru inlaturarea ionilor de fluor din apele naturale. *Comunicări științifice. Simpozion Internațional"Mediul și Industria*". România, București, 2005, **1**, 213–218.

40. Zelentsov V.I., Datsko T.Ya. and Dvornikova E.E. Fluorine Adsorption by Aluminum Oxihydrates Subjected to Thermal Treatment. *Surf. Eng. and Appl. Electrochemistry.* 2008, **44**(1), 64–68.

41. Zelențov V.I., Dațko Tatiana, Dvornikova Elena. "Adsorbția fluorului de către oxidul de aluminiu" *Proceedings II, 392–395. The 33<sup>rd</sup> Annual Congress of the American Romanian Academy of Arts and Sciences (ARA).* Sibiu, Romania June 02–07, 2009.

42. Zelentsov V., Datsko T. Active Pore Materials Based on Sludge of Cr-Ni Alloy Electrochemical Machining. *Moldavian Journal of the Physical Sciences*. 2006, **5**(2), 162–168.

43. Yeun C. Wu and Anan Nitya, Water Defluoridation with Activated Alumina, *J. of the Env. Eng. Division*. 1979, **105**(2), 357–367.

44. Meenakshi and Maheshwari R.C. Fluoride in Drinking Water and its Removal, *Journal of Hazardous Materials*. 2006, 137(1), 456–463.

45. Ghorai S. and Pant K.K., Equilibrium, Kinetics, and Breakthrough Studies for Adsorption of Fluoride on Activated Alumina. *Separation and Purification Technology*. 2005, **42**(3), 265–267.

46. Tripathy S.S., Bersillon J.–L. and Gopal K. Removal of Fluoride from Drinking Water by Adsorption onto Alum–Impregnated Activated Alumina, *Separation and Purification Technology*. 2006, **50**(3), 310–317.

47. Lounici H., Belhocinea D., Grib H., Drouiche M., Paussb A., Mameri N. Fluoride Removal with Electroactivated Alumina. *Desalination*. 2004, **161**, 287–293.

48. Krishna B., Sanat K.S. and Uday C.G. Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution by a Synthetic Iron(III)–Aluminum(III) Mixed Oxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, **46**(16), 5346–5356.

49. MD 3973C2. 2010-07-31, Zelențov V., Dațko T., Dvornikova E. *Procedeu de obținere a sorbentului pe baza de diatomit pentru purificare de ionii de fluor*.

50. Билинкис Г.М., Перес Ф.С., Когос А.Ю. Основные закономерности распространения диатомитов в Молдавии. *Геологический журнал.* 1987, **47**(4), 15–22.

51. Билинкис Г.М. Геодинамика крайнего юго-запада Восточно-Европейской платформы в эпоху морфогенеза. Кишинев: Бизнес-Элита, Lextoria, 2004. С. 14–16.

52. Болотин О.А., Романов Л.Ф., Дубиновский В.Л., Сюткин С.В, Ангелов П.Е. Выбор параметров активации молдавских диатомитов для получения сорбентов в водоподготовке. *Abstracts. The Third International Conference Ecological Chemistry*, Chisinau, Republic of Moldova 2005. 47.

53. Shin, E.W., Han, J.S., Jang, M., Min, S.-H., Park, J.K., Rowell, R.M. Phosphate Adsorption on Aluminum-Impregnated Mesoporous Silicates: Surface Structure and Behaviour of Adsorbents. *Environ. Sci. Technol.* 2004. 38, 912–917.

54. Parks G.A. and de Bruyn P.L. The Zero Point of Charge of Oxides. J. Phys. Chem. 1962, 66, 967–973.

55. Yopps J.A. and. Fuerstenau D.W. The Zero Point of Charge of Alpha-Alumina. *Journal of Colloid Science*. 1964, **19**(1), 61–71.

56. Nayak P.S. and Singh B.K. Instrumental Characterization of Clay by XRF, XRD and FTIR. *Bull. Mater. Sci.* 2007, **30**(3), 235–238.

57. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt.1, Colloid and Surface Chemistry. *Pure Appl. Chem.* 1972, **31**, 578.

58. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.

Поступила 02.03.11 После доработки 12.08.11

### Summary

A selective sorbent based on local diatomite modified with aluminum compounds is investigated by means of X-ray, differential thermal, adsorption-structural (BET) FTIR and chemical analysis. Surface modification of diatomite was carried out by heating it in NaOH solution, followed by treatment with a solution of aluminum salt and ammonia. When processing NaOH partially dissolves the surface amorphous silica, which at the stage of making aluminum salt forms an aluminosilicate compound. The resulting material is deposited on the surface of diatomite, and the inner surface of the macro-and large mesopores, which leads to the development of specific surface area of  $81.8 \text{ m}^2/\text{g}$ , which is 2 and a half times more than the initial diatomite ( $37.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Precipitated aluminosilicate compound containing 0.34 gAl/g aluminosilicate contributes to the development of porous structure of the processed diatomite – mesopore volume increased from 0.029 to  $0.079 \text{ cm}^3/\text{g}$ , while the micropores from 0.012 to  $0.027 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Qualitative changes in the composition of the sorbent obtained confirmed the emergence of new lines in the diffraction patterns characteristic of aluminosilicate and peaks in the infrared spectra responsible for the stretching vibration of Si-O-Al. The selectivity of the adsorbent obtained in relation to the fluoride ions increased significantly: at the initial fluorine concentration 0.15 mol/L its adsorption capacity increased from 8.9 to 57.6 mg F/g.

# СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ СОЕДИНЕНИЯ MnCuAs

А.Н. Натепров<sup>\*</sup>, В.Х. Кравцов<sup>\*</sup>, В. Фрич<sup>\*\*</sup>, Г. фон Лёнайзен<sup>\*\*,\*\*\*</sup>

\*Институт прикладной физики АН Молдовы,

ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, kravtsov.xray@phys.asm.md

\*\*Физический институт Технологического центра Карлсруэ, 76131, г. Карлсруэ, Германия

\*\*\*Институт физики твердого тела Технологического иентра Карлсруэ, 76131,

г. Карлсруэ, Германия

# Введение

Тройные соединения на основе марганца и мышьяка привлекают внимание своими интересными магнитными свойствами и возможностью их практического применения [1, 2]. В тройной системе Cu-Mn-As к настоящему времени известны два соединения – MnCuAs и CuMn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> [3, 4]. Согласно [3] соединение MnCuAs обладает ромбической структурой (пространственная группа Pnma, № 64) с параметрами решетки a = 6,5773(12) Å, b = 3,8540(4) Å, c = 7,3096(6) Å. Это соединение по измерениям магнитной восприимчивости в интервале температур 65–285К определено как антиферромагнетик [3]. В процессе изучения фазовых взаимодействий в системе Yb-Cu-Mn-As нами были впервые получены кристаллы соединения MnCuAs тетрагональной модификации. Их строение (кристаллическая структура) определено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Проведено измерение магнитных свойств новой фазы.

### Получение образцов

Кристаллы тетрагональной фазы MnCuAs были выделены из слитка состава YbCuMnAs<sub>2</sub>. Синтез слитка проводился путем прямого сплавления четырех исходных компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении, при температуре  $1100^{\circ}$ C в тигле из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, помещенном в откаченную до давления  $10^{-3}$  бар кварцевую ампулу. Продукт синтеза представлял многофазную систему, содержащую по данным дисперсионного рентгеновского анализа (EDAX) в качестве основных фаз MnCuAs и YbAs. Выделенная из слитка фаза MnCuAs использовалась для рентгеноструктурного анализа и изучения магнитных свойств. Согласно данным EDAX в изученных образцах MnCuAs наблюдалось нарушение стехиометрического соотношения элементов. Во всех образцах установлен избыток мышьяка (~7 ат.%) и меди (~2 ат.%), а также дефицит марганца (~8 ат.%).

# Кристаллическая структура

Кристаллы соединения MnCuAs тетрагональной модификации принадлежат пространственной группе P4/nmm (№129). Рентгеновские дифракционные данные измерены от монокристаллического образца размером 0,07×0,06×0,02 мм<sup>3</sup> при комнатной температуре в дифрактометре "*Xcalibur* E", оборудованном EOS CCD пространственным детектором и монохроматизированным источником МоК $\alpha$ -излучения (графитовый монохроматор). Сбор и обработка данных выполнены с использованием программы CrysAlis<sup>Pro</sup> Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.33.66. Измеренные данные были скорректированы с учетом факторов Лоренца и поляризации, а также поглощения. Структура решена прямым методом и уточнена анизотропно методом наименьших квадратов в полноматричном приближении на основе  $F^2$  по программе SHELXL-97 [5].

В табл. 1 приведены кристаллографические данные структуры и характеристика эксперимента, позиции атомов и тепловые параметры в табл. 2. Эти данные в CIF формате депонированы в Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (fax: +49 7247-808-666; e-mail: crysdata(at)fiz-karlsruhe.de) под CSD-423230 и могут быть получены при обращении в Fachinformationszentrum при цитировании данного CSD-номера.

Из особенностей структуры следует отметить ярко выраженные слои копланарных атомов меди, параллельные кристаллографической плоскости *ab*, что должно приводить к сильной анизотропии электропроводности монокристаллов MnCuAs тетрагональной модификации. Каждый атом меди в слое окружен четырьмя соседними атомами меди на расстоянии 2,6873(3)Å. Расстояние между слоями равно параметру c = 6,3218(10)Å элементарной ячейки. В ближайшее окружение атома меди по вершинам искаженного тетраэдра входят атомы мышьяка на расстоянии Cu-As= 2,5292(7)Å, углы As-Cu-As в тетраэдре равны 97,40(4) и 115,82(2)°. Четыре ближайших к атому меди атома марганца находятся в структуре на расстоянии Cu-Mn =2,8516(14)Å.

<sup>©</sup> Натепров А.Н., Кравцов В.Х., Фрич В., фон Лёнайзен Г., Электронная обработка материалов, 2011, 47(6), 69–72.

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурного эксперимента и уточнения структуры для тетрагональной фазы MnCuAs

Параметр	Значение			
Стехиометрическая формула	MnCuAs			
Молекулярный вес	193,40			
Температура	293(2) K			
Длина волны	0,71073 Å			
Сингония	Тетрагональная			
Пространственная группа	P4/nmm			
Параметры элементарной ячейки	$a = 3,8004(4) \text{ Å} \qquad \alpha = 90^{\circ}$			
	$b = 3,8004(4) \text{ Å} \qquad \beta = 90^{\circ}$			
	$c = 6,3218(10) \text{ Å}  \gamma = 90^{\circ}$			
Объем	91,31(2) Å <sup>3</sup>			
Ζ	2			
Плотность (расчетная)	7,035 Mg/m <sup>3</sup>			
Коэффициент поглощения	35,967 мм <sup>-1</sup>			
<i>F</i> (000)	174			
Размер кристалла	$0,07  imes 0,06  imes 0,02 \; { m mm}^3$			
Диапазон сбора данных по θ	от 3,22° до 27,34°.			
Диапазон h, k, l	$-4 \le h \le 4, -4 \le k 4, -8 \le l \le 8$			
Число измеренных рефлексов	1097			
Число независимых рефлексов	82 [R(int) = 0.0821]			
Полнота сбора данных до $\theta$ = 27,34°	100,0%			
Максимальное и минимальное пропускание	0,5332 и 0,1874			
Метод уточнения	Полноматричный МНК по $F^2$			
Число рефлексов/ограничений/параметров	82 / 0 / 10			
S-фактор по $F^2$	1,001			
Заключительный <i>R</i> -фактор [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	R1 = 0,0194, wR2 = 0,0649			
<i>R</i> -фактор (все данные)	R1 = 0,0198, wR2 = 0,0651			
Коэффициент экстинкции	0,034(9)			
Макс. и миним. остаточной электронной плотности	0,775 и -1,001 е/Å <sup>3</sup>			



Рис. 1. Кристаллическая структура тетрагональной фазы соединения MnCuAs

Таблица 2. Координаты атомов (×  $10^4$ ) и эквивалентные изотропные тепловые параметры ( $Å^2 \times 10^3$ ) для тетрагональной фазы MnCuAs

Атом	x	у	Z	U(eq)
As(1)	2500	2500	2360(2)	11(1)
Cu(1)	-2500	2500	5000	15(1)
Mn(1)	2500	2500	-1637(3)	18(1)

Кристаллическая структура тетрагональной фазы соединения MnCuAs представлена на рис. 1. Магнитные свойства

Исследование магнитных свойств соединения MnCuAs проводилось на поликристаллических образцах на вибрационном магнитометре. Были изучены температурные зависимости магнитной восприимчивости (интервал температур 40–300К) и намагниченность при 5К. На рис. 2 представлена температурная зависимость магнитной восприимчивости MnCuAs в магнитном поле 100 мT.



Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости MnCuAs

Магнитная восприимчивость в интервале температур 40–300К демонстрирует характерный для ферромагнетика ход в области спонтанной намагниченности. При температурах выше 100К наблюдается снижение значения магнитной восприимчивости, связанное с приближением к температуре Кюри. Оценка температуры Кюри по кривой магнитной восприимчивости дает величину  $T_{\rm K} \sim 300$ К.



Рис. 3. Зависимость намагниченности MnCuAs при 5 К

В то же время зависимость намагниченности соединения MnCuAs от магнитного поля при температуре 5К (рис. 3) отличается от обычно наблюдаемых зависимостей для ферромагнитных материалов. В частности, при смене направления магнитного поля отсутствует гистерезис, а ход кривой намагниченности отличен от типичного для ферромагнетиков [6], несмотря на то что измерения проводились в области предположительного ферромагнитного упорядочения (5К). Определенная из кривой намагниченности (при 6Т, где практически достигнуто насыщение намагниченности) величина эффективного магнитного момента  $\mu_{эф\phi}$  составляет 1,13µ<sub>в</sub>. (магнетона Бора) на атом марганца. Это существенно ниже, чем должно быть для ионов марганца, в любом из возможных для данного соединения зарядовых состояний. Подобное поведение намагниченности свидетельствует о более сложной, чем просто ферромагнитное упорядочение, магнитной структуре в MnCuAs при низких температурах.

Пока не ясно, какие факторы способствуют кристаллизации соединения MnCuAs в тетрагональной или ромбической структуре. Известны тройные соединения на основе переходных 3d металлов и мышьяка, в которых наблюдается полиморфизм [7], связанный с существованием тетрагональных и ромбической фаз в соответствии с группа-подгруппа связью между I4/mmm и Fmmm. Тетрагональная фаза, как более высокосимметричная по сравнению с ромбической, существует при более высоких температурах, и переход из одной фазы в другую хорошо прослеживается при проведении дифференциального термического анализа (ДТА). Согласно [3] при проведении ДТА фазовые переходы ниже температуры плавления для соединения MnCuAs не обнаружены, то есть можно предположить, что полученные в работе [2] образцы кристаллизуются непосредственно в ромбической структуре. Одним из факторов, способствующих наблюдаемой нами кристаллизации соединения MnCuAs в тетрагональной структуре, может быть (по данным EDAX) нарушение соотношения марганец-медь в изученных нами образцах.

А.Н. Натепров выражает благодарность фонду STCU (проект 5062) за финансовую поддержку.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Sih V.A., Johnston-Halperin E. and Awschalom D.D. Optical and Electronic Manipulation of Spin Coherence in Semiconductors. *Proceedings of the IEEE*. 2003, **91**, 5.

2. Rocco D.L., de Campos A., Carvalho A.M.G., Caron L., Coelho A.A., Gama S., Gandra F.C.G., dos Santos A.O., Cardoso L.P., von Ranke P.J. and de Oliveira N.A. Ambient Pressure Colossal Magnetocaloric Effect in  $Mn_{1-x}Cu_xAs$  Compounds. *Appl. Phys. Lett.* 2007, **90**, 242507.

3. Mundelein J. and Schuster H-U. Preparation and Crystal Structure of Compounds MnCuX (X=P, As, P<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub>), J. Z. Naturforsch. 1992, **47b**, 925–928.

4. Nateprov A., Cisowski J., Heimann J., Kravtzov V. Crystal Structure and Properties of CuMn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>. J. of Alloys and Compounds. 1997, **248**, 98–100.

5. Sheldrick G.M. A Short History of SHELX. Acta Cryst. 2008, A64, Part 1, 112–122.

6. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971.

7. Tegel M., Rotter M., Weiss V., Schappacher F.M., Poettgen R., Johrendt D. Structural and Magnetic Phase Transitions in the Ternary Iron Arsenides SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> and EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2008, **20**, 452201.

Поступила 01.04.11

#### **Summary**

New tetragonal modification (space group *P4/nmm*, №129) of ternary intermetallic compound MnCuAs has been prepared at the first time. Their crystal structure is determined from single crystal X-pay measurements data. Investigation of magnetic properties tetragonal phase MnCuAs in temperatures interval 5–300K shown low magnetic moment of Mn ions.

# PARAMETERS OF HETEROGENEOUS ELECTRON TRANSFER FROM HB TO PYROLLITIC GRAPHITE IN AQUEOUS AND NON-AQUEOUS MEDIA: RATE CONSTANTS AND DISPERSION OF ELECTRON HOPPING DISTANCES

V.V. Ivanov<sup>\*</sup>, E.V. Ivanova<sup>\*\*</sup>

 <sup>\*</sup>Institute of Marine Geology and Geophysics, Far East Division, Russian Academy of Sciences, 5, Nauki Street, Yuzhno-Sakhalinsk, 693022, Russia
 <sup>\*\*</sup>Materials and Surface Science Institute, Department of Chemical and Environmental Sciences, University of Limerick, Plassey, Co. Limerick, Ireland, Astbury Centre for Structural Molecular Biology, University of Leeds, LS2 9JT, <u>e.ivanova@leeds.ac.uk</u>

### Introduction

The ability of a living to exchange electrons with a solid surface could be a basis for the creation of a "living" power-cell; therefore, understanding the mechanism of a hetergenous electron exchange between protein and an electrode surface is of paramount importance.

The overall rate of the electron transfer process (ET) depends on the electrode potential, which is regulated within certain frameworks [1]. According to the Butler-Volmer model [1, 2], the rate of interfacial ET increases exponentially with the overpotential,  $\eta$ , which is limited by the reorganisation energy of the redox agent, evaluated within the Marcus [3, 4] theory, which means that the rate of the interfacial ET starts to level off once the overpotential becomes higher than the reorganisation energy of the reaction ( $\eta > \lambda$ ). With these considerations the resulting cyclic voltammogramm is expected to show the current increasing with applied potential and levelling off to the limited value (plateau) [5].

The current study addresses an important extention to the model, which takes into account the dissorder of the immobilisation of the molecule to the surface, and made an allowance for the fact that since the orientation of a protein molecule on the surface varies, so does the distance between the redox site and the electrode surface [5]. The current study aimed to develope a model which would factor in the variety of the protein orientation and conformation.

In order to understand the role of the protein conformation in the electron transfer, we tested the rate of heterogeneous electron transfer in a model system used for the study of electron transfer. System Hb on pyrolitic graphite is a model system for studying direct electron transfer to/from redox proteins [6, 7]. Furthermore, it was shown that Hb immobilised on a pyrolitic graphite electrode exhibited complicated behaviour, which allowed us to use this system as a model for different types of protein behaviour on the surface: Hb in water is a mobile protein, Hb in methanol is a rigid protein, and Hb and ethanol is a disordered melted globule.

Here, we report on a methodology of quantitative estimation of the dispersion of kinetic parameters using the reduction of Hb on a pyrolitic graphite electrode as a model and estimation of electron hopping distances within the protein matrix.

# **Materials and Methods**

Hemoglobin (human) and tris[hydroymethyl]aminomethane were obtained from "Sigma", methanol and hydrogen peroxide from "Riedel-de Haën", and ethanol and LiClO<sub>4</sub> were from "Aldrich". All chemicals were analytical grade and used as received. All solutions were prepared using water from an Elag-Stat system (18 M $\Omega$  sm). Electrochemical experiments were performed using CH–802 or CH-602 potentiostats. A cell containing the working electrode (3 mm diameter edge plane pyrolytic graphite (BAS)) and a platinum wire counter electrode was connected through a flexible 1 M KNO<sub>3</sub> salt bridge to a second cell containing the Ag/AgCl reference electrode (CHI Instruments). The temperature of the cell was maintained at 23°C in a Lauda E100 water bath. Pyrolitic graphite electrodes were polished with 1.0 µm, 0.3 µm and 0.05 µm alumina slurry and rinsed with water. Protein solutions were prepared by dissolving 0.048 g of hemoglobin or 0.012 g of Mb in 1 ml of tris-HCL buffer, at a pH of 7.0. The obtained solution was filtered using a non-pyrogenic filter with a pore size of 0.45 µm (Sarstedt), spread onto the PG electrode (30 µl on 0.28 cm<sup>2</sup>) and allowed to dry.

<sup>©</sup> Ivanov V.V., Ivanova E.V., Электронная обработка материалов, 2011, 47(6), 73-77.

Cross-linked haemoglobin was prepared by mixing 500  $\mu$ l of 3% glutaraldehyde and 500  $\mu$ l Hb solution, prepared as described above. The resulting solution was then used in the immobilization procedure. All experiments were carried out under a nitrogen atmosphere and solutions were purged with nitrogen for at least 20 minutes prior to each experiment. Electrochemical measurements in aqueous media were carried out in 10 mM tris-HCl buffer at pH 7.0 in the presence of 50 mM KBr. 0.1 M LiClO<sub>4</sub> was used as a supporting electrolyte for solvents methanol and ethanol.

### **Results and Discussion**

It is general knowledge that the electron transfer rate in protein is established via the electron tunnelling mechanism and directly connected to the distances between the electron pools [8]. The designed experiment aimed to measure the current created by the electron flow from the redox centre of haemoglobin to the electrode surface.

The operational redox potential was chosen as -600 mV vs Ag/AgCl 0.3 mol/kg electrode, which is a reducing potential for Hb [9, 7]. The interfacial electron transfer rate was evaluated from the current time course, and was already independent on the redox potential.

Heterogeneous electron transfer is a first order reaction [10] which is described by a single exponent. However, it is not always possible to active such a signal. The important extension of the model was in consideration of the effect of disorder in the orientation of the protein molecules. We regarded each individual electron transfer event as a Markov process, which occurrence is independent on others. Thus, we suggest that the immobilised Hb exists as a population of several orientations, each of which is capable of transferring electrons with a different rate (fig. A).





Fig. A) Schematic Depiction of different orientations of Hb on the electrode's surface; B) The proposed algorithm; C) Time course of the current of reduction of Hb on pyrolitic graphite in water (black line), and fitted function (red line). The residuals are shown below; D) Time course of the current of reduction of Hb on pyrolitic graphite in methanol (black line), and fitted function (red line). The residuals are shown below; E) Time course of the current of reduction of Hb on pyrolitic graphite in ethanol (black line), and fitted function (red line). The residuals are shown below

The dependence of the ET rate constant k on the tunnelling distance is described by exponential decay in eq. 1 [8, 11]:

$$k_0(d) = k_0^{MAX} (\exp(-\beta d).$$
<sup>(1)</sup>

Where,  $k_0^{\text{MAX}} = k(d_0)$  and  $\beta$  is a decay constant, reported for the  $\alpha$ -helical protein 1,25 A<sup>-1</sup> [8, 11].

It is assumed that during the immobilisation of the protein molecules on the surface of the electrode there are several populations of the molecules with different values of the parameter d, where d is the distance between the redox centre the electrode surface (fig. A). Difference in the parameter d values could arouse from the variations in orientation of the protein molecule towards the electrode or due to the different conformations of the protein.

The observed current is representing the sum of the currents, obtained from n populations of redox active molecules. Thus, the overall observed current indicates electron hopping from protein to electrode and could be represented by eq. 2 [5]:

$$i(t) = \sum_{i=1}^{i=n} Q_i(\exp^{-k_i t}).$$
 (2)

Where,  $k_i \in [k_0^{\text{MAX}}, k_0^{\text{MIN}}].$ 

Parameter  $k_0^{\text{MAX}}$  is a rate constant of ET from of population of the protein species with a shortest

distance  $d_0$  and parameter  $k_0^{\text{MIN}}$  is a rate constant of ET from of population of the protein species with a longest distance *d*. Thus the current time course is dependence, described by the sum of the several exponential functions. However, direct fitting of exponential functions sum is impossible, where the amount of exponents is exceeding 3.

Thus the time course of the observed current time course was analysed according to the following interactive algorithm (fig. *B*), which consisted of the following 6 steps: (1) The current time course i(t) was split into several intervals  $i(t_0-t_1)$ ,  $i(t_1-t_2)$ , ...  $i(t_{n-1}-t_n)$ ; (2) the slowest non-linear interval of the time course  $i(t_{n-1}-t_n)$  was fitted to single exponential dependence  $f(t)=a+Q_n\exp(-k_n*t)$ ; (3) Validity of the fit checked, where obtained values of  $Q_n$  and  $k_n$  evaluated. If the obtained value of  $k_n$  were negative, then stop. (4) Output values  $Q_n$  and  $k_n$ ; n=n+1. (5) Deduct the determined component f(t) from the current time course i(t):g'(t)=i(t)-f(t); (6) The obtained data analysed starting from (1) g'(t):=i(t).

The final output gave the number of the populations n, values  $k_n$  and  $Q_n$  for each of the populations. It was found that these parameters are independent on the size of the splitting intervals. The obtained values are presented in table. The time course of the reduction current, together with the fitted function, is shown in figs C, D and E. The residuals (shown below) indicate the validity of the fit.

The obtained data is shown in table, where  $k_{MAX}$  is a true heterogeneous electron transfer rate constant, which corresponds to the closest distance between the redox centre of protein and the electrode surface, and *D* is the maximal distance from where the electron is able to reach the electrode surface.

Kinetic parameters of the reduction on the pyrotitic graphite electrode							
	Media	$k_{\rm MAX, s}^{-1}$	<i>d</i> , A	$\Delta C_{\rm P}^{9}$ , J/(mol·K)			
Hb	$H_2O$	2.62	2.2	9,6			
Hb	MeOH	0.181	1.15	0			
Hb	EtOH	0.797	3.18	$-96 \times T - 6 \times T^2$			

Kinetic parameters of Hb reduction on the pyrolitic graphite electrode

As can be seen from the data, the fastest electron transfer rate was obtained for the Hb in a native state in water, while the lowest heterogeneous constant was obtained for the protein in its rigid state [9]. So far as the electron transfer distance is concerned, the largest D was obtained for the Hb in a melted state, while the shortest distance was obtained for rigid protein.

In the next step, we tried to connect the parameter specific heat capacity changes  $\Delta C_P$  value of the reaction of haemoglobin reduction with the overall observed electron hopping distance. The reaction, if accompanied by  $\Delta C_P$ , is a characteristic feature of occurring conformational changes [9]. As we have previously shown, Hb reduction is accompanied by  $\Delta C_P$  changes, with the largest temperature dependent  $\Delta C_P$  changes, which were observed in the ethanol, corresponding to the unfolding of the protein, although the high values of the  $\Delta C_P$  were tightly connected with the higher values of the electron transfer distances. This lack of conformational flexibility of the protein matrix is also shown to decrease the electron transfer distances and also decreases the heterogeneous electron transfer rate constant.

Therefore, we suggest a novel method of evaluating kinetic parameters for systems with a several states, which allows the estimation of the direct electron transfer rate to/from the redox centre onto the electrode surface, and also determines the maximum distance from which electrons could be retrieved.

#### REFERENCES

1. Heering H.A., Hirst J. and Armstrong F.A. Interpreting the Catalytic Voltammetry of Electroactive Enzymes Adsorbed on Electrodes. *J. Phys. Chem.* B. 1998, **102**, 6889–6902.

2. Oppenheim I.C., Trevor D.J., Chidsey C.E.D., Trevor P.L. and Sieradzki K. Insitu Scanning Tunneling Microscopy of Corrosion of Silver-Gold Alloys. *Science*. 1991, **254**, 687–689.

3. Marcus, R.A. Electron Transfer Reactions in Chemistry: Theory and Experiment (Nobel Lecture). *Angew. Chem.*, *Int. Ed.* 1993, **32**, 1111–1121.

4. Marcus R.A. and Sutin N. Electron Transfers in Chemistry and Biology. *Biochim. Biophys. Acta.* 1985, **811**, 265–322.

5. Vincent K. and Armstrong F. Investigaction Metalloenzyme Reactions Using Electrochemical Sweeps and Steps: Fine Contral and Measuments with Reactants Ranging from Ions to gases. *Inorg. Chem.* 2005, **44**, 798–809.

6. Antonini E., Brunori M. Hemoglobin and Myoglobin in their Reactions with Ligands. Amsterdam, 1971.
7. Antonini E., Wyman J., Brunori M., Taylor J.F., Rossi-Fanelli A. and Caputo A. Studies of the Oxidation-Reduction Potentials of Heme Proteins. *J.B.C.* 1964, **239**, 907–912.

8. Gray H.B. and Winkler J.R. Electron Transfer in Protein. Annu. Rev. Biochem. 1996, 65, 537–561.

9. Ivanova E. Hemoglobin of Reduction on Pyrolitic Graphite Cause Structural Changes to the Protein in Water and Some Non-Aqueous Media. *JBIC submitted*. 2011.

10. Katz E., Buckmann A.F. and Willner I. Self-Powered Enzyme-Based Biosensors. J. Am Chem Soc. 2001, **123**, 10752–10753.

11. Winkler J.R. and Gray H.B. Electron Tunneling in Proteins: Role of the Intervening Medium. *JBIC*. 1997, **2**, 399–404.

*Received* 05.04.11 *Accepted* 23.06.11

# Summary

A novel methodology of multi-exponential kinetic data processing was developed and tested for the reduction of hemoglobin on pyrolytic graphite.

# ЭЛЕКТРОН-КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ДИМЕРА НА ОСНОВЕ КАТИОН-РАДИКАЛОВ TTF<sup>+</sup> И АНИОН-РАДИКАЛОВ TCNQ<sup>-</sup>

## О.В. Ялтыченко, Е.Ю. Канаровский

Институт прикладной физики АН Молдовы, ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, <u>oialt@mail.ru</u>

# Введение

Бурное развитие атомной инженерии требует умения управлять атомно-молекулярными взаимодействиями на локальном уровне с точностью до одного атома. Инструментарий атомной инженерии даёт возможность строить наноструктуры и молекулярные кластерные структуры с принципиально новыми свойствами [1–3]. Макроскопические материалы, сформированные из таких нанокластеров, имеют уникальные физические характеристики и уже стали активно использоваться в оптике и электронике [4, 5]. В частности, перспективными для приложений в нано- и оптоэлектронике являются органические материалы на основе семейства органических соединений TTF (tetrathiafulvalene) и TCNO (tetracyanoquinodimethane), поскольку обладают как нелинейными оптическими свойствами [6], так и высокой проводимостью [5, 7]. Отдавая и принимая электрон, молекулы TCNQ и TTF (см. рис. 1 и 2) становятся соответственно стабильными катион- и анион-радикалами. Данные радикалы в комбинации как между собой, так и с другими молекулярными радикалами или ионами металлов, образуют разнообразные комплексы с переносом заряда. Молекулы TTF и TCNQ имеют планарную структуру и образуют кристалл со слоистой упаковкой. Кристаллы этих соединений обладают сильной анизотропией благодаря формированию квазиодномерных структур в виде стопок и имеют ярко выраженные поляризационные свойства. При этом существенно, что благодаря эффекту Пайерлса квазиодномерные структуры переходят в димеризованное состояние [5]. То есть для рассматриваемых соединений характерно формирование комплексов с переносом заряда в виде димеров на основе радикалов TTF<sup>+</sup> или TCNQ<sup>-</sup> [5, 7]. Таким образом, димерные комплексы являются структурными и функциональными элементами таких квазиодномерных органических соединений.



Рис. 1. Структурная схема и компьютерная модель молекулы  $(NC)_2CC_6H_4C(CN)_2 - TCNQ$ 



#### Рис. 2. Структурная схема и компьютерная модель молекулы (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>C)<sub>2</sub> – TTF

Для теоретического исследования такого рода димерных комплексов в качестве инструмента сформулируем минимальную модель. Минимальная модель – это модель с минимальным количеством возможных параметров, которая позволяет успешно описать динамику системы и предсказывать режимы поведения системы в зависимости от её внутренних и внешних параметров.

Для исследуемой в данной работе задачи необходимо учесть, что рассматриваемые димерные комплексы являются системами с сильной электронной корреляцией. В связи с этим в теоретичес-

<sup>©</sup> Ялтыченко О.В., Канаровский Е.Ю., Электронная обработка материалов, 2011, 47(6), 78-83.

кой модели как основа используется димеризованная модель Хаббарда, которая является вполне подходящей для описания особенностей кинетики такого рода систем [8].

Однако димеризованная модель Хаббарда не позволяет учесть особенности внутренней структуры каждого из мономеров, а также описывать свойства исследуемой системы, связанные с её сильной поляризуемостью. С этой целью в данной работе димеризованный гамильтониан Хаббарда дополняется слагаемым, отвечающим за электрон-фононное взаимодействие, при этом учитывается диагональная часть линейного электрон-фононного взаимодействия, то есть слагаемое поляронного типа в гамильтониане Холстейна [6]. Это позволяет учесть поляронный эффект, приводящий к тому, что электрон, локализуясь на одном из центров димера, поляризует его окружение и создаёт поляризационную яму на данном центре. Тем самым перенос электрона на другой центр димера затрудняется. В свою очередь одноцентровое кулоновское отталкивание, как и резонансный одноэлектронный перенос, способствует переносу электрона на другой центр димера.

Отметим также, что в общем случае для моделирования димерной молекулярной системы важен учёт взаимодействия с колебательными модами двух типов: «жёсткой» высокочастотной модой, соответствующей колебательной структуре каждого центра димера, и «мягкой» низкочастотной модой, позволяющей учесть взаимодействие с ближайшим окружением органического димера [6].

#### Электрон-колебательная модель радикального димера

Сформулированная далее теоретическая модель позволяет выявить, при каких соотношениях между значениями модельных параметров системы реализуется один из возможных вариантов переноса двух электронов, первоначально локализованных на одном из центров органического димера:

$$C_{1}^{2e} + C_{2}^{0} \Leftrightarrow C_{1}^{1e} + C_{2}^{1e}; C_{1}^{2e} + C_{2}^{0} \Leftrightarrow C_{1}^{0} + C_{2}^{2e}; C_{1}^{2e} + C_{2}^{0} \Leftrightarrow C_{1}^{1e} + C_{2}^{1e} \Leftrightarrow C_{1}^{0} + C_{2}^{2e}$$

Указанные варианты переноса двух электронов по существу соответствуют трём типам переноса:

1) переход в Гайтлер-Лондоновское состояние;

- 2) синхронный двухэлектронный перенос;
- 3) двухэлектронный перенос через промежуточное Гайтлер-Лондоновское состояние.

В данном подходе органический димер, который может быть сформирован из катионрадикалов TTF<sup>+</sup> или анион-радикалов TCNQ<sup>-</sup>, рассматривается как система «два центра – два электрона». В излагаемой здесь модели для электронной подсистемы димера учитываются только те электронные состояния, которые наиболее существенны для процесса переноса заряда. А именно, если пренебречь поляризацией низших орбиталей и влиянием на перенос заряда  $\pi$ - $\pi$ <sup>\*</sup> переходов, то многоэлектронная волновая функция радикала может быть замещена молекулярной орбиталью с одним неспаренным электроном [6]. Таким образом, в рамках рассматриваемой модели каждый радикальный мономер в димере представлен одной молекулярной орбиталью: для катион-радикала это наполовину заполненная HOMO-орбиталь, а для анион радикала это наполовину пустая LUMOорбиталь.

Итак, за отправную точку в нашем рассмотрении принимается димеризованный гамильтониан Хаббарда, в который добавлено электрон-колебательное взаимодействие в виде слагаемого поляронного типа [6]:

$$\begin{split} \hat{H} &= \hat{H}_{e} + \hat{H}_{e-\nu} + \hat{H}_{\nu}, \\ \hat{H}_{e} &= t_{0} \sum_{\sigma} (a_{1\sigma}^{+} a_{2\sigma} + a_{2\sigma}^{+} a_{1\sigma}) + U_{0} \sum_{i,\sigma} \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{i-\sigma}, \\ \hat{H}_{\nu} &= \sum_{k} \hbar \omega_{k} (b_{k}^{+} b_{k} + \frac{1}{2}), \\ \hat{H}_{e-\nu} &= \sum_{i,k} g_{ik} \hat{n}_{i} (b_{k}^{+} + b_{k}), \\ \hat{n}_{i} &= \hat{n}_{i\sigma} + \hat{n}_{i-\sigma}, \ \hat{n}_{i\sigma} &= a_{i\sigma}^{+} a_{i\sigma}, \ i = 1, 2. \end{split}$$
(1)

Здесь  $a_{i\sigma}^+, a_{i\sigma}^-$  электронные операторы, а  $b_k^+, b_k^-$  фононные операторы рождения и уничтожения, соответственно. Электронная часть гамильтониана  $\hat{H}_e^-$  является димеризованным гамильтонианом Хаббарда, в котором учтено только одноцентровое кулоновское отталкивание с параметром  $U_0$ , а также резонансный туннельный одноэлектронный перенос с параметром  $t_0$ . Межцентровым кулоновским отталкиванием можно пренебречь, поскольку оно значительно меньше одноцентрового.  $\hat{H}_{e-v}$  и  $\hat{H}_{v}$  – части гамильтониана, отвечающие за линейное электрон-колебательное взаимодействие в системе и свободную колебательную подсистему соответственно. Колебательная подсистема представлена в общем случае различными колебательными модами, отличающимися как частотами  $\omega_k$ , так и константами электрон-колебательного взаимодействия  $g_{ik}$ .

Собственные функции димеризованного гамильтониана Хаббарда являются линейными комбинациями следующих состояний:

$$|1\uparrow 2\downarrow\rangle, |1\downarrow 2\uparrow\rangle, |1\uparrow 2\uparrow\rangle, |1\downarrow 2\downarrow\rangle, |1\uparrow 1\downarrow\rangle, |2\uparrow 2\downarrow\rangle.$$
 (2)

Находя матричные элементы  $\dot{H}_{e}$  на функциях (2) и решая задачу на собственные функции и собственные значения, легко показать, что собственные значения имеют вид

$$E_{1,3} = y \pm \sqrt{(y^2 + 16)}, \quad E_2 = y, \quad E_{4,5,6} = 0, \quad y = U_0 / t_0.$$
 (3)

Таким образом, собственные значения гамильтониана Хаббарда представляют собой три синглетных состояния и одно триплетное.

Временная зависимость среднего значения оператора разности электронных населённостей центров димера имеет вид

$$\langle n(t) \rangle = \langle \varphi(t) | \hat{n} | \varphi(t) \rangle = P_1(t) - P_2(t).$$
 (4)

Здесь  $\hat{n} = \hat{n}_1 - \hat{n}_2$ , а  $P_1(t) - P_2(t)$  – разность вероятностей обнаружения обоих электронов на первом и втором центрах димера.

С учетом соотношения, определяющего зависящую от времени волновую функцию через собственные значения и собственные функции полного гамильтониана системы, запишем:

$$\left|\phi(t)\right\rangle = \exp(-i\hat{H}t)\left|\phi(0)\right\rangle = \sum_{n} \exp(-iE_{n}t)\left|\phi_{n}\right\rangle\left\langle\phi_{n}\right|\phi(0)\right\rangle.$$
(5)

В итоге получаем следующее аналитическое выражение:

$$\langle n(t) \rangle = \frac{8}{(y^2 + 16)^{1/2}} \Biggl\{ \frac{1}{\left(16 + y^2 + y\sqrt{(y^2 + 16)}\right)} \cos\left[\frac{\left(y + \sqrt{y^2 + 16}\right)t}{2}\right] + \frac{1}{\left(16 + y^2 - y\sqrt{(y^2 + 16)}\right)} \cos\left[\frac{\left(y - \sqrt{y^2 + 16}\right)t}{2}\right] \Biggr\}.$$

$$(6)$$

Запишем гамильтониан (1) на базисе синглетных состояний (2):

$$H = U_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + t_0 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} + \sum_k g_k (b_k^+ + b_k) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} + H_{\nu}.$$
 (7)

Для дальнейших рассуждений выполняется преобразование поляронного сдвига над гамильтонианом (7):

$$\tilde{H} = e^{-i\hat{T}} \hat{H} e^{i\hat{T}} , \ \hat{T} = -i\sum_{k} \mu_{k} \hat{n} \ (b_{k}^{+} - b_{k}) , \ \mu_{k} = g_{k} / (\hbar \omega_{k}).$$
(8)

Тогда гамильтониан (8) может быть записан в виде

$$\widetilde{H} = U \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \hat{H}_{\nu} + \hat{V}; \quad \hat{V} = F^{+}S^{+} + F^{-}S^{-}.$$
(9)

Здесь используются обозначения:

$$U = U_0 - \sum_k \mu_k^2 \hbar \omega_k , \ F^{\pm} = t_0 \exp(\pm \mu_k (b_k^+ - b_k)),$$

$$S^{+} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad S^{-} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$
 (10)

Среднее значение оператора разности электронных населённостей центров димера  $\langle n(t) \rangle$  рассчитывается исходя из электрон-колебательного гамильтониана (9).

Поскольку

$$\langle n(t) \rangle = \langle e^{i\tilde{H}t} \hat{n} e^{-i\tilde{H}t} \rangle,$$
 (11)

тогда, используя кумулянтное разложение Т-экспоненты, получаем дифференциальное уравнение относительно  $\langle n(t) \rangle$ :

$$\frac{d\langle n(t)\rangle}{dt} = \left\langle \exp_0(i\int_0^t V(\tau)d\tau) \right\rangle \{i\langle [V(t), n(t)] \rangle - \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\tau_1 \left\langle [V(\tau), [V(\tau_1), n(\tau_1)]] \right\rangle + \frac{d\langle n_0(t)\rangle}{dt}\}.$$
 (12)

Индекс "0" обозначает операторную вилку с нулевым гамильтонианом, то есть без учета V в (9).

Заметим, что

$$\langle V(t) \rangle = F\{\langle S^+(t) \rangle + \langle S^-(t) \rangle\},\$$
  
$$F = \langle F^{\pm}(t) \rangle = t_0 \exp(-\sum_k g_k^2 \cosh(\beta \hbar \omega_k/2)), \beta^{-1} = kT.$$
 (13)

При достаточно низких температурах  $kT < \hbar \omega_k$  имеем  $coth(\beta \hbar \omega_k / 2) \rightarrow 1$ и  $F = t_0 \exp(-\sum_k g_k^2)$ .

Учтём сначала первую кумулянту в разложении, тогда получим следующую систему четырёх зацепляющихся дифференциальных уравнений:

$$\frac{d\langle n(t)\rangle}{dt} = iF\{\langle k(t)\rangle - \langle m(t)\rangle\},$$

$$\frac{d\langle m(t)\rangle}{dt} = -iF\{\langle n(t)\rangle + \langle l(t)\rangle\} + iU\langle m(t)\rangle,$$

$$\frac{d\langle k(t)\rangle}{dt} = iF\{\langle n(t)\rangle - \langle l(t)\rangle\} - iU\langle k(t)\rangle,$$

$$\frac{d\langle l(t)\rangle}{dt} = -iF\{\langle k(t)\rangle + \langle m(t)\rangle\}.$$
(14)

В системе (14) введены следующие обозначения:

$$n(t) = e^{i\tilde{H}t} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} e^{-i\tilde{H}t}, \qquad l(t) = e^{i\tilde{H}t} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} e^{-i\tilde{H}t},$$

$$m(t) = e^{i\tilde{H}t} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} e^{-i\tilde{H}t}, \qquad k(t) = e^{i\tilde{H}t} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} e^{-i\tilde{H}t}.$$
(15)

Система дифференциальных уравнений (14) решается с начальными условиями:

$$\langle n(t) \rangle \Big|_{t=0} = 2; \left. \frac{d \langle n(t) \rangle}{dt} \Big|_{t=0} = 0; \left. \frac{d^2 \langle n(t) \rangle}{dt^2} \Big|_{t=0} = -4F^2.$$
 (16)

Окончательно получим временную зависимость разности населённостей центров димера с учётом электрон-колебательного взаимодействия в первом порядке кумулянтного разложения:

$$\langle n(t) \rangle = \frac{8F^2}{(U^2 + 8F^2)^{1/2}} \left\{ \frac{1}{U + \sqrt{(U^2 + 8F^2)}} \cos\left[\frac{(U + \sqrt{U^2 + 8F^2})t}{2}\right] + \frac{1}{2} \right\}$$

$$+\frac{1}{U-\sqrt{(U^{2}+8F^{2})}}\cos\left[\frac{\left(U-\sqrt{U^{2}+8F^{2}}\right)t}{2}\right]\right\}.$$
(17)

Из (17) следует, что общий вид аналитического выражения для временной зависимости разности электронных населённостей центров димера фактически по форме не изменяется. Учёт электрон-колебательного взаимодействия в первом порядке кумулянтного разложения сводится лишь к перенормировке параметров в системе:

$$U = U_0 - \sum_k \mu_k^2 \hbar \omega_k , \quad F = t_0 \exp(-\sum_k g_k^2 \coth(\beta \omega_k/2)).$$
(18)

При этом, как следует из выражения (18), учёт линейного электрон-колебательного взаимодействия в первом порядке кумулянтного разложения приводит к уменьшению параметра одноцентрового кулоновского отталкивания. Таким образом, появляется возможность уменьшения этого параметра вплоть до значений, близких к нулю. Это фактически означает, что при заметном редуцировании кулоновского отталкивания электронов на каждом из центров димера, электроны получают возможность одновременно туннелировать с одного центра димера на другой. Это соответствует режиму синхронного двухэлектронного переноса электронов. Отметим, что параметр туннелирования также перенормируется в сторону уменьшения, как показано в (18).

Учёт электрон-колебательного взаимодействия во втором порядке кумулянтного разложения приводит к системе из четырёх зацепляющихся дифференциальных уравнений с зависящими от времени коэффициентами аналогично (14):

$$\frac{d\langle n(t)\rangle}{dt} = iF\{\langle k(t)\rangle - \langle m(t)\rangle\} - B(t)\langle n(t)\rangle - iC(t)\langle l(t)\rangle,$$

$$\frac{d\langle m(t)\rangle}{dt} = -iF\{\langle n(t)\rangle + \langle l(t)\rangle\} - iU\langle m(t)\rangle + E(t)\langle m(t)\rangle + D(t)\langle k(t)\rangle,$$

$$\frac{d\langle k(t)\rangle}{dt} = iF\{\langle n(t)\rangle - \langle l(t)\rangle\} + iU\langle k(t)\rangle + E(t)\langle m(t)\rangle + D(t)\langle k(t)\rangle,$$

$$\frac{d\langle l(t)\rangle}{dt} = -iF\{\langle k(t)\rangle + \langle m(t)\rangle\} - B(t)\langle l(t)\rangle - iC(t)\langle n(t)\rangle.$$
(19)

Здесь

$$B(t) = 2 \int_{0}^{t} Re[\langle F^{+}(t)F^{+}(\tau) \rangle \exp(iU(t-\tau))]d\tau,$$

$$C(t) = -2 \int_{0}^{t} Jm[\langle F^{+}(t)F^{+}(\tau) \rangle \exp(iU(t-\tau))]d\tau,$$

$$E(t) = \int_{0}^{t} \{Jm[\langle F^{+}(t)F^{+}(\tau) \rangle \exp(iU(t-\tau))] + Re[\langle F^{+}(t)F^{-}(\tau) \rangle \exp(iU(t-\tau))]\}d\tau,$$

$$D(t) = \int_{0}^{t} \{-Re[\langle F^{+}(t)F^{+}(\tau) \rangle \exp(iU(t-\tau))] + Re[\langle F^{+}(t)F^{-}(\tau) \rangle \exp(iU(t-\tau))]\}d\tau.$$
(20)

Для упрощения дальнейших рассуждений сделаем следующие допущения:

$$B(t) = B(\infty) = B, \quad C(t) = C(\infty) = C, \quad E(t) = E(\infty) = E, \quad D(t) = D(\infty) = D.$$
(21)

Это соответствует приближению типа Маркова. В рассматриваемом приближении предполагаем также  $E(\infty) = D(\infty)$ , и тогда коэффициенты в системе дифференциальных уравнений (19) не зависят от времени, и среднее значение оператора разности электронных населенностей центров  $\langle n(t) \rangle$  может быть записано в аналитическом виде:

$$\left\langle n(t)\right\rangle = \frac{8F^2 \exp(-Bt)}{(\tilde{U}^2 + 8F^2)^{1/2}} \left\{ \frac{1}{\tilde{U} + \sqrt{(\tilde{U}^2 + 8F^2)}} \cos\left[\frac{\left(\tilde{U} + \sqrt{\tilde{U}^2 + 8F^2}\right)t}{2}\right] + \frac{1}{2}\right\}$$

$$+\frac{1}{\tilde{U}-\sqrt{(\tilde{U}^{2}+8F^{2})}}\cos\left[\frac{\left(\tilde{U}-\sqrt{\tilde{U}^{2}+8F^{2}}\right)t}{2}\right]\right\}.$$
(22)

Здесь  $\widetilde{U} = U - E$ .

Выводы

Из анализа выражений (17) и (22), описывающих временную зависимость разности электронных населенностей центров димера, следует, что учёт электрон-колебательного взаимодействия существенно изменяет временную динамику электронной подсистемы димера.

В итоге предложенная модель приводит к следующим важным выводам:

1. Для адекватного описания временной динамики пары электронов в модели органического димера учёт электрон-колебательного взаимодействия необходим.

2. Учёт электрон-колебательного взаимодействия в рамках рассмотренной модели в нижайшем порядке кумулянтного разложения перенормирует внутренние параметры системы. При этом уменьшается как параметр одноцентрового кулоновского отталкивания  $U_0 \rightarrow U$ , так и параметр резонансного туннельного переноса  $t_0 \rightarrow F$ .

3. Учёт электрон-колебательного взаимодействия во втором порядке кумулянтного разложения дополнительно перенормирует параметр одноцентрового кулоновского отталкивания  $U \rightarrow \overline{U}$  и приводит к появлению экспоненциального релаксационного множителя во временной зависимости разности электронных населённостей центров димера. Это означает, что на достаточно больших временах происходит выравнивание электронных населённостей на центрах димера. Следовательно, димерный комплекс переходит в равновесное состояние с полностью делокализованными электронами.

Таким образом, электрон-колебательная модель для органического димера, предложенная в данной работе, позволяет учесть электронную корреляцию в системе в рамках расширенной димеризованной модели Хаббарда. Существенно, что гамильтониан дополнен слагаемым, описывающим взаимодействие электронов с колебательной подсистемой. Это дополнительное слагаемое позволяет учесть как внутреннюю структуру димера, так и каждый из его мономеров. Следовательно, это даёт возможность детально описывать поляризационные и проводящие свойства димерных органических систем.

# ЛИТЕРАТУРА

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. Пер. с англ., М.: Техносфера, 2005. 336 с.

2. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.

3. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.

4. Мартинес-Дуарт Дж. М., Мартин-Палма Р. Дж., Агуппо-Руеда Ф. *Нанотехнологии для микро- и оптоэлектроники*. 2-е доп. изд., Пер. с англ., М.: Техносфера, 2009. 368 с.

5. Кригер Ю.Г. Структурная неустойчивость одномерных систем как основа физического принципа функционирования устройств молекулярной электроники. *Журнал структурной химии*. 1999, **40**(4), 734–766.

6. Pilot R. and Bozio R. Nonlinear Infrared and Optical Responses of a Holstein-Peirls-Habbard dimer. J. Phys. Chem. B. 2005, **109**(41), 19082–19089.

7. Jerome D. and Schulz H.J. Organic Conductors and Superconductors. *Advances in Physics*. 1982, **31**(4), 299–490.

8. Изюмов Ю.А. Модель Хаббарда в режиме сильных корреляций. *УФН*. 1995, **165**(4), 403–427.

Поступила 10.05.11

#### **Summary**

The electron-vibrational model for the organic dimer proposed in this paper allows to take into account not only the electron correlation (the organic charge transfer complexes are strongly correlated systems) through the dimerized Hubbard model, but also the internal structure of the dimer and each of its monomers by introducing of the additional term into the Hamiltonian for describing the interaction of electrons with vibrational subsystem. Thus, it provides ample opportunities to describe in detail the polarization and conduction properties of organic dimer systems.

# ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

# СВОЙСТВА КРАХМАЛЬНОЙ ШЛИХТЫ, ОБРАБОТАННОЙ В РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ НЕЛИНЕЙНОЙ ОБЪЕМНОЙ КАВИТАЦИИ

## А.П. Малюшевская

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

## Введение

Производство текстильных изделий в настоящее время представляет собой сложный многостадийный процесс. Обязательной его стадией для хлопчатобумажной и льняной подотраслей является шлихтование. Сущность процесса шлихтования заключается в пропускании нитей основы через клеящий состав (шлихту), создающий после высушивания на нити гладкую, эластичную плёнку, которая предохраняет нить от разрыва при ткачестве. Шлихта состоит из клеящих и текстильновспомогательных веществ (расщепители, смачиватели, пластификаторы, антистатики, антисептики). Основной объём в рецептуре шлихты приходится на класс клеящих веществ. К клеящим веществам относятся нативные или модифицированные крахмалы [1]. Качество шлихты из нативного крахмала в большой степени зависит от способа приготовления. Известен метод увеличения количества деструктированного крахмала с помощью ультразвуковой кавитации [2]. Цель данной работы – исследование результатов воздействия более мощной – электроразрядной (ЭР) – кавитации на процесс приготовления крахмальной шлихты – природного полимера, как рекомендовалось в [3].

## Экспериментальные условия

Эксперимент проводился с использованием генератора импульсных токов, который обеспечивал электрические разряды в суспензии крахмала в воде, возбуждавшие электроразрядную кавитацию [4, 5].

Главные технологические параметры при обработке шлихты ЭР способом: интенсивность ЭР кавитации [4], предварительно определяемая йодометрическим методом, переводилась в относительные единицы – от 1 до 5 (при этом одна единица соответствовала выделившимся 5 мг/л йода, то есть 5 единиц – это 25 мг/л выделившегося йода); температура шлихты; средняя скорость расщепления; время обработки шлихты.

Готовилась крахмальная шлихта с концентрацией C = 4-6%; температура окончания процесса приготовления шлихты T, °C: 70, 75, 80, 85; причем догрев происходил за счет предпробойных токов разряда. Полученная после обработки шлихта характеризовалась: концентрацией C, %; вязкостью  $\eta$ , с.

Метод приготовления шлихты ЭР способом представлял собой нагрев воды до 40–45°С, загрузку крахмала и деструкцию его зерен с гомогенизацией полученной дисперсии ЭР кавитацией до достижения заданной температуры и относительно постоянной вязкости. Вязкость определяли временем истечения в капельном режиме 20 см<sup>3</sup> пробы (отбираемой из технологического реактора сразу после окончания процесса обработки) шлихты через отверстие диаметром 0,75 мм, а средняя скорость расщепления – расчетом в процентном отношении крахмала, растворенного в дистиллированной воде.

## Результаты и обсуждение

Исследовалось изменение постоянной средней вязкости, средней скорости деструкции шлихты при варьировании временем и интенсивностью ЭР обработки для различных концентраций и температур шлихты. В качестве контрольных замеров вязкости по принятой методике была определена вязкость отстоянной водопроводной воды  $\eta_{\rm B}$  (при температуре 20°C  $\eta_{\rm B}$ = 65 с).

Экспериментальные результаты обработки шлихты приведены в таблицах.

Анализ таблиц позволяет сделать некоторые технологические выводы о влиянии параметров электроразрядного диспергирования крахмала на свойства и характеристики шлихты. Достигнутая постоянная вязкость шлихты меняется в зависимости от концентрации, температуры и интенсивности ЭР кавитации.

<sup>©</sup> Малюшевская А.П., Электронная обработка материалов, 2011, 47(6), 84–86.

Данные табл. 1 позволяют говорить об увеличении постоянной вязкости шлихты, обработанной ЭР, с повышением температуры. Например, при увеличении температуры от 70 до  $85^{\circ}$ С вязкость повышается (для C = 6%) от 103 до 127 с при обработке с интенсивностью 1 и от 141 до 146 с – при обработке с интенсивностью 5. При этом темп прироста вязкости уменьшается при увеличении интенсивности электроразрядной кавитации.

Таблица 1. Вязкость шлихты в зависимости от интенсивности ЭР кавитации для различных концентраций и температур

Интен-		Время истечения 20 см <sup>3</sup> шлихты $t$ , с										
сив-	C = 4%			C = 5%			<i>C</i> = 6%					
ность	T, °C				T, °C			T, °C				
кавита-	70	75	80	85	70	75	80	85	70	75	80	85
ции												
1	100	109	118	125	102	110	121	126	103	110	120	127
2	111	114	121	128	112	116	122	130	112	117	124	131
3	120	123	127	133	121	125	128	135	122	126	130	135
4	129	132	135	138	130	134	135	139	131	134	136	140
5	138	139	140	144	139	141	142	145	141	143	144	146

Таблица 2. Время ЭР обработки t<sub>p</sub> до получения вязкости постоянного значения в зависимости от интенсивности ЭР кавитации для различных концентраций и температур

Интен-		Время обработки t <sub>p</sub> , с										
сив-	C = 4%			<i>C</i> = 5%			<i>C</i> = 6%					
ность	T, °C			T, °C			T, °C					
кавита-												
ции	70	75	80	85	70	75	80	85	70	75	80	85
1	200	230	250	280	230	260	280	330	260	290	330	400
2	170	200	210	225	210	240	260	300	200	210	250	330
3	150	160	180	195	190	210	240	280	180	200	220	300
4	130	145	160	170	170	190	210	230	170	190	210	290
5	110	135	160	165	150	170	180	200	160	180	200	250

Таблица 3. Средняя скорость расщепления крахмала V<sub>p</sub> в зависимости от индекса ЭР кавитации для различных концентраций и температур

Интен-		Скорость расщепления крахмала $V_p$ , %/с										
сив-	C = 4%				<i>C</i> = 5%			<i>C</i> = 6%				
ность	Температура <i>T</i> , °С			Т	Температура <i>T</i> , °С			Температура <i>T</i> , °С				
кавита-	70	75	80	85	70	75	80	85	70	75	80	85
ции												
1	0,020	0,017	0,016	0,014	0,022	0,019	0,018	0,015	0,023	0,021	0,018	0,015
2	0,024	0,020	0,019	0,018	0,024	0,021	0,019	0,017	0,030	0,029	0,024	0,018
3	0,027	0,025	0,022	0,021	0,026	0,024	0,021	0,018	0,033	0,030	0,027	0,020
4	0,031	0,028	0,025	0,024	0,029	0,026	0,024	0,022	0,035	0,032	0,029	0,021
5	0,036	0,030	0,025	0,024	0,033	0,029	0,028	0,025	0,038	0,033	0,030	0,024

В то же время значение вязкости возрастает с повышением концентрации шлихты для всех температур и интенсивностей ЭР воздействия. Например, при повышении концентрации шлихты с 4 до 6% достижимая вязкость увеличивается от 144 до 146 с (температура – 85°С, интенсивность ЭР кавитации – 5). При этом увеличение интенсивности ЭР кавитации позволяет достичь увеличения вязкости. Так, при возрастании интенсивности ЭР обработки с 1 до 5 вязкость увеличивается от 118 до 140 с при температуре 80°С и концентрации 4%.

Следует обратить внимание на то, что время обработки крахмальной шлихты для заданной вязкости лежит в диапазоне от 3 до 7 минут. Это позволяет делать предварительные выводы о возможности значительного энерго- и ресурсосбережения, характерного для данного технологического процесса с использованием ЭР кавитации. Так, данные табл. 2 свидетельствуют о том, что для достижения заданной вязкости крахмальной шлихтой, концентрация которой 5%, при температуре 70°С время ЭР воздействия на раствор – 200 с при интенсивности ЭР кавитации 1. Скорость деструкции крахмала (табл. 3) изменяется следующим образом: растет с возрастанием интенсивности ЭР обработки; уменьшается с ростом концентрации крахмала в дисперсной крахмальной смеси независимо от температуры и интенсивности ЭР обработки; падает с ростом температуры при всех концентрациях крахмала.

## Заключение

Исследования целесообразности ЭР обработки крахмальной шлихты дают возможность сделать вывод, что ЭР воздействие на крахмальный раствор является эффективным. Так, минимизация времени обработки крахмального раствора повышает скорость диспергирования крахмала в несколько раз. Ценным является то, что ЭР обработка крахмального раствора позволяет получить качественную шлихту при 70–85°C, что в перспективе при развитии этого метода обработки крахмальной шлихты даст возможность значительной экономии теплоносителей на предприятиях текстильной промышленности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Андреева Н.В. Текстильное производство. М., 1988. 256 с.

2. Думитраш П.Г., Савней П.А., Болога М.К., Гимза А.В. Влияние ультразвуковой кавитации на свойства крахмальной шлихты. Электронная обработка материалов. 2005, **41**(1), 85–91.

3. Малюшевский П.П., Ющишина А.Н. Электрический взрыв в химико-технологических процессах. Часть 1. Электронная обработка материалов. 2001, **37**(4), 58–72.

4. Ющишина А.Н., Малюшевский П.П., Смалько А.А., Петриченко Л.А., Тихоненко С.М. Йодометрическое определение электроразрядной объёмной кавитации. Электронная обработка материалов. 2002, **38**(2), 76–79.

5. Смалько А.А., Малюшевская А.П., Тихоненко С.М. О факторах, влияющих на электроразрядную кавитацию. Электронная обработка материалов. 2003, **39**(4), 41–46.

Поступила 25.02.11

#### **Summary**

The electro-discharge cavitation's influence on the starch suspension in water for the starch size for textile industry receiving are considered. Main features of electro-discharge treatment of starch size were studied. The advantages of the electrodischarge method of preparation compared to the traditional methods.

# ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ МИЛЛИМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА НА БИОСИНТЕЗ ВНЕКЛЕТОЧНЫХ ГИДРОЛИТИЧЕСКИХ ФЕРМЕНТОВ МИКРОМИЦЕТОВ ИЗ РОДОВ ASPERGILLUS И PENICILLIUM

# А.А. Чилочи, Ж.П. Тюрина, С.Ф. Клапко, М.В. Стратан, С.В. Лаблюк, Е.Г. Дворнина, В.Ф. Кондрук

Институт микробиологии и биотехнологии АН Молдовы, ул. Академией, 1, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, alexandra.ciloci@gmail.com

#### Введение

Электромагнитное излучение (ЭМИ) относится к физическим факторам среды и может оказывать специфическое воздействие на биологические структуры и живые организмы.

На земле естественные источники электромагнитного излучения в санти- и миллиметровом диапазоне отсутствуют, однако имеются искусственные. Их количество и мощность постоянно растут, что не может не сказываться на стабильности экосистем, и свидетельствует о необходимости тщательного изучения влияния ЭМИ в подобных диапазонах на биологические объекты [1–2].

Идея о возможности специфического воздействия волн ММ-диапазона на живые организмы впервые была высказана советскими учеными Н.Д. Девятковым, М.Б. Голантом и Э.А. Гельвичем еще в 1964–1965 годах и получила дальнейшее развитие в их работах. Ими было сформулировано принципиальное положение, заключающееся в том, что биологические эффекты в ММ-диапазоне носят нетепловой (неэнергетический) характер, то есть обладают всеми признаками информационного воздействия для передачи управляющих сигналов. Кроме того, было показано, что слабая интенсивность магнитного излучения не исключает их сильного биологического воздействия [3–4].

Сложность подобных исследований обусловлена тем, что наряду с внешним воздействием в живых организмах присутствуют собственные электромагнитные поля, которые обеспечивают сбалансированность процессов развития и функционирования клетки, межклеточные взаимодействия и, как результат, функционирование организма в целом. Электромагнитные волны искусственного происхождения, накладываясь на собственные колебания клеток, могут вызывать как положительный, так и отрицательный эффект. Их возникновение зависит как от частоты и мощности излучения, так и от исходного состояния биологического объекта. Результаты (в том числе и отрицательные), возникающие при воздействии ЭМИ, находят применение в различных областях медицины и биотехнологии. Наиболее пристальное внимание, конечно, уделяется изучению положительного воздействия миллиметрового излучения на живые организмы [5–7].

Удобными и доступными моделями для изучения влияния ЭМИ на биологические объекты служат микроорганизмы (в том числе и микроскопические грибы), отличающиеся простотой и дешевизной культивирования и коротким циклом развития. Известно, что микроскопические грибы родов *Penicillium, Aspergillus, Trichoderma, Rhizopus* и др. являются активными продуцентами внеклеточных гидролитических ферментов различного типа (пектиназ, амилаз, протеаз, липаз, целлюлаз и др.), которые находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Их биосинтез тесно связан с цитоплазматическими мембранами микробных клеток. Так, согласно современным представлениям синтез внеклеточных ферментных белков организован на рибосомах, прикрепленных к цитоплазматической мембране [8]. Углубленные исследования последнего десятилетия по изучению ЭМИ в коротковолновом диапазоне показали, что главную роль в восприятии этого излучения, а также в дальнейшем проявлении его действия на метаболизм живых клеток играют их мембранные системы [9–11].

Сопоставляя эти факты, можно предположить, что облучение различных штаммов микромицетов электромагнитными волнами низкой интенсивности может привести к появлению значительного биологического эффекта, изучение которого интересно как с теоретической, так и с практической точки зрения (для повышения биосинтетических способностей продуцентов).

<sup>©</sup> Чилочи А.А., Тюрина Ж.П., Клапко С.Ф., Стратан М.В., Лаблюк С.В., Дворнина Е.Г., Кондрук В.Ф., Электронная обработка материалов, 2011, 47(6), 87–93.

Исходя из вышесказанного, цель исследований – изучение влияния электромагнитного излучения миллиметрового диапазона на биосинтез внеклеточных гидролитических ферментов микроскопических грибов из родов *Aspergillus* и *Penicillium*.

#### Методика эксперимента

Объектами исследований служили штаммы микроскопических грибов *Penicillium viride* CNMN FD 04P – продуцент пектиназ, *Aspergillus niger* 33 CNMN FD 06A и *Aspergillus niger* 33–19 CNMN FD 02A – перспективные продуценты амилаз.

Источником миллиметровых волн низкой интенсивности служил прибор UEMA–3 (Молдова) с двумя режимами (периодический и постоянный) излучения и длинами волн –  $\lambda$  = 4,9; 5,6; 7,1. Культивирование продуцентов осуществлялось на качалках (180–200 об/мин) при *t* – 28–30°С, в колбах Эрленмейера на 0,75 л с 0,1–0,2 л питательной среды подобранного состава.

Миллиметровыми волнами облучалась водная суспензия спор 14-дневной культуры, выращенной на сусло-агаровой среде, в количестве 10% от инокулированного объема питательной среды. Контрольными были образцы, инокулированные необлученным посевным материалом.

Оптимальная продолжительность культивирования составила четыре дня для микромицета *P. viride* и шесть дней для *A. niger*. Степень биологического эффекта от облучения оценивали по энзиматической (пектолитической и амилолитической) активности ферментов, синтезируемых микромицетами. Амилолитическую активность определяли в культуральной жидкости (после отделения биомассы фильтрованием) колориметрическим методом с йодом, используя в качестве субстрата 1% раствор растворимого крахмала [12, с. 57–62]. Пектолитическую активность - интерферометрически (субстрат - 1% раствор свекловичного пектина) [12, с. 44–46]. Изучалось влияние различных параметров облучения: длины волны ( $\lambda = 4,9$ ; 5,6; 7,1 мм), режимов эмиссии (фракционный, непрерывный), продолжительности облучения (10–60 мин). Параллельно с биохимическими исследованиями изучалась эволюция морфологии мицелия, количественное изменение биомассы в динамике.

# Результаты и их обсуждение

В Институте микробиологии и биотехнологии АНМ выявлено стимулирующее воздействие миллиметрового излучения на синтез целого ряда биологически активных веществ микробного происхождения (липидов, жирных кислот, витаминов, каротинов и т.д.), в основном образующихся и локализующихся внутри клеток [13–16]. Среди них особое положение занимают внеклеточные ферменты микроорганизмов, главной особенностью которых являются способность к транспорту через цитоплазматическую мембрану клеток и последующая секреция в окружающую среду. Синтез многих внеклеточных ферментов микроорганизмов индуцибельный и зависит от целого ряда физических и химических факторов внешней среды. Такая высокая зависимость от внешней среды делает воздействие ЭМИ низкой интенсивности на биосинтез внеклеточных ферментов микроорганизмов весьма вероятным.

Выбор диапазона частот (λ = 4,9; 5,6; 7,1 мм) был обусловлен литературными данными [4].

На начальных этапах исследований изучено влияние продолжительности облучения микромицетов в интервале 10–60 мин при длине волны  $\lambda = 5,6$  мм в постоянном и периодическом режимах облучения (табл. 1).

Установлено, что облучение при длине волны 5,6 мм оказывает значительное влияние на процесс энзимогенеза испытанных штаммов – *Penicillium viride* CNMN FD 04 P – продуцента пектиназ и *Aspergillus niger* 33 CNMN FD 06A, *Aspergillus niger* 33–19 CNMN FD 02A – продуцентов амилаз.

Для всех штаммов положительный эффект выявлен при ММ-облучении в периодическом режиме, в случае постоянного режима облучения активность в основном находится на уровне контроля или ниже. Установлена зависимость биологического эффекта, возникающего при облучении, от вида штамма. У микромицета *Penicillium viride* максимальная пектолитическая активность (1057,35 ед/мл, что на 19,2% выше контроля) обнаруживается у вариантов, полученных при облучении в течение 15 мин. Далее эффект стабилизируется на уровне 10,0%, (20, 30, 45 мин), а затем сводится к нулю (облучение в течение 60 мин).

У микромицетов рода *Aspergillus*, напротив, биологический эффект возрастает постепенно и достигает максимума: у штамма *Aspergillus niger* 33–19 при облучении в течение 30 мин, обеспечивая увеличение амилолитической активности на 30,1%, и у штамма *Asp. niger* 33 при облучении в течение 60–75 мин, способствуя увеличению энзиматической активности на 28,7–32,8%.

Более длительный промежуток времени, необходимый для проявления максимального биологического эффекта у микромицетов рода *Aspergillus*, может быть связан с защитным действием пигмента меланина, присутствующего в клетках «черных аспергиллов», что приводит к повышенной устойчивости этих продуцентов к воздействию электромагнитного излучения. У микромицета Aspergillus niger 33 устойчивость проявляется в большей степени, чем у его мутантного варианта Aspergillus niger 33–19.

Время экспози-	Периодичес	ский режим	Постоянны	ій режим		
ции, мин	Активность, ед/мл	% от контроля	Активность, ед/мл	% от контроля		
	Penicillium viride C	СNMN FD 04Р – про	дуцент пектиназ			
15	1057,35±4,78	119,2	1008,16±10,06	118,5		
20	961,41±5,10	108,4	800,15±10,61	94,0		
30	971,14±7,74	109,5	663,30±5,95	78,0		
45	992,90±4,64	111,9	625,39±7,16	73,5		
60	829,24±5,06	93,5	592,62±4,50	69,6		
Контроль	886,89±5,89	100,0	850,91±6,80	100,0		
Aspergillus niger 33–19 CNMN FD 02A – продуцент амилаз						
10	261,57±3,43	82,9	205,29±1,78	65,13		
15	332,40±1,98	105,4	273,66±2,69	86,82		
20	353,98±5,11	112,3	307,35±1,89	97,51		
30	410,33±2,43	130,1	343,58±4,98	109,00		
40	346,89±5,11	110,0	322,63±1,89	102,35		
Контроль	315,34±2,16	100,0	315,42±1,89	100,0		
	Aspergillus niger 33	СNMN FD 06А – п	родуцент амилаз			
5	167,39±1,12	118,0	147,55±1,83	98,9		
15	169,58±1,54	119,6	146,80±1,47	98,4		
25	163,04±1,78	115,0	162,80±1,22	109,2		
45	173,80±1,55	122,5	165,67±2,11	111,2		
60	182,52±1,79	128,7	165,36±1,72	110,9		
75	188,33±2,01	132,8	$125,33\pm1,04$	84,0		
Контроль	141,83±1,17	100,0	149,13±1,11	100,0		

Таблица 1. Влияние продолжительности облучения миллиметровыми волнами низкой интенсивности  $(\lambda = 5, 6 \text{ мм})$  на биосинтез пектиназ и амилаз микромицетов родов Penicillium и Aspergillus

В ходе последующих исследований оценивалось влияние миллиметровых волн низкой интенсивности при длине волны 4,9 мм, продолжительности облучения в пределах 10–30 мин для *Penicillium viride* и 15–60 мин для *Aspergillus niger* 33–19 (табл. 2).

Таблица 2. Влияни	е продолжительности	облучения мил	лиметровыми	волнами низк	ой интенсивности
(λ =4,9 мм) на био	синтез пектиназ и ами	лаз микромице	тов родов Реп	icillium u Asp	ergillus

	Периодиче	ский режим	Постояннь	ый режим					
Продолжительность облучения, мин	Активность, ед/мл	стивность, ед/мл % от контроля		% от контроля					
Penicillium viride CNMN FD 04P – продуцент пектиназ									
10	731,58±2,91	102,5	1016,37±4,82	142,4					
20	889,32±4,11	124,6	994,24±3,14	139,3					
30	417,54±1,84	58,5	574,56±1,72	80,5					
Контроль	713,74±2,75	100,0							
Aspe	ergillus niger 33–19	CNMN FD 02A – п	родуцент амилаз						
15	347,36±2,17	109,1	349,25±3,57	109,7					
30	390,05±3,20	122,2	305,78±5,04	96,0					
45	305,78±3,95	96,0	274,59±3,81	86,2					
60	279,16±6,24	87,7	251,96±2,22	79,1					
Контроль	318,51±3,62	100,0							

У микромицета Aspergillus niger 33–19 максимальный биологический эффект, как и в предыдущем опыте с длиной волны 5,6 мм, обнаруживается при периодическом режиме облучения в течение 30 мин (повышение амилолитической активности на 22,2%) и последующем снижении активности при более длительном воздействии. Микромицет *Penicillium viride*, наоборот, наибольшую пектолитическую активность имеет при постоянном режиме облучения в течение 10–20 мин – 994,24 – 1016,37 ед/мл, что на 40% выше, чем в контроле. У вариантов, полученных при периодическом режиме облучения, положительный эффект наблюдается только в случае 20 мин. Противоположные данные получены при облучении штаммов – продуцентов с длиной волны 7,1 мм (табл. 3).

Продолжитель-	Периодиче	ский режим	Постоянный режим						
ность облучения, мин	Активность, ед/мл	% от контроля	Активность, ед/мл	% от контроля					
Penicillium viride CNMN FD 04P – продуцент пектиназ									
10	739,04±2,54	144,4	598,04±2,67	116,8					
20	730,33±3,26	142,7	581,04±3,11	113,5					
30	694,53±1,65	135,7	534,55±2,16	104,4					
Контроль	511,87±1,78	100,0							
1	Aspergillus niger 33–	19 CNMN FD 02A -	- продуцент амилаз	3					
10	320,56±6,20	100,0	280,52±3,85	87,5					
15	214,87±1,54	67,0	360,18±2,16	112,4					
20	294,11±2,86	91,7	478,92±2,04	149,4					
30	219,68±4,28	68,5	389,91±5,69	121,6					
Контроль	320,56±3,56	100,0							

Таблица 3. Влияние продолжительности облучения миллиметровыми волнами низкой интенсивности ( λ = 7,1) на биосинтез пектиназ и амилаз микромицетов родов Penicillium и Aspergillus

У микромицета *Penicillium viride* стимулирующий эффект в наибольшей степени выражен при периодическом режиме облучения и составляет 35,7–44,4% по сравнению с 13,5–16,8% при постоянном режиме облучения. При той же длине волны (7,1) максимум амилолитической активности у микромицета *Aspergillus niger* 33–19 наблюдается при постоянном режиме облучения. Стимулирующий эффект составляет 12,4–49,4% по сравнению с контролем. В вариантах, подвергнутых облучению в периодическом режиме, наблюдается ингибирующее влияние на биосинтез амилаз.

Согласно полученным результатам стимулирующий эффект от облучения ММ-волнами низкой интенсивности изменяется в зависимости от параметров облучения и используемого биологического объекта и не может быть обобщен по группам микроорганизмов. Наряду с теоретической важностью полученных результатов есть и практический интерес – возможность применения ММ-волн низкой интенсивности в качестве средства управления (регуляция, стимуляция) биосинтетической активностью микроорганизмов в биотехнологических целях.

На последующих этапах были проведены исследования в динамике культивирования штаммов-продуцентов с использованием выявленных оптимальных параметров ММ-облучения, обеспечивающих максимальное увеличение ферментативной активности:

– для микромицета *Penicillium viride* CNMN FD 04P –  $\lambda$  = 7,1 мм, периодический режим облучения и  $\lambda$  = 4,9 мм, постоянный режим облучения;

– для микромицета Aspergillus niger 33–19 CNMN FD 02A –  $\lambda$  = 7,1 мм, постоянный режим облучения.

Из представленных результатов (табл. 4 и 5) видно, что для микромицета *Penicillium viride* оптимальная продолжительность воздействия при длине волны  $\lambda = 7,1$  мм и периодическом режиме облучения составляет 10–15 мин и обеспечивает повышение пектолитической активности на 24,7–33,8% по сравнению с контролем без облучения. При длине волны  $\lambda = 4,9$  мм и постоянном режиме облучения стимулирующий эффект несколько ниже (14,0–20,3%). Максимальный стимулирующий эффект в обоих случаях наблюдается на 4-е сутки культивирования продуцента и совпадает с максимумом пектолитической активности в контрольном варианте (4-е сутки), то есть облучение миллиметровыми волнами низкой интенсивности не изменяет цикл развития микромицета *Penicillium viride*.

Для микромицета *Aspergillus niger* 33–19 CNMN FD 02A наибольший биотехнологический интерес могут представить варианты, полученные при постоянном режиме облучения в течение 15 мин, при длине волны 7,1 мм на четвертые и пятые сутки культивирования продуцента.

Амилолитическая активность в этих вариантах составила 430,61 и 420,64 ед/мл, что на 110,05 и 100,08 ед/мл превышает максимальную активность в контрольном варианте, получаемую на 6-е сутки культивирования штамма, – 320,56 ед/мл. При этих режимах облучения биосинтез амилаз ускоряется, что приводит к сокращению цикла развития продуцента на 48 часов. В варианте, полученном при облучении в течение 20 мин, максимальная активность амилаз обнаруживается (как и в контроле) на 6-е сутки культивирования продуцента, не обеспечивая ускорения биосинтеза амилаз, но составляет 478,92 ед/мл, что на 158,36 ед/мл выше активности в контрольном варианте (рис. 1).

Таблица 4. Влияние облучения ММ-волнами низкой интенсивности с различными характеристиками на пектолитическую активность микромицета Penicillium viride CNMN FD 04 P в динамике культивирования

	Продолжи- тельность	Пектолитическая активность, ед/мл (М±м)					
Режим оолучения	облучения, мин	3-е сутки	4-е сутки	5-е сутки			
	5	393,20±7,18	659,07±6,48	423,21±2,35			
$\lambda = 7,1$	10	436,66±4,83	820,86±7,23	487,98±7,05			
Периодический режим	15	463,50±5,19	768,88±2,71	457,14±7,94			
pendin	20	458,20±5,84	622,86±4,80	561,99±1,64			
	5	383,75±4,42	569,12±8,45	493,60±8,84			
$\lambda = 4,9$	10	422,30±3,75	642,72±6,43	445,83±7,67			
Постоянный режим	15	471,43±7,33	741,42±0,80	377,98±11,45			
	20	388,66±4,02	702,88±4,75	317,33±7,66			
Контроль	0	441,66±9,27	616,43±3,13	410,88±4,16			

Таблица 5. Влияние продолжительности облучения ММ-волнами низкой интенсивности при длине волны 7,1 мм и постоянном режиме облучения на амилолитическую активность микромицета Aspergillus niger 33–19 CNMN FD 02A в динамике культивирования

Продолжи-	Амилолитическая активность, ед/мл (М±м)						
тельность облучения, мин	3-е сутки	4-е сутки	5-е сутки	6-е сутки			
10	101,66±3,62	133,93±1,54	$178,14{\pm}1,47$	280,52±3,85			
15	312,55±8,74	430,61±2,09	420,64±4,02	360,18±2,16			
20	176,64±2,71	212,50±3,19	350,78±4,09	478,92±2,04			
30	139,44±2,85	195,54±1,77	290,42±5,01	389,91±5,69			
Контроль	98,56±1,08	167,75±1,87	220,59±3,58	320,56±3,56			





Рис. 1. Влияние ММ-волн низкой интенсивности в постоянном режиме облучения на амилолитическую активность микромицета Aspergillus niger 33–19 в динамике культивирования (% по отношению к контролю в день максимального биосинтеза). 1 - 10; 2 - 15; 3 - 20; 4 - 30 мин

Изучение характера роста микромицета Aspergillus niger 33–19 CNMN FD 02A и образования им амилаз на контрольной среде в динамике культивирования показало, что максимум накопления

биомассы (3-е сутки) и синтезируемых амилаз (6-е сутки) не совпадает по времени, то есть образование внеклеточных амилаз осуществляется в тот период, когда рост продуцента уже заторможен, но живые клетки способны осуществлять синтез вторичных метаболитов, и в среде имеются материалы для этого (рис. 2,a).

Изучение влияния ММ-волн низкой интенсивности ( $\lambda = 7,1$ ; непрерывный режим облучения, 15 мин) на накопление биомассы микромицета *Aspergillus niger* 33–19 показало, что при этих параметрах облучения происходит сдвиг максимума накопления биомассы с трех суток в контроле (6,65 мг/мл) до двух суток в оптимизированном варианте (7,15 мг/мл), что приводит к ускорению биосинтеза внеклеточных амилаз продуцента на 24–48 часов (рис. 2,*6*).



Рис. 2. Динамика накопления биомассы и амилолитической активности в контрольных (а) и облученных вариантах (б) микромицета Aspergillus niger 33–19 CNMN FD 02A в динамике культивирования. 1 – Биомасса, мг/мл; 2 – Амилолитическая активность, ед/мл

Сравнительное изучение продуцирующей способности мицелия микромицета *Aspergillus ni*ger 33–19 CNMN FD 02A в динамике культивирования в контрольных и оптимизированных ( $\lambda = 7,1$ , непрерывный режим облучения, 15 мин) вариантах свидетельствует о стимуляции биосинтеза внеклеточных амилаз под влиянием ЭМИ в миллиметровом диапазоне.

Максимум продуцирующей способности мицелия в контроле достигается на 6-е сутки культивирования штамма и составляет 74,55 ед/мг. В оптимизированных вариантах максимум продуцирующей способности приходится на 5-е сутки (на 24 час раньше) и составляет 81,68 ед/мг, то есть на 7,13 ед/мг выше, чем в контроле.

Морфологические исследования растущего мицелия, образующегося при культивировании штамма, облученного ММ-волнами низкой интенсивности, выявляет наступление лаг-фазы в более ранние сроки, чем в контрольных вариантах.

В заключение можно сказать, что под воздействием ММ-облучения происходят существенные изменения в процессах ферментообразования внеклеточных гидролаз изученных микромицетов. Очевидно, облучение в подобранных параметрах приводит к структурным изменениям в клеточных мембранах, что обеспечивает увеличение их проницаемости и усиление транспортных свойств и, как следствие, облегчает секрецию внеклеточных ферментов в окружающую среду. Установлено, что эффективность воздействия ММ-облучения на биосинтез ферментов и циклы развития микромицетов зависит как от физических параметров облучения, так и от свойств и функционального состояния штаммов – продуцентов.

Индивидуально для каждого штамма – продуцента – выявлены оптимальные режимы ММ-облучения, обеспечивающие возможность усиления биосинтеза и секреции внеклеточных гидролаз до 44,4–49,4% по сравнению с контрольными вариантами. У одного из продуцентов установлено одновременное ускорение циклов развития на 48 часов, что подтверждают микробиологические и биохимические исследования.

Учитывая полученные результаты, ЭМИ в миллиметровом диапазоне можно рассматривать как один из новых методов физиологической регуляции и стимуляции ферментообразования микромицетов в биотехнологических целях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лукьянов А.А. Влияние СВЧ- и КВЧ-излучения на гетеротрофных и фототрофных партнеров смешанных культур микроорганизмов: Автореф. дис. докт. биол. наук. М., 2007.

2. Гапочка Л.Д., Гапочка М.Д., Королев А.Ф. Популяционные аспекты устойчивости одноклеточных организмов к действию электромагнитного излучения низкой интенсивности. *Миллиметровые волны в биологии и медицине*. 2002, **2**, 3–9.

3. Девятков Н.Д., Голант М.Б., Бецкий О.В. Особенности медико-биологического применения миллиметровых волн. М.: ИРЭ РАН, 1994. 164 с.

4. Бецкий О.В., Кислов В.В., Лебедева Н.Н. Миллиметровые волны и живые системы. М.: Сайнс пресс, 2004. 271 с.

5. Ротару А.Х., Тодераш И.К. Некоторые проблемы теории взаимодействия когерентного электромагнитного миллиметрового излучения с биологическими и медицинскими объектами. *Изв. АН Молдовы. Науки о жизни.* 2005, **2**(297), 75–81.

6. Balchugov V.A., Polyakova A.G., Anisimov S.I., Efimov E.I., Kornayhov A.V. *EHI – Therapy of Lowintensive Noise Radiance*. N. Novgorod, NNGU, 2002. 192 p.

7. Ghiţu D.I., Beţchii O.V., Parhomenco V.F., Rotaru A.N., Rusu D.T. Unele probleme fundamentale şi aplicative ale radiaților electromagnetice de frecvența extrem de înaltă (milimetrice) atermice. *Материалы I Межд. научно-практ. конф. «Нетрадиционные методы в медицине, биологии и растениеводстве. Эниология. Экология и здоровье»*, Кишинев, 2005. С. 41–47.

8. Беккер З.Е. Физиология и биохимия грибов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988. 230 с.

9. Тамбиев А.Х., Кирикова Н.Н. Некоторые представления о причинах формирования стимулирующих эффектов КВЧ-излучения. *Биомедицинская радиоэлектроника*. 2000, (1), 23–24.

10. Казаринов К.Д. Роль клеточных мембранных систем в рецепции электромагнитных полей КВЧ диапазона биологическими объектами. ИРЭ РАН. Электронная техника. Сер. 1. СВЧ-техника. 2008, 1(494), 42–55.

11. Борисенко Г.Г., Полников И.Г., Казаринов К.Д. Биологические мембраны – первичные рецепции электромагнитных полей в медико-биологическом эксперименте. Электронная техника. Сер.1. СВЧ-техника. 2007, **4**(492), 25–27.

12. Грачева И.М., Грачев Ю.П., Мосичев М.С. Лабораторный практикум по технологии ферментных препаратов. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. С. 44–46, с. 57–62.

13. Usatîi Agafia și al. Efectele undelor milimetrice de intensitate joasă asupra populației drojdiei Saccharomyces carlsbergensis CNMN-Y-15. Buletinul Academiei de Științe a Moldovei, Științele vieții. 2008, **2**(305), 107–114.

14. Maslobrod S.N. și al. Evaluarea acțiunii iradierii milimetrice asupra activității fiziologice a streptomicetelor. *In: Proceedings. The 30<sup>th</sup> Annual Congress of the American Romanian Academy of Arts and Sci ences (ARA).* Chișinău. 2005. P. 93–95.

15. Лукьянов А.А., Тамбиев А.Х., Лихачева А.А., Зенова Г.М. Изменение физиологической активности актиномицетов под действием электромагнитного излучения. *Материалы I Международного конгресса «Биотехнология – состояние и перспективы развития»*. М., 2002. С. 251–252.

16. Postolakyi O.M. and Boortseva S.A. MM Radiation Influence upon the Growth and Lipid Formation of *Streptomycetes canosus CNMN-Ac-02* and its Variants. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009, **45**(2), 157–160.

Поступила 18.04.11

#### Summary

The influence of various parameters of the electromagnetic radiation of millimeter range: wavelength ( $\lambda$ -4, 9, 5.6, 7.1 mm), the irradiation regimes (periodic, continuous), duration of exposure (10–60 minutes) on the biosynthesis of extracellular hydrolases and vital cycles of fungi *Aspergillus niger* 33 and *Aspergillus niger* 33–19 CNMN FD 02A – producers of amylases and *Penicillium viride* CNMN FD 04P – producer of pectinases was studied. It was established that the efficiency impact depends on the physical parameters of the radiation and the properties, the functional state of strains. Particularly for each strain - producer, the optimal irradiation conditions, which providing an opportunity to increase the biosynthesis and secretion of exocellular hydrolases up to 44,4–49,4% compared with the control variants, were established. Additionally, in the case of micromycetes *Aspergillus niger* 33–19 CNMN FD 02A the acceleration of growth cycle by 48 hours was observed.

# ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ АТОМНО-СИЛОВЫМ МЕТОДОМ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ И ДОБАВОК TIGaSe<sub>2</sub>

Г.А. Мамедов<sup>\*</sup>, Э.М. Годжаев<sup>\*</sup>, А.М. Магеррамов<sup>\*\*</sup>, Ш.А. Зейналов<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>Азербайджанский технический университет, пр. Г. Джавида, 25, г. Баку, А31000, Республика Азербайджан, <u>geldar-04@mail.ru</u> <sup>\*\*</sup>Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, ул. Ф. Агаева, 9, г. Баку, А31143, Республика Азербайджан

## Введение

В настоящее время бурно развивается направление, связанное с модифицированием электроактивных свойств полимеров путем введения разных наполнителей, создания полимерных смесей или же путем воздействия различных ионизирующих излучений [1–6].

Введение наполнителей неорганической природы в полимерную матрицу – универсальный способ модификаций полимеров. В этом аспекте для расширения области применения в полиэтилен высокой (ПЭВП) и низкой плотности (ПЭНП) впервые в качестве наполнителей вводили трехкомпонентные полупроводниковые соединения типа A<sup>III</sup>B<sup>III</sup>X<sup>VI</sup> (где A<sup>III</sup>-Tl, B<sup>III</sup>-In, Ga, X<sup>VI</sup>-Se,Te) и твердые растворы на их основе [7–9]. Это вызвано тем, что данные фазы имеют своеобразную кристаллическую и зонную структуры, являются перспективными материалами в видимой и инфракрасной областях спектра, обладают рекордной тензочувствительностью и переключающими свойствами с памятью. Уникальные свойства тройных соединений типа

А<sup>Ш</sup>В<sup>Ш</sup>С<sup>VI</sup><sub>2</sub> – это то, что под влиянием электромагнитных и акустических волн, в зависимости от механической деформации, материала контактов, температуры окружающей среды, параметрами фото- и тензоэлементов, переключателей на их основе можно управлять в нужном направлении [10-13]. Композиты с наполнителями соединений вышеуказанного типа могут иметь особые физикомеханические (эластичность, податливость, теплостойкость, и т.п.), электрофизические переключением, диэлектрическими, (электропроводность с аддитивными свойствами). электроактивные (тензо-, пирочувствительность), электролюминесцентные и т.п. свойства. Кроме того, изучение таких композиций важно для понимания механизма переноса заряда, диссипации энергий в гетерогенных системах полимер-проводник, полимер-металл для изучения межфазных явлений, а также в процессах модифицирования структуры и свойств самих полимеров при их радиационных и других видах воздействий. По получению и исследованию диэлектрических и электретных свойств этих композитных материалов имеются данные за последние годы [14], где показано, что композиции на основе ПЭ с добавкой TlGaSe<sub>2</sub> 5-7 об.% являются качественными электретами со временем жизни 360 дней. Дальнейшее улучшение электретных характеристик требует детального изучения морфологий поверхности и особенностей распределения наполнителей в композитах.

# Экспериментальные результаты и их обсуждение

В настоящей работе излагаются результаты исследования рельефа поверхности композитов ПЭВП+х об.% TIGaSe<sub>2</sub> (x = 0; 0,01 0,05; 0,10) методами атомно-силовой микроскопии (ACM). С этой целью нами был применен режим ACM "MD mode" [15]. Главной особенностью этого режима является то, что траектория движения зонда при подводе-отводе существенно отличается от траектории движения зонда при стандартных режимах ACM. При подводе зонд касается «чистой» поверхности и измеряет координаты топографии поверхности в жестком контакте. При этом траектория перемещения зонда не допускает латерального его перемещения относительно поверхности в контакте. Затем зонд отводится от поверхности на расстояние, при котором отсутствует всякое взаимодействие с образцом, и только после этого производится латеральное перемещение к следующей точке измерения. Это исключает повреждение острия зонда или его застревание во время сканирования и позволяет получать топографию поверхности со сложным рельефом.

<sup>©</sup> Мамедов Г.А., Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Зейналов Ш.А., Электронная обработка материалов, 2011, 47(6), 94–98.

В эксперименте нами использовался зонд конической формы из вольфрама (коэффициент упругости кантилевера ~15 нм; угол конусности острия зонда ~27<sup>0</sup>). Исследуемые образцы ПЭВП+х об.% TlGaSe<sub>2</sub> (x = 0; 0,01; 0,05; 0,10) размером 5х5 мм и толщиной 0,5 мм помещались на железную пластину толщиной около 1 мм.

В результате были получены плоскостные изображения участка поверхности композитов (рис. 1). Исследование проводилось без механической обработки. Гистограммы ACM-изображения поверхности ПЭВП и композитов приводятся на рис. 2.



Рис. 1. Объемные ACM-изображения поверхности композиций ПЭВП+х об.%  $TlGaSe_2$ : a - чистый полиэтилен; <math>b - 3 об.%  $TlGaSe_2$ ; b - 5 об.%  $TlGaSe_2$ ; c - 10 об.%  $TlGaSe_2$ 





Рис. 2. Гистограммы поверхности композиций ПЭВП+х об.% TlGaSe<sub>2</sub>: а – чистый полиэтилен; б, в, г – при 1, 5 и 10 об.% наполнителя

Исследование поверхности чистого полиэтилена (рис. 1) методами ACM указывает на сложный неоднородный характер приграничного слоя материала. Рельеф поверхности свидетельствует о шероховатостях в пределах до 100 нм с резкими перепадами.

Анализ полученных результатов показывает, что добавки TlGaSe<sub>2</sub> в количестве 1, 5 и 10 об.% к ПЭВП приводят к значительным изменениям морфологии поверхности композитов и к сглаживанию дефектов поверхности образцов. На объемном изображении (рис. 1) отчетливо наблюдается некоторое сглаживание дефектов поверхности. Хотя неоднородность поверхности увеличивается по сравнению с образцом чистого полиэтилена до 280 нм (гистограмма рис. 2), тем не менее наблюдаемые шероховатости более плавно переходят друг в друга.

Сравнительный анализ полученных изображений указывает на укрупнение возникающих на поверхности композита кластеров, что свидетельствует о повышении механической прочности полученных материалов.



Рис. 3. Зависимость коэффициента диэлектрических потерь композитов ПЭВП+х об.%  $TlGaSe_2$  от частоты: 1 – чистый ПЭ; 2 – 3 об.%  $TlGaSe_2$ ; 3 – 7 об.%  $TlGaSe_2$ 

В работе были исследованы частотные зависимости диэлектрической проницаемости є и потеря проводимости tg $\delta$  для композиций ПЭВП+х об.% TlGaSe<sub>2</sub> (x = 0; 3; 7). Как следует из рис. 3, для чистого ПЭВП с увеличением частоты от 2000 Гц до 430 кГц tgδ уменьшается, а в дальнейшем увеличение частоты до 530 кГц достигает своего максимального значения и начинает уменьшаться до 570 кГц. Также исследована зависимость tgб(lgv) для композитов с добавкой 3 и 7% TlGaSe<sub>2</sub>. Как видно из рис. 3, для композита с добавкой 3% TlGaSe<sub>2</sub> уменьшение tgб(lgv) наблюдается в интервале 2100 Гц – 430 кГц, потом наступает резкий рост, наблюдается максимум при 530 кГц, и с увеличением содержания TlGaSe<sub>2</sub> в составе композита 7% происходит существенное увеличение tgδ по величине. При частоте 2000 Гц tgδ уменьшается в 2,5 раза. При частоте 530 кГц наблюдается максимум. В целом характер изменения tgδ в зависимости от частоты сохраняется для всех исследованных композитов. Для композитов ПЭВП+ТІGaSe2 также изучена зависимость диэлектрической проницаемости от частоты. Как следует из рис. 4, для чистого ПЭ зависимость ε(lgv) остается практически постоянной. Аналогичная зависимость выявлена и для композита ПЭВП+3% ТІGaSe<sub>2</sub>. Для композита ПЭВП+7% ТІGaSe<sub>2</sub> максимум на кривой є(lgy) наблюдается при частоте 175 Гц. В отличие от чистого ПЭВП и композита ПЭВП+3% TlGaSe<sub>2</sub> для композита ПЭВП+7% TlGaSe<sub>2</sub> происходит уменьшение диэлектрической проницаемости.



Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости композитов  $\Pi \Im B\Pi + x$  об.%  $TlGaSe_2$  от частоты: 1 – чистый  $\Pi \Im$ ; 2 – 3 об.%  $TlGaSe_2$ ; 3 – 7 об.%  $TlGaSe_2$ 

Изменение є с изменением частоты можно объяснить следующим образом. При постоянных внешних условиях изменение частоты в определенном интервале приводит к изменению диэлектрической проницаемости. При низких частотах поляризация синхронно следует за изменением поля, ориентационная поляризация полностью проявляется и є достигает своего максимального значения. Естественно, при очень высоких частотах диполи не успевают ориентироваться, то есть в таких условиях диполи можно рассматривать как неподвижные, и ориентационная поляризация отсутствует, и є уменьшается. Для промежуточной области частот характерны дисперсии є, и на кривой  $\varepsilon = \phi(lgv)$  для исследованных композитов наблюдается максимум. Смысл этих сингулярностей очевиден при исследовании модели стрелки действия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Galikhanov M.F., Eremeev D.A., Deberdey R.Y. Elektret in Compounds of Polystyrene with Aerosil. *Russian Journal of Appl. Chem.* 2003, **76**(10), 1651–1654.

2. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Потапов В.К. Нанокомпозиционные металлополимерные пленки, сенсорные, каталитические и электрофизические свойства. *Вестник Московского университета*. 2001, **42**(5), 325–331.

3. Магеррамов А.М. Структурное и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Баку: Элм, 2001. 327 с.

4. Ошмяк В.Г., Тимак С.Г., Шамаев М.Ю. Моделирование вязкого разрушения полимерных смесей и композитов с учетом формирования межфазного слоя. *Высокомол. соед. Сер. А.* 2003, **45**(10), 1689–1698.

5. Годжаев Э.М., Османова С.С., Аллахяров Э.А., Нуриев М.А. Композиционный материал для короноэлектретов. Патент № I 2008 0083, Баку, 2008.

6. Закаревский В.А., Пахотин З.А., Фомин В.А. Способ нанесения заряда на диэлектрик. А.С. СССР, № 734901 от 25.05.1980.

7. 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.

8. Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Сафарова С.И., Нуриев М.А. Рагимов Р.С. Диэлектрические свойства полимерных композитов с полупроводниковым наполнителем TlInSe<sub>2</sub>. Электронная обработка материалов. 2008, **44**(6), 66–71.

9. Magerramov A.M., Nuriev M.A., Veliev I.A. and Safarova S.I. Coronoelectrets Based on Polypropylene Composites Dispersed by a  $TIIn_xCe_1 - _xSe_2$  Semiconductor Filler. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, **46**(2), 169–172.

10. А.С. 539215 (СССР). Способ регулирования чувствительности тензодатчиков. Абдуллаев Г.Б., Рустамов ВД., Исмайлов М.З., Баннаев К.М., Бидзинова С.М. Опубликовано в М.И. 1976. № 46.

11. А.С. 607502 (СССР). Полупроводниковый переключатель. Абдуллаев Г.Б., Абдуллаев А.Г., Гусейнов Г.Д., Азимов З.А. и Карнаухов А.М. 1978.

12. А.С. 272986 (СССР). Полупроводниковый фоторезистор. Абдуллаев Г.Б., Гусейнов Г.Д., Алиев М.Х., Алексеев И.В., Керимов Э.М. и Бурман В.Л. 1970.

13. Годжаев Э.М., Пашаев А.М., Агаева С.Х., Гюльмамедов К.С. Метод регулирования чувствительности тензопереключателей. Патент. № I 2008 0195, 28.07.2006.

14. Godzhaev E.M., Magerramov A.M., Zeinalov Sh.A., Osmanova S.S. and Allakhyarov E.A. Coronoelectrets Based on Composites of High Density Polyethylene with a TlGaSe<sub>2</sub> Semiconductor Filler. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, **46**(6), 615–619.

15. Миронов В. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2004. С. 197–201.

Поступила 14.02.11 После доработки 14.07.11

### Summary

The technology of reception, research of a relief of a surface by the atom-power microscope method and studying of dielectric properties of PHD+x vol.% TlGaSe<sub>2</sub> (composites and PHD+x vol.% TlGaSe<sub>2</sub> (x = 0; 0.01; 0.05; 0.10) are studied in the suggested work.

# ОПЫТ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИКИ МАГНИТНЫХ ДОМЕНОВ В ЭЛЕМЕНТАХ МИКРОСХЕМ

В.И. Нецветов, Ю.В. Медведев, А.И. Коссе, В.В. Щиголев

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина, aleksandr.kosse@gmail.com

Статические, и особенно динамические, свойства ЦМД (цилиндрические магнитные домены), значительно различаются между неимплантированными и ионно-имплантированными ЭФГП указанного состава. Ионная имплантация, как видно из рис. 1, увеличивает скорость и подвижность ЦМД в ионно-имплантированных ЭФГП (1) (ЭФГП – эпитаксиальная феррит-гранатовая пленка) почти вдвое по сравнению с неимплантированной ЭФГП (2). Ионная имплантация поверхности доменосодержащей кристаллической пленки является одним из методов подавления так называемых жестких доменов [1]. Жесткость, или магнитная твердость, ЦМД обусловлена наличием в их доменных стенках вертикальных блоховских линий (ВБЛ), то есть областей разворота вектора намагниченности в плоскости оси легкого намагничивания (ОЛН) кристаллической пленки. ВБЛ могут пронизывать доменную границу по всей ее высоте (толщине пленки), но они же могут образовывать и сложные, так называемые горизонтальные блоховские линии (ГБЛ). Не вдаваясь в подробности структурных особенностей ВБЛ и ГБЛ, отметим, что плотность количества этих линий в доменной границе ЦМД пропорциональна снижению величин скорости и подвижности последних. Кроме того, при перемещении в магнитном градиенте поля смещения  $H_{cm}$  (магнитное поле вдоль ОЛН) ЦМД с имеющимися в его доменной стенке ВБЛ сдвигается под углом к направлению градиента, величина угла сноса которого возрастает с ростом числа ВБЛ в границе. С таким (нежелательным в каналах продвижения) свойством жестких доменов можно бороться, углубляя магнитостатическую ловушку (МСЛ), в которой продвигается ЦМД то есть увеличивая ток в каналах продвижения и придавая ей форму, напоминающую яму в виде гиперболоида вращения. Это реализовалось в исследуемой доменопродвигающей структуре с токовым управлением в виде симметричных двухслойных меандров.



Рис. 1. Свойства ЦМД в имплантированной (1) и неимплантированной (2) ЭФГП. а – зависимость диаметров коллапса d<sub>0</sub> и эллиптической неустойчивости d<sub>2</sub> для ЭФГП 1 и 2; б – зависимость скорости ЦМД V<sub>s</sub> от поля смещения для ЭФГП 1 и 2; в – зависимость подвижности µ от Н для 1 и 2 ЭФГП

Дополнительной проблемой магнитотвердых ЦМД в каналах продвижения в стартстопных режимах является их вращение по дуговой траектории после окончания тока продвижения. ЦМД проявляет как бы инерцию последействия, связанную с перераспределением плотности ВБЛ сразу после его остановки. Это приводит к небольшому (порядка диаметра ЦМД) смещению центра ЦМД [2]. Но такое смещение ощутимо влияет на область устойчивости работы (ОУР) канала продвижения, так как следующая МСЛ, подхватывающая ЦМД в стартовой части режима продвижения, может не захватить его, который был смещен с нужной позиции.

© Нецветов В.И., Медведев Ю.В., Коссе А.И., Щиголев В.В., Электронная обработка материалов, 2011, 47(6), 99–102.

Для подавления этих неприятных (с точки зрения скорости и надежности работы микросхем) свойств жестких ЦМД используют облучение поверхности ЭФГП ионами водорода или других газов. Такое искусственное введение микродефектов в кристаллической структуре пленки приводит к небольшой наведенной плоскостной анизотропии, позволяющей в большей мере подавлять возникновение ВБЛ, стимулируя, особенно при нуклеации ЦМД, к возникновению минимального их количества.

В работе использовалась ЭФГП вышеуказанного состава с имплантированным слоем толщиной около 100 нм ионами с энергией 200±100 кэВ и дозой имплантации  $10^{16}-10^{17}$  см<sup>2</sup>. Но даже в имплантированных ЭФГП при больших скоростях движения ЦМД или во время его зарождения импульсами генерации с очень крутыми фронтами (<15 нс для используемой в данной работе пленки) жесткие домены все же возникают. Для борьбы с таким ограничивающим ОУР устройства явлением было введено небольшое градиентное поле в плоскости  $H_{nn} \approx 5-6$  Э, направленное вдоль канала продвижения. Чтобы не вводить специальный магнит в качестве источника такого поля, нами использовался наклон вектора поля смещения на 4° в сторону движения ЦМД, что и обеспечивало нужную нам величину поля в плоскости. При этом исследования показали, что в узле генерации зарождаются ЦМД с одной парой ВБЛ, что является единственной комбинацией числа ВБЛ в доменной стенке, позволяющей двигаться в направлении градиента магнитного поля без углового отклонения [2].

На рис. 2,*а* показана часть двухслойного токового канала продвижения ЦМД в виде двух меандров, сдвинутых один относительно другого на четверть пространственного периода. Токи продвижения в каналах сдвинуты на четверть временного периода: в нижнем канале  $i_n = I_0 \sin(\omega t)$ , в верхнем  $i_{\mu}=4/3I_0\cos(\omega t)$ , где  $I_0$  — амплитуда тока в нижнем канале;  $\omega$  — частота тока.



Рис. 2. Узел генерации и продвижения ЦМД.

а – топологический рисунок узла нуклеации и канала продвижения ЦМД (штриховой линией обозначена срединная линия меандра верхнего слоя канала продвижения – это выполнено для того, чтобы не загромождать рисунок); б – форма импульса генерации I<sub>ген</sub>

Так как верхний слой отстоит выше от доменосодержащего слоя, чем нижний, то для выравнивания глубин магнитных ловушек этими слоями верхний слой необходимо питать током на 1/3 большим. Такой пространственно-временной сдвиг обеспечивает последовательный ряд бегущих с частотой  $\omega$  магнитных ловушек, продвигающих информационный двоичный код в виде наличия (1) или отсутствия (0) ЦМД.

В канал продвижения встроена генераторная петля, так что часть ее является и частью канала. Это обеспечивает одновременную синхронную работу обоих узлов. На рис. 2,*а* показано место нуклеации ЦМД, которое соответствует пространственной фазе такта продвижения. Вид токового импульса в генераторной петле показан на рис. 2, $\delta$ , где первым импульсом создается локализованная область обратной намагниченности, обеспечивающая зарождение сферического домена внутри ЭФГП, а вторым импульсом стимулируется его прорастание вдоль ОЛН по всей толщине ЭФГП – возникает ЦМД [3]. При этом в доменной границе зарождающегося ЦМД, благодаря наличию имплантированного слоя и поля в плоскости  $H_{nn}$ , возникает пара ВБЛ, направленных по градиенту  $H_{nn}$ , что обеспечивает продвижение ЦМД четко вдоль канала без угловых отклонений и последствий. Заметим, что импульс тока генерации по амплитуде значительно больше  $I_0$ , он сопровождается запаздывающим импульсом теплового градиента, способного сдвинуть место положения ЦМД, приводя к сбою в работе канала продвижения. Для этого было произведено неглубокое локальное травление по технологии [4], обеспечивающее удержание ЦМД в необходимой позиции.

Подстилающий слой двуокиси кремния между ионно-имплантированной поверхностью и первым токопроводящим слоем, в котором расположены магниторезистивный датчик ЦМД из пермаллоевого сплава [5] и нижний меандр канала продвижения с генераторной петлей, выполняет функции слоя, демпфирующего напряжения не только растяжения-сжатия, но и частичного теплоизолятора.

Напряжения растяжения-сжатия возникают на границах контура топологических рисунков в слоях металлических покрытий. Это происходит из-за того, что коэффициент температурного расширения феррит-гранатовой пленки существенно отличается от напыляемых металлических слоев (тройного слоя «хром-медь-хром» и пермаллоя). Напыление производится при температурах от 200 до 400°С для разных слоев. Остывание до комнатной температуры приводит к возникновению напряжения сжатия-растяжения вдоль границ вытравливаемых фотолитографическим методом топологических рисунков (меандров, датчиков, генератора). Однако благодаря специально подобранному составу ЭФГП коэффициенты магнитострикции сведены к такому минимуму, который не позволяет формировать ощутимые магнитные ямы и барьеры на пути продвижения ЦМД.

Оптимальная толщина подслоя SiO<sub>2</sub> составляет 0,15 мкм из следующих соображений. При  $h \le 0,13$  мкм в пленке SiO<sub>2</sub> еще могут возникать поры в виде проколов, что крайне нежелательно, так как при плазменном напылении пермаллоевого слоя, в котором методом фотолитографии формируют датчик ЦМД, частицы магнитного сплава, оседая в порах SiO<sub>2</sub>, создадут магнитные дефекты, задерживающие ЦМД. Если h > 0,17 мкм, то для создания необходимой глубины МСЛ приходится ощутимо увеличивать амплитуду тока  $I_0$ , что в свою очередь приводит к нежелательному потоку тепла, снижающему ОУР продвигающего узла. Демпфирующий слой SiO<sub>2</sub> также предохраняет ионно-имплантированную поверхность ЭФГП от многократных технологических операций в процессе изготовления микросхемы, приводящих к разогреву во время напыления различных слоев и их химического травления.

Узел считывания ЦМД является наиболее узкой частью в смысле устойчивости работы по сравнению с остальными узлами — генератором и каналом продвижения домена. Датчиком наличия информационной единицы (преобразованный в полосу ЦМД) является прямоугольник из магниторезистивного пермаллоя, конструкция которого описана в [6]. Последовательность операций поэтапного растяжения круглого ЦМД в полосовой (для получения надежного отношения «сигналшум», поступаемого в усилитель), а также поэтапного сжатия и коллапса (уничтожения, схлопывания) ЦМД вызывает необходимость в увеличенных значениях тока для растяжения ЦМД и его коллапса. Это приводит к ощутимым тепловым потокам, снижающим и сужающим ОУР всей микросхемы. Попытки уменьшить тепловую нагрузку узла считывания за счет единичного такта вместо ряда последовательных тактов, расширения круглого ЦМД сразу в полосовой до длины, соизмеримой с длиной датчика, оказались неприемлемыми. Единичный такт расширения ЦМД токовым импульсом, обеспечивающим быстрое продвижение границы ЦМД под полосой пермаллоевого датчика, приводил к несколько неприятным фактам. Как упоминалось выше, движение доменной границы со скоростью насыщения V<sub>s</sub>, даже в ионно-имплантированной пленке, приводило к накоплению существенного количества ВБЛ в стенке полосового домена. Было также замечено, что после такого единичного акта растяжения домена уровень считываемого сигнала заметно снижался. Причиной этому, как оказалось впоследствии, явилось образование хаотической доменной структуры в самой пермаллоевой полосе датчика в результате его перемагничивания растягивающим импульсом тока. Такая доменная структура магниторезистивного датчика, как упоминалось в [5], не позволяет получить ощутимого изменения его проводимости, то есть сигнала о наличии ШМД.

Кроме того, после окончания такта считывания полосовой домен, стягиваясь в круглый ЦМД, часто оказывался в непредсказуемой и неприемлемой для его коллапса позиции. Это происходило изза тех же ВБЛ, которые были накоплены в процессе растяжения ЦМД, – эффект последействия смещал положение ЦМД, выводя его из необходимой позиции для коллапса. К этому добавлялось и то обстоятельство, что длительность однотактового растяжения требовала большего времени, чем такт продвижения или генерации, что ограничивало быстродействие всего устройства.

Таким образом, при выборе материала ЭФГП для микросхемы следует обращать внимание на такой его состав, который обеспечивал бы минимальный коэффициент магнитострикции вдоль ОЛН (для предотвращения магнитных барьеров и ям из-за напряжений сжатия-растяжения вдоль топологических границ). При этом материал ЭФГП должен обладать магнитострикцией в плоскости, так как эффект подавления магнитотвердых ЦМД благодаря ионной имплантации обусловлен именно

этим свойством.

Для усовершенствования характеристик микросхем на основе доменосодержащих ЭФГП необходимо, по мнению авторов, изменить общепринятую концепцию считывания информации, описанную со всеми ее недостатками в данной работе, ограничивающую быстродействие и надежность всего устройства. Возможно, следует направить поиск на применение материалов с гигантским магниторезистивным эффектом типа манганитов, но проявляющих такое свойство при малых магнитных полях порядка поля рассеивания ЦМД (50–100 Э) и при комнатных температурах. Это дает возможность иметь размеры считывающих датчиков порядка диаметра ЦМД, что уменьшит площадь чипа, тепловую нагрузку и увеличит быстродействие. Авторами ведется поиск многослойных структур с указанными свойствами, предполагающих их формирование напылением нанотолщинных слоев как магнитопроводников, так и магнитодиэлектриков. При удачном сочетании технологических возможностей и необходимых физических свойств материалов интерес к магнитным микросхемам будет возрастать.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бобек Э., Делла Торре Э. Цилиндрические магнитные домены. Пер. с англ. М.: Энергия, 1977.

2. Лисовский Ф.В. Физика цилиндрических магнитных доменов. М.: Сов. радио, 1979.

3. Раев В.К., Ходенков Г.Е. Цилиндрические магнитные домены в элементах вычислительной техники. М.: Энергоиздат, 1981. С. 94–95.

4. Netsvetov V.I., Kosse A.I., Shchigolev V.V., Khokhlov V.A. and Medvedev Yu.V. A Study of the Potential Barriers of Cylindrical Magnetic Domains in Garnet Films Obtained by the Chemical and Electron-Beam Etching Methods. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009, **45**(4), 294–296.

5. Netsvetov V.I., Medvedev Yu.V., Shchigolev V.V., Kosse A.I. and Khizhenkov P.K. Magnetochemical Peculiarities of Manufacturing Magnetoresistive Sensors in Integral Microcircuits. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, **46**(5), 494–496.

Поступила 11.04.11

#### Summary

We present the results of studying of dynamic properties of cylindrical magnetic domains (CMD) in chip elements such as junctions of generation, channels of promotion and reading of CMD. We have identified the features of nucleation and collapse of single domains in elements of generation and reading. Domain containing material is an epitaxial ferrite-garnet film (EFGP) of (Y, Sm, Lu, Ca)<sub>3</sub> · (Fe, Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> with the following parameters: the collapse field  $H_0 = 105$  Oe, field elliptical instability  $H_2 = 80$  Oe, the anisotropy field  $H_a = 1200$  Oe, saturation magnetization  $M_s = 210$  Gs, the Curie temperature  $T_c = 410$ K, film thickness 4.8 µm. EFGP of such a composition has both the color contrast of domain structures, which allows reliably fix the CMD position down to its smallest diameter (2.2 µm) in the state before collapse, and good dynamic characteristics, such as the speed limit of the CMD (velocity saturation)  $V_s = 20$  m/s and their mobility  $\mu = 5$  m/s·Oe. A reason restricting the region of the chip stable operation is a reading junction. A tend to increasing of magnetoresistive effect at room temperatures and magnetic fields 50–150 Oe is found.

# СПЕЦИФИКА РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МЕТАЛЛОВ, ОБЛАДАЮЩИХ НЕОДНОРОДНОСТЬЮ СТРУКТУРЫ ПО ГЛУБИНЕ

## А.И. Михайлюк, Г.Ф. Володина

Институт прикладной физики АН Молдовы, ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD–2028, Республика Молдова, <u>mihalek@yandex.ru</u>

Для исследования структурных параметров поверхностных слоев металлов и сплавов, сформированных с помощью различных методов поверхностной обработки, в настоящее время широко используются методы рентгеноструктурного анализа. Однако изучение опубликованных научных работ показало, что в ряде случаев [1–2] при применении этого метода не учитывалась неоднородность структуры по глубине исследуемого слоя, что заведомо вело к получению искаженной информации. Рентгеноструктурный анализ основан на свойстве интерференции лучей, рассеянных электронами атомов кристаллического вещества, и подчиняется закономерностям, связанным с особенностями строения этого вещества. При этом сложное явление интерференции рентгеновских лучей, рассеянных кристаллом, можно представить как зеркальное отражение лучей от серии параллельных атомных плоскостей кристалла, которое описывается формулой Вульфа-Брэгга [3]:  $n\lambda = 2d \sin\theta$ , где n – порядок отражения,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, d – расстояние между соседними параллельными плоскостями,  $\theta$  – угол скольжения пучка лучей по отношению к отражающей плоскости. Это основная формула структурного анализа, с помощью которой исследуется строение как монокристаллических, так и поликристаллических материалов.

При изучении структурного состояния поликристаллических слоев (дисперсность кристаллитов, плотность дислокаций) обычно используются данные двух интерференционных линий разного порядка отражения от одной кристаллографической плоскости. А так как при изменении угла падения пучка на анализируемую поверхность образца меняется глубина его проникновения в слой, то при наличии неоднородности структуры по глубине исследуемого слоя в результате получается ошибочная структурная информация. Корректные данные позволяют получить метод скользящего пучка рентгеновских лучей, учитывающий специфику изучаемых поверхностных слоев с большим градиентом структурных параметров по глубине слоя. Методика разработана на основе анализа характера распределения дефектов структуры в поверхностных слоях, сформированных электроискровым способом [4].

Определение субструктурных параметров поликристаллических веществ основано на анализе уширений интерференционных линий их дифракционных спектров. Как известно [5], источниками физического уширения  $\beta$  интерференционных линий являются малость (дисперсность) частиц (зерен, блоков), дефекты упаковки и наличие дислокаций, вызывающих микродеформации решетки. Если размеры частиц менее 150 нм, то наблюдаются заметные уширения рентгеновских линий, пропорциональные sec $\theta$ . Дислокации в случае их плотности  $\rho \ge 10^9$  см<sup>-2</sup> приводят к уширению, пропорциональному tg $\theta$ . Для того чтобы определить источник физического уширения (дисперсность частиц, дислокации), необходимо найти отношение физического уширения линий, различающихся лишь порядком отражения, и сравнить его с отношением тангенсов или секансов углов дифракции этих линий. Если

$$\beta_2/\beta_1 = tg\theta_2/tg\theta_1,$$

то уширение вызвано хаотическим распределением дислокаций плотностью [5]:

$$\rho = A \operatorname{ctg}^2 \theta \beta^2, \tag{1}$$

где *А* – постоянная величина, зависящая от типа кристаллической структуры, индексов интерференции *hkl*, вектора Бюргерса дислокаций и энергии дефекта упаковки. Зависимость от *hkL* связана с так называемым множителем ориентации:

$$\Gamma = (h^2 \kappa^2 + h^2 l^2 + \kappa^2 l^2)/(h^2 + \kappa^2 + l^2)^2.$$

И если по каким-либо причинам затруднительно зарегистрировать линию второго или большего порядка отражения, то вместо нее можно использовать такую другую линию, у которой одинаковы или

<sup>©</sup> Михайлюк А.И., Володина Г.Ф., Электронная обработка материалов, 2011, 47(6), 103–107.

близки множители  $\Gamma$ , а также углы  $\theta$  для первой и второй линий различаются достаточно, чтобы существенно различными (в 1,5–2 раза) были отношения  $tg\theta_2/tg\theta_1$  и  $\sec\theta_2/\sec\theta_1$ . Косвенной мерой одинаковости или близости множителя является равенство или близость значений модулей упругих характеристик E и G в направлении нормалей к плоскостям ( $h_1k_1l_1$ ) и ( $h_2k_2l_2$ ). Если  $\beta_2/\beta_1 = \sec\theta_2/\sec\theta_1$ , то уширение вызвано дисперсностью частиц (блоков). Средний размер частиц по нормали к отражающей плоскости [5]:

$$D_{\rm hkl} = 0.94\lambda/\beta \cos\theta. \tag{2}$$

Если же отношение  $\beta_2/\beta_1$  лежит между отношениями тангенсов и секансов, то действуют обе причины уширения. Тогда результирующее физическое уширение линии равно:

$$\beta = nm / \int_{-\infty}^{\infty} N(x)M(x)dx,$$

где N(x) – функция микроискажений решетки, M(x) – функция микродисперсности; n, m – уширения, обусловленные микроискажениями и микродисперсностью соответственно [6]. Для разделения общего физического уширения линий  $\beta$  на части, соответствующие дисперсности и микродеформации, существуют различные методы (аппроксимации, гармонического анализа и др.), подробно описанные в литературе [3, 5, 6]. Определив уширения линий для каждого из этих эффектов, можно по формулам (1) и (2) вычислить плотность дислокаций внутри частиц и средний размер частиц, а затем найти среднюю величину микродеформаций решетки по нормали к отражающей плоскости:

$$\Delta d/d = e = 0.25 \cdot \operatorname{ctg} \theta \cdot n . \tag{3}$$

Необходимо отметить, что при изучении характера распределения дефектов по отношению  $\beta_2/\beta_1$  в случае неоднородности структуры по глубине (в пределах 10–50 мкм) очень важно, чтобы и для первой, и для второй линий эффективная глубина анализируемого слоя была одинакова. В связи с неоднородностью структурного состояния по сечению формирующихся при электроискровом легировании (ЭИЛ) покрытий и по этой причине невозможностью использовать упомянутый выше метод определения микродеформаций и дисперсности авторами [4] был применен специально разработанный для широко распространенных дифрактометров общего назначении типа ДРОН метод съемки в скользящем или наклонном пучке. Отличие этого метода от обычной съемки с фокусировкой по Брэггу-Брентано состоит в неэквивалентности углов скольжения падающего ( $\alpha$ ) и выходящего дифрагированного ( $\sigma$ ) пучков (см. рисунок). При этом угол скользящего пучка для линии с большим порядком отражения выбирается таким образом, чтобы по возможности информацию получать с той же глубины, что и от линии с меньшим порядком отражения.



Схема асимметричной рентгеновской съемки от шлифа

Толщина анализируемого слоя *t* связана с углом падения α и отражения σ формулой [4]:

$$t = -(\ln(1-k)/\mu)(\sin\alpha\sin\sigma)/(\sin\alpha+\sin\sigma), \tag{4}$$

где *k* – определяет чувствительность используемой аппаратуры, и обычно *k*~0,9; µ – линейный коэффициент ослабления рентгеновских лучей.

Так как  $\alpha + \sigma = 2\theta$ , то угол падения лучей  $\alpha$  линии с большим порядком отражения определяется из равенства анализируемых толщин при асимметричной и симметричной схемах съемки ( $t_2 = t_1$ ):

$$\sin\alpha \cdot \sin(2\theta_2 - \alpha) / (\sin\alpha + \sin(2\theta_2 - \alpha)) = \sin\theta_1 / 2, \tag{5}$$

где  $\theta_1$  – угол интерференционной линии с фокусировкой по Брэггу-Брентано для линии меньшего порядка отражения;  $\theta_2$  – угол для линии с большим порядком отражения.

Авторы [4] замечают, что выражения (4) и (5) симметричны относительно α и σ, то есть с точки зрения глубины анализируемого слоя безразлично, какой пучок скользит – падающий или дифрагированный, но варьирование угла выхода позволяет использовать достаточно широко расходящийся падающий пучок.

Для выяснения того, насколько существенна разница между величинами физического уширения линий второго порядка отражения, снятых с обычной фокусировкой по Брэггу-Брентано и методом скользящего пучка в случае неоднородности структурного состояния по глубине слоя, были исследованы образцы с электроискровыми покрытиями: железо по железу, титан по титану и медь по меди, как представители металлов с ОЦК, ГПУ и ГЦК кристаллическими решетками [7].

При исследовании параметров структуры электроискровых покрытий на Fe регистрировали линии 110 и 211  $\alpha$  – Fe. Анализируя результаты измерений физического уширения линий 110 и 211 (табл. 1), полученных при съемке с обычной фокусировкой по Брэггу-Брентано, мы установили, что для большинства режимов ЭИЛ отношение уширений  $\beta_{211}/\beta_{110}$  меньше, чем отношение sec $\theta_{211}$ /sec $\theta_{110} = 1,4$  и тем более отношение tg $\theta_{211}/tg\theta_{110} = 2,4$  (для СоК $\alpha$ -излучения).

Наиболее обоснованным объяснением этих результатов может быть наличие неоднородности структурного состояния по глубине слоя, что отмечалось и в других работах [8, 9]. Чтобы получить рентгендифракционную информацию с почти одинаковой глубины поверхностного слоя (используя метод наклонной съемки), угол падения пучка для линии 211 устанавливался таким же, как для линии 110–26,2°.

Расчеты показали, что толщина слоя, с которого принималась информация, составляла 8–10 мкм. В результате такой съемки физическое уширение линии 211  $\beta_{211}^*$  увеличилось, а отноше-

ние  $\beta_{211}^*/\beta_{110}$  возросло и в пределах экспериментальной ошибки стало больше отношения sec $\theta_{211}$ /sec  $\theta_{110}$  и меньше tg $\theta_{211}$ /tg $\theta_{110}$  (табл. 1), что говорит о том, что в формирование уширения вносят вклад как дисперсность блоков, так и микродеформации решетки. Существенная разница между

β<sub>211</sub> и β<sup>\*</sup><sub>211</sub>, полученными при съемке с фокусировкой по Брэггу-Брентано и методом скользящего пучка, очевидно, заметно скажется на расчетах дисперсности блоков мозаики, плотности дислокаций и микродеформаций.

N⁰	Энергия	$\beta_{110}$	β <sub>211</sub>	$\beta_{211}^*$	$[(\beta_{211}^* - \beta_{211})/\beta_{211}] \cdot 100\%$
образца	разряда		$\alpha = \theta$	211	
	<i>W</i> , Дж			$\alpha = 26, 2^{\circ}$	
1	0,185	$0,24 \pm 0,02$	$0,41 \pm 0,03$	$0,43 \pm 0,03$	5,0
2	0,24	$0,50 \pm 0,05$	$0,62 \pm 0,05$	$0,88\pm0,07$	42
3	0,33	$0,29 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,03$	$0,66 \pm 0,05$	57
4	0,433	$0,40 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,04$	$0,66 \pm 0,05$	27
5	0,585	$0,\!60 \pm 0,\!04$	$1,02 \pm 0,06$	$1,20 \pm 0,08$	17

Таблица 1. Значения физического уширения β (в град.) линий 110 и 211 спектра α-Fe после ЭИЛ Fe/Fe

Оценка характера распределения дефектов кристаллического строения поверхностного слоя титана ( $\alpha$ -Ti) после ЭИЛ проводилась по отношению физического уширения линий 10,1 и 20,3. Выбор линии 20,3 вместо отражения второго порядка от плоскостей {10,1}обусловлен ее большей, чем у линии 20,2, интенсивностью, а значит, и большей точностью измерения ширины. Это возможно, так как модули *E* и *G* для направлений, нормальных к (10,1) и (20,3), отличаются незначительно [5]. Эффективная глубина слоя исследования для линии 10,1 ( $\theta$  = 20,25°) составляет 4,3 мкм, а для линии 20,3 ( $\theta$  = 51,2°) – 9,7 мкм. Поэтому для получения информации от слоев одинаковой толщины съемку профиля линии 20,3 проводили при  $\sigma$  = 12° ( $t_2$  = 4,3 мкм).

Физические уширения линий образцов представлены в табл. 2.

Как и в случае рентгеновской съемки электроискровых покрытий на железе, съемка на титане также показала существенную разницу величины β при симметричной и асимметричной схемах съемки.

При исследовании электроискровых покрытий медь по меди регистрировались линии 111 и 222 при углах выхода лучей соответственно:  $111 - \theta = 21,7^{\circ}$  и  $222 - \theta = 47,6^{\circ}$ . Для обеспечения эф-

фективной глубины изучаемого слоя около 9 мкм, соответствующей глубине съемки линии 111, съемку профиля линии 222 осуществляли под углом  $\sigma = 36^{\circ}$ .

N⁰	Энергия	$\beta_{10,1}$	$\beta_{20,3}$	<b>B</b> *	$\Gamma(\beta^*, \beta) > 0$
образ-	разряда		$\sigma = \theta$	P <sub>20,3</sub>	$[(P_{20,3} - P_{20,3})/P_{20,3}] \cdot 100\%$
ца	<i>W</i> , Дж			$\sigma = 12^{\circ}$	
1	0,185	$0,452 \pm 0,006$	$0,90 \pm 0,03$	$1,00 \pm 0,04$	10,0
2	0,24	$0,346 \pm 0,005$	$0,78 \pm 0,03$	$0,84 \pm 0,06$	8
3	0,296	$0,445 \pm 0,013$	$0,65 \pm 0,03$	$1,06 \pm 0,04$	60
4	0,364	$0,636 \pm 0,008$	$0,89 \pm 0,04$	$1,30 \pm 0,07$	46
5	0,433	$0,58 \pm 0,01$	$1,17 \pm 0,05$	$1,28 \pm 0,06$	9
6	0,585	$0,472 \pm 0,006$	$1,10 \pm 0,05$	$1,18 \pm 0,05$	7

Таблица 2. Значения физического уширения β(в град.) линий 10,1 и 20,3 спектра титана ВТ-1 после ЭИЛ Ті/Ті

Физические уширения линий образцов представлены в табл. 3.

Таблица 3. Значения физического уширения β (в град.) линий 111 и 222 спектра меди после ЭИЛ Си/Си

N⁰	Энергия	β <sub>111</sub>	β <sub>222</sub>	ß*	$\Gamma (\beta^* = 0) > 0 = 1.1000$
образ-	разряда	-	$\sigma = \theta$	$P_{222}$ ,	$[(P_{222} - \beta_{222})/\beta_{222}] \cdot 100\%$
ца	W, Дж			$\sigma = 12^{\circ}$	
1	0,185	$0,118 \pm 0,003$	$0,330 \pm 0,010$	$0,320 \pm 0,010$	0
2	0,24	$0,127 \pm 0,004$	$0,309 \pm 0,015$	$0,360 \pm 0,20$	16
3	0,296	$0,128 \pm 0,003$	$0,278 \pm 0,013$	$0,276 \pm 0,020$	0
4	0,364	$0,101 \pm 0,004$	$0,230 \pm 0,020$	$0,232 \pm 0,020$	0
5	0,433	$0,112 \pm 0,004$	0,210±0,013	$0,252 \pm 0,023$	20
6	0,585	$0,113 \pm 0,005$	$0,195 \pm 0,015$	$0,255 \pm 0,023$	30
7	0,715	$0,108 \pm 0,005$	$0,264 \pm 0,015$	$0,265 \pm 0,020$	0

Анализ результатов показал отсутствие градиента дефектности по глубине для большинства электроискровых покрытий меди, что можно объяснить ее высоким коэффициентом теплопроводности и сравнительно низкой энергией дефектов упаковки.

Таким образом, результаты проведенных исследований на Fe, Ti, Cu показали зависимость величин физических уширений линий второго порядка отражения от глубины облучаемого слоя, и разница между  $\beta$ , полученными при съемке с фокусировкой по Брэггу-Брентано и методом скользящего пучка, зачастую значительна, что может вызвать некорректность последующих расчетов параметров субструктуры в случае рентгеновской съемки по первому варианту. Поэтому при изучении характера распределения параметров субструктуры по отношению  $\beta_2/\beta_1$  в случае неоднородности структуры по глубине очень важно, чтобы и для первой, и для второй линий эффективная глубина анализируемого слоя была одинаковой, что достигается при использовании метода рентгеновской съемки в скользящем пучке.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лукичев Б.Н., Белобрагин Ю.А., Усов С.В., Кокоулин М.М. Повышение эффективности упрочнения поверхности при электроискровом легировании деталей машин. Электронная обработка материалов. 1987, (4), 22–25.

2. Burumkulov F.Kh., Senin P.V., Velichko S.A., Ivanov V.I., Ionov P.A. and Okin M.A. The Properties of Nanocomposite Coatings Formed on a Steel 20H Surface by Means of Electrospark Processing Using Rod-Shaped Electrodes of Steels 65 G and Sv 08. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2009, **45**(6), 455–460.

3. Уманский Я.С. Рентгенография металлов. М.: Изд. Научно-технической литературы по черной и цветной металлургии. 1960, 448 с.

4. Иванов А.Н., Фомичева Е.И., Шелехов Е.В. Применение скользящего пучка для изучения поверхностных слоев на рентгеновском дифрактометре общего назначения. *Заводская лаборатория*. 1980, (12), 41–47.

5. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.И. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 640 с.

6. Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 479 с.

7. Михайлюк А.И. Влияние электроискрового легирования металлических поверхностей на их износостойкость. Автореферат диссертации на соискание уч. степени к.т.н. Москва, 1990.

8. Палатник Л.С. Рентгенографическое исследование превращений в поверхностном слое металлов, подвергшихся действию электрических разрядов. *Изв. АН СССР, сер. физ.* 1951, **15**(1), 80–86.

9. Палатник Л.С., Левченко А.А., Косевич В.М. Изучение дефектов кристаллического строения в чистых металлах, возникающих при искровых разрядах. Электроискровая обработка металлов. М.: Изд. АН СССР, 1963. С. 104–112.

Поступила 14.04.11 После доработки 09.08.11

## Summary

It is justified the use of the sliding beam of X-rays for the study of substructure (crystallites dispersion, dislocations density) of a superficial layers having essential inhomogeneity of structure by depth. There are presented comparative data of physical broadenings ( $\beta$ ) of interference lines, defined by methods of sliding beam and symmetrical survey of metals' superficial layers by Bragg-Brentano, modified by electrospark alloying. The essential difference of values of  $\beta$  is shown, which explains possible inconsistency of subsequent calculations of substructure parameters in the case of survey by the second variant.

# ИНФОРМАЦИЯ

# К 100-летию АКАДЕМИКА БОРИСА РОМАНОВИЧА ЛАЗАРЕНКО



Catalogue of the Postage Stamps of Moldova Catalogul de Timbre din Republica Moldova Каталог почтовых марок Республики Молдова

CATALOGUE OF POSTAL STATIONERY: PRE-PAID ENVELOPES BIRTH CENTENARY OF BORIS LAZARENCO November 11 2010



Boris Lazarenco Mst/Mi U283



The Physician in Laboratory Mst/Mi U283

Этапы творческого пути первого главного редактора журнала "Электронная обработка материалов" Бориса Романовича Лазаренко отражены в № 1–6, 2010.

# К 90-ЛЕТИЮ АКАДЕМИКА ТАДЕУША ИОСИФОВИЧА МАЛИНОВСКОГО – ОСНОВАТЕЛЯ МОЛДАВСКОЙ ШКОЛЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

# В.Х. Кравцов

Институт прикладной физики АНМ, ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, <u>kravtsov.xray@phys.asm.md</u>



14 октября 2011 года исполняется 90 лет со дня рождения выдающегося молдавского физикакристаллографа, организатора молдавской академической науки и основателя молдавской школы кристаллографии, академика, доктора физ-мат. наук, профессора Тадеуша Иосифовича Малиновского (1921–1996).

Т.И. Малиновский родился в Кишиневе в польской семье, осевшей в Молдове в 1913 году. Отец – мельник-крупчатник, мать – фельдшерица, работали в разных городах и селах Молдовы, а с 1928 года обосновались в г. Кишиневе, где будущий академик получил начальное и среднее образование и наряду с румынским изучал немецкий, французский и латинский языки. В 1940-м году поступил на физико-математический факультет только что созданного Кишиневского педагогического института. Вторая мировая война преры-

вает его образование. Уже 6 июля Тадеуша Малиновского призывают в армию, в сентябре направляют на военный завод в г. Чкалов (Оренбург), где параллельно продолжает учебу в Чкаловском педагогическом институте, а с 1942-го в г. Бугуруслан, куда был эвакуирован Кишиневский педагогический институт. В 1944 году Т.И. Малиновский окончил институт и направляется на работу в Молдову.

В 1944–1946 годах – уполномоченный молдавской группы при Союзной контрольной комиссии в Румынии по возврату советского имущества, где способствовал возвращению в Молдову культурных и материальных ценностей, включая национальную святыню – памятник молдавскому господарю Штефану чел Маре. В 1946–1950 годах преподает физику и математику в средних школах г. Кишинева и села Олонешты.

С 9 сентября 1950 года начинается научная деятельность Т.И. Малиновского в качестве лаборанта сектора геохимии Молдавского филиала АН СССР, и с этого момента берет свое начало развитие кристаллографии в Молдове. Физическое образование и исключительная работоспособность в сочетании с организаторским талантом позволили ему создать Лабораторию рентгеноструктурного анализа, а тесные научные контакты с выдающимся химиком-синтетиком, будущим академиком А.В. Абловым определили сферу его научных интересов.

Т.И. Малиновский – первый в Молдове, исследовавший атомно-кристаллическую структуру монокристалла методом дифракции рентгеновских лучей. Наиболее глубокие результаты Т.И. Малиновского связаны с изучением строения координационных соединений типа MX<sub>2</sub>2A (M=Co, Zn, Cd, X=галоген, А=амин, нейтральный лиганд), которые позволили выяснить природу изомерии этих соединений, сформулировать закономерности явления и скорректировать квантово-механическую теорию строения комплексов с заполненными *d*-оболочками. В этот период не только была осознана, но и продемонстрированы важность и необходимость физических методов исследования сложных кристаллических структур. Первая научная работа "Строение дианилингалогенидов кобальта", опубликованная Т.И. Малиновским в соавторстве с А.В. Абловым и Г.Б. Бокием в 1956 году в журнале «Кристаллография», легла в основу диссертации, защищенной в Институте кристаллографии АН СССР в 1956 году.

Научная деятельность Т.И. Малиновского тесно связана с академиками АН СССР Н.В. Беловым и Б.К. Вайнштейном, член-корреспондентами АН СССР Г.Б. Бокием и М.А. Порай-Кошицем, которые повлияли на формирование научного мировоззрения и навсегда привили Т.И. Малиновскому любовь к структурной кристаллографии. С 1957 г. возглавляет созданный на базе Лаборатории рентгеноструктурного анализа Отдел физики и математики Молдавского филиала АН СССР, который в 1961 году преобразован в Институт физики и математики АН МССР, а позднее (1964 г.) физические лаборатории влились в состав Института прикладной физики.

В Лаборатории физических методов исследования твердого тела под руководством Т.И. Малиновского методами структурной кристаллографии изучается атомнокристаллическое и электронное строение комплексов переходных металлов, закладываются основы использования обобщенных функций Паттерсона, развиваются методы структурной электронографии и фазового анализа поликристаллов. В 1967 году Тадеуш Иосифович защищает докторскую диссертацию на тему «Строение координационных соединений переходных металлов».

Начиная с 70-х годов Т.И. Малиновский руководит работами по автоматизации структурных исследований, методике структурного анализа, реальной структуре кристаллов, кристаллографии супрамолекулярных соединений на основе макроциклов, по структурным исследованиям неорганических материалов, полупроводников, оксидов, высокотемпературных сверхпроводников и поверхностей материалов и пленок. Большое внимание уделял проблеме «структура – свойства» и, в частности, «структура – биологическая активность».

Т.И. Малиновский – автор более 650 научных работ и монографии «Определение структуры кристаллов». Под его руководством подготовлено более 30 докторов хабилитат и докторов; много лет читал курс кристаллографии и кристаллохимии в Молдавском (Кишиневском) государственном университете. Научная деятельность Т.И. Малиновского и коллег отмечена двумя Государственными премиями МССР (1983 и 1994 гг.). В 1970 году Т.И. Малиновский избран член-корреспондентом, в 1976-м – академиком АН МССР.

Благодаря неуемной энергии Т.И. Малиновского научная школа молдавских кристаллографов хорошо известна за пределами Молдовы. Являлся инициатором и организатором проведения в Кишиневе четырех Всесоюзных школ по аппаратуре и методам рентгеноструктурного анализа. С 1976 года Тадеуш Иосифович – председатель Специализированного ученого совета по защите диссертаций на соискание степени кандидата физ.-мат. наук по специальности 01.04.18 «Кристаллография и кристаллофизика», одного из двух Советов, существовавших в СССР, по этой специальности: в Институте кристаллографии (Москва) и Институте прикладной физики (Кишинев). Неоднократно представлял молдавскую школу кристаллографии за рубежом, являясь участником более 30 международных конференций по кристаллографии, физике и химии. В 1969 году в Нью-Йорке Т.И. Малиновский был избран, а затем дважды – в 1972 и 1975 годах – переизбран членом комиссии по кристаллографическому образованию. Входил в состав Совета по проблеме «Образование и структура кристаллов». Т.И. Малиновский был активным популяризатором науки, он автор научно-популярных статей, ведущий цикла «Современная наука» на молдавском телевидении, член правления общества «Знание», председатель Научно-методического совета Кишиневского планетария, один из первых авторов молдавской научно-фантастической литературы.

Научная деятельность Т.И. Малиновский до последнего дня была связана с Лабораторией физических методов исследования твердого тела, которая сейчас носит его имя. Все, кто знал и работал с ним, вспоминают с благодарностью этого интеллигентного и обаятельного человека, Ученого с большой буквы, внесшего неоценимый вклад в развитие молдавской и мировой науки.