

S.A. Baranov*, M. Yamaguchi*, K.L.Garcia**,***, M.Vazquez***

DIMENSIONAL ABSORPTION HIGH-FREQUENCY PROPERTIES OF THE CAST GLASS COATED MICROWIRES

* Institute of Applied Physics AS RM, 5 Academy str. MD-2028, Chisinau; Dniester University, Tiraspol. Republic of Moldova, dikusar@phys.asm.md

** Graduate School of Engineering, Tohoku University 980-8579 Sendai, Japan yamaguti@ecei.tohoku.ac.jp

*** Instituto de Ciencia de Materiales, CSIC. Campus Cantoblanco, 28049, Madrid, Spain mvazquez@icmm.csic.es

Introduction

Glass-coated magnetic microwires (fig.1) are characterized by a nucleus out of a magnetic alloy, structurally amorphous and metallic conductor, with diameter between around 1 and 40 μm, covered by a Pyrex coating 0,5 to 30 μm thick. That coating, induces strong mechanical stresses in that nucleus that couple with magnetostriction to determine large magnetoelastic anisotropy, and consequently a unique magnetic behavior as dimensional property of the microwire.

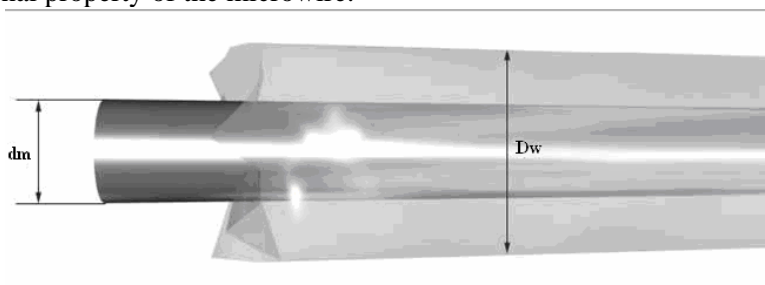


Fig.1. Glass-coated magnetic microwires, where $d_m = 2r_m$ (r_m is the radius of metallic core of the microwire) and $D_w = 2R_w$ (R_w the total radius)

Natural ferromagnetic resonance (NFMR) is an example dimensional effect of the microwire (see [1–4]).

In the microwave frequency range around NFMR dispersion of real μ' and imaginary μ'' permeability components are expressed as:

$$\mu(\omega) = \mu'(\omega) + i \mu''(\omega) . \tag{1}$$

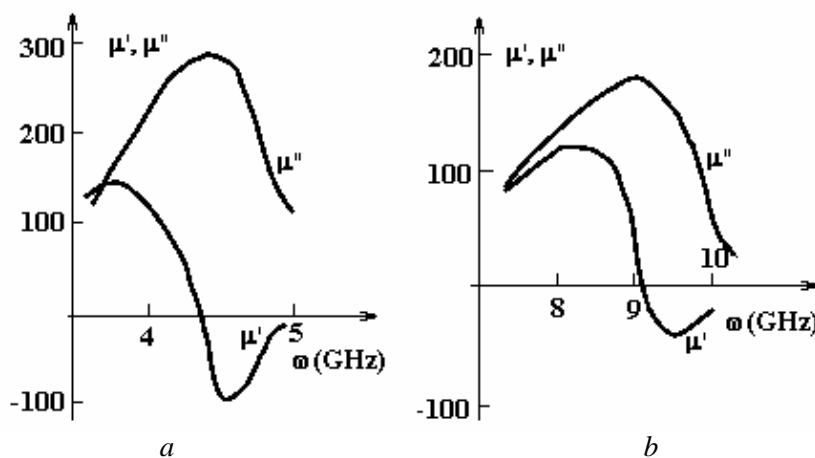


Fig. 2. Real and imaginary permeability components around NFMR for $Co_{69}Fe_{15}B_{16}Si_{10}$ (a) and $Fe_{69}C_3Mn_2B_{16}Si_{10}$ (b) microwires

Fig. 1,*a* and 1,*b* show the experimental measurements of dispersion of magnetic permeability [1] corresponding respectively to $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{15}\text{B}_{16}\text{Si}_{10}$ and $\text{Fe}_{69}\text{C}_3\text{Mn}_2\text{B}_{16}\text{Si}_{10}$ microwires exhibiting positive magnetostriction of 10^{-5} (for case (a)) and 5×10^{-5} (for case (b)), for which resonance frequency of the NFMR takes values of 4,5 and 9 GHz, and resonance width of 1-2 GHz. The characteristic skin depth δ is given by:

$$\delta = [\rho/4\pi(\mu\mu_0)\omega]^{1/2}, \quad (2)$$

where $(\mu\mu_0)$ is effective magnetic permeability and ρ is the electrical resistance. In a conventional metallic conductor with non-magnetic character and low conductivity skin depth takes typical values in the range 10 to 3 μm in the frequency range from 1 to 10 GHz. In the case of our magnetic microwires δ takes values between around 2 and 0,5 μm .

The frequency of the NFMR is given by (see [2, 4]):

$$(\Omega/\gamma)^2 = (\mathbf{H}_e + 2\pi \mathbf{M}_s)^2 - (2\pi \mathbf{M}_s)^2 \exp\{-2\delta/r_m\}, \quad (3a)$$

where \mathbf{M}_s is the saturation magnetization, $\gamma = 2,8 \text{ MHz/Oe}$ is the gyromagnetic ratio and the anisotropy field is $\mathbf{H}_e \sim 3\lambda\sigma/\mathbf{M}_s$, where λ is the magnetostriction constant and σ is the mechanical stress originated during the fabrication procedure (see [2-4]).

If $r_m < \delta$, we have :

$$\Omega/\gamma = \mathbf{H}_e + 2\pi \mathbf{M}_s. \quad (3b)$$

If $r_m > \delta$, we have for the NFMR frequency (see [1-4]):

$$(\Omega/\gamma)^2 = (\mathbf{H}_e + 4\pi\mathbf{M}_s) \mathbf{H}_e \quad (4)$$

The largest absorption will be expected at such conditions for which the imaginary component of the magnetic permeability μ'' takes the highest values given by:

$$\mu'' \sim \mu_{dc} \Gamma \Omega / [(\Omega - \omega)^2 + \Gamma^2], \quad (5a)$$

where μ_{dc} is static magnetic permeability and Γ is the width of the resonant curve. Around the resonance frequency eq. (5a) reduces to

$$\mu''/\mu_{dc} \sim \Omega/\Gamma \sim 10 - 10^2. \quad (5b)$$

Consequently, monitoring the geometry of the microwire (see fig.1. and [1-4]) and the magnetostriction through its composition enables one the fabrication of microwires with tailor able permeability dispersion and for creating radioabsorption materials: i) determining the resonant frequency in a range from 1 up to 12 GHz; ii) controlling the maximum of imaginary part of magnetic permeability; and iii) resolving the width of the resonant curve (see fig.2. and [1-7]).

Radio-absorption screens

Profiting of their outstanding high-frequency properties, pieces of microwires have been embedded in planar polymeric matrices to form composite screens for radio absorption protection. Experiments have been performed employing commercial polymeric rubber around 2 mm thick. Microwires are spatially randomly distributed within the matrix before its solidification. Concentration is kept below 8 g of microwire dipoles (2.0 to 3.5 mm long) per 100g rubber. A typical result performed in anechoic chamber is plotted in fig. 3 for a screen with embedded $\text{Fe}_{69}\text{C}_3\text{B}_{16}\text{Si}_{10}$ microwires. As observed, an absorption level of at least 10 dB is obtained in the frequency range from 8 to 12 GHz with a maximum attenuation pick of 30 dB at around 10.8 GHz. In general, optimal absorption is obtained with microwires with metallic nucleus of diameter $2r_m = 1-3 \mu\text{m}$ and length $L = 1-3 \text{ mm}$. Such pieces of microwires can be taken as dipoles which length, L , is comparable to the half value of the effective wavelengths, $\Lambda_{eff}/2$, of the absorbed field in the composite material (i.e., in connection to a geometric resonance) [5-7].

Fig. 3 also shows the frequency absorption spectrum of a screen with $\text{Fe}_{69}\text{C}_3\text{Mn}_2\text{B}_{16}\text{Si}_{10}$ microwires after being monotonically rotated (90° each spectrum) with respective fixing the sample (case 1, 2, 3, 4).

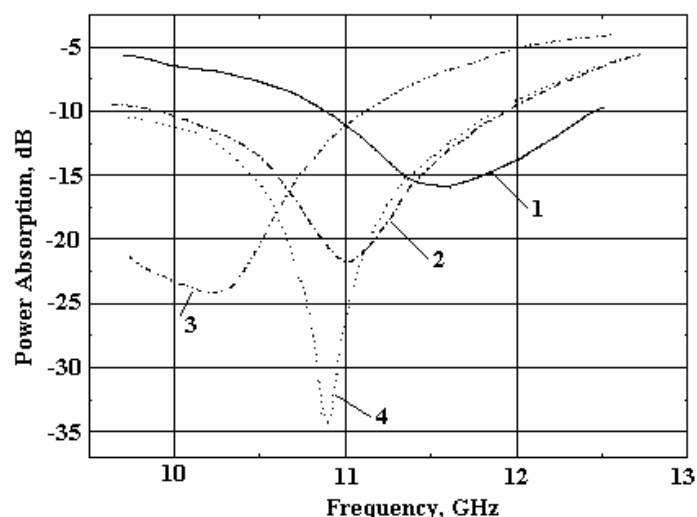


Fig. 3. The absorbing characteristic of screen from microwires with natural resonance in the HF- field in the range of frequencies 10-12 GHz. [6, 7] (The measurement error was less than 10% for the frequency, and while the spread of the attenuation factor was 5–7 dB.)

Different attenuation is seemingly described to the lack of perfect angular distribution of microwires which length not always fit within the screen thickness [6, 7].

Correlation between frequency of **NFMR** (1 to 12 GHz) determined from dispersion of permeability and alloy composition (or magnetostriction between 1 and 50 ppm) of glass-coated microwires has been systematically confirmed. Absorption of composite (microwire pieces embedded into polymer matrix) screens has been further experimentally investigated. Parallel theoretical studies suggest that a noticeable absorption fraction can be described to geometrical resonant effect while concentration effect is expected for thinnest microwires as dimensional metamaterials effect.

REFERENCES

1. Baranov S.A. Permeability of an Amorphous Microwire in the Microwave Band // J. of Comm. Techn. and Electronics. 2003. V. 48, № 2, p. 226–228.
2. Baranov S.A. Magnetic Properties of an Amorphous Microconductor in Microwave Range // Technical Physics. 1998. V. 43, № 1, p. 122–123.
3. Baranov S.A., Berzhanski V.N., Zotov S.K., Kokoz V.L., Larin V.S. and Torkunov A.V. Ferromagnetic Resonance in Amorphous Magnetic Microwires // Fiz. Met. Metalloved. 1989. V. 67. № 1, p. 73 – 78 (in Russian).
4. Baranov S. A., Zotov S. K., Larin V.S. and Torkunov A.V. Specific natural ferromagnetic resonance in amorphous microwire // Fiz. Met. Metalloved. 1991. V. 69. № 12, pp. 172–174 (in Russian).
5. Baranov S.A. Use of Amorphous Magnetic Microwires with Natural Ferromagnetic Resonance for Radio-absorbing Materials // Technical Physics Letters. 1998. V. 24, № 7, pp. 549–550.
6. Baranov S.A. Use of the Cast Amorphous Microwire with Natural Ferromagnetic Resonance for Radio-absorbing Material”Mold // J. of the Phys. Sciences. 2007. V. 6, № 3–4, p. 369–372.
7. Baranov S.A., Tarapov S.I., Vazquez M. Use of the Cast Amorphous Microwire with Natural Ferromagnetic Resonance for High Frequencies Radio-absorbing Materials and Screens // Proc. of 7th International Kharkov Symposium on Physics and Engineering of microwaves. MSMW’07. June 25–30, 2007. Kharkov. Ukraine. P. 813–815.

Received 02.09.08

Summary

Correlation between frequency of natural ferromagnetic resonance of the cast glass coated amorphous microwires and high-frequency absorption of a composite material from this microwire is received.

С. П. Сидельникова *, А.И. Дикусар *, Н.И. Цынцару *, Ж.-П. Целис**

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ, СОСТАВ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ Co–Mo–P

**Институт прикладной физики АНРМ,*

ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD–2028, Республика Молдова, dikusar@phys.asm.md

***Katholieke Universiteit Leuven, Dept. MTM, Kasteelpark Arenberg 44, B-3001 Heverlee, Belgium*

Электроосаждению двойных сплавов CoMo, CoP посвящено большое количество работ. В основном интерес к этим материалам связан с магнитными и механическими свойствами, что делает возможным их широкое применение в микроэлектромеханических устройствах [1–6].

Соосаждение кобальта с молибденом, а также кобальта с фосфором позволяет получать более мелкокристаллические, в некоторых случаях – аморфные сплавы, обладающие высокой прочностью и стойкостью к износу [1].

Показано, что структура и свойства указанных сплавов определяются количеством включенного легирующего компонента (Mo, P). Магнитомягкие CoMo сплавы содержат 5–11 % Mo [3, 4], а CoP сплавы обладают максимальными коэрцитивной силой и намагниченностью при содержании P ~ 4 % [1].

Известно, что соосаждение совместно с кобальтом и молибденом фосфора позволяет улучшить магнитные и коррозионные свойства сплава [1, 7, 8]. Улучшение коррозионных свойств сплава CoMo при добавлении фосфора объясняется тем, что возрастает возможность образования аморфных сплавов, которые из-за отсутствия кристаллических дефектов могут служить хорошими барьерными покрытиями [8]. В литературе имеются данные по изучению механизма восстановления молибдена при электроосаждении сплава Co–Mo–P, влиянию режимов электролиза на состав электроосадка [7].

Электроосаждение сплавов молибдена с металлами подгруппы железа производится из комплексных цитратных, пирофосфатных и смешанных цитратно-пирофосфатных электролитов как в кислой, так и щелочной среде [8–11].

Настоящая работа посвящена изучению зависимости морфологии и состава электролитических покрытий сплавом Co–Mo–P от условий осаждения в кислых и лимоннокислых электролитах, а также влиянию параметров электроосаждения на микротвердость и стойкость к изнашиванию при трении.

Методика эксперимента

Электроосаждение кобальта совместно с молибденом и фосфором проводили в стеклянной ячейке из цитратного раствора следующего состава, моль/л: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,6; $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 0,3; $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 0,02; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 0,1 при t °C = 20–60; pH = 4–6; i_k = 1–15 А/дм². В отличие от состава электролита, приведенного в [7], применяли гипофосфит аммония.

Указанный состав электролита готовили растворением реактивов марки “хч” и “чда” в дистиллированной воде. Материалом катода служили образцы, изготовленные из стали Ст.3 и меди, выточенные в виде флажков, рабочая площадь которых составляла 1 см². Для испытаний на износ готовили образцы из стали Ст.3 в форме прямоугольных пластин с рабочей поверхностью ~ 8 см². Материалом анода служил графит. Гальваностатический режим электроосаждения обеспечивало применение потенциостата П–5827М. Для нанесения покрытий на пластины использовали источник постоянного тока Б5–21. Образцы из стали предварительно обрабатывали следующим образом: обезжиривали венской известью, затем подвергали химическому травлению (30 с) в водном растворе HCl (1:1). Медные образцы обезжиривали венской известью, затем подвергали химическому полированию в течение 10 с в растворе кислот, г/л: H_2SO_4 – 800; HNO_3 – 60; HCl – 3. Стальные пластины перед нанесением покрытий для испытаний на износ после предварительной обработки (1 мин в HNO_3

(конц.) подвергали электрохимическому полированию: 1,5 мин при плотности тока $62,5 \text{ А/дм}^2$ и 15,5 мин при $37,5 \text{ А/дм}^2$ и $74 \text{ }^\circ\text{C}$, в растворе: $\text{CrO}_3 - 6 \%$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 14 \%$; $\text{H}_3\text{PO}_4 - 76 \%$; $\text{H}_2\text{O} - 4 \%$ [12].

Морфологию и состав покрытий изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM TESCAN). Локальный химический анализ поверхности электроосадков проводили на рентгеновской приставке к SEM (INCA Energy EDX). Приведенные ниже результаты представляют собой среднее из трех измерений.

Для сравнительной оценки состава, структуры и физико-механических свойств осаждали покрытия одинаковой толщины $\sim 15 \text{ мкм}$. Кроме того, были проведены специальные эксперименты по влиянию количества пропущенного электричества (толщины покрытий) на морфологию поверхности и их состав.

Микротвердость определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке на индентор 50 г. Пять параллельных измерений было сделано для каждой нагрузки индентора, результаты обработаны статистически.

Гальванические покрытия, осажденные на Ст.3, исследовались на трение и степень износа при сухом трении с помощью трибосистемы для определения износостойкости твердосмазочных покрытий по схеме «шарик по плоскости» («метод трения I»), взаимосвязи «структура–свойство». Электроосажденные сплавы были протестированы при нормальной силе 2 Н, амплитуда перемещения контртела -100 мкм , частота возвратно-поступательного движения – 10 Гц, количество циклов – 10 000 [13]. Покрытия подвергались трению при осцилляции против твердо установленного противотела – шарика корунда (модуль упругости 300 ГПа) диаметром 10 мм. Все испытания выполнялись при температуре окружающей среды $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и 50% относительной влажности. Покрытия были должным образом подготовлены до проведения испытаний на трение обезжириванием в ацетоне и этиловом спирте с последующей сушкой. Перед исследованием профилей износа их очистили в ультразвуковой ванне с этанолом для удаления излишков продуктов износа. Объем износа после испытаний покрытий на трение исследовался бесконтактной белой световой интерферометрией (WYKO NT 3300).

Результаты исследований и их обсуждение

Морфология и состав покрытий. Получение покрытий требуемого качества (хорошая адгезия, минимальные шероховатость и трещиноватость) определяется условиями электролиза (рН и температурой электролита, плотностью катодного тока, временем осаждения).

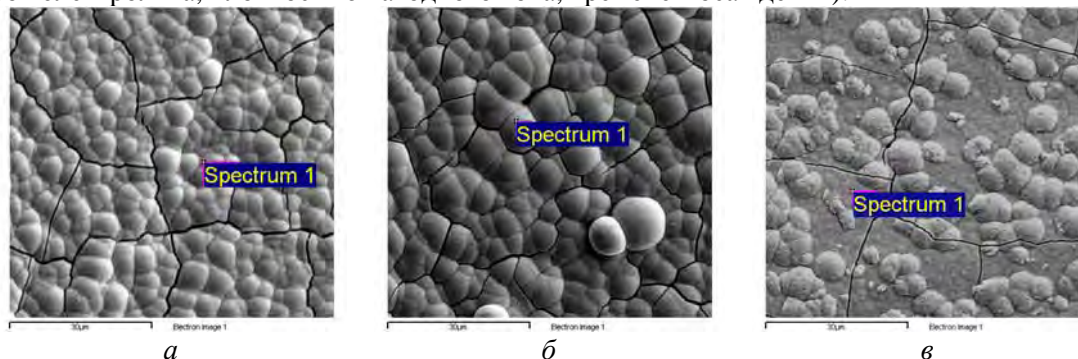


Рис. 1. Микрофотографии поверхности сплавов Co-Mo-P в зависимости от величины рН и температуры на медной подложке: рН = 5, $i = 10 \text{ А/дм}^2$, $T = 28^\circ\text{C}$ (а), рН = 6, $i = 10 \text{ А/дм}^2$, $T = 28^\circ\text{C}$ (б), рН = 5, $i = 15 \text{ А/дм}^2$, $T = 60^\circ\text{C}$ (в)

Исследования влияния рН и температуры электролита на качество получаемых покрытий показали, что при увеличении рН от 4 до 6 покрытия от светлых и блестящих при рН = 4 становятся более матовыми при значениях рН, равных 5 и 6.

Из результатов электронно-микроскопических исследований следует, что поверхностная структура покрытий, полученных при рН 5 и 6, характеризуется наличием значительных сфероидных образований, размеры которых увеличиваются с увеличением рН. Очевидно, что в этих случаях должна увеличиваться шероховатость поверхности (рис. 1,а,б). Указанные покрытия характеризуются наличием трещин. С повышением температуры электролита до 60°C ($i_k = 5 \text{ А/дм}^2$) трещиноватость покрытий и сферичность образований уменьшаются (рис. 1,в).

Как показали результаты EDX анализа, с возрастанием рН электролита увеличивается количество молибдена в покрытиях и уменьшается количество фосфора (рис. 2). При этом при рН = 4 практически отсутствует влияние объемной температуры электролита на содержание и молибдена и фосфора в покрытии. Содержание фосфора в последнем составляет $\sim 7\%$ ат. при рН = 4 (рис. 2).

Высокое содержание фосфора обычно влияет на кристаллическую структуру покрытий. Так, согласно [14] (где рассматриваются сплавы Co-W-P) увеличение количества фосфора в сплаве приводит к уменьшению размеров кристаллитов, а это в свою очередь должно приводить к снижению шероховатости покрытий. Как следует из рис. 2, оптимальными (с точки зрения высокого содержания фосфора) являются покрытия, получаемые при pH = 4.

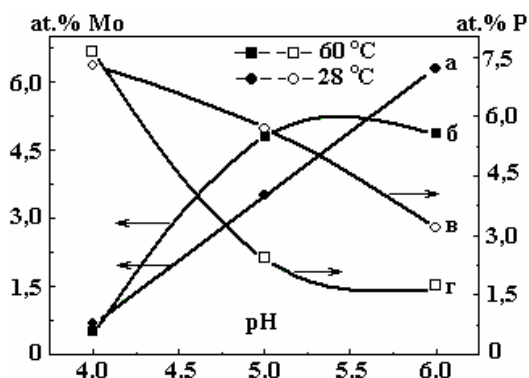


Рис. 2. Зависимость содержания молибдена (а, б) и фосфора (в, г) в покрытиях от pH электролита при температуре 28 и 60°С и $i_k = 10 \text{ A/дм}^2$

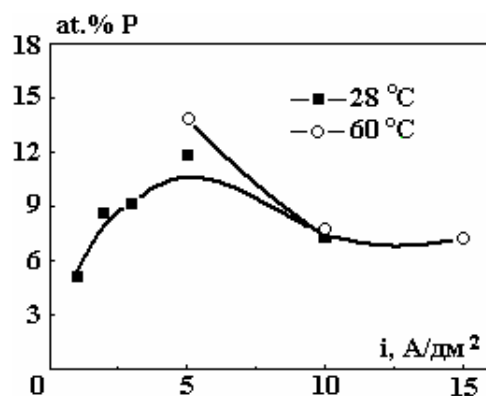


Рис. 3. Зависимость содержания фосфора в покрытиях от плотности тока электроосаждения при температурах 28 и 60°С, pH = 4

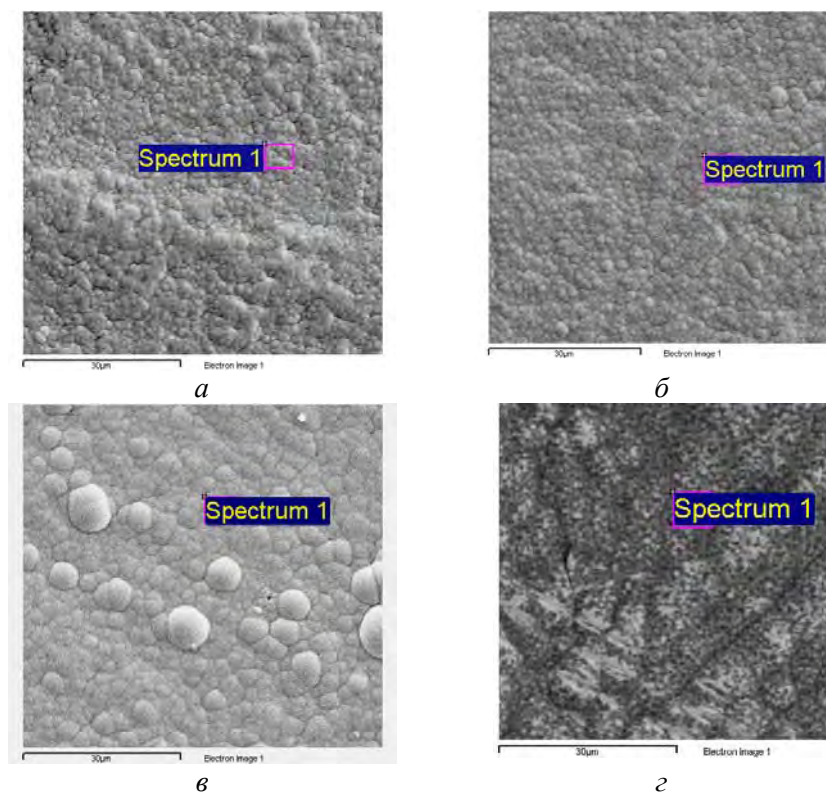


Рис. 4. Микрофотографии поверхности сплавов Co-Mo-P, полученных при плотности тока $i = 5 \text{ A/дм}^2$, $T = 60^\circ\text{C}$, pH = 4 на медной подложке при различной толщине покрытий, мкм: 5(а), 7 (б), 15(в), 65(г)

Исследование состава покрытий, полученных при pH = 4, в интервале плотностей тока $i_k = 1-10 \text{ A/дм}^2$ ($T = 28^\circ\text{C}$) и $5-15 \text{ A/дм}^2$ ($T = 60^\circ\text{C}$) показало, что полученные электроосадки с концентрацией молибдена до ~ 0,7 ат.% при 28 °С и ~ 0,6 ат.% при 60 °С содержали значительное количество фосфора (до ~ 14 ат.% при $i_k = 5 \text{ A/дм}^2$ (рис. 3)). При этом блестящие покрытия, полученные при температуре 60°С, в некоторых случаях содержали кислород (до ~ 6 ат.%) и углерод (до ~ 9 ат.%).

Покрытия сплавами Co-Mo-P, полученные при pH = 4 и температуре 60°С, отличались равномерностью (вплоть до толщин, равных ~ 65 мкм) и отсутствием трещиноватости.

Следует отметить, что морфология поверхности и состав покрытий, образовавшихся при $pH = 4$, $T = 60^\circ C$ и $i_k = 5 \text{ A /dm}^2$, меняется во времени незначительно, что говорит о принципиальной возможности получать именно в этих условиях достаточно толстые покрытия. На рис. 4 представлены микрофотографии поверхности покрытий, полученных при различном времени осаждения (10, 15, 30 и 120 мин), соответственно толщина покрытий изменялась от 5 до 65 мкм (рис. 4).

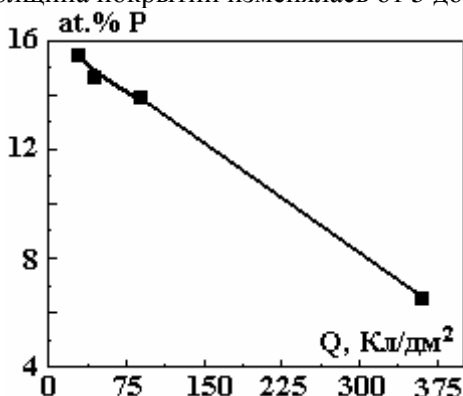
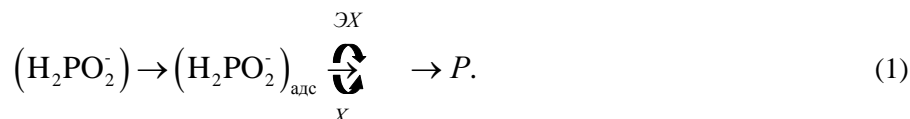


Рис. 5. Зависимость концентрации фосфора в покрытиях от количества пропущенного заряда при $i = 5 \text{ A/дм}^2$, $T = 60^\circ C$, $pH = 4$

С увеличением времени осаждения концентрация фосфора в покрытиях, полученных при постоянных плотности тока (5 A /дм^2) и температуре ($60^\circ C$), снижается (рис. 5). Причем зависимость наблюдаемого снижения фосфора близка к линейной.

Одной из возможных причин подобного снижения является влияние изменения pH приэлектродного слоя в процессе электроосаждения. Действительно, как следует из результатов, приведенных на рис. 2, повышение pH должно снижать концентрацию фосфора в покрытии, что, возможно, и наблюдается при увеличении времени осаждения, а следовательно, величины пропущенного заряда (рис. 5) и толщины электроосажденного слоя.

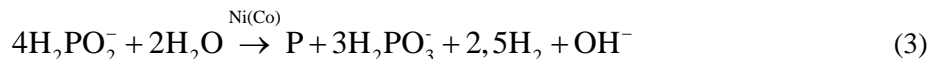
Анализ кинетики катодного восстановления гипофосфита (см., например, [15]) показывает, что восстановление гипофосфита может происходить как электрохимически, так и химически:



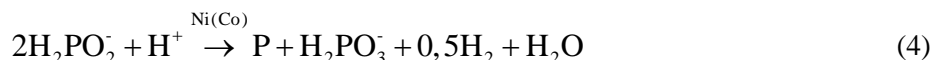
Электрохимическое восстановление происходит в соответствии с реакцией (2):



а химическое – вследствие диспропорционирования в соответствии с реакциями:



либо



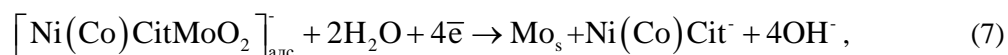
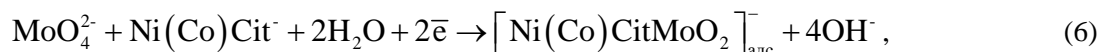
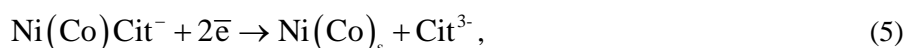
в зависимости от pH среды.

Как следует из (2)–(4), при подщелачивании концентрация фосфора в покрытии должна уменьшаться, что и наблюдается в описанных выше экспериментах.

Известно, что реакции (2)–(4) могут иметь место при электро- и химическом осаждении Ni(Co)-P покрытий (см., например, [16, 17]), причем Ni(Co) играют роль катализатора реакций (2)–(4).

С другой стороны, так называемое осаждение Mo (а также и W) из водных растворов возможно только в условиях т.н. индуцированного соосаждения с металлами группы железа [18, 19].

Причем согласно, например, [19] в цитратных растворах это происходит в соответствии со следующей схемой:



где $\text{Ni}(\text{Co})\text{Cit}^-$ – соответствующий цитратный комплекс $\text{Ni}(\text{Co})$. Очевидно, что в соответствии со схемой (5)–(7) этот комплекс играет роль катализатора реакции восстановления молибдена, а в соответствии с (3)–(4) – фосфора.

Если электроосаждение происходит в соответствии с вышеизложенными схемами реакций, то увеличение концентрации фосфора в покрытии должно сопровождаться уменьшением концентрации молибдена, что и наблюдается в эксперименте (см., например, рис. 2). Этот же эффект для сплавов Co-Mo-P отмечен в [7].

Выход по току и скорость осаждения. Производительность процесса электроосаждения сплава Co-Mo-P (выход по току η , % и скорость роста покрытия ν , мг/(см²·мин)) при pH=4 растет с увеличением плотности тока в интервале $i = 1-10$ А/дм² и уменьшается с увеличением температуры (рис. 6). Увеличение pH (до 6) приводит к снижению выхода по току при 28 °С, а при высоких значениях объемной температуры эта зависимость проходит через максимум при pH = 5. Однако разница между наблюдаемыми значениями выхода по току при pH = 4 и pH = 5 незначительна. Очевидно, что и с точки зрения скорости электроосаждения целесообразно использовать значение pH раствора, равное 4 (рис. 6).

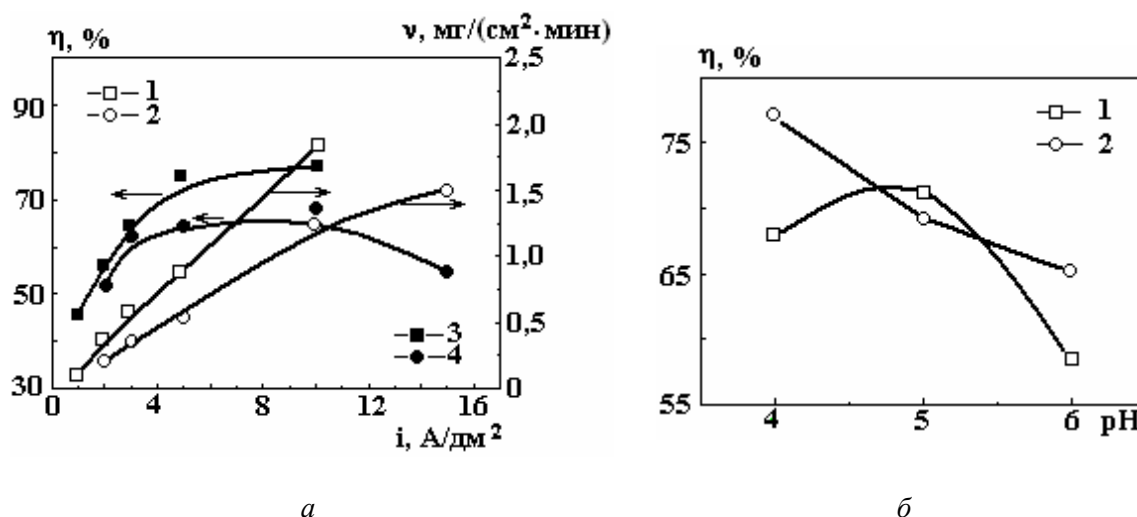


Рис. 6. Зависимость выхода по току и скорости осаждения сплавов Co-Mo-P от: а – плотности тока электроосаждения; б – pH электролита ($i = 10$ А/дм²). Скорость осаждения при °С: 1 – 28; 2 – 60; 3 – 28; 4 – 60 (а). Выход по току при: °С: 1 – 60; 2 – 28 (б)

Микротвердость и износ покрытий. На рис. 7 показана зависимость микротвердости H_u полученных электроосадков сплава Co-Mo-P от плотности тока электроосаждения и содержания фосфора при разных температурах (количество молибдена в этих условиях (pH=4), как указывалось выше, незначительное). Как следует из рисунка, наблюдается ярко выраженная корреляция между содержанием фосфора в покрытии и величиной его микротвердости. При этом максимальные значения H_u наблюдаются для покрытий, полученных при $i_k = 5$ А/дм² и объемной температуре 60 °С. В этих же условиях достигается максимальная концентрация фосфора в покрытии.

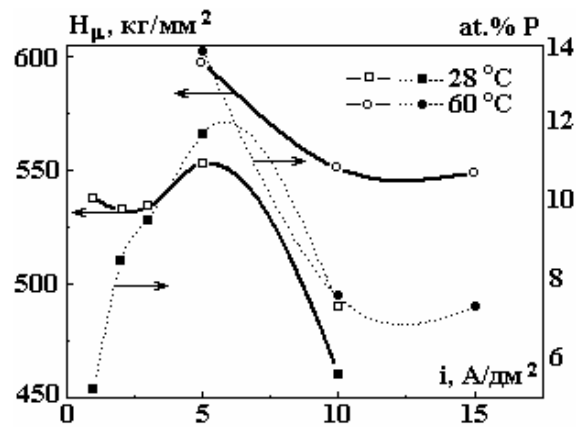


Рис. 7. Зависимость микротвердости покрытий сплавом Co-Mo-P от плотности тока электроосаждения при температурах 28 и 60 °С, пунктирными линиями показаны зависимости содержания фосфора при тех же условиях

Увеличение температуры электролита и плотности тока, по-видимому, приводит к изменению характера упаковки кристаллов и образованию более текстурированных покрытий, что должно сказываться и на трибологических свойствах.

Наименее шероховатые покрытия с относительно высокой микротвердостью ($pH = 4$, $i_k = 3-10 \text{ A/dm}^2$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$) были испытаны на износостойкость. Для сравнения испытывались покрытия полученные при более низкой температуре (28 °С) и плотности тока 10 A/dm² (рис. 8). Износные испытания сопровождались измерениями элементного состава в центре лунки, образованной после износа (см. например, рис. 9), а также в продуктах износа, которые исследовались на периферии этой лунки. Полученные значения концентраций элементов вместе с элементным составом покрытия до испытаний на износ приведены в таблице. Там же приведен элементный состав в центре лунки, полученной в результате трения контртелом из корунда (Al₂O₃).

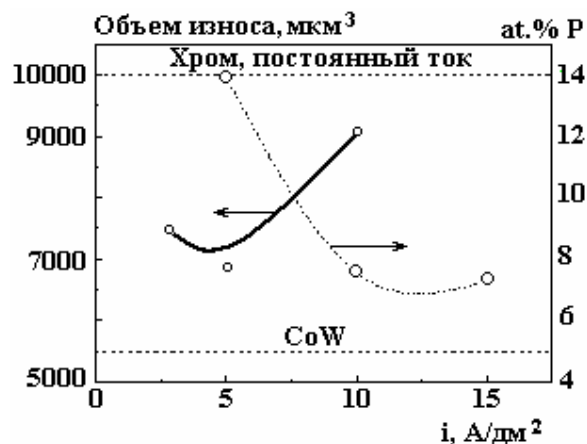


Рис. 8. Объем износа покрытий, полученных при различных плотностях тока и рабочей температуре 60 °С после 10000 циклов сухого трения, и зависимость содержания фосфора от плотности тока в этих же условиях при pH = 4

Корреляция состав-свойство наблюдается и для результатов испытаний покрытий на износ, которые сравниваются с данными для покрытий из электролитического хрома, полученного из стандартного электролита при 30 A/dm² и сплава Co-W, осажденного из цитратного электролита [20] (рис. 8).

Видно, что: а) наблюдается ярко выраженная корреляция содержания фосфора со скоростью износа покрытия в условиях сухого трения; б) максимальная концентрация и минимальный износ наблюдаются для покрытий, полученных при 5 A/dm²; в) объем износа покрытий превышает таковой для сплавов Co-W, но он меньше, чем для покрытий из электролитического хрома. На рис. 8 показаны результаты износных испытаний покрытий, полученных при температуре 60 °С.

Объем износа электроосадков, полученных при более низких объемных температурах, существенно возрастает. Так, если для покрытия, полученного при $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $i_k = 10\text{ А/дм}^2$, объем износа достигает $\sim 9 \cdot 10^3\text{ }\mu\text{м}^3$, то для покрытий, полученных при $28\text{ }^{\circ}\text{C}$, – $190 \cdot 10^3\text{ }\mu\text{м}^3$, что \sim в 20 раз больше (см. рис. 9). По-видимому, это связано с более трещиноватыми, мягкими осадками (рис. 1, 7), а также более плохой адгезией покрытий, образующихся при низкой температуре, в результате чего покрытие практически полностью изнашивается в результате трения (рис. 9, при средней толщине покрытия $12,5\text{ }\mu\text{м}$ углубление в центре износа достигает $11,7\text{ }\mu\text{м}$).

Примечательной особенностью полученных результатов являются наличие алюминия в продуктах износа, а также существенное увеличение концентрации кислорода в них. Если в центре износа элементный состав мало отличается от исходного, то содержание в продуктах износа алюминия явно указывает на наличие трибореакций, протекающих с участием контртела.

Более того, увеличение содержания фосфора в покрытии увеличивает концентрацию алюминия в продуктах износа (см. табл.). Очевидно, что не просто наличие фосфора в покрытии сплавов приводит к уменьшению износа при трибоиспытаниях, но и, возможно, образующиеся в результате трибореакции фосфиды алюминия и оксиды фосфора могут препятствовать дальнейшему изнашиванию покрытий. Покрытия, полученные при более низкой температуре, с одной стороны, имеют более низкую микротвердость (см. рис. 7), а с другой – меньшую концентрацию фосфора, вследствие чего они существенно в большей степени подвержены износу.

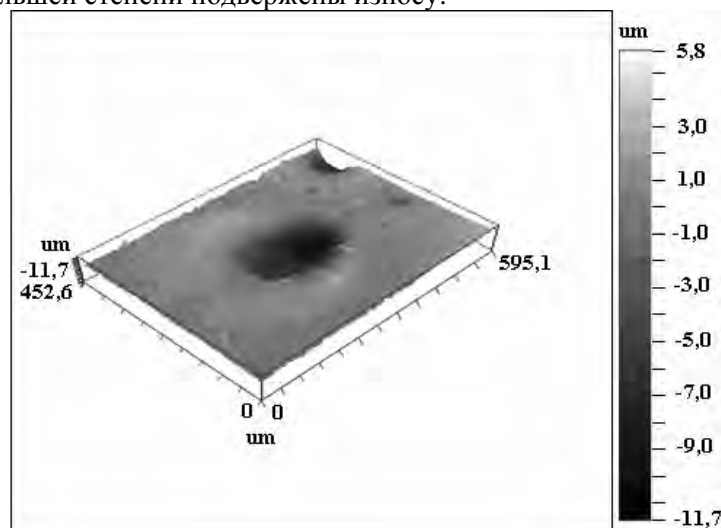


Рис. 9. 3D изображение поверхности покрытия сплавом *Co-Mo-P*, осажденным на стали Ст. 3 при плотности тока 10 А/дм^2 и температуре $28\text{ }^{\circ}\text{C}$

Кроме того, такое различие может указывать и на различный характер износа. В первом случае структура осадков такова, что фосфор играет роль смазки, а возможно, протекает и трибореакция (обнаружение алюминия в продуктах износа, см. табл.), в результате которой образуются фосфиды алюминия, препятствующие дальнейшему износу. Причем, как видно из таблицы и из рис. 8, чем больше фосфора, тем больше алюминия в продуктах износа и тем меньше износ. При более же низкой температуре, структура, по-видимому, такова, что покрытия более напряженные и адгезия с основой хуже. Покрытие под действием контртела начинает трескаться, его «сносит» при трении, и тогда значения износа существенно превышают значения для электролитического хрома, а также покрытий сплавом *Co-W*, осажденных из цитратного электролита.

Элементный состав электроосажденных покрытий ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 4$) до и после трибологических испытаний

Плотность тока, А/дм^2	Содержание элементов в покрытии, ат. %						Место измерения
	О	Al	С	Р	Мо	Со	
5	55,8	2,6	3,8	2,7	0,3	34,8	Продукты износа
	5,7	-	8,6	6,4	0,6	78,7	Покрытие
	9,7	-	2,5	6,3	0,4	81,1	Центр износа
10	41,3	1,8	7,7	2,4	0,4	46,4	Продукты износа
	4,6	-	8,2	4,3	0,8	82,1	Покрытие
	5,4	-	8,3	3,7	0,5	82,1	Центр износа

Таким образом, несмотря на относительно невысокие значения твердости получаемых покрытий, уступающих в твердости покрытиям из электролитического хрома [20], для покрытий Co-Mo-P, полученных при повышенной температуре электроосаждения, характерен низкий износ поверхности осадков, что, вероятно, обусловлено трибореакциями при заданных условиях испытаний и нагрузках.

Заключение

Исследованы скорость осаждения, состав, морфология, микротвердость и износостойкость покрытий Co-Mo-P, полученных из цитратного электролита, содержащего молибдат и гипофосфит натрия при постоянной их концентрации, но различной температуре, pH и плотностях тока электроосаждения. Скорость осаждения достигала 1,8 мг/(см²·мин) при выходе по току 77%. Содержание фосфора в покрытии изменялось в зависимости от условий электролиза в пределах от ~ 3 до 15 ат. %, определяемое количество молибдена – от 0,7 до ~6 ат. %. Морфология покрытий отличается наличием сфероидных образований, количество и величина которых уменьшается при возрастании количества фосфора и увеличивается с ростом концентрации молибдена.

Показано, что максимальная концентрация фосфора в покрытии из исследованного электролита достигается при pH = 4 и плотности тока электроосаждения 5 А/дм². Обнаружена зависимость концентрации фосфора в покрытии от времени электроосаждения.

Установлено наличие корреляции между микротвердостью, степенью износа покрытия в условиях сухого трения контртелом из корунда и количеством фосфора в нем. Микротвердость увеличивается, а степень износа уменьшается с ростом содержания фосфора в электроосажденном слое, что, видимо, связано с протекающими трибореакциями при испытании покрытий на износ.

Работа выполнена в рамках гранта INTAS-Moldova (№ 05-104-7540). Авторы выражают благодарность Х. Йе и инж. М. Питерсу (Департамент МТМ Католического Университета, Левен, Бельгия).

ЛИТЕРАТУРА

1. Берх О.А., Казначей Б.Я., Полукаров Ю.М. Гальванические высококоэртитивные покрытия для магнитных носителей // Итоги науки и техники. Электрохимия. Т. 23. М., 1986. С. 3–59.
2. Podlaha E.J. and Landolt D. Induced Codeposition. III. Molybdenum Alloys with Nickel, Cobalt and Iron // J. Electrochem. Soc., 1997, V. 144, No. 5, 1672–1680.
3. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Electrodeposition of Soft-Magnetic Cobalt-Molybdenum Coatings Containing Low Molybdenum Percentages // J. Electroanal. Chem., 2004, 568, 29–36.
4. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Microstructures of Soft-Magnetic Cobalt-Molybdenum Alloy Obtained by Electrodeposition on Seed Layer/Silicon Substrates // Electrochem. Comm., 2004, 6, 853–859.
5. Gomez E., Pellicer E., Valles E. Intermediate Molybdenum Oxides Involved in Binary and Ternary Induced Electrodeposition // J. Electroanal. Chem. 2005. 580. P. 238–244.
6. Gomez E., Pellicer E., Duch M., Esteve J., Valles E. Molybdenum Alloy Electrodeposits for Magnetic Actuation // Electrochimica Acta. 2006. 51. P. 3214–3222.
7. Шувалова М.А., Казначей Б.Я., Садаков Г.А. О механизме восстановления молибдена при электроосаждении сплавов Co-Mo-P // Защита металлов. 1977. Т. XIII. №. 5. С. 621–623.
8. Siu C.L., Man H.C., Yeung C.H. Electrodeposition of Co-Mo-P Barrier Coatings for Cu/Au Coated Systems // Surface&Coatings Technology. 2005. 200. P. 2223–2227.
9. Gromova V., Yapontseva Ju., Bersirova O., Kublanovsky V. The Influence of Electrolyte Composition on the Corrosion Properties of Co-Mo Electrolytic Alloys // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii, 2006, V. 28, Special Issue: Sp. Iss. SI P: p.83–90 (in Russian).
10. Кублановский В., Японцева Ю., Берсирова О., Громова В. Коррозионные свойства электроосажденных сплавов Co-Mo-P // Physicochemical Mechanics of Materials, 2008, No.7, p. 315–320.
11. Krstaji N., Popov K., Spasojevic M., Atanasoski R. The Electrodeposition of Cobalt — Molybdenum Alloys // J. Appl. Electrochem. 1982. V. 12. № 4. P. 435–438.
12. Грилихес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование: Теория и практика. Влияние на свойства металлов // Л.: Машиностроение, 1987. 232 с.
13. Mohrbacher H., Celis J.-P. and Roos J.R. // Tribo. Int. 1995. V. 28. № 5. P. 296.
14. Dulal S.M. S.I., Shin C.B., Sung J.Y., Kim C.-K. Electrodeposition of CoWP Film II. Effect of Electrolyte Concentration // J. Appl. Electrochem. 2008. V.38. P. 82–91.

15. Соцкая Н.В., Долгих О. В. Кинетика катодного восстановления гипофосфитов в водных растворах // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 12. С. 1496–1500.
16. Ивановская Т. В. О механизме реакции восстановления фосфора в процессе химического никелирования // ДАН СССР. 1979. Т. 248. С. 906–907.
17. Юсис З.З., Ляконис Ю.Ю., Лянкайтене Ю.И., Луняцкас А.Н. О реакции образования фосфора в процессе химического никелирования // Защита металлов. 1988. Т. XXIV. № 5. С. 843–848.
18. Васько А.Т. // Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев, 1977.
19. Podlaha E.-J., Landolt D. A Mathematical Model Describing the Electrodeposition of Ni-Mo Alloys // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 1230–1245.
20. Belevsky S., Dikisar A., Tsyntsaru N., Celis J.-P. Sliding and Wear-Resistance of Electrodeposited Cobalt-Tungsten Coatings: Dependence on Synthesis Parameters // Proceedings of the International Conference BALTTTRIB'2007. Lithuanian University of Agriculture, Akademija, Kaunas, 21–23 November 2007, P. 111–116.

Поступила 11.07.08

Summary

Electrodeposits of Co-Mo-P alloys have been electrodeposited at direct current ranged 1 to 15 A/dm² and pH 4–6, from a citrate electrolyte with ammonium hypophosphite at different temperature 28 °C and 60 °C. In order to evaluate interrelation of structure, morphology, and properties of the obtained electrodeposits have been investigated by SEM, EDX, wear resistance and microhardness. It is shown, that at increasing of electrolyte pH from 4 to 6 phosphorus content in electrodeposits decrease and molybdenum content growing. It is shown correlation between microhardness, wear resistance and content of phosphorous in coatings.

ТЕХНОЛОГИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И УПРОЧНЕНИЯ ЦИЛИНДРОВ ДВИГАТЕЛЕЙ ИЗНОСОСТОЙКИМИ ПОКРЫТИЯМИ

*Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, Croitoru@phys.asm.md*

Восстановление и упрочнение деталей машин, работающих в жестких условиях, является сложная задача, для решения которой исследуют и разрабатывают различные энергосберегающие способы и их комбинации [1–4]. Особенно остро данная проблема стоит перед ремонтным производством, не располагающим, как правило, высокоточным сложным и дорогим технологическим оборудованием, используемым в машиностроении. Одним из направлений, позволяющих повысить эффективность предприятий технологического сервиса, является, на наш взгляд, применение для восстановления изношенных деталей современных технологий, обеспечивающих в несколько раз более высокую износостойкость в сравнении с серийными. Например, в практике ремонтного производства Молдовы широкое распространение получил способ гальванического осаждения железа в стационарных ваннах, характеризующийся достаточной производительностью, простотой применяемого оборудования и надежностью технологического процесса. Вместе с тем «чистые» железные покрытия не обеспечивают необходимую износостойкость деталей и не отвечают в полной мере тем нагрузкам, испытываемым современными агрегатами [5]. Более перспективны композиционные гальванические покрытия (КГП), сочетающие экономические преимущества способа с износостойкостью, превосходящей «чистое» железо в десятки раз [6–8]. Эта технология приемлема для средних и мелких предприятий и обеспечивает снижение стоимости ремонта агрегатов и повышение их ресурса, что весьма важно для организации технического сервиса в условиях рыночной экономики [4].

Целенаправленные прикладные исследования по нанесению КГП на различные изношенные детали, в частности на зеркало цилиндров поршневых двигателей, велись в Институте прикладной физики АНМ. КГП на основе железа осаждали из электролитов-суспензий (ЭС), состоящих из раствора электролита и частиц дисперсной фазы (ДФ). ДФ служили карбиды, нитриды, оксиды, полимеры, твердые смазочные материалы с размерами частиц от 0,1 до 100 мкм, которые обеспечивают возможность изменять свойства покрытий в широком диапазоне [7]. При этом воспользовались различными известными в литературе способами нанесения композиционных покрытий на детали машин: стационарным с использованием перемешивающих устройств [6, 7]; проточным [7, 9]; в центробежном поле [10]. Первые два из них имеют свои особенности, распространены в лабораторных исследованиях, но не нашли широкого применения в практике. У центробежного поля, создаваемого вращением электролизера с ЭС, в который помещены неподвижные анод и катод, есть ряд известных преимуществ перед стационарным и проточным способами нанесения КГП [10]. Однако его применение для цилиндров, у которых необходимо восстанавливать внутреннюю поверхность, представляется проблематичным.

Наносить покрытия на внутренние поверхности деталей более целесообразно с помощью центробежного гидродинамического поля (ЦПГ), создаваемого вращением анода в самом цилиндре, помещенном в стационарную ванну с электролитом-суспензией (рис. 1).

Центробежный гидродинамический способ принципиально отличается от стационарного и проточного электроосаждения, и прежде всего тем, что источником движения ЭС в межэлектродном пространстве является анод, изменение частоты вращения которого в широком диапазоне обеспечивает:

- возможность управлять доставкой ДФ в КГП и их составом, что позволяет получать покрытия с заданными свойствами;
- стабильную минимальную концентрацию в электролите ферроионов, так как частицы ДФ постоянно очищают поверхность анода в процессе его вращения от продуктов электрохимического растворения и образование Fe^{3+} сведено к нулю;

- выравнивание концентрационных изменений в электролите в радиальном направлении и стабильное содержание частиц ДФ ЭС во всем объеме межэлектродного пространства;
- высокую технологичность промышленной установки в рабочей линии, так как не требуется сложных установок с распределителями и трубопроводами, не создается опасность смешения растворов разных ванн, легко осуществляются монтаж и демонтаж деталей;
- отпадает необходимость использования в установках кислотостойких уплотняющих сальников, которые быстро выходят из строя в среде электролита и требуют частой замены, усложняющей эксплуатацию проточных установок;
- активное состояние поверхности электродов и стабильные токовые параметры электрохимической системы в течение всего периода осаждения КГП [11, 12].

К недостаткам данного способа следует отнести изменение рецептурного содержания ДФ в объеме рабочей ванны в процессе эксплуатации под влиянием седиментационных процессов, что требует дополнительных устройств для стабилизации электролита-суспензии.

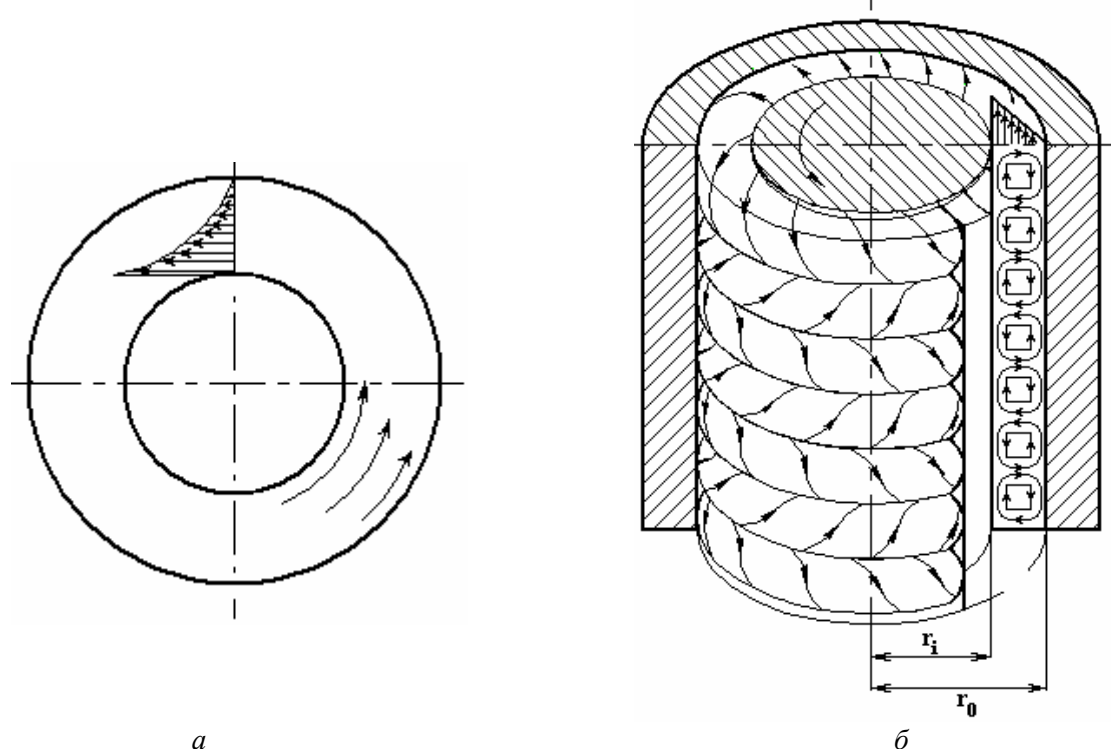


Рис. 1. Схемы формирования в межэлектродном пространстве электролитической ячейки радиальных (а) и вертикальных (осевых) (б) потоков ЭС

Вращение внутреннего цилиндра системы приводит электролит-суспензию в движение и возбуждает градиент скорости в радиальном направлении. Подобное движение возникает благодаря трению между поверхностью анода и суспензией, а степень ее интенсивности зависит от скорости вращения анода и вязкости ЭС:

$$\Delta P = F_{mp} / A = \eta dV / dr, \quad (1)$$

где ΔP – разность давлений между стационарным и мобильным слоями ЭС; A – поверхность контакта между радиальными слоями ЭС; η – динамическая вязкость ЭС, V – скорость движения ЭС в радиальных слоях; r – радиальная координата ($R_{ц} \geq r \geq R_a$, здесь $R_{ц}$ – радиус цилиндра, R_a – радиус анода).

Для решения задачи в первом приближении вместо уравнений Навье-Стокса используем закон сохранения энергии в форме уравнения Бернулли для эквипотенциального слоя во вращательном движении:

$$P + \rho V^2 / 2 = P_0, \quad (2)$$

где P_0 – давление ЭС в зоне катода; P – давление в произвольной точке; V – скорость ЭС в произвольной точке; ρ – плотность ЭС.

Учитывая, что $\Delta P = P_0 - P$, получаем

$$\eta dV / dr = \rho V^2 / 2.$$

Проинтегрировав это уравнение, получаем:

$$V = \frac{V_0}{1 - \frac{(r - R_a)V_0}{2\nu}}, \quad (3)$$

где R_a – радиус анода; ν – кинематическая вязкость жидкости; V_0 – скорость ЭС на поверхности анода.

Можно заметить, что при $r = R_a + \frac{2\nu}{V_0}$ модуль скорости увлечения меняет знак и, следова-

тельно, появляется движение электролита-суспензии в обратную сторону с образованием вихрей в кольцевом пространстве. Появление вихревого движения позволяет осуществить массоперенос от одного электрода к другому.

При увеличении частоты вращения анода V_0 значение $\frac{2\nu}{V_0}$ уменьшается, а радиальная координата r смещается в сторону анода. В результате усиливаются интенсивность ЦГП и активность электродных процессов. При больших значениях V_0 фактор $\frac{2\nu}{V_0}$ стремится к нулю, а координата r – к радиусу анода R_a ($r \rightarrow R_a$). При этом происходит стабилизация обратного вращения в зоне анодной поверхности с образованием тонкого вихревого потока. Масса ЭС в межэлектродном пространстве, расположенная за вихревым слоем, резко отстает от вращения анода.

Экспериментальные исследования показали, что в такой электрохимической системе ЦГП возникает при $Re > 1,3 \cdot 10^4$ (при частоте вращения анода $> 12 \text{ с}^{-1}$ для изученного лабораторного устройства) и характерным признаком его является турбулизация ЭС (в чистом электролите турбулентность возникает при меньшем Re). Было установлено, что при вращении анода с возрастанием частоты в пределах $0-40 \text{ с}^{-1}$ в межэлектродном пространстве (в соответствии с классической гидродинамикой) устанавливаются последовательно три режима течения суспензии: ламинарный с образованием концентрических потоков, ламинарный с образованием вихрей Тейлора и турбулентный [11]. Наибольший практический интерес представляет турбулентный режим, при котором течение сопровождается случайными флуктуациями скорости и давления, направленными от одного цилиндра к другому и приводящими к интенсивному перемешиванию. Особенно велика радиальная компонента скорости потоков, осуществляющая центробежный отброс электролита-суспензии к внутренней поверхности неподвижного цилиндра. Этот режим и получил название режим центробежного гидродинамического поля. Вместе с тем вращение анода с частотой выше 12 с^{-1} обеспечивает «двойную циркуляцию» электролита-суспензии – локальную и общую. Локальная циркуляция осуществляется вихревым движением ЭС (по окружности) в пространстве между катодом и анодом. Общая циркуляция характеризуется объединением межэлектродных вихрей в общий поток, идущий вверх по винтовой линии, что поддерживает обмен электролита между пространствами ванны и цилиндра (см. рис. 1).

Результаты исследования нанесения КГП железо-карборунд в центробежном гидродинамическом поле показали, что электродный процесс с интенсивным перемешиванием ЭС в ЦГП происходит с деполаризацией и способствует увеличению токовых режимов, при которых можно формировать качественные композиционные гальванические покрытия [12]. Получены математические модели взаимосвязи факторов электролиза в ЦГП, которые позволяют назначить оптимальные условия, обеспечивающие осаждение равномерных покрытий с заданным содержанием наполнителя. Установлено, что, изменяя только частоту вращения анода, можно получить покрытия с равномерным распределением ДФ в пределах от $0-30\%$ (об.) [13].

Лабораторные испытания износостойкости КГП в паре с хромированным контртелом при возвратно-поступательном движении дали возможность найти оптимальный состав (по размерам и содержанию ДФ) электролитического железа в $5-10$ раз (рис. 2). При этом содержание ДФ карборунда в образцах составляет $24-26\%$ (об.), а размеры частиц отвечают марке М14. Приработка композиций оптимального состава (размер частиц М14, содержание $24-26\%$ (об.)) завершается за $(12-14) \cdot 10^3$ двойных циклов при наименьшей суммарной шероховатости пары трения $\sum R_a = 0,58 \text{ мкм}$ [14].

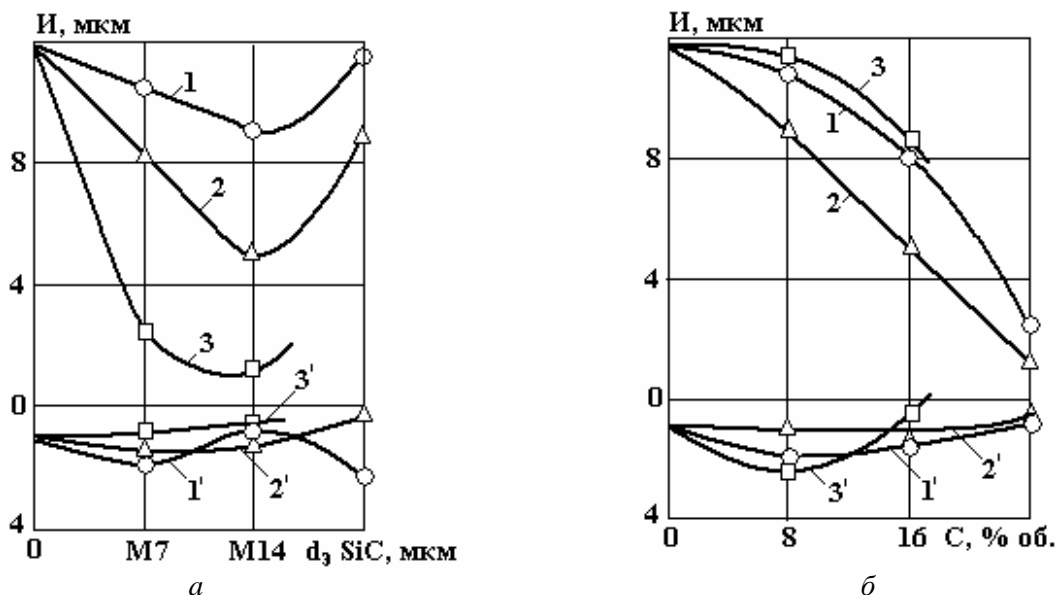


Рис. 2. Влияние размеров (а) и содержания (б) частиц дисперсной фазы SiC на линейный износ КПП (1, 2, 3) в контакте с хромированным контртелом (1', 2', 3') при возвратно-поступательном движении. Содержание SiC в КПП (а), %: 1 и 1' – 8...10; 2 и 2' – 16...18; 3 и 3' – 24...26. Размеры частиц SiC (б) соответствуют маркам: 1 и 1' – М7; 2 и 2' – М14; 3 и 3' – М20

Изучена обрабатываемость цилиндров восстановленных КПП хонингованием крупнозернистыми алмазными брусками. Их применение позволило значительно повысить производительность обработки и сократить операцию предварительного шлифования. Установлена взаимосвязь между показателем точности и факторами механической обработки, из которых наибольшее влияние оказывают давление брусков и частота вращения хона. Максимальное значение показателя точности достигается при: $P = 0,2$ МПа; $n = 4$ с⁻¹; $Z = 500/400$; $n_{дв.х} = 30$ дв.х/мин. Увеличение всех факторов алмазного хонингования (при достижении шероховатости $R_a > 3$ мкм) приводит к повышению производительности обработки и шероховатости поверхности КПП, а наибольшее влияние на эти параметры оказывают давление и зернистость брусков [15].

Найденные условия осаждения и финишной обработки качественных износостойких композиционных гальванических покрытий железо-карборунд позволили разработать технологический процесс восстановления и упрочнения цилиндров ДВС на примере цилиндров двигателей СМД-62 тракторов Т-150К, широко используемых в сельском хозяйстве Молдовы. Были разработаны промышленные ванны и установка, позволяющие наносить равномерные износостойкие КПП на детали; линия гальванического восстановления цилиндров; конкретизированы режимы вспомогательных операций; проверены и уточнены режимы нанесения и финишной обработки КПП в условиях производства.

Последовательность основных операций электроосаждения железных покрытий (обезжиривание, анодное травление, нанесение покрытий), режимы электрохимического обезжиривания и анодной обработки деталей для КПП сохраняются, чем обеспечивается принцип унификации технологий на высоком уровне. При этом сама технологическая линия позволяет осаждать на различные детали как «чистые» железные покрытия, так и КПП.

Разработке технологического процесса предшествовал анализ ремонтного фонда цилиндров СМД-62 и СМД-14, выполненный на основе статистической выборки из 100 деталей каждого наименования [16]. На данной основе рекомендовано введение размерных групп, мм: СМД-62 – 1) 0,02–0,39; 2) 0,4–0,75; СМД-14 – 1) 0,02–0,45; 2) 0,46–0,75; 3) 0,76–1, повышающих эффективность процессов [16].

С учетом характера износа цилиндров и требований к поверхности восстановления перед железнением зеркало цилиндров целесообразно предварительно шлифовать на внутришлифовальном станке СШ64Р7 (круг ПВ 100×50×38, 24АСМ2К8 35 м/с А 1 кл. ГОСТ 2434-83). Эта операция позволяет исправить геометрию цилиндра и положение его оси относительно торца, а также удалить деформированный и пропитанный маслом слой металла. Для улучшения сцепления покрытий с основой и повышения класса их чистоты выполняют предварительное хонингование цилиндров на станке

ЗМ83 с применением алмазных брусков АС32 с зернистостью 125/100.

Обезжиривание цилиндров из чугуна целесообразно проводить электрохимическим способом. В целях уменьшения наводороживания деталей процесс очистки ведется сначала на катоде (6–10 мин), а затем на аноде (1–3 мин). Цилиндры обезжиривают в стандартных растворах и на испытанных режимах с применением специального подвешного устройства, предназначенного только для этой операции. Использование пооперационных приспособлений позволяет исключить смешивание технологических растворов, сохранить стабильность их состава длительное время и повысить эксплуатационную надежность линии. Для защиты обработанных поверхностей от коррозии и обеспечения ритмичности работы линии детали нужно обезжиривать по мере освобождения установки. Интервал времени, отведенный на демонтаж цилиндра из подвешного устройства (после промывки в холодной воде) и монтаж его в промышленную установку (для анодной обработки) должен быть непродолжительным.

Выбор электролита и режимов анодной обработки зависит от материала детали. В практике ремонтного производства для изделий из стали и чугуна широко применяется 30%-ный раствор серной кислоты [5]. Этот электролит, простой для анализа и надежный в эксплуатации, обеспечивает высокую прочность сцепления покрытий с основой. Электрохимическое травление цилиндров из чугуна (специальный чугун, содержащий легирующие элементы) рекомендуется проводить при частоте вращения катода 1400–1600 об/мин и плотности тока $D_a = 4–6 \text{ кА/м}^2$ в течение $\tau = 35–50 \text{ с}$. Интенсивное ЦПП при травлении способствует выравниванию состава электролита и лучшему удалению продуктов анодного растворения. При перетравливании обработку повторяют, сокращая ее время до 2 мин и сочетая промывку с очисткой зеркала цилиндра щеткой от шлама [17].

Состав электролита-суспензии и условия электроосаждения композиций Fe-SiC на основе результатов исследований следующие: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 500 \dots 600 \text{ кг/м}^3$; SiC марки М14 – 90–110 кг/м^3 ; рН = 0,6–0,8; температура ЭС – 313–320 К; частота вращения анода – 800–1000 об/мин [16].

Электролит-суспензию готовят введением в раствор хлористого железа микропорошка карборунда марки М14. Проработанный раствор целесообразно отфильтровать и вводить в него дисперсную фазу при постоянном перемешивании. Микропорошок необходимо предварительно смочить небольшим количеством проработанного электролита и довести кислотность концентрированной суспензии до рН = 0,6–0,8. Приготовленная суспензия стабилизируется в течение 10...12 часов.

Процесс нанесения покрытий следует начинать с «выдержки детали без тока» ($\tau = 35–40 \text{ с}$) при частоте вращения анода 1400–1600 об/мин. Частицы дисперсной фазы в ЦПП высокой интенсивности удаляют с зеркала цилиндра оставшиеся продукты анодного растворения и оксиды железа. Выход на рабочий режим ($D_k = 30–35 \text{ А/дм}^2$) осуществляется постепенно и поэтапно (см. таблицу). Скорость вращения анода уменьшается до оптимальной при плотности катодного тока 10 А/дм^2 .

График выхода на рабочий режим электролиза

Этапы	Режим этапа		Скорость роста плотности катодного тока до следующего этапа, $\text{А/дм}^2 \cdot \text{мин}$	Конечная плотность катодного тока, А/дм^2
	Плотность катодного тока, А/дм^2	Время, мин		
I	2,5	5	0,5	5
II	5	5	1	10
III	10	10	1,5	30...35

Содержание ДФ в электролите-суспензии проверяют методом седиментации с использованием градуированных пробирок. Для этого после приготовления суспензии и стабилизации ее параметров при перемешивании берутся пробы на анализ. Впоследствии через каждые три-четыре смены эксплуатации ванны процедура отбора повторяется и корректируется содержание ДФ по формуле

$$a_2 = a_1 \cdot h_2 / h_1, \quad (4)$$

где a_1, a_2 – первоначальное и текущее содержание ДФ в ЭС, кг/м^3 ; h_1, h_2 – первоначальная и текущая высота столбика ДФ в пробирках после отстаивания в течение часа, мм.

Толщина композиционных покрытий Fe-SiC для цилиндров определяется по формуле

$$z = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3, \quad (5)$$

где Δ_1 – значение величины износа, мм; Δ_2 – припуск на механическую обработку (шлифование и хонингование) детали до нанесения покрытий, мм; Δ_3 – припуск на механическую обработку детали после нанесения покрытий, мм.

В целях рационального использования композиционного осадка, особенно при малых программах восстановления цилиндров, количество размерных групп можно увеличить. Однако, поскольку железные покрытия на чугунной основе при их низкой толщине могут отслаиваться, диапазон первых размерных групп для обоих цилиндров рекомендуется не уменьшать [17]. Поэтому минимальный размер цилиндров, поступающих на гальванический участок, не должен превышать: СМД-62 – 130,4 мм; СМД-14 – 120,5 мм. Вместе с тем, при нанесении железных композиций в ЦГП необходимо учитывать некоторые отмеченные ранее особенности этого процесса, что способствует осаждению на зеркало цилиндра качественных прочносцепленных осадков [18].

Повышение интенсивности перемешивания электролита неизбежно приводит к увеличению ухода из раствора летучей соляной кислоты, с помощью которой поддерживается технологически необходимый pH. Поэтому при разработке технологии целесообразно рекомендовать $\text{pH} = 0,6 - 0,8$ вместо принятого для стационарных условий $\text{pH} = 0,8 - 1$. Некоторое уменьшение кислотности электролита может привести к незначительному падению выхода по току железа, но обеспечит устойчивость раствора к появлению в нем гидроксидов железа, а для корректировки кислотности рекомендуется использовать соответствующую автоматическую аппаратуру. Для обеспечения постоянства рецептурного состава ЭС в промышленной установке должны быть предусмотрены стабилизирующие устройства. Лабораторный и производственный опыт показал, что покрытия железо-карборунд, осаждаемые в условиях оптимального ЦГП, получаются гладкими, равномерными и без дендритов. Их обработку целесообразно проводить на хонинговальном станке с применением крупнозернистых алмазных брусков без операции шлифования на внутришлифовальном станке. Цилиндр с покрытием размещают в пневматическом приспособлении хонинговального станка, которое вместе с хонинговальной головкой, шарнирно закрепленной в шпинделе станка, обеспечивает плавающее положение детали. Плавающая опорная технологическая база и дополнительное базирование цилиндра по поверхности инструмента позволяют производить одновременный съём металла со всей поверхности и сократить припуск на обработку до 0,1–0,15 мм. В то время как по старой технологии, требующей шлифования цилиндров с покрытиями, необходим припуск на обработку в 2–2,5 раза больше.

В первоначальный период в целях проверки прочности сцепления покрытия с чугунной основой обработку следует вести при более высоком давлении брусков с периодическим осмотром краев цилиндра. Затем задают условия оптимального режима, полученные в ходе экспериментов: скорость вращения хона – 4 с^{-1} ; давление брусков – 0,2 МПа; скорость возвратно-поступательного движения брусков с зернистостью 500/400 – 30 дв. ход/мин.

Общий процесс восстановления цилиндров КГП осуществляют по следующей технологической схеме: мойка; дефектовка и разделение деталей на размерные группы; шлифование; хонингование; монтаж цилиндра в подвесном устройстве; обезжиривание; промывка горячей водой; промывка холодной водой; демонтаж цилиндра с подвесного устройства; монтаж цилиндра в промышленную установку; анодная подготовка; промывка теплой водой; нанесение композиционных покрытий; промывка холодной водой; демонтаж цилиндра с промышленной установки; нейтрализация; промывка горячей водой; сушка; черновое хонингование; чистовое хонингование; контроль инструментальный; консервация и подача цилиндров на сборку.

Оборудование для восстановления цилиндров двигателей и гальваническая линия должны были обеспечить скорость роста осадков – 0,3–0,4 мм/час; микротвердость покрытий – не менее 500 кгс/мм²; ресурс восстановленных деталей – не менее 100% от новых при годовой программе 5000 деталей; универсальность. Поэтому для нанесения КГП на зеркало цилиндров разработали специальные одноместные переносные установки в лабораторном и промышленном вариантах (рис. 3, 4). Разработка технической документации и изготовление установок осуществлялись на Опытном заводе АН Молдовы с участием авторов. Конструкторские разработки велись с учетом особенностей процесса, описанных выше, и агрессивности электролитов. Все поверхности анода и цилиндра, не участвующие в электрохимических реакциях, изолировали кислотостойкими материалами. Наиболее перспективным материалом, обеспечивающим надёжную изоляцию поверхностей и имеющим достаточную механическую прочность, явилось органическое стекло. Из него же изготовили и другие детали, соприкасающиеся с электролитом. При разработке и изготовлении оборудования использовали также текстолит, пластикат листовой, полихлорвинил трубчатый, винилпласт, эпоксидную смолу. Токоподводы установки были выполнены из медных материалов, поскольку их размещали в местах, герметически защищенных от попадания рабочих растворов.

Лабораторное устройство представляло собой два соосных цилиндра – восстанавливаемую деталь и вращающийся анод, помещенные в электролит-суспензию. Компоновка установки выполнена с верхним расположением базисных деталей и вспомогательных узлов, что позволило отделить их от электролита (см. рис. 3).

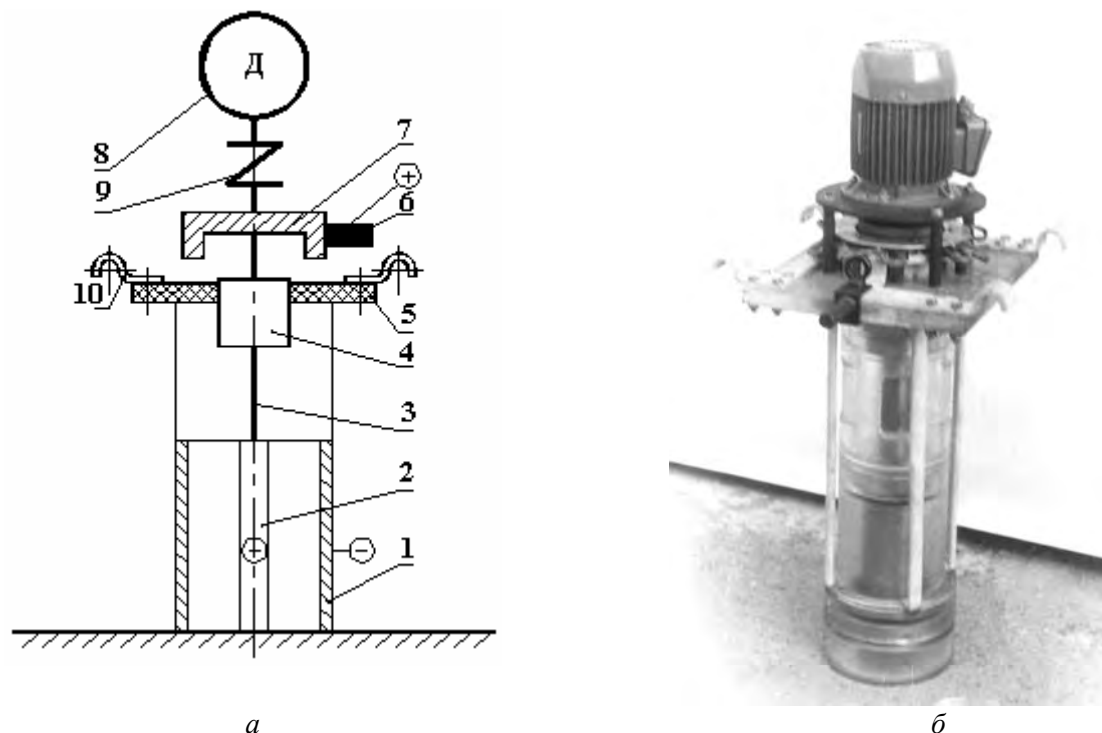


Рис. 3. Схема (а) и общий вид (б) промышленной установки: 1 – цилиндр; 2 – анод; 3 – вал; 4 – корпус; 5 – несущая траверса; 6 – графитовая щетка; 7 – коллектор; 8 – электродвигатель; 9 – муфта; 10 – токоподвод

Для обеспечения необходимой жесткости крепления всех узлов и их изоляции от электрического тока несущую траверсу 5 промышленной установки изготовили из конструкционного текстолита толщиной 30 мм (см. рис. 4). В центре ее, в сквозном отверстии, размещали механизм вращения установки, состоящий из корпуса 4 с двумя подшипниками 11 и вала 3. Параметры деталей и технология их изготовления обеспечивали минимальное биение анода. Диаметр вала выбрали с учетом возможности пропускания тока большой силы (450–500 А). На валу закрепляли анод 2 с помощью цилиндрической гайки 12, которая вместе с ним формирует общий цилиндр. Анод закрепляли на валу так, чтобы расстояние от его верхнего края до зеркала ванны было не менее 0,1–0,15 м. Средняя часть вала, от верхнего торца анода до корпуса подшипников, закрыта трубкой 13 из органического стекла, приклеенной к валу эпоксидной смолой. Надежность контакта обеспечивалась тонкими шайбами из мягкого металла, защищенными от электролита резиновыми прокладками. В целях уменьшения краевого эффекта аноды изготавливали на 2 мм короче цилиндра. К нижней стороне траверсы концентрично аноду крепится обойма 14 из органического стекла для восстанавливаемого цилиндра 1. Обойма снабжена окнами 15 для циркуляции электролита и двумя кольцевыми токоподводами 16 и 17, соединенными между собой латунными штангами 18, для передачи электрического тока. Нижний кольцевой токоподвод 17 с конической поверхностью жестко закреплён внутри нижней части обоймы. Внутренняя коническая поверхность токоподвода 17 служит для упора медной цанги 19, обеспечивающей плотный электрический контакт с цилиндром 1 по его наружному пояску. Цилиндр зажимается в обойме с помощью кольцевой гайки 20 из органического стекла через резиновые кольца и прокладки. Подобная схема катодного устройства обеспечивает прохождение тока и герметичность изоляции внешней поверхности детали 1, токоподвода 17 и цанги 19 от электролита.

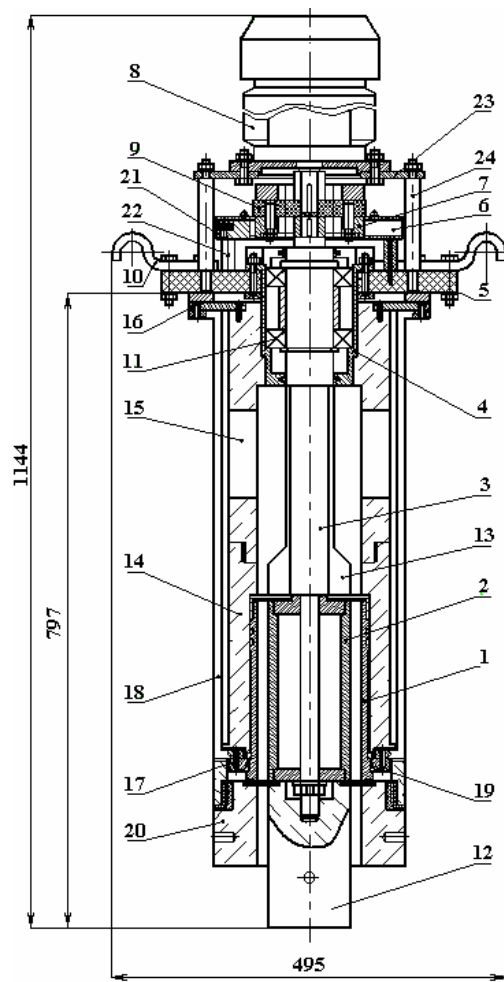


Рис. 4. Промышленная установка: 1 – цилиндр; 2 – анод; 3 – вал; 4 – корпус; 5 – несущая траверса; 6 – графитовая щетка; 7 – коллектор; 8 – электродвигатель; 9 – муфта; 10 – токоподвод; 11 – подшипник; 12 – цилиндрическая гайка; 13 – трубка; 14 – обойма; 15 – окна; 16 – верхний кольцевой токоподвод; 17 – нижний кольцевой токоподвод; 18 – латунная штанга; 19 – медная цанга; 20 – кольцевая гайка; 21 – щеткодержатель; 22 – текстолитовая ножка; 23 – металлическая плита; 24 – стойка

В верхней части траверсы установлен скользящий токосъемник (графитовая щетка 6 и коллектор 7) с электродвигателем 8. В целях создания простого токосъемника с компактными размерами было решено изготовить коллектор 7 фланцевого типа. Щеткодержатель 21 с графитовыми щетками 6 закреплен на текстолитовые ножки 22. Фланцевый электродвигатель постоянного тока 8 установлен на металлической плите 23, которая опирается на четыре стойки 24. Коллектор 7 закреплен жестко на валу 3 установки, а графитовые щетки 6, размещенные в радиальные канавки щеткодержателя 21, удерживаются в плавающем положении усилием пружин. Вал двигателя и вал установки соединены муфтой 9 из текстолита, защищающей электрохимическую систему от индукционных токов электродвигателя. С обеих сторон траверсы имеются по два полукруглых неподвижных токосъемника 10, которые служат одновременно и опорами во время электролиза. Правые токосъемники соединены с вращающимся анодом, а левые – с восстанавливаемым цилиндром. Для сборки установки цилиндр ставится на стол посадочным пояском вниз. На поясок надевается медная цанга до упора в буртик. Цилиндр вместе с цангой устанавливают в обойму и прижимают кольцевой гайкой до упора. Затем установка подается на технологическую линию для обработки. При этом она опирается на электродные штанги ванн. Усиление осевой компоненты скорости ЭС выполняется с помощью фторопластовых турбинок, установленных на концах анода.

Установка снабжена блоком управления электроприводом, состоящим из автотрансформатора АОСН-20-220-75 УХЛЧ (ГОСТ 15150-69), выпрямительного блока с диодами Д112-25-5, блок-реверса (два магнитных пускателя ПМЕ-211 и два реле времени ВЛ-56 УХЛЧ).

Гидродинамическое подобие между лабораторным устройством и промышленной установкой

обеспечивали сохранением величины межэлектродного зазора – 20–30 мм и числа Рейнольдса.

Одним из основных элементов оборудования в технологической линии восстановления цилиндров двигателей СМД-62, СМД-14 является стационарная ванна с электролитом-суспензией. Разработка ее конструкции велась с учетом возможности нанесения КГП и на другие детали машин. Ванна прямоугольной формы была снабжена устройствами для механической зачистки полукруглого днища и перемешивания суспензии, а также ускоренного подогрева ЭС перед началом работы (рис. 5).

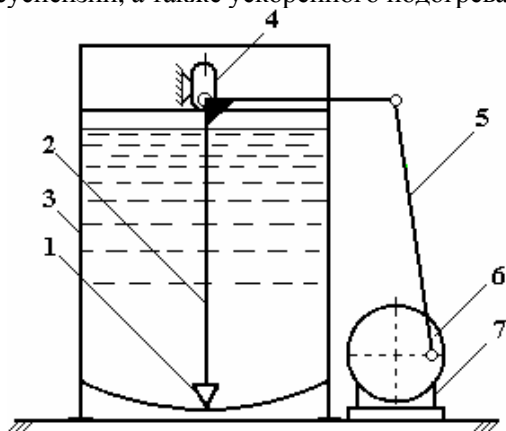


Рис. 5. Схема ванны с устройством для диспергирования микропорошков: 1 – зубчатый скребок; 2 – П-образная качающаяся рама; 3 – ванна с электролитом-суспензией; 4 – шарнир с продолговатым отверстием; 5 – шатун; 6 – диск; 7 – электродвигатель с редуктором

Рис. 6. Рабочая ванна с промышленными установками

Наличие шарнира с продолговатым отверстием позволяет П-образной качающейся раме смещаться вертикально в зависимости от толщины слоя порошков в средней части ванны, что предохраняет ее от перегрузок. Ванна была футерована винипластом марки ВН (ГОСТ 9639-71). В рабочей ванне устанавливались две промышленные установки для одновременного восстановления двух цилиндров (рис. 6).

Оборудование для нанесения КГП на цилиндры дизелей и технологическая линия восстановления деталей сельхозтехники были установлены на Александренском мотороремонтном заводе лабораторией гальванических покрытий ИПФ АНМ (рис. 6).

Линия включала ванны обезжиривания, промывки, анодной обработки, нанесения покрытий и нейтрализации (рис. 7). Конструкции ванн выполнялись в соответствии с ГОСТ 23738-85 «Ванны автооператорных линий для химической, электрохимической обработки поверхности и получения покрытий. Основные параметры и размеры». К ним предъявляется ряд важных требований: герметичность, отсутствие химического взаимодействия раствора с корпусом ванны, возможность обогрева, безопасность обслуживания и др.

Ванны изготовляли из листовой стали Ст.3 объемом 400 и 800 л прямоугольной формы. Внутренние стороны стенок и бортов ванн футеровали прокладочным пластиком марки ПП-КЭ (ГОСТ 6-19-503-79) толщиной 2 мм. Этот материал обладает хорошими механическими свойствами, высокой пластичностью и плотно прилегает к поверхности ванны при его сварке горячим воздухом. Сварку выполняли с помощью горелки для сварки пластмасс ГЭП-1А-67. Наружные поверхности ванн красили эмалью ХВ-785 (ГОСТ 7313-85) – для агрессивных паров, газов, жидкостей. Корпус ванн для холодной и горячей промывки изготовляли с боковым карманом для вытеснения в канализацию (далее в станцию водоочистки) верхних более грязных слоев воды. Ванны для электрохимического обезжиривания и горячей промывки после обезжиривания эксплуатировались без внутренней футеровки.

Выбор источников питания осуществлялся с учетом особенностей электрохимических процессов в каждой ванне, современных достижений в области строения выпрямительных агрегатов и возможности применения новых перспективных технологий: обеспечение широкого диапазона регулирования напряжения и тока; повышение точности стабилизации выходных параметров; обеспечение реверсивного импульсного режима работы; возможность дистанционного управления источником. Согласно изложенным требованиям для процессов травления и нанесения железных покрытий

больше подходят источники типа ТВИ1-1600/24Т-УХЛЧ, а для электрохимического обезжиривания ВАКР-1600-24УЧ. В целях защиты последних от агрессивных паров их установили в отдельном помещении, а пульт управления – около технологической линии. Ввиду необходимости управления ими дистанционно, а также для точного регулирования тока при выходе на режим, источники питания подключили через регулятор тока РТТ-25/0,5. Следует отметить, что источники питания типа ВАКР в процессе эксплуатации показали себя более надежными, чем ТВИ.

К потолку был прикреплен двухтавровый швеллер 16 овальной формы, по которому перемещался электрический тельфер 15 с подвесками или промышленной установкой. На участке проложили трубопроводы для подачи к ваннам воды и пара.

Помимо основного оборудования были разработаны и изготовлены:

- установка для приготовления и фильтрации электролита;
- верстак и стеллажи для сборки и разборки подвесок с деталями и хранения инструментов;
- подставки для промышленных установок;
- система водоочистки.

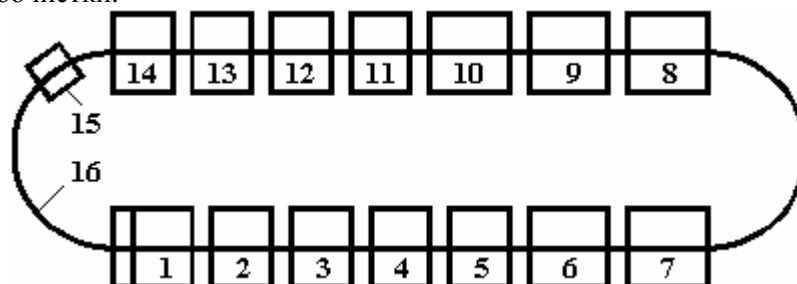


Рис. 7. Схема гальванической линии: 1 – 7 - ванны обезжиривания, горячей промывки, холодной промывки, травления, промывки при 40...50°С, железнения; 8, 9 – ванны нанесения композиционных покрытий; 10 – 14 – ванны фильтрации электролита, промывки после железнения, нейтрализации, промывки после нейтрализации, запасная; 15 – электрический тельфер; 16 – двухтавровый швеллер

Участок был укомплектован лабораторным оборудованием для контроля и анализа состава растворов и покрытий и дистилляции воды.

Технологические процессы успешно функционировали на Александренском МРЗ свыше пяти лет, до момента реформирования сельского хозяйства и приватизации предприятия для восстановления широкой номенклатуры деталей, включая цилиндры двигателей СМД-62 и СМД-14 (свыше 50 тыс. деталей).

Перефилирование предприятия в результате реформирования сельского хозяйства привело к утрате им ремонтной функции, участок восстановления резко сократил свою программу и номенклатуру восстанавливаемых гальваническим способом деталей.

Вместе с тем в связи с фактическим прекращением поступления в сельское хозяйство новой техники, разрушением ремонтной базы, старением и износом сельхозтехники, объективно растет необходимость в организации ее ремонта и восстановления деталей на новой экономической основе, учитывающей многоукладность народного хозяйства республики. На наш взгляд, потребность в восстановлении деталей могут удовлетворить два–три специализированных предприятия по ремонту сельхозтехники, которые необходимо возродить на базе работающих (Будештское РП, Бульбокское РП, Александренский МРЗ).

Вероятно, в новых условиях получит распространение агрегатный необезличенный капитальный ремонт тракторов и сельхозмашин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Упрочнение поверхностей деталей комбинированными способами /А.Г. Бойцов, В.Н. Машков, В.А. Смоленцев, Л.А. Хворостухин. М.: Машиностроение, 1991. 144 с.
2. Уманский В.Б., Костенко А.А., Худик Ю.Т. Упрочнение деталей металлургического оборудования. М.: Металлургия, 1991. 176 с.
3. Плешко Е.Д. Лазерное упрочнение легированных железных покрытий // Электронная обработка материалов. 2007. № 4. С. 74–85.
4. Рекомендации по организации системы технического сервиса в агропромышленном комплексе /Научно-исследовательский конструкторско-технологический институт механизации и электрифи-

- кации АПК. Кишинев: «Агроинформреклама», 1995. 40 с.
5. Мелков М.П., Швецов А.Н., Мелкова И.М. Восстановление автомобильных деталей твердым железом. М.: Транспорт, 1982. 198 с.
 6. Сайфуллин Р.С. Неорганические композиционные материалы. М.: Химия, 1983. 304 с.
 7. Гурьянов Г.В. Электроосаждение износостойких композиций. Кишинев: Штиинца, 1985. 238 с.
 8. Антропов Л.И., Лебединский Ю.Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев: Техніка, 1986. 199 с.
 9. Астахов Г.А. Гидродинамические параметры формирования композиционных электрохимических покрытий // Восстановление деталей машин электрохимическим способом. Кишинев: Штиинца, 1984. С. 56–63.
 10. Хабибуллин И.Г. Исследование процесса образования и свойств композиционных электрохимических материалов на основе никеля. Автореф. дисс. канд. хим. наук. Казань, 1974. 20 с.
 11. Ньюмен Д. Электрохимические системы. М.: Мир, 1977. 463с.
 12. Кроитору Д.М., Гурьянов Г.В., Сидельникова С.П. О некоторых особенностях электролиза при железнении в центробежном гидродинамическом поле // Электронная обработка материалов. 1993. № 5. С. 29–32.
 13. Кроитору Д.М., Гурьянов Г.В., Ботошану Н.И. Влияние условий электролиза на состав и равномерность композиционных гальванических покрытий // Электронная обработка материалов. 1994. № 2. С. 52–57.
 14. Кроитору Д.М., Гурьянов Г.В., Аждер В.В., Чебан В.Ф., Поштару Г.И. Трибологические свойства композиционных гальванических покрытий железо-карборунд // Buletinul Academiei de Ştiinţe a Republicii Moldova. Fizica şi tehnica. 1992. Nr.3. P. 89–95.
 15. Кроитору Д.М., Гурьянов Г.В. Механическая обработка композиционных гальванических покрытий железо-карборунд // Электронная обработка материалов. 1994. № 6. С. 57–62.
 16. Croitoru Dumitru. Recondiţionarea cilindrilor de motoare diesel cu acoperiri galvanice de compoziţie fier-carborund on comp hidrodinamic centrifug. Дис. канд. техн. наук. Chişinău, 2005. 123с.
 17. Гологан В.Ф. Технологическое обеспечение оптимальных эксплуатационных характеристик восстановленных автотракторных деталей электролитическим железом. Автореф. дисс. докт. техн. наук. Кишинев, 1990.
 18. А.С.1468983 СССР, МКИ С25D 17/00. Устройство для нанесения композиционных гальванических покрытий / Кроитору Д.М., Борцой Ф.В. и Гурьянов Г.В. Опубл.30.03.89. Бюл. №12.

Поступила 16.06.08

Summary

The technology of restoration and strengthening of the cylinders of reciprocating motors by iron-carborundum composite electroplates in the hydrodynamic field is developed. We performed the mathematical description of soliquid hydrodynamics in the electrochemical system, which consists of two coaxial cylinders - restorable component and revolving anode (creating centrifugal hydrodynamic field). We give the characteristics of the method of the technological process for plating the compositions Fe-SiC, the optimum parameters of wearing capacity and mechanical processing. The equipment for the galvanic section production of the electric precipitation of composite coatings is presented.

В.В.Паршутин

КОРРОЗИОННОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПСЕВДОСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА И ИХ КОМПОНЕНТОВ

*Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова, vlad.parshutin40@mail.ru*

Сочетанием высоких прочности и пластичности со способностью поглощать γ -излучение отличаются гетерофазные сплавы высокой плотности W-Ni-Cu и W-Ni-Fe, так называемые тяжёлые или псевдосплавы [1–4]. Эти сплавы представляют собой системы, в которых кристаллическая фаза вольфрама сцементирована связкой из сплава Cu-Ni или Fe-Ni. Они применяются в атомной и авиационной технике для биологической защиты, приборостроении для электрических контактов электрокоммутационных аппаратов, для инерционных масс, противовесов и других деталей. Часто эти детали изготовлялись методами порошковой металлургии, однако встал вопрос об электрохимическом формообразовании деталей из этих сплавов [4].

В данной работе исследуется коррозионное и электрохимическое поведение сплавов вольфрам-никель-медь ВНМ-3-2 и вольфрам-никель-железо ВНЖ-95 и их компонентов в ряде кислых, нейтральных и щелочных сред.

Методика

Для изготовления образцов использовали электролитический никель марки НЭ чистотой 99,9%, переплавленный в электронно-дуговой печи в атмосфере очищенного гелия, а потом прокатанного до толщины 10,0 и 0,2 мм; вольфрам марки ВЧ чистотой 99,9%; медь марки МО (99,95% Cu), железо Армко и сплавы (состав по массе, %) ВНМ-3-2 (W – 95, Ni – 3, Cu – 2) и ВНЖ-95 (W – 95, Ni – 3,5, Fe – 1,5). Осадки гальванического железа получали из электролита, содержащего $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 400 г/л. Для осаждения железо-медных покрытий в электролит дополнительно вводили 0,1–1,0 г/л CuCl_2 . Осаждение вели при плотности тока 20 А/дм², рН электролита 0,6–0,8 и температуре 20^oС.

Коррозионные испытания проводили при комнатной температуре путем полного погружения образцов размером 10x20x0,2 см в различные агрессивные среды при доступе воздуха.

Скорость коррозии рассчитывали по изменению веса образца. Образцы шлифовали наждачной бумагой, выдерживали в течение суток в эксикаторе над свежепрокаленным CaCl_2 , а перед опытом обезжиривали ацетоном и промывали дистиллированной водой. Время выдержки образцов в кислотах не превышало часа, а в воде, растворах щелочи и хлористого натрия составляло 15 суток. Использовали воду из кишиневского водопровода химического состава, мг/л: CO_3^{2-} - <6; HCO_3^- - 98,0; Cl^- - 57,0; SO_4^{2-} - 204,0; Ca^{2+} - 72,5; Mg^{2+} - 19,5 (при общей минерализации 451 мг/л). При этом значение рН изменялось в пределах 7,2–7,6, а общая жесткость равнялась 3,82 мг-экв/л. По индексу Ланжелье (-0,08) вода характеризуется состоянием, близким к равновесному. По суммарному содержанию хлорид- и сульфат-ионов (более 150 мг/л) вода по классификации И.Л.Розенфельда [5] относится к сильно агрессивным средам.

Анодные потенциодинамические кривые при малых токах записывали с помощью потенциостата П-5827М (50 мВ/с) без перемешивания, используя плоские образцы размером 10x10x0,2 мм с изолированными боковыми и задней поверхностями, а при больших плотностях тока на потенциостате ПИ-50-1.1 (40 Мв/с), используя вращающийся дисковый электрод диаметром 3 мм. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода с последующим пересчетом на нормальную водородную шкалу.

Производительность процесса размерной электрохимической обработки (РЭХО) исследовали на установке, изготовленной в Институте прикладной физики АН Молдовы и имитирующей операции прошивки. В этом случае использовали цилиндрический электрод-катод с наружным диаметром 10 мм и внутренним (для подачи электролита) 5 мм. Межелектродный зазор – 0,2 мм, расход электролита – до 10 л/мин. Анодная плотность тока – 30 А/см².

Все растворы кислот, щелочи и соли приготовлены на дистиллированной воде из реактивов квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.». Морфологию поверхности исследовали на электронном сканирую-

щем микроскопе Mini-Sem. Состав поверхностных пленок определяли рентгеноструктурным анализом на универсальных дифрактометрах HZG-4B и ДРОН-3М на $\text{CoK}\alpha$ и $\text{CuK}\alpha$ излучениях. Использовали обычную рентгеновскую дифракцию по схеме $\theta/2\theta$, а также методику со скользящей геометрией рентгеновского луча.

В ряде случаев химический и фазовый составы пассивирующих слоев исследовали также методом термогравиметрии, в основе которого лежит выявление физических и химических превращений под влиянием нагрева. Использовали дериватограф системы Паули-Эрдеи. Нагрев образцов проводили на воздухе со скоростью 5 град/мин в интервале температур от 20 до 920 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры.

При сопоставлении полученных результатов с известными надо иметь в виду, что различия в количественных значениях объясняются степенью чистоты металлов и химикатов, а также способом изготовления и обработки металлов и условиями коррозионных испытаний. Поэтому лучше говорить о выявленных тенденциях.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Коррозионные исследования показали, что никель в концентрированной фосфорной кислоте и 48% растворе серной кислоты практически не корродирует (табл. 1), что подтверждают данные [6–9]. И в том и в другом случае причина этого явления одна и та же: на поверхности металла образуется плотносцепленная пассивная пленка, состоящая в основном из оксида NiO. В разбавленных растворах этих кислот, имеющих восстановительные свойства, никель энергично корродирует (из-за растворения оксидной пленки) с образованием ортофосфата или сульфата никеля соответственно. При этом, например, скорость растворения никеля в 5% растворе серной кислоты при 24 часах выдержки составляет 1,85 г/(м²·ч) и медленно уменьшается с увеличением времени испытаний до 1,33 г/(м²·ч) при 96 часах. По данным работы [7], никель корродирует интенсивнее при добавлении небольшого количества азотной кислоты в серную. Именно при этой концентрации кислоты наблюдается максимальная скорость коррозии [10].

Надо иметь в виду, что такие окислители, как Fe^{3+} и Cu^{2+} (попадающие иногда в раствор кислот при коррозии находящихся в контакте с ним сплавов на основе железа и меди), ускоряют коррозию никеля [9].

В концентрированной соляной кислоте этот металл заметно корродирует. Однако скорость коррозии в 40 раз меньше, чем в азотной кислоте (табл. 1). Нестойкость никеля в азотной кислоте подтверждают данные [9]. В «царской водке» никель корродирует примерно в 4 раза медленнее, чем в азотной кислоте, но на порядок быстрее, чем в соляной. Как и в случае смеси серной и азотной кислот [7], добавка азотной кислоты в соляную ускоряет коррозию никеля [6]. Присутствие галогенов, особенно Cl^- и F^- , в серной, фосфорной и азотной кислотах отрицательно сказывается на коррозионной стойкости никеля [9].

В 20% растворах хлорида и гидроксида натрия, а также в воде скорость коррозии никеля незначительна и практически одинакова (табл. 1). Она много меньше, чем в концентрированной соляной кислоте. По данным [11], скорость растворения никеля в кипящем 5% растворе едкого натра составляет $2,5 \cdot 10^{-3}$ г/(м²·ч). В области повышенных концентраций и температур едкое кали существенно агрессивней к никелю, чем едкий натр [9]. На коррозионную стойкость никеля в едких щелочах оказывает влияние присутствие примесей окислительных солей щелочных металлов, содержащих серу, например Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2S . Аэрация растворов хлоридов повышает скорость коррозии, причем концентрированные растворы менее коррозионно-активны, чем разбавленные, ввиду меньшей растворимости в них кислорода [12].

Вольфрам не корродирует в концентрированной фосфорной кислоте благодаря образованию на поверхности плотносцепленной пассивирующей пленки, состоящей из оксидов. Холодная 10% кислота медленно растворяет компактный вольфрам, но горячая воздействует в несколько раз сильнее (потери 0,125 и 0,9 г/(м²·ч) соответственно) [13].

В соляной кислоте скорость растворения вольфрама находится примерно на уровне никеля. Горячая HCl умеренно протравливает вольфрам, причем концентрация кислоты не играет особой роли [13]. Вольфрам менее чувствителен к повышению температуры раствора, чем молибден [14]. Та же особенность заметна и в растворах при комнатной температуре [15].

В 48% серной кислоте вольфрам (как и рений) примерно в 4 раза более устойчив, чем молибден [15], при этом скорость коррозии вольфрама почти в 20 раз меньше, чем наблюдаемая в соляной кислоте (табл. 1). Правда, в [13] утверждается, что холодная H_2SO_4 (концентрация при этом не указывается) на вольфрам не действует. Но при 110 °С она умеренно взаимодействует с вольфрамом (как и молибденом), при этом образуются низшие оксиды и сернистый газ. Разбавленная серная кислота

реагирует с вольфрамом (как и молибденом) незначительно. В горячих 10% растворах соляной и серной кислот вольфрам растворяется менее активно, чем молибден (0,1 и 0,15 г/(м²·ч) соответственно) [13].

Таблица 1. Влияние кислот, нейтральной и щелочной сред на скорость коррозии металлов, г/м²·ч

Металл	48% H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄ конц.	HCl конц.	HNO ₃ конц.	3об.HCl + 1HNO ₃	20% NaCl	20% NaOH	Вода
W	0,3	0	6,75	4,5	18,0	0,83·10 ⁻³	4,69·10 ⁻³	0,2·10 ⁻³
Ni	0	0	9,45	424,5	100,5	5,9·10 ⁻³	5,2·10 ⁻³	1,2·10 ⁻³
Fe	37,5	1,2	152,3	60,4	137,6	750·10 ⁻³	6,6·10 ⁻³	163·10 ⁻³
Cu	12,2	0,21	372,4	520,3	564,6	15,1·10 ⁻³	62·10 ⁻³	4,79·10 ⁻³
ВНМ-3-2	0,35	0,08	7,23	6,14	21,4	1,31·10 ⁻³	5,81·10 ⁻³	0,41·10 ⁻³
ВНЖ-95	0,42	0,16	7,02	8,31	19,25	2,13·10 ⁻³	5,11·10 ⁻³	0,72·10 ⁻³

В концентрированной азотной кислоте вольфрам растворяется примерно в 1,5 раза медленнее, чем в соляной (табл. 1), и на три порядка медленнее, чем молибден [15]. Подобная зависимость подтверждается и данными [16], хотя количественное различие не столь существенное, как у нас (потери вольфрама 6 г/(м²·ч), а молибдена – 180 г/(м²·ч), то есть соотношение только 1:30). Однако в «царской водке» скорость коррозии вольфрама в 3–4 раза больше, чем в компонентах.

Отмечается [13], что концентрированная горячая (110⁰С) HNO₃ слабо действует на компактный вольфрам из-за пассивации его поверхности, но порошковый металл, напротив, быстро окисляется ею. Разбавленная кислота разрушает вольфрам с образованием трехоксида. С повышением температуры раствора «царской водки» скорость коррозии вольфрама (как и молибдена) возрастает.

Примечательна повышенная коррозионная стойкость вольфрама (как и молибдена) во фтористоводородной кислоте и кислых фторидах даже при повышенной температуре, то есть в средах, в которых даже тантал не стоек [13, 14]. Однако смесь HF и HNO₃ (особенно при нагреве) растворяет вольфрам очень быстро, при этом образуются фторид и оксифторид вольфрама. Хромовая кислота не действует на компактный вольфрам ни в чистом виде, ни в сочетании с серной кислотой [13].

В щелочной и нейтральной средах скорость коррозии вольфрама (подобно рению и молибдену [15]) значительно ниже, чем в большинстве неокислительных кислот (табл. 1). Было отмечено еще в [16], что, судя по общим физико-механическим свойствам вольфрама, следует ожидать в щелочных растворах большего понижения их коррозионной стойкости, чем в нейтральных. Действительно, по сравнению с раствором NaCl в щелочной среде скорость коррозии вольфрама увеличивается примерно в 6 раз (табл. 1), а молибдена (как и рения) – в ~ 1,5 раза [15]. Наличие окислителей в растворах солей резко снижает устойчивость вольфрама (как и молибдена) [9].

Коррозионные потери вольфрама, как и молибдена, в однонормальной щелочи [6] мало различались между собой и были сопоставимы с приведенными в табл.1 и [15] - 4,06·10⁻³ и 5,83·10⁻³ соответственно. В щелочах при наличии кислорода и окислителей, особенно при повышенных температурах, вольфрам не стоек и растворяется с образованием соли вольфрамовой кислоты [14]. Вольфрам (как и молибден) корродирует в водном растворе NaOH и феррицианида калия [13]. Этот раствор используется в металлографии для травления этих металлов. Аналогичное действие оказывают аммиачные растворы солей двухвалентной меди. Сам аммиак и его водные растворы на вольфрам практически не действуют, однако в присутствии перекиси водорода наблюдается умеренная коррозия компактного вольфрама и несколько более сильная – порошкового металла [13].

Было отмечено в [13], что горячая и холодная вода не действуют на вольфрам. Действительно, в воде при комнатной температуре скорость коррозии металла незначительна – 0,2·10⁻³ г/(м²·ч) (практически, как у рения [15]). В [14] приводятся данные о медленной коррозии вольфрама, как и молибдена, в этой среде, однако все же более высокой, чем у нас, и сопоставимой с коррозией в хлористом натрии – (5–10)·10⁻³ г/(м²·ч). В морской воде вольфрам подвергается коррозии, очевидно, обусловливаемой наличием MgCl₂ [13, 17], которого, конечно, здесь находилось значительно больше, чем в использованной воде. Коррозия становится заметной уже через 8 часов выдержки. В этой среде наиболее стоек рений, затем вольфрам и наименее стоек молибден (0,0003, 0,0140 и 0,02 мм/год соответственно) [18]. При этом весьма существенно влияние содержания кислорода в среде. Например, при содержании 0,5 мг/л скорость коррозии вольфрама составляет 0,0006 мм/год, а при 9,3 мг/л она возрастает почти в 23 раза – до 0,014 мм/год. В 3% растворе хлористого натрия (имитация морской воды) при 20⁰С вольфрам в 4 раза более стоек, чем молибден (0,0005

и 0,002 мм/год соответственно) [19]. Однако с ростом температуры до 90°C скорость вольфрама возрастает в 6,5 раза, тогда как молибдена – уже в 150 раз.

Неорганические и органические кислоты вызывают сильную коррозию нелегированной меди в присутствии воздуха. В 48% серной кислоте медь растворяется с относительно небольшой скоростью – 12,2 г/м²·ч (табл. 1), но в горячей концентрированной кислоте она корродирует с большой скоростью [20]. В концентрированной фосфорной кислоте она значительно слабее (0,21 г/(м²·ч)). Однако в концентрированных соляной и азотной кислотах скорость коррозии резко возрастает, достигая значений 372,4 и 520,3 г/(м²·ч) соответственно. В «царской водке» она еще выше. Следует отметить, что в горячих холодных и горячих разбавленных деаэрированных растворах фосфорной, серной и уксусной кислот медь корродирует с незначительной скоростью [20]. Но в щавелевой кислоте она корродирует сильно. В растворах KMnO₄ и K₂Cr₂O₇ происходит пассивирование меди.

Наиболее сильно разблагораживает анодный потенциал меди и снижает ее коррозионную стойкость наличие в коррозионных растворах веществ, образующих комплексы с ионами меди, например аммонийных и цианистых соединений [14]. Кроме того, не стойка она и в средах, легко отщепляющих активную серу, а также в хромовой кислоте. Однако легирование меди никелем повышает коррозионную стойкость почти во всех кислотах [9].

Коррозия меди в растворах солей зависит от природы аниона, pH и температуры среды. В 20% растворе хлористого натрия при pH, равном 7,5, скорость коррозии невелика – 15,1·10⁻³ г/м²·ч, что всё же примерно в 2,5 раза больше, чем у никеля в этом растворе (табл. 1). А в 0,5 н. аммиачном растворе NH₄Cl скорость коррозии достигает величин 0,31–0,92 г/м²·ч, то есть превосходит таковую в хлористом натрии при нейтральном значении pH в 20–60 раз, тогда как в подкисленном 0,5 н. растворе хлористого натрия (pH 2) скорости коррозии сопоставимы (0,23–0,48 г/(м²·ч)) [10]. Рост температуры 20% раствора хлористого натрия от комнатной до 100°C приводит к увеличению скорости коррозии с 0,018 до 0,3 мм/год, то есть почти в 17 раз [12]. В растворах хлористого кальция (38%) при 95°C медь может растворяться со скоростью 1,1 мм/год. В этом случае при испытаниях латуни Л62 проявляется ее склонность к обесцинкованию и растрескиванию.

Медь обладает неплохой стойкостью в разбавленных растворах едких щелочей, кроме аммиачных. Скорость растворения в разбавленном азотном растворе едкого натра увеличивается с ростом концентрации щелочи и достигает максимума при 8% [10]. При дальнейшем росте концентрации скорость коррозии уменьшается и в 20% растворе NaOH достигает 62·10⁻³ г/(м²·ч), что почти в 12 раз больше, чем у никеля в этой среде (табл. 1).

В водопроводной воде на меди и однофазной латуни Л80, содержащей 80% меди, первые очаги коррозии появляются через 2 часа, но скорость коррозии невелика – 4,79·10⁻³ г/(м²·ч) (в 2,5 раза больше, чем у латуни, и почти в 4 раза, чем у никеля) (табл. 1). Однако известно [21], что при испытании меди и латуни отмечена явная зависимость скорости коррозии от содержания в воде кислорода, влияние которого на коррозию других металлов значительно меньше.

При коррозии в воде на меди наблюдались двухслойные отложения продуктов коррозии. Непосредственно на металле образовывалась практически нерастворимая в воде закись Cu₂O. Внешний слой в основном состоял из синей гидроокиси Cu(OH)₂. Однако были зафиксированы слабые рефлексы от окиси меди CuO. На латуни формировалось тоже два слоя. Внутренний содержал только закись меди, оксида цинка не было, а во внешнем кроме Cu(OH)₂ отмечены рефлексы Zn(OH)₂. Хлориды и сульфаты меди (несмотря на высокое содержание ионов Cl⁻ и SO₄²⁻ в воде) не найдены. Если они и образовывались на поверхности корродируемого металла, то легко растворялись в воде.

Медь особенно пригодна для транспортировки мягких вод с высоким содержанием растворенного кислорода и небольшим содержанием CO₂ и солей марганца [20]. В морской азотированной воде при не очень большой скорости движения медь характеризуется небольшим равномерным растворением со скоростью порядка 1,22 г/(м²·сут) [13]. Близкие значения скорости коррозии наблюдаются в морской воде при скорости последней 0,5–1,0 м/с – 1,86 г/(м²·сут) [10]. Легирование меди никелем значительно повышает коррозионную стойкость металла во всех средах [9, 10, 14].

В большинстве слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворах при растворении железа образуются нерастворимые продукты коррозии железа [20]. В серной кислоте коррозия железа сначала с увеличением концентрации усиливается, достигая своего максимума при 47 вес.% [10] или 50 вес.% [14], а затем уменьшается. Поэтому концентрированная кислота (уд. вес 1,81 г/см³) может храниться и транспортироваться в железных сосудах. Разнобой в литературных данных может быть вызван различной чистотой и обработкой металла, а также различной чистотой используемых кислот, солей и щелочей. В 48% кислоте железо корродирует со скоростью 37,5 г/(м²·ч), тогда как никель, находящийся с ним в одной группе периодической системы, не корродирует вовсе (табл. 1). С увели-

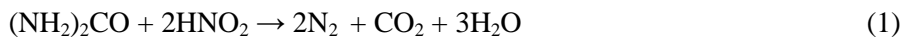
чением температуры с 25 до 60°C скорость коррозии железа растёт с 1,8 до 5 мм/год [10]. Легирование железа или чугуна никелем до 30–40% резко повышает его коррозионную стойкость в серной кислоте. Но дальнейшее повышение концентрации никеля уже мало улучшает свойства сплава [9].

Фосфорная кислота реагирует с железом, в результате чего на его поверхности образуется пассивирующая пленка фосфатов, препятствующая дальнейшей коррозии металла, особенно если железо предварительно прокорродировало. На этом эффекте основано использование модификаторов ржавчины. В концентрированной фосфорной кислоте скорость коррозии железа значительно меньше, чем в серной и соляной, но его стойкость в этих средах хуже, чем у никеля (табл. 1).

Скорость коррозии железа повышается в экспоненциальной зависимости от концентрации соляной кислоты [14], достигая в концентрированной кислоте значения 152,3 г/(м²·ч) (табл. 1). При этом с увеличением концентрации углерода в железе скорость коррозии металла заметно повышается, что объясняют ростом катодной эффективности за счёт увеличения количества карбидной фазы [10]. Наиболее стойким является железо Армко, особенно после отжига в водороде, когда начало коррозии становится заметным только спустя 120 дней.

С увеличением концентрации HNO₃ скорость коррозии железа проходит через максимум, координаты которого зависят от температуры, состава железа (например, от количества в нем углерода). Для чистого железа в химически чистой кислоте при 25°C максимум находится вблизи 35% кислоты, что примерно соответствует местоположению максимума ее электропроводности [14]. В области концентраций 50–70% скорость коррозии уменьшается. Но при дальнейшем увеличении концентрации HNO₃ (сверх 80%) наблюдается постепенный, непрерывный рост коррозионных потерь из-за растворения железа из пассивного состояния, хотя и меньших, чем при растворении из активного состояния. В концентрированной кислоте скорость коррозии достигает значения 60,4 г/(м²·ч), что всё же меньше, чем у никеля в этих условиях (табл. 1). Увеличение скорости растворения железа в концентрированной кислоте объясняют возможностью образования более растворимых оксидов шестивалентного железа [14]. В сильных кислотах бедное углеродом или поверхностно обезуглероженное железо более стойко [10].

Пассиватором железа в HNO₃ является азотистая кислота HNO₂, которая образуется в достаточном количестве в результате быстрой начальной реакции железа с азотной кислотой [11]. При добавлении мочевины в концентрированную HNO₃ пассивация прерывается, так как мочевина реагирует с азотистой кислотой:



и таким образом уменьшает ее концентрацию. Поскольку скорость этой реакции меньше скорости образования HNO₂, пассивация все же будет происходить, хотя в результате обычно происходят периодическое разрушение и образование пассивной пленки.

В «царской водке» коррозионные потери железа выше, чем в азотной кислоте, но меньше, чем в соляной (табл. 1). Во фтористоводородной кислоте железо быстро разрушается (до концентрации 48–50%), но в более концентрированных растворах (60–95%) оно при обычных температурах достаточно устойчиво [14]. Однако добавка хлоридов во фтористоводородную или серную кислоту повышает коррозию железа. Хромовая кислота как слабодиссоциирующая, но сильно окисляющая является малоагрессивной, поскольку она пассивирует железо [10]. Железо устойчиво в органических кислотах, свободных от растворенного кислорода. В присутствии кислорода скорость коррозии возрастает, особенно в щавелевой, муравьиной и лимонной кислотах, хотя в значительно меньшей степени по сравнению с большинством рассмотренных минеральных кислот. Так, 6% уксусная кислота разъедает низкоуглеродистую сталь при аэрации и движении среды со скоростью 12,5 г/(м²·ч), но при продувании водорода скорость коррозии уменьшается почти на два порядка – до 0,14 г/(м²·ч) [10]. Аналогично ведет себя железо в ледяной уксусной кислоте: скорость коррозии 14,83 г/(м²·ч) в присутствии кислорода и 0,23 г/(м²·ч) – в отсутствие последнего.

При обычных температурах в разбавленных растворах едких щелочей железо, как сталь и чугун, корродирует незначительно [10, 14]. Аэрация, повышенные температуры, высокие концентрации и присутствие хлоридов понижают устойчивость металла. Однако пороги указанных величин в литературе не всегда совпадают. Н.Д. Томашов и Г.П.Чернова [14] утверждают, что коррозия железа в воде практически прекращается при содержании NaOH выше 1 г/л (после повышения pH выше 9,5). Но при концентрации щелочи больше 30% защитные свойства пленок гидроксида железа начинают уменьшаться, так как возможно их растворение с образованием ферратов. С повышением температуры этот процесс особенно заметен, и железо становится недостаточно стойким. В работе [10] показано, что кипящие растворы NaOH с концентрацией выше 10% заметно разъедают железо и сталь. Однако здесь же говорится о том, что в 30% растворе коррозия замедляется до ~0,83 г/(м²·ч) благодаря

образованию защитного слоя. В нашем случае в 20% растворе едкого натра железо корродирует со скоростью $6,6 \cdot 10^{-3}$ г/(м²·ч), то есть сопоставимо с вольфрамом и никелем и на порядок медленнее, чем медь (табл. 1). В растворах аммиака железо устойчиво, за исключением концентрированных растворов, в которых оно умеренно корродирует [14].

Соли щелочных или щелочноземельных металлов усиливают коррозию железа, потому что они повышают электропроводность раствора. Железо, находящееся в водных растворах, содержащих хлор-ионы, быстро разблагораживается, что связано с нарушением пассивной пленки. Притом Cl-ионы могут вызвать язвенную коррозию. Однако весьма существенно сказывается на скорости коррозии концентрация раствора [10, 22]. На кривых зависимости скорости коррозии металла от концентрации NaCl наблюдается максимум. В нашем случае [22] при использованных временах экспонирования 8–120 часов он наблюдается при содержании NaCl 30 г/л. Это обусловлено, вероятно, взаимодействием двух факторов: с одной стороны, увеличением содержания активирующих хлор-ионов в растворе, а с другой – уменьшением растворимости кислорода в среде с ростом концентрации соли. Таким образом, с ростом концентрации соли, с одной стороны, повышается содержание хлор-ионов, активирующих и облегчающих анодный процесс, а с другой – уменьшается растворимость деполаризатора – кислорода, что замедляет катодный процесс. В каком-то интервале концентраций сильнее сказывается первый эффект, при остальных концентрациях преобладает другой. Ф.Тодт [10] в хлоридах натрия или калия наблюдал максимум при концентрациях около 30 г/л для NaCl и около 70 г/л для KCl.

В 20% растворе хлористого натрия железо корродирует со скоростью $750 \cdot 10^{-3}$ г/(м²·ч), что более чем на два порядка выше наблюдаемой у никеля и в ~50 раз, чем у меди (табл. 1). На корродируемой поверхности железа нарастает пленка продуктов коррозии, приводящая к уменьшению коррозионных потерь с увеличением времени экспонирования образца. Рентгенофазовый анализ показывает наличие в продуктах коррозии лепидокрокита γ -FeOОН, маггемита γ -Fe₂O₃, магнетита Fe₃O₄ и следов гидратированных хлоридов железа.

Растворы нитрата натрия менее агрессивны, чем растворы хлоридов. Так, в растворе 150 г/л NaNO₃ при экспонировании 24 часа скорость коррозии всего лишь $108 \cdot 10^{-3}$ г/(м²·ч) против $157 \cdot 10^{-3}$ г/(м²·ч) в растворе 150 г/л NaCl. При коррозии происходит потемнение всей поверхности, появляется окисная пленка с цветами побежалости, наблюдается коррозия в виде сыпи из точек темно-коричневого и коричневого цвета. На поверхности образуются те же оксиды и гидроксиды, что и при коррозии в растворе хлористого натрия. Нитриты же в определенных пределах концентраций могут действовать как ингибиторы коррозии [22].

Аммонийные соли вообще более агрессивны, причем в разбавленных растворах они агрессивнее, чем хлориды щелочных металлов той же концентрации [10]. Нитрат аммония действует сильнее, чем хлорид аммония. Коррозия в 6 н. растворе нитрата аммония примерно в 6 раз сильнее, чем в растворе хлорида или сульфата натрия. Фториды (например, KF) в небольших концентрациях (ниже пороговой величины 0,8 н. для KF) сильно агрессивны, но агрессивность их снижается с повышением концентрации [10]. Выше концентрации 0,8 н. коррозия примерно в 20 раз меньше наблюдаемой ниже пороговой величины. Агрессивность раствора снижается благодаря отложениям на корродирующей поверхности. Другие фториды щелочных металлов и аммония, а также кислые соли фтористоводородной кислоты ведут себя аналогично, но в общем более агрессивно.

Фосфаты, ацетаты, бензоаты в растворах, содержащих кислород, образуют пассивирующие слои [5,10]. Окисляющие соли, например хроматы, действуют при незначительных концентрациях ускоряющим образом, а при концентрациях, превышающих пороговую величину, зависящую от условий испытаний, обладают защитными свойствами [22]. Замечено ускоряющее действие ионов Fe(III) и Cu(II), часто появляющихся в растворах как сопутствующие или загрязняющие вещества и делают агрессивными растворы, которые сами по себе не являются агрессивными, а благодаря осаждению на поверхности металла меди ускоряется также гальваническая коррозия [10].

Железо корродирует в природных и технологических водах [23, 24]. В водопроводной воде, состав которой указан выше, при 8 часах экспонирования скорость коррозии составляет 21,0 г/(м²·сут). При дальнейшей выдержке образцов наблюдается монотонно убывающая зависимость скорости коррозии от времени испытаний до установления динамического равновесия после 240 часов экспонирования благодаря формированию на поверхности железа пленки продуктов коррозии. В ее составе зафиксированы оксид и гидроксид железа – маггемит γ -Fe₂O₃ и лепидокрокит γ -FeOОН, обнаружены следы карбонатных отложений в виде кальцита CaCO₃ и небольшое количество сульфатов. В основном снижение скорости коррозии определяется формированием на корродирующей поверхности маггемита и кальцита. После испытаний железа в воде в течение 15 суток скорость корро-

зии составляет $163 \cdot 10^{-3} \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ ($3,9 \text{ г/м}^2 \cdot \text{сут}$), что более чем на два порядка превышает скорость коррозии никеля и более чем в 30 раз меди (табл. 1).

Следует отметить, что в природных водах, имеющих более положительное значение индекса Ланжелье, чем использованная в данном случае, образование осадка кальцита происходит быстрее и в большем количестве, что с увеличением времени экспонирования существенно замедляет коррозионный процесс. С увеличением времени выдержки (до нескольких месяцев) скорость коррозии может уменьшаться и за счет формирования на поверхности железа плёнки магнетита Fe_3O_4 [23]. Когда же для получения питательной воды для котлов ТЭЦ воду обессоливают, выводя из неё соли кальция и магния, ее агрессивность повышается из-за невозможности осаждения на поверхности железа карбонатов.

Растворенный в воде углекислый газ повышает скорость коррозии железа, поскольку при повышении его содержания обычно находящиеся в воде ионы кальция не выделяются на поверхности металла в виде малорастворимых карбонатов, а остаются в растворе в виде бикарбонатов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, более растворимых и не оказывающих защитного действия.

Агрессивность морской воды обусловлена растворенным кислородом и электропроводностью среды. Кроме того, растворенные в воде хлориды препятствуют образованию эффективных защитных слоев. Коррозионные потери в морской воде (как и в пресной) зависят от района забора, температуры и содержания в ней солей и могут колебаться в пределах $1\text{--}3 \text{ г/м}^2 \cdot \text{сут}$ [10].

Легирование железа и его сплавов никелем или медью снижает скорость коррозии металлов в большинстве растворов, а также в атмосферных условиях [9, 10, 14, 20]. Благодаря добавке меди в количестве $0,3\text{--}0,5\%$ («медистые стали» [14]) коррозионная стойкость повышается из-за смещения потенциала в положительную сторону и образования на корродирующей поверхности более плотной пленки продуктов коррозии с повышенными защитными свойствами.

Электролитические железные покрытия при довольно высоких механических характеристиках не обладают достаточной коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах, хотя их стойкость и превышает таковую у углеродистых сталей (табл. 2, 3 и [25]). Это происходит благодаря тому, что электролитическое железо практически не содержит углерод и в нем не образуются электрохимически активные карбиды, а поверхность его обладает меньшей шероховатостью. Наиболее отрицательный $\varphi_{\text{кор}}$ наблюдается в 5% растворе NaCl , а наименее – в $0,5 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$. Надо отметить, что с увеличением времени экспозиции $\varphi_{\text{кор}}$ во всех исследованных средах разлагается, а коррозионные потери растут.

Таблица 2. Влияние длительности экспонирования образцов (ч) на потери от коррозии (г/м^2) в различных растворах

Материал	Раствор	8	24	48	96	120
Ст.45 без покрытия	5% NaCl	5,0	9,0	11,0	13,8	-
	$0,05 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$	4,4	8,0	11,0	16,2	-
	20% H_2SO_4	0,5	1,4	2,45	5,55	7,0
Ст.45 + Fe	5% NaCl	2,0	6,0	9,2	13,0	-
	$0,05 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$	1,1	3,0	6,0	12,0	15,7
	20% H_2SO_4	0,75	1,25	3,1	3,3	3,7
Ст.45 + Fe + Cu	5% NaCl	1,2	4,6	8,3	10,5	-
	$0,05 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$	0,6	1,9	4,1	9,3	11,8
	20% H_2SO_4	0,5	0,9	1,9	2,1	2,3

Рентгенофазовый анализ показал, что железно-медные покрытия представляют собой однородные твёрдые растворы меди в α -железе, благодаря чему $\varphi_{\text{кор}}$ облагораживается тем больше, чем больше меди в покрытии. В $0,05 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$ и 5% NaCl некоторая активация во времени связана, по-видимому, с разрушением первоначальной оксидной пленки на поверхности образца. В H_2SO_4 $\varphi_{\text{кор}}$ практически стабилен во времени, что свидетельствует о неизменной активности корродируемой поверхности. Во всех случаях введения меди в состав покрытия его $\varphi_{\text{кор}}$ немного облагораживается. Поскольку структура сплавов в основном однородна, это изменение потенциала, очевидно, обусловлено изменением состава поверхностного слоя за счет накопления на ней меди. Одновременно наблюдается уменьшение скорости коррозии покрытия во всех исследованных средах. Время экспозиции образцов и состав коррозионной среды сказываются на этих покрытиях подобно тому, что наблюдали на стали Ст.45.

Таблица 3. Влияние времени экспозиции образцов на $\varphi_{кор}$ в различных растворах

Время от погружения в электролит, мин				
Раствор	0,25	1,0	1,50	2,0
0,05 M Na₂SO₄				
Fe	-0,32	-0,40	-0,43	0,45
Fe + 0,16% Cu	-0,25	-0,32	-0,35	-0,37
Fe + 0,78% Cu	-0,06	-0,14	-0,19	-0,26
5% NaCl				
Fe	-0,38	-0,41	-0,44	-0,46
Fe + 0,16% Cu	-0,30	-0,32	-0,33	-0,34
Fe + 0,78% Cu	-0,09	-0,13	-0,18	-0,22
20% H₂SO₄				
Fe	-0,36	-0,36	-0,36	-0,36
Fe + 0,16% Cu	-0,28	-0,28	-0,28	-0,28
Fe + 0,78% Cu	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25

Прежде чем перейти к коррозионному поведению псевдосплавов на основе вольфрама, отметим, что изделия из них изготавливают методами порошковой металлургии, используя жидкофазное высокотемпературное спекание спрессованных заготовок из смеси порошков вольфрама, никеля, железа и меди. В этом случае сплав ВНМ-3-2 состоит из сплошного вольфрамового скелета и связующей фазы, представляющей собой твердый раствор вольфрама и меди в никеле [4]. В сплаве ВНЖ-95 наблюдается подобный вольфрамовый скелет, а связующая фаза представляет собой твердый раствор вольфрама и железа в никеле. Никель, железо и медь в вольфраме практически не растворяются.

Из данных табл. 1 видно, что коррозия сплава ВНМ-3-2 во всех исследованных агрессивных средах определяется основным компонентом – вольфрамом. Связующая фаза облегчает коррозионный процесс во всех случаях, увеличивая потери массы. При этом надо иметь в виду, что связующая фаза представляет собой твердый раствор, приблизительно состоящий из 60% Ni и 40% Cu, то есть по своим свойствам ближе к никелю [14], и в малом количестве появляющийся в растворе ион Cu^{2+} незначительно сказывается на скорости коррозии сплава.

Сплав ВНЖ-95 с таким же содержанием вольфрама, как и ВНМ-3-2, ведет себя в исследованных средах подобным же образом, поскольку его коррозионное поведение тоже определяется основным компонентом – вольфрамом.

Вольфрам при наложении тока растворяется в 48% растворе H_2SO_4 с очень незначительной скоростью (рис. 1). На анодных кривых металлов, составляющих связующую фазу (железо, никель, медь), наблюдаются участки активного растворения, активно-пассивного перехода, пассивности и транспассивной области. При наиболее отрицательных потенциалах начинает растворяться железо. Активное растворение никеля наблюдается положительнее на ~ 100 мВ, чем у железа, а при потенциале еще положительнее на ~ 70 мВ начинается растворение меди. Наибольший ток в максимуме у железа (~ 450 мА/см²), а наименьший у меди (~ 170 мА/см²). На участке активного растворения никель переходит в раствор в виде двухвалентного иона Ni^{2+} (определен с помощью диметилглиоксима). В области потенциалов положительнее 1,0 В состав пленки изучали рентгенографически, идентифицируя фазы по данным ASTM. В области активно-пассивного перехода спад тока обусловлен образованием на поверхности металла пористой пленки, состоящей из NiO (рентгенофазовый анализ дает четкие линии оксида). Снижение тока в пассивной области ($\sim 0,7$ – $1,0$ В) обусловлено тем, что пленка, перекрывая всю поверхность, визуальнo становится более плотной и менее пористой. Она в основном содержит оксид NiO (частично окисленный до Ni_3O_4) и небольшое количество $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Эта область характеризуется образованием относительно толстых пленок. Положительнее 1,0 В начинается транспассивное растворение никеля. Как и в области активного растворения, он переходит в раствор в виде Ni^{2+} , поверхность же в этом случае приобретает слабую серо-зеленую окраску. Пленка отслаивается от поверхности. Ее величина по визуальным наблюдениям значительно больше, чем в пассивной области. Вблизи электрода раствор имел слабо-зеленую окраску, что говорит об образовании растворимых соединений никеля. Состав пленки мы не изучали. Есть сведения, что защитное действие пленки в этой области потенциалов снижается под действием анионов, что и приводит к транспассивному растворению [26]. Одновременно мы наблюдали выделение кислорода. Потенциал коррозии никелевого электрода в 48% серной кислоте после погружения в раствор сдвигается в положительном направлении на 100 мВ от ~ 230 мВ и далее остается постоянным [27].

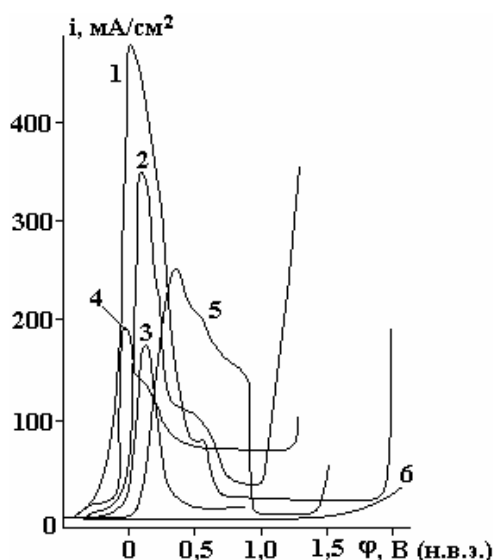


Рис. 1. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (при скорости развертки 50 мВ/с) в 48% H_2SO_4 металлов: 1 – железо Армко; 2 – никель; 3 – медь; 4 – ВНЖ-95; 5 – ВНМ-3-2; 6 – вольфрам

Подобные области содержат и поляризационные кривые сплавов ВНМ-3-2 и ВНЖ-95. В области активного растворения в сплавах растворяется связующая фаза. Об этом свидетельствуют атомно-абсорбционный анализ растворов и рентгенофазовый анализ растворяемой поверхности электродов. Токи в пиках меньше, чем наблюдаемые у компонентов связующей фазы, особенно у сплава ВНЖ-95. Области активно-пассивного перехода у сплавов более протяженные, чем у компонентов связующей фазы. Ток в пассивной области наименьший у сплава ВНМ-3-2 (меньше, чем у никеля). У сплава ВНЖ-95 этот ток выше, чем у компонентов связующей фазы, что, вероятно, обусловлено изменениями в составе пассивирующей пленки и ее плотности.

При анодной поляризации вольфрама в растворе хлористого натрия при потенциалах более положительных, чем стационарный, начинается рост анодного тока (рис. 2). Ток растет до того момента (до $\sim 0,6$ В), пока на внешней границе оксидной пленки оксида низшей валентности не образуется сплошной слой высшего оксида. Но даже в этом случае ток примерно на два порядка меньше, чем при растворении железа, меди, никеля и сплавов в растворе серной кислоты.

После образования последнего анодный ток снижается, что обусловлено экранировкой оксидов низшей валентности от раствора слоем высшего оксида стехиометрического состава, являющегося изолятором. Наоборот, низшие оксиды – полуметаллы, а нестехиометрические оксиды, близкие к высшим, – полупроводники.

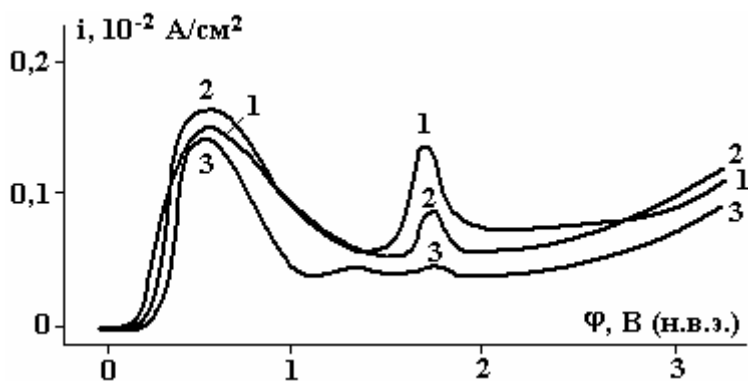


Рис. 2. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (при скорости развертки 50 мВ/с) вольфрама в хлористом натрии при концентрации, г/л: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 250

При потенциалах, положительнее 0,6 В, поверхность блокируется плотной пленкой, резко снижающей скорость растворения, которое происходит в этом случае в отдельных небольших питтингах. В пассивной области пленка имеет сформировавшийся характер, являясь многослойной, с постепенным переходом от полуметалла к полупроводнику и диэлектрику. Рентгенофазовым анали-

зом установлено, что пленка в поверхностном слое в основном представляет оксид вольфрама состава $W_{20}O_{58}$ и смесь поликислот состава $H_{0,1}WO_3$ и $H_{0,33}WO_3$, а также вольфрамат $Na_2W_4O_{13}$. Кроме того, на поверхности наблюдается аморфная фаза, состав которой определить не удалось.

После области пассивного состояния следует участок, на котором анодный ток вновь возрастает, что связано с выделением кислорода. Для этой области потенциалов характерен дальнейший рост оксидной пленки, связанный с наличием выделяющегося из воды (или OH^-) молекулярного и атомарного кислорода, доокисляющего низшие оксиды до высших и нестехиометрические соединения до стехиометрических. Изменение концентрации соли в электролите не меняет характера поляризационной зависимости.

В растворах хлорида натрия при анодной поляризации никеля (рис. 3, кривая 1) наблюдаются те же области, что и в растворах серной кислоты. Ток в пике анодного растворения превышает 900 mA/cm^2 . Активное растворение происходит при потенциалах около $0,0-0,2 \text{ В}$. Активно-пассивный переход не столь резок, а пассивация устанавливается в узкой области потенциалов, близких к $0,8 \text{ В}$. Ток в пассивной области падает примерно только до 420 mA/cm^2 .

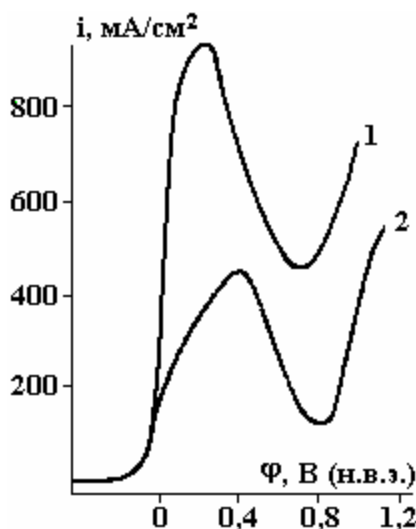


Рис. 3. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые никеля (при скорости развертки 50 мВ/с) в 20% растворе хлористого натрия (1) и в смешанном растворе – $100 \text{ г/л NaCl} + 100 \text{ г/л NaOH}$ (2)

Основу пассивной пленки в растворе $NaCl$ составляет $Ni(OH)_2$. Одновременно в ней присутствует и NiO , формирующийся на поверхности металла под гидроксидом. Однако в пассивной области наряду с пленкой наблюдались и питтинги, что, вероятно, и приводило к относительно высоким токам и в пассивном состоянии. С повышением pH раствора более 8 $Ni(OH)_2$ частично трансформируется в оксигидроксид $NiOOH$. В растворах с pH 7 это происходит при потенциалах, которые положительнее $0,7 \text{ В}$ при начале выделения кислорода уже в транспассивной области. Потенциал коррозии никеля в растворе $NaCl$ со временем, прежде чем стабилизироваться, сдвигается в отрицательном направлении почти на 50 мВ (от $0,4 \text{ В}$). Скорее всего это свидетельствует о растворении оксидной плёнки, образовавшейся на металле при контакте с воздухом.

В сильно щелочных электролитах процесс растворения вольфрама значительно ускоряется (рис. 4). При этом на потенциодинамических кривых, полученных при различных концентрациях, видны две характерные области: область активного растворения металла АВ и область предельного тока ВС. Область активного растворения АВ характеризуется достижением высоких плотностей тока при сравнительно малом перенапряжении, причем растворение вольфрама не зависит от условий массопереноса, а определяется скоростью электродной реакции. При плотностях тока, соответствующих активному растворению, поверхность электрода покрыта мелкими питтингами. В области ВС ток не зависит от потенциала анода, а определяется условиями массопереноса (скоростью вращения мешалки и концентрацией щелочи). Поверхность электрода после обработки на предельном токе приобретает зеркальный блеск. Выход металла по току сохраняется постоянным и равным 100% в расчёте на ионизацию вольфрама в шестивалентном состоянии.

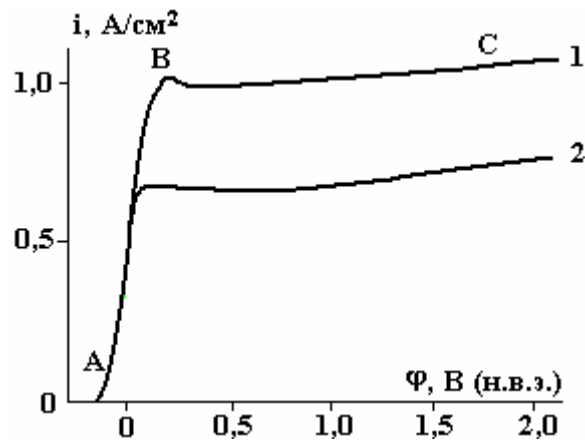


Рис. 4. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (50 мВ/с) вольфрама в растворах, г/л: 1 – 100 NaOH; 2 – 100 NaOH + 100 NaCl

При анодной поляризации никеля в растворах щелочи практически весь ток, протекающий через электрод, расходуется на выделение кислорода. Введение в раствор щелочи добавки хлористого натрия без изменения характера поляризационной зависимости вольфрама значительно уменьшает величину предельного тока (рис. 4, кривая 2). В растворе, содержащем хлорид и гидроксид натрия (по 100 г/л каждого), сохраняется при анодной поляризации никеля тот же вид поляризационной кривой, что и в NaCl (рис. 3, кривая 2). Однако участок активного растворения более пологий, максимальный ток меньше (около 400 мА/см²), и сам пик несколько смещен в сторону более положительных потенциалов. Область активно-пассивного перехода тоже более пологая. Пассивация наблюдается при потенциалах около 0,8 В, ток в этой области составляет 100 мА/см². В области активно-пассивного перехода и пассивации поверхность электрода покрывается довольно толстым слоем бело-зеленого цвета, который легко отслаивается. Он состоит из гидратированного Ni(OH)₂. Под этим слоем формируется тонкая пленка из NiO, которая уплотняется и утолщается до момента наступления полной пассивации. С дальнейшим увеличением потенциала (положительнее ~ 0,8 В) наблюдается образование оксигидроксида NiOOH (транспассивная область). Одновременно с окислением гидроксида мы наблюдали в транспассивной области выделение кислорода.

Из исследований, проведенных на вращающемся дисковом электроде, видно, что вольфрам в растворах щелочи ведет себя подобно тому, что показано на рис. 4. Однако достигаемые при этом плотности тока значительно выше. Величина предельного тока пропорциональна корню квадратному из угловой скорости вращения диска и при экстраполяции проходит через начало координат (рис. 5), что свидетельствует о диффузионных ограничениях процесса. Последние связаны с замедленностью подвода ионов OH⁻ к поверхности электрода, поскольку предельный ток увеличивается с ростом концентрации щелочи. Учитывая данные работы [4] и кулонометрические измерения, получаем суммарную электродную реакцию:



Поскольку перенос ионов OH⁻ к поверхности может происходить как вследствие конвективной диффузии, так и миграции, то присутствие в электролите ионов, не участвующих в электродном процессе, позволит уменьшить миграционную составляющую переноса. Введение, например, в электролит, содержащий 100 г/л NaOH, добавки 100 г/л NaCl приводит к уменьшению предельного тока почти в 2 раза.

В нейтральном растворе NaCl, независимо от концентрации, вольфрам при анодной поляризации вращающегося дискового электрода растворяется так же, как это показано на рис. 3. Увеличение числа оборотов несколько активизирует процесс растворения [4].

На анодной кривой никеля в NaCl (рис. 6, кривая 1) наблюдаются характерные области, соответствующие активному растворению (I), предельному току (II) и транспассивному растворению (III). Поведение никеля в этих условиях аналогично поведению кобальта [4]. Предельный ток заметно растет с увеличением частоты вращения дискового электрода и в меньшей степени падает с повышением концентрации соли. Наблюдается линейная зависимость между предельным током и концентрацией соли и корнем квадратным из частоты вращения электрода. При больших концентрациях NaCl (50–100 и особенно при 150–250 г/л) решающее значение приобретает отвод продуктов реакции от

поверхности анода. Если скорость отвода недостаточна, то на поверхности в области предельного тока образуется солевая пленка, ограничивающая скорость растворения металла.

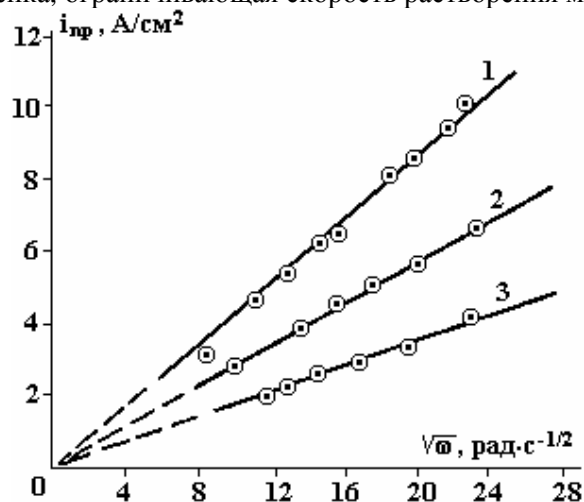


Рис. 5. Влияние скорости вращения дискового электрода на величину предельного тока при растворении вольфрама в растворах NaOH, г/л: 1 – 150; 2 – 100; 3 – 50

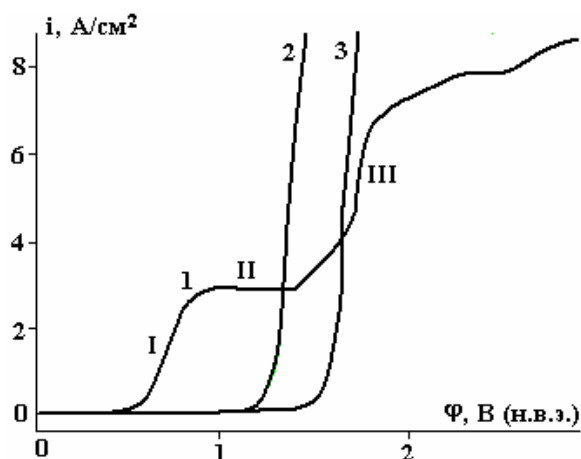


Рис. 6. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые никеля (при скорости развертки 40 мВ/с) при частоте вращения диска 2000 об/мин в электролитах, г/л: 1 – 100 NaCl; 2 – 100 NaOH; 3 – 100 NaCl + 100 NaOH. Определение областей I, II и III – в тексте

В области активного растворения поверхность никеля серая, травленая, в то время как при диффузионных ограничениях и в транспассивной области кристаллографическая неоднородность поликристаллического металла не проявляется, и поверхность под пленкой блестящая, полированная. При концентрациях соли более 150 г/л в области предельного тока могут проявляться отдельные питтинги. На поверхности никелевого электрода в транспассивной области образуется осадок зеленого цвета, и приэлектродная область окрашивается в зеленый цвет, подтверждающий образование растворимых соединений никеля. Наблюдается выделение кислорода. На участке активного растворения (+0,7 В) выход по току достигает 100%, тогда как в транспассивной области (+1,5 В) он не превышает 60–65%.

Съемка на электронном микроскопе Tesla BS-340 в режиме поглощенного тока показывает, что на участке активного растворения (рис. 6) при небольших потенциалах (~0,5 В) материального контраста нет, то есть поверхность однородна и на ней нет пленки от продуктов растворения никеля. Однако вблизи перехода к области предельного тока на рентгенограмме кроме пиков, главным образом никеля, зарегистрирован рефлекс, который скорее всего принадлежит Ni_2O_3 . На дифрактограмме, полученной на участке предельного тока (1,5 В, 5 мин), этот пик не обнаружен, но выявлены другие рефлексы, соответствующие фазе $NiCl_2$. Возможно наличие $Ni(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Есть пики, идентифицируемые как $NiCl_2 \cdot 4H_2O$ и $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. При потенциалах, близких к транспассивной области, в пленке появляется оксигидроксид $\gamma-NiOOH$. Несколько пиков однозначно идентифицировать не удается. Та-

ким образом, в указанном случае предельный ток на никеле связан главным образом с образованием хлоридов никеля. А при потенциалах, близких к транспассивной области, – гидратированного оксида никеля.

Анализ дифрактограмм осадков, образованных в транспассивной области, показывает изменения в пленке. Меньшая интенсивность пиков по сравнению с областью предельного тока говорит о том, что в транспассивной области пленка тоньше или менее плотна. О большей рыхлости последней в этом случае свидетельствует и морфология поверхности. Одновременно изменяется и ее фазовый состав. Слабыми являются рефлексы от NiCl_2 . По-прежнему остается пик, соответствующий γ - NiOOH , однако он значительно ослаблен. Зато возникает новый, наиболее интенсивный пик, принадлежащий фазе $\text{Ni}(\text{OH})_2$. В то же время указанный пик можно идентифицировать как принадлежащий гидроксидам $\text{Ni}_2\text{O}_3(\text{OH})$ или $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$. Однозначно определить состав очень сложно. По-видимому, это продукты взаимодействия воды с катионами Ni^{2+} и Ni^{3+} . Но гидраты или гидроксиды возникают в данном случае предпочтительнее хлоридов.

При анодной поляризации никеля в растворе NaOH (рис. 6, кривая 2) ток идет в основном на формирование пассивирующей пленки, состоящей из гидратированного гидроксида $\text{Ni}(\text{OH})_2$, под которым формируется тонкая пленка из NiO , и при достижении потенциала около 1,3 В – на выделение кислорода. В смешанном электролите по 100 г/л NaOH и NaCl (рис. 6, кривая 3) в пассивной области происходит образование пленки того же состава, что и в растворе NaOH , а при достижении транспассивной области в растворе NaCl в дополнение к выделению кислорода наблюдается растворение никеля.

При анодной поляризации сплава ВНМ-3-2 в растворе NaCl на поляризационных кривых наблюдаются два пика: первый соответствует растворению вольфрама, второй – связующей фазы (рис. 7). На поверхности сплава, растворяемого при значениях потенциалов, близких ко второму пику, видно, что в этом случае растворяются тонкие прослойки связующей фазы, обнажая вольфрамовый скелет. В области потенциалов, следующих за вторым пиком, вся поверхность блокируется плотной пленкой продуктов анодного растворения вольфрама, состав которой близок той, что обнаружена на поверхности чистого вольфрама при его анодной поляризации в этом растворе. При этом процесс резко замедляется. Из рисунка видно, что плотности тока, достигаемые при анодной поляризации сплава, невелики, а увеличение скорости массопереноса и концентрации соли в электролите способствует росту тока в области обоих пиков. В пассивной области, когда поверхность покрыта пленкой, влияние скорости вращения диска менее заметно, а влияние концентрации NaCl практически исчезает. С увеличением концентрации соли от 50 до 250 г/л стационарный потенциал сплава несколько разблагораживается: от +86 до +66 мВ соответственно, а с ростом числа оборотов электрода остается практически постоянным.

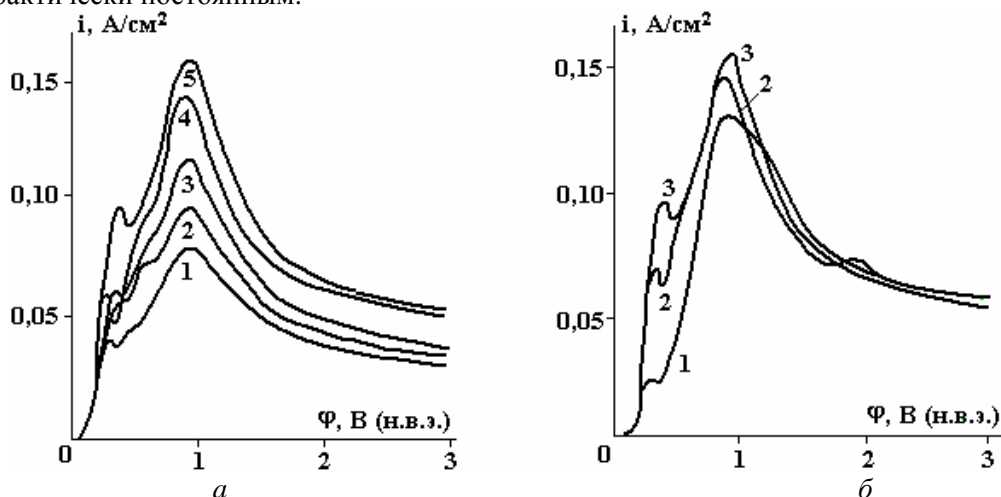


Рис.7. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые сплава ВНМ-3-2: а – 250 г/л NaCl при скорости вращения диска, об/мин: 1 – 0; 2 – 500; 3 – 1000; 4 – 2000; 5 – 4000; б – при скорости вращения диска 4000 об/мин и концентрации NaCl , г/л: 1 – 100; 2 – 150; 3 – 250

Изменение скорости наложения потенциала от 10 до 80 мВ/с не меняет характера поляризационной кривой, но сдвигает потенциалы обоих пиков и области первой пассивности в сторону более положительных значений (рис. 8). При этом ток в первом пике увеличивается в ~2 раза, а во втором – более чем в 2,5 раза, а в области первой пассивности – почти в 2,5 раза. Значительное уве-

личение тока наблюдается и в области второго активно-пассивного перехода. Подобные явления были отмечены для α -латуни в 2 М растворе Na_2SO_4 [28], никеля в растворе H_2SO_4 [29] и железа в 0,05М растворе NaOH [30]. Эти явления связывают с изменением состава и условий формирования пассивирующей пленки, считая, что с увеличением скорости наложения потенциала время, необходимое для образования центров кристаллизации пленки, слишком мало и пассивация металла не происходит до тех пор, пока размер центров кристаллизации не достигнет критического.

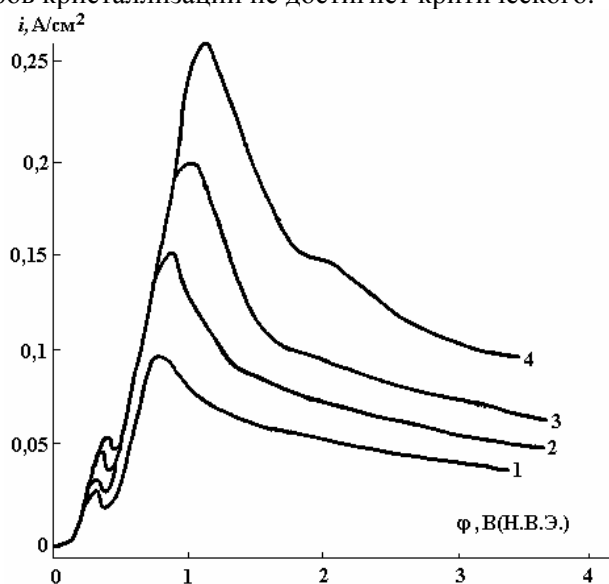


Рис. 8. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые сплава ВМ-3-2 в растворе 100 г/л NaCl при скорости наложения потенциала, мВ/с: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 80 (2000 об/мин)

Результаты опытов, представляющих имитацию прошивочных операций, осуществляемых на специальной установке по описанной методике, приведены на рис. 9–14. Из рисунков видно, что скорость растворения сплава определяется поведением основного компонента – вольфрама, который лучше всего растворяется в щелочи с выходом по току, близким 100%, и практически совсем не растворяется в NaCl , покрываясь фиолетовой пленкой оксидов. В NaCl при концентрации от 50 до 200 г/л никель растворяется с выходом по току, близким 100%, лишь при 25 г/л он меньше на 5–7% (рис. 9). При этой концентрации соли поверхность серая, травленая, с легким темно-серым налетом, состав которого идентифицируется как NiO и $\gamma\text{-NiOOH}$. Начиная с концентрации 50 г/л, поверхность светлая с отдельными питтингами. На образцах, обработанных в растворах с наиболее высокой концентрацией NaCl (150 и особенно 200 г/л), наблюдаемые на рентгенограммах рефлексы позволяют предположить наличие в пленке хлоридов никеля, причем в большем количестве, чем в растворе с меньшей концентрацией NaCl . При этом наблюдается тенденция к уменьшению содержания NiO и $\gamma\text{-NiOOH}$ в пленке с увеличением концентрации раствора (о чем свидетельствует снижение интенсивности пиков). Увеличение интенсивности пиков никеля может свидетельствовать либо об утоньшении, либо о разрыхлении пленки.

Медь при концентрации NaCl 25–75 г/л растворяется с выходом по току 45–47% при пересчете на Cu^+ и вдвое больше – при пересчете на Cu^{2+} . С увеличением концентрации соли до 100 г/л выход по току растет до ~50 и 100% соответственно. Обработанная поверхность шероховатая, при малых концентрациях NaCl покрыта красновато-желтой пленкой, состав которой не определялся.

В хлористом натрии у сплава ВМ-3-2 начинает растворяться связующая фаза, представляющая собой твердый раствор вольфрама и меди в никеле (рис. 9). Поверхность при 25 г/л покрывается пленкой из оксида и оксигидроксида никеля, а на вольфрамовом скелете формируется пленка оксидов вольфрама (рис. 10, а). С увеличением концентрации соли до 75–100 г/л связующая фаза еще больше растворяется, обнажая зерна карбидного скелета (рис. 10, б, в). При этом интенсивность пиков связующей фазы уменьшается, а интенсивность пиков скелета усиливается.

В электролите на основе едкого натра растворение вольфрама идет с выходом по току, близким 100%, он переходит в раствор в виде вольфрамата (рис. 11). Если скорость съема вольфрама максимальна при концентрации NaOH 100–150 г/л, то шероховатость поверхности R_a с увеличением содержания щелочи от 25 до 150 г/л растет с 0,2 до 0,6 мкм. Медь растворяется с небольшой скоростью, выход по току при расчете на Cu^+ не превышает 2,2%. Ее поверхность покрыта плотной пленкой оксидов и гидроксида меди. Никель в щелочи не растворяется, весь ток идет на выделение кислорода и образование темной пленки, плотносцепленной с поверхностью. На рентгенограмме никеля с

пассивной пленкой отчетливо видны пики, свидетельствующие о наличии в ней оксигидроксида γ -NiOOH.

Сплав ВНМ-3-2 при обработке в щелочи растворяется с выходом по току от 40 (50 г/л) до ~54% (200 г/л). Рентгенофазовый анализ показывает, что на необработанной полированной поверхности сплава рефлексы от вольфрама по граням (310), (220), (211), (200) и (110), а от твердого раствора связующей фазы – по граням (200) и (111). С увеличением концентрации NaOH от 25 до 100 г/л происходит ослабление интенсивности пиков вольфрама, а при концентрации 150 г/л и более они исчезают полностью. Но одновременно после 75 г/л появляются пики связующей фазы с гранями (222), (311) и (220) и усиливается интенсивность пиков от граней (200) и (110). На фотографиях обработанной поверхности сплава видно (рис. 12), что при концентрации NaOH 50 г/л начинают вытравливаться зерна вольфрамового скелета, а связующая фаза – освобождаться. При низкой концентрации щелочи поверхность сплава покрыта темно-зеленой пленкой, сплошность которой нарушена в местах глубокого травления. При концентрации NaOH более 100 г/л с поверхности полностью вытравливаются зерна вольфрамового скелета и остается только связующая фаза. Тем самым затрудняется процесс растворения сплава в целом.

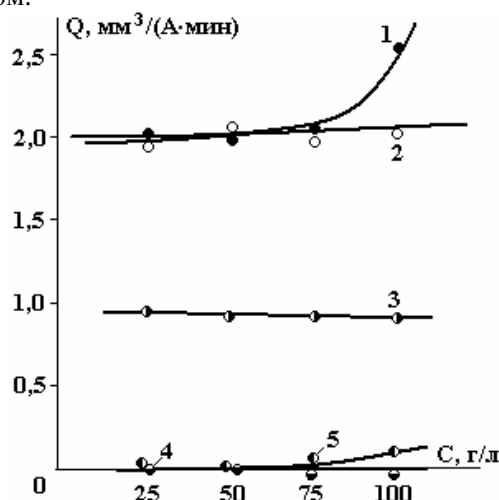


Рис.9. Влияние концентрации NaCl в электролите на скорость растворения металлов при плотности тока 30 А/см^2 , расходе электролита 6,5 л/мин. 1 – Cu; 2 – Ni; 3 – Mo; 4 – W; 5 – ВНМ-3-2

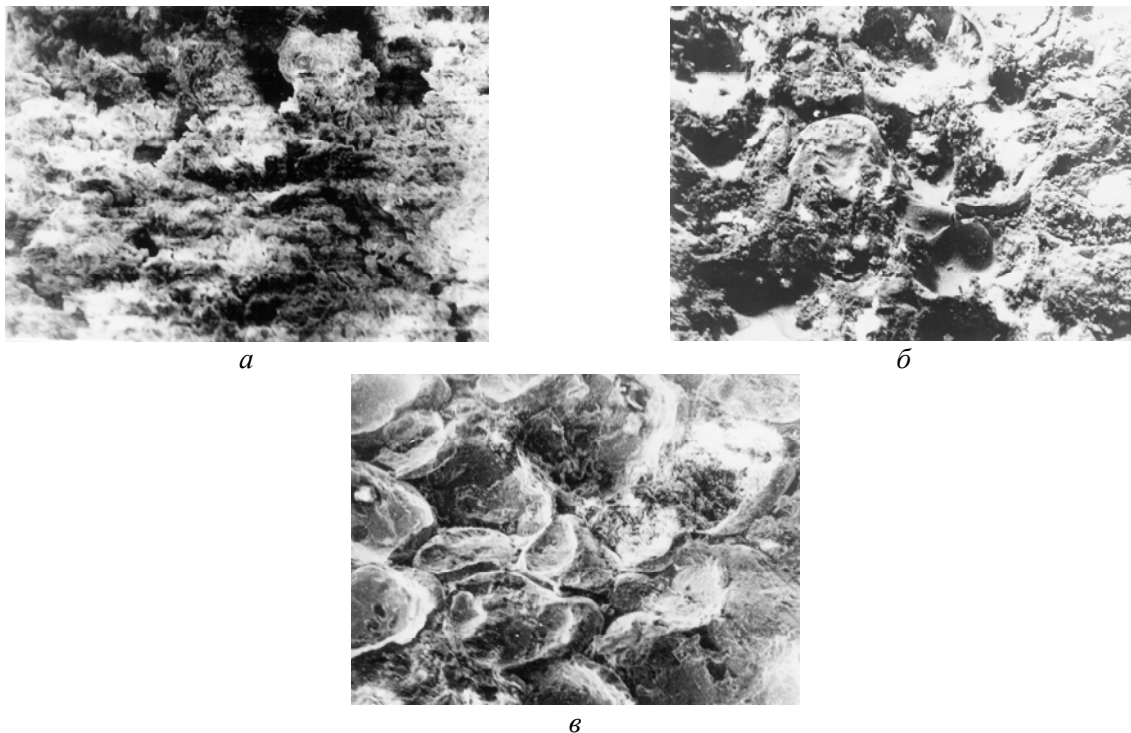


Рис. 10. Морфология поверхности сплава ВНМ-3-2, обработанного в растворе NaCl концентрации, г/л: а – 25; б – 50; в – 100 ($\times 400$)

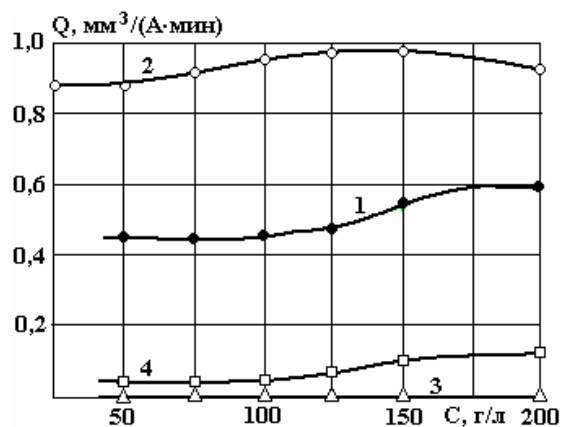
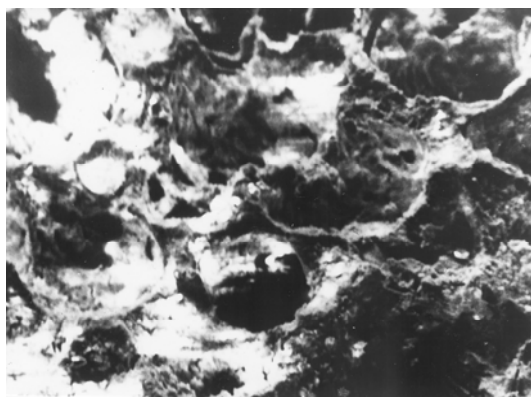
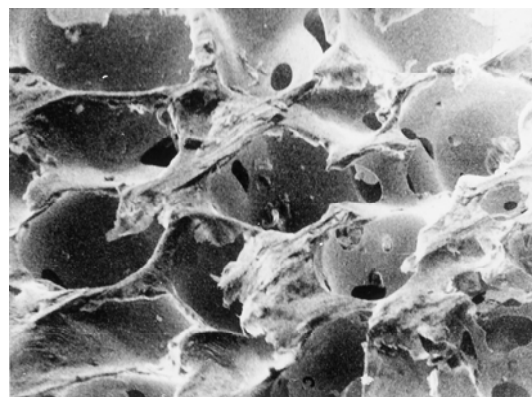


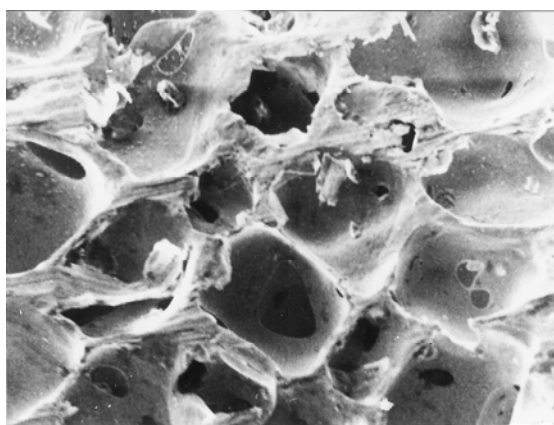
Рис.11. Влияние концентрации NaOH в электролите на скорость растворения металлов при плотности тока 30 А/см^2 , расходе электролита $6,5 \text{ л/мин}$. 1 – ВМ-3-2; 2 – W; 3 – Ni; 4 – Cu



а



б



в

Рис. 12. Морфология поверхности сплава ВМ-3-2, обработанного в растворе NaOH концентрации, г/л: а – 50; б – 125; в – 150 ($\times 400$)

Для увеличения скорости растворения сплава надо создать условия для более или менее равномерного растворения обоих его составляющих, используя двухкомпонентный электролит, содержащий NaOH и NaCl. Видно, что с добавлением хлористого натрия в электролит со 100 г/л щелочи выход по току растворения вольфрама падает с 97% без NaCl до $\sim 68\%$ при 200 г/л NaCl, а скорость растворения никеля растет с увеличением концентрации соли до 75 г/л , оставаясь почти постоянной при дальнейшем увеличении ее содержания в электролите (рис. 13). Выход по току растворения никеля при добавлении 200 г/л NaCl составляет $13,5\%$.

В смешанном электролите поверхность никеля покрыта объемным осадком, включающим образования черного цвета (непосредственно у растворяемой поверхности) и различных оттенков зеленого, распределенным поверх первой пленки. При добавке в щелочь $50\text{--}125 \text{ г/л}$ NaCl рентгенофазовый анализ обнаруживает на поверхности никеля NiO. На дифрактограммах присутствуют также пики, не поддающиеся однозначной идентификации. Наиболее вероятным представляется наличие оксигидро- и гидроксидов никеля NiOOH $3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Возможны также различно гидратированные

и не гидратированные хлориды никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 и $\text{NiCl}(\text{OH})$. Области высокого диффузного фона могут свидетельствовать о присутствии аморфных фаз.

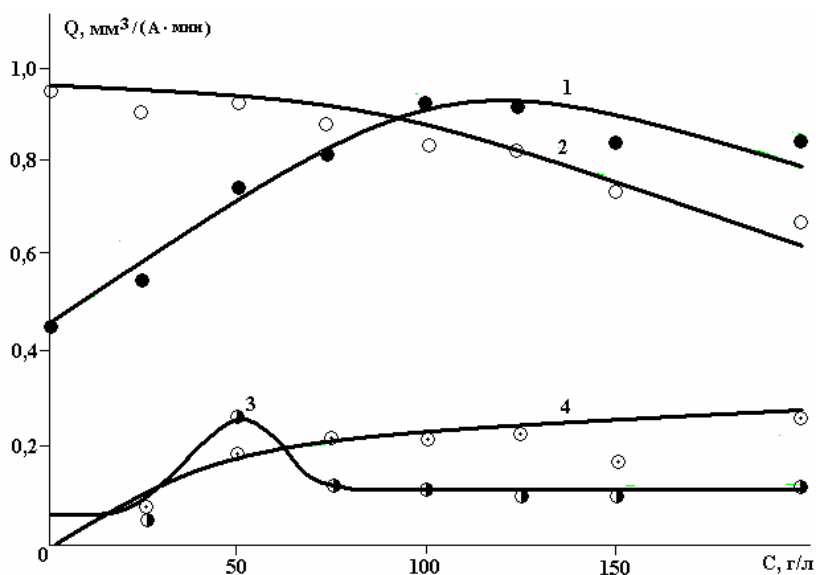
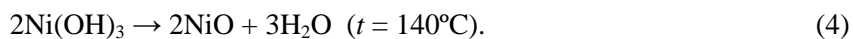
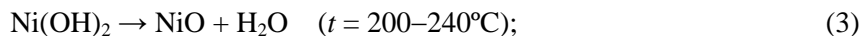


Рис. 13. Влияние добавки NaCl в 100 г/л NaOH на скорость растворения металлов: 1 – ВМ-3-2; 2 – вольфрам; 3 – медь; 4 – никель при плотности тока 30 А/см^2 и расходе электролита $6,5 \text{ л/мин}$

Для уточнения фазового состава пленки, полученной на никеле в смешанном электролите (по 100 г/л каждого компонента), проведены исследования в геометрии скользящего рентгеновского луча. При угле скольжения 2° удалось зарегистрировать пик, характерный для $2\text{Ni}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Пики от NiO в этих условиях не видны, что свидетельствует о более глубоком залегании оксида никеля в плёнке. При увеличении угла падения луча до 3° и более пик гидроксида исчезает. Следовательно, это соединение кристаллизуется в очень тонком поверхностном слое.

Рентгенографические данные подтверждены термогравиметрическим анализом [27]. Процессы разложения вещества пленки при воздействии температуры можно описать следующими реакциями разложения:

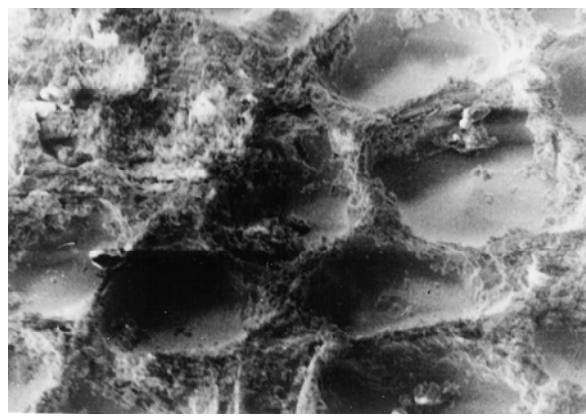


Таким образом, полученные результаты показывают, что в состав осадка, кроме оксида никеля, входят и его гидраты.

Для меди и сплава ВМ-3-2 скорость растворения проходит через максимум. В первом случае он наблюдается при концентрации NaCl 50 г/л (выход по току $\sim 10\%$), а во втором – при $100\text{--}125 \text{ г/л NaCl}$ (выход по току $\sim 85\%$ (рис. 13)). На первом участке кривой растворения сплава (концентрация соли $0\text{--}100 \text{ г/л}$) съём определяется поведением вольфрамового скелета, который в этом случае преимущественно растворяется. Это особенно хорошо видно на рис. 14,б.



а



б



б

Рис. 14. Морфология поверхности сплава ВНМ-3-2, обработанного в растворе 100 г/л с NaOH добавкой хлористого натрия концентрации, г/л: а – 50; б – 100; в – 200 (x400)

Одновременно начинает растворяться и связующая фаза. Но при большем увеличении концентрации NaCl превалирует растворение связующей фазы. Следует заметить, что, хотя скорость растворения сплава почти сравнялась со скоростью растворения вольфрама, качество поверхности невысокое. Происходит образование плотной пленки, блокирующей поверхность и приводящей к большому падению напряжения. Анализ дифрактограмм показывает, что вольфрам неравномерно растворяется по граням (111), (200) и (220). Интенсивность сигнала по грани (220) несколько растет при 50 г/л и остается неизменной при остальных концентрациях. Наблюдается некоторое увеличение сигнала от грани (110) и значительное – от грани (200). При растворении связующей фазы наблюдаются рефлексы от граней (111), (200) и (311). Интенсивность сигнала от грани (111) ослабевает с ростом концентрации соли, а рефлексы от граней (311) и (200) исчезают после добавления 50 и 100 г/л NaCl соответственно. Таким образом, по мере увеличения концентрации NaCl в смешанном электролите рефлексы от связующей фазы практически исчезают, что свидетельствует об ускорении растворения ее и удаления с растворяемой поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вольфрама сплавы // Химическая энциклопедия. 1988. Т. 2. С.422.
2. Ерёменко В.Н., Минакова Р.В., Чураков М.М. Растворимость вольфрама в медно-никелевых расплавах // Порошковая металлургия. 1977. № 4. С. 53–58.
3. Найдич Ю.В., Лавриненко И.А., Евдокимов В.А. Жидкофазное спекание под давлением композиций вольфрам-никель-медь // Порошковая металлургия. 1977. № 4. С. 43–49.
4. Паршутин В.В., Берёза В.В. Электрохимическая размерная обработка спечённых твёрдых сплавов// Кишинев: Штиинца, 1987.
5. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М., 1977.
6. Grum J.R., Adkins M.E. Comparison of electrochemical behavior and corrosion rate of alloy 625 in sulfuric acid // Mater. Perform. 1986. 25. №2. P. 27–32.
7. Рему Г. Курс неорганической химии. Т.1. М., 1966.
8. Shams El Din A.M., Al-Kharari F.M., Al-Fahd Z., El-Tantawy Y.A. Corrosion behavior of nickel in nitric acid solution // Corrosion prevention and Control. 1985. 32. № 5. P. 92.
9. Коррозия / Справочное издание. М., 1981.
10. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. Коррозия металлов и сплавов. Методы защиты от коррозии. М., 1966.
11. Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Л., 1989.
12. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Коррозия под действием теплоносителей, хладагентов и рабочих тел: Справочн. издание/ А.М. Сухотин, А.Ф. Богачёв, В.Г. Пельмский и др. Л., 1988.
13. Агте К., Вацек И. Вольфрам и молибден. М.; Л., 1964.
14. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. М., 1986.

15. *Паршутин В.В., Андреева Л.Н., Пискунова Н.В., Володина Г.Ф.* Влияние среды на коррозионное и электрохимическое поведение сплавов никель-рений, легированных молибденом, вольфрамом и гафнием // *Электронная обработка материалов*. 1977. № 3–4. С. 33–53.
16. *Шаталов Н.Я., Маршаков И.А.* Электродные потенциалы и коррозия молибдена и вольфрама // *Журнал физической химии*. 1954. № 1. С. 42–50.
17. *Перельман Ф.М., Зворыкин А.Я.* Молибден и вольфрам. М., 1968.
18. *Коровин Ю.М., Улановский И.Б.* Некоторые коррозионные характеристики рения, молибдена, вольфрама, ниобия и их сплавов в морской воде // *Защита металлов*. 1974. 10, № 2. С. 164–170.
19. *Бялобжеский А.В., Владимиров В.Б.* Закономерности коррозии сплавов молибдена и вольфрама с рением в растворе хлористого натрия // *Рений в новой технике*. Ч.2. М., 1970. С. 147–150.
20. *Туфанов Д.Г.* Коррозионная стойкость нержавеющей сталей и чистых металлов. М., 1973.
21. *Брегман Дж.* Ингибиторы коррозии. М.; Л., 1966.
22. *Паршутин В.В., Шолтоян Н.С.* Ингибирование коррозии сталей в растворах для электрохимической размерной обработки металлов. I. Простые и низколегированные стали. Выбор промысловых растворов // *Электронная обработка материалов*. 2000. № 1. С. 40–54.
23. *Паршутин В.В., Шолтоян Н.С.* Коррозия сталей в модельных средах, природных и технологических водах // Там же. 1988. № 5–6. С. 32–52.
24. *Паршутин В.В., Шолтоян Н.С., Сидельникова С.П., Володина Г.Ф.* Ингибирование бороглюконатом кальция коррозии углеродистой стали Ст.3 в воде. I. Коррозия в условиях естественной аэрации и принудительной конвекции // Там же. 1999. № 5. С. 42–56.
25. *Паршутин В.В., Ревенко В.Г., Шкурпело А.И., Пасинковский Е.А.* Повышение коррозионной стойкости гальванических покрытий на основе железа // Там же. 2003. № 5. С. 27–37.
26. *Keddari M., Takenouti H., Yu N.* New data on the kinetics of passive nickel from low frequency impedance measurements // *Corros. Sci.* 1987. 27, № 1. P. 107–110.
27. *Паршутин В.В., Богдашкина Н.Л., Чернова Г.П.* Влияние среды на коррозионное и электрохимическое поведение никеля // *Защита металлов*. 2007. № 1. С. 64–70.
28. *Schreiber R.S., Gomez C.H., Gardiazabal J.I.* Potentiodynamic behavior of α -Brass in 1M Na₂SO₄ solution // *Corrosion (USA)*. 1987. 43. P. 243–247.
29. *Abd El Rehim S.S., Abd El Wahaab S.M., Abdel Maquid E.A.* Electrochemical behavior of nickel anode in H₂SO₄ solutions and the effect of halide ions // *Werkst. und korros.* 1986. 37, № 10. P. 550–555.
30. *Zakroczymski T., Fan Ch.-J., Szklarska-Smialowska.* Kinetics and Mechanism of passive film formation on iron in 0,05M NaOH // *J. Electrochem. Soc.* 1985. 132. № 12. P. 2862–2867.

Поступила 11.06.08

Summary

The electrochemical and corrosion properties of BHM-3-2, ВНЖ-95 alloys and their components has been studied. The chemical and phase composition of passive layers using x-Ray diffraction (method θ -2 θ) and layers grazing incidence geometry as well as thermogravimetric method has been tested. Anodic treatment influence on surface morphology has been determined. The composition and solution concentration influence on dissolution rate under the drilling operation has been determined.

АДСОРБЦИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ЭЛЕКТРОАКТИВИРОВАННЫМ ПРИРОДНЫМ АДСОРБЕНТОМ

*Институт физики Национальной академии наук Азербайджанской республики,
пр. Г. Джавида, 33, АЗ–1143, г. Баку, Республика Азербайджан,
magerram-hasanov@rambler.ru*

Исследованы процессы очистки воды от радиоактивных веществ с применением природных сорбентов, подвергнутых воздействию электрических разрядов. Показано, что использование электрического разряда факельного типа значительно повышает эффективность адсорбционной очистки воды от радиоактивных веществ.

Введение

Во многих странах радиоактивные отходы, переработанные до установленных санитарной инспекцией допустимых уровней активности, сбрасываются непосредственно в реку, используемую как источник питьевой воды. Однако иногда эти отходы сбрасываются в реку без предварительной обработки. То есть в организм потребителей неочищенной воды ежедневно поступают радиоактивные изотопы. Типичный представитель природных цеолитов – бентонит в последнее время стали применять в практике очистки радиоактивных сточных вод. Используемые в процессах очистки радиоактивных питьевых и сточных вод природные минералы обладают рядом преимуществ перед полимерными ионообменниками. Они дешевые, широко распространены в природе, устойчивы к ионизирующим источникам и имеют большую селективность к таким наиболее токсичным изотопам, как цезий-137 и стронций-90 [1–4]. В настоящее время природные сорбенты и их различные модифицированные и обогащенные формы широко применяются в процессах дезактивации питьевых и сточных вод и вытесняют синтетические ионообменники.

Адсорбционные процессы очистки воды очень развиты в химической промышленности и других отраслях техники. Перспективность адсорбционного метода, потребности практики требуют изучения дальнейшей интенсификации адсорбционных процессов, создания средств управления ими в ходе проведения технологических операций. Одним из таких средств является воздействие на протекание адсорбционного процесса электрических разрядов. Эффективность последнего определяется не только возможностью управления, но и другими вмешательствами, которыми обладает электрический разряд: прямым воздействием на протекание адсорбционного процесса, малой энергоемкостью, экономичностью, технологичностью [5–8].

Методика эксперимента

В представленной работе очистку воды осуществляли с помощью адсорбционного способа и одновременно воздействуя электрическими разрядами.

Адсорбентом служила монтмориллонитсодержащая бентонитовая глина. Большие ее запасы на территории Азербайджанской республики и возможность разработки этого материала открытым способом делают экономически целесообразным его использование во многих технологических процессах, в том числе при очистке природных и сточных вод.

Бентонитовая глина природного происхождения представляет собой новый и уникальный вид минерального сырья. Рациональное ее использование в народном хозяйстве может дать большой экономический эффект, внести весомый вклад в научно-технический прогресс.

Экономическими расчетами установлено, что разработка месторождений бентонитовой глины (с последующим выделением монофракций) обходится в 20 раз дешевле производства синтетических цеолитов, а добыча из мономинеральных залежей (подобно азербайджанским) – приблизительно в 100 раз. Последний фактор, а также удовлетворительные адсорбционные свойства этой глины стимулировали ее применение в технологических процессах по очистке сточных вод.

В экспериментах бентонит предварительно подвергался термообработке с вакуумированием при температуре $T=200^{\circ}\text{C}$ в течение 5 часов. Принципиальная электрическая схема обработки материалов электрическим разрядом факельного типа представлена на рис. 1.

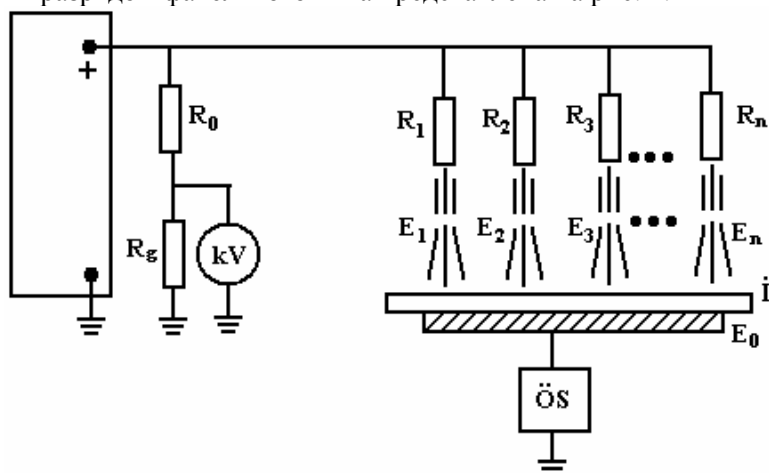


Рис.1. Принципиальная электрическая схема

Предварительная электроразрядная обработка адсорбентов проводилась в следующем режиме: величина приложенного напряжения 30 кВ, средний ток 120 мкА, время обработки $\tau=30$ минут.

На рис. 2 представлена технологическая схема установки для очистки вод.

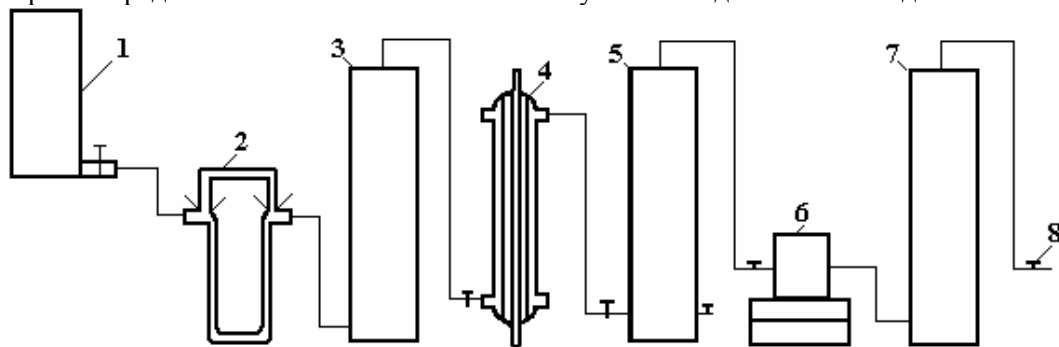


Рис.2. Технологическая установка для очистки воды:

1 – объем для воды, 2 – реометр, 3 – отстойник, 4 – озонатор, 5 – цеолитовая колонка, 6 – насос, 7 – отстойник, 8 – вентили

Результаты адсорбционной очистки воды природным бентонитом после его предварительной электрообработки приведены в табл. 1.

Образец № 1 представляет исходную воду, № 2 – очищенную с использованием бентонита, образец № 3 – очищенную воду с использованием бентонита, предварительно подвергнутого воздействию электрического разряда факельного вида.

Таблица 1. Результаты химического анализа проб воды

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ, мг/л	№ 1	№ 2	№ 3
Hg	0,80	0,50	0,1
Cr	40,0	20	0,05
Co	0,65	0,4	0,1
Zn	125	70	2,2
Sr	900	500	50
Te	1,80	1	0,5
Ba	175	140	95,2
Ce	4,1	3,0	0,9
Fe	650	300	0,5
Mn	45	35,5	0,5

Из таблицы видно, что бентонит, подвергнутый предварительной электроразрядной обработке, позволяет получить устойчивый эффект, и количество примесей в очищенной воде существенно уменьшилось по сравнению с исходной.

Результаты показывают, что воздействие электрического разряда на адсорбент значительно повышает его адсорбционную способность и тем самым способствует повышению эффективности очистки воды.

Таким образом, установлено, что воздействие электрических разрядов на адсорбент интенсифицирует процессы адсорбции радиоактивных примесей из воды твердыми адсорбентами – повышаются избирательность бентонита и его максимальная адсорбционная способность.

Результаты и их обсуждение

Для решения задачи интенсификации сорбционных процессов с помощью электрических разрядов необходимо изучение механизма изменений в природных адсорбентах, подвергшихся электрическим воздействиям.

Нами было выдвинуто предположение, что причиной увеличения адсорбционной способности природных адсорбентов под влиянием электрического разряда является образование в них заряженного состояния. Это в свою очередь непосредственно связано со структурой адсорбента.

Для выявления механизма воздействия электрических разрядов на природные адсорбенты (бентонитовую глину) использовался метод термостимулированной релаксации (ТСР), широко применяющийся при изучении релаксации электрического заряда в полимерных пленках и других диэлектрических материалах [9, 10].

На рис. 3 представлена установка для электризации образцов. Метод ТСР состоит в том, что исследуемый образец заряжают в электрическом поле (с помощью поляризации, коронного разряда, электронной бомбардировки и т.д.), а затем его разряжают путем закорачивания на токорегирующий прибор, одновременно нагревая с постоянной скоростью. По полученной кривой тока разряда в функции времени или температуры судят о состоянии материала образца.

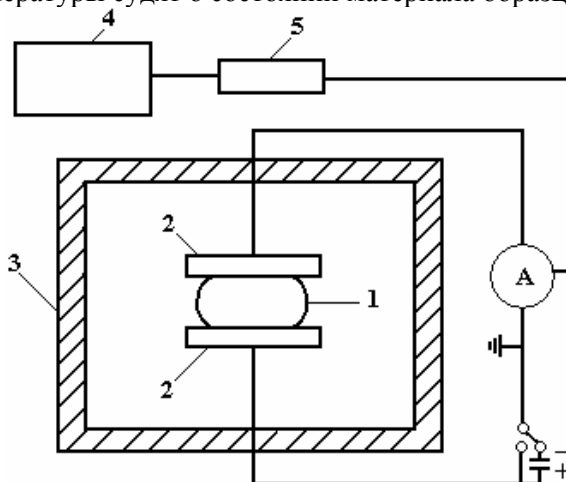


Рис. 3. Установка для электризации образца:

1– образец, 2– электроды, 3– термостат, 4– регулятор температуры,
5– двухкоординатный самописец

Эксперимент осуществлялся путем нагрева образца (от комнатной температуры до 450 °С) с постоянной скоростью 2 °/мин. И одновременно проводилась запись кривой тока релаксации в функции температуры (и времени) на двухкоординатном самописце с усилителем. Линейность нагрева обеспечивалась специальным электронным устройством.

С целью выяснения структурных изменений образцы бентонитовой глины, обработанные электрическими воздействиями, были подвергнуты рентгенографическому анализу. На дифрактометре ДРОН-3 с никелевым фильтром $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$.

В качестве образца служила природная бентонитовая глина. Эта глина является полиминеральной высокодисперсной системой со сложным химическим составом, колеблющимся в широких пределах: 48–56% SiO₂; 11–22% Al₂O₃; 3–7% Fe₂O₃; 1–4% CaO; 4–9 % MgO; 12–24% H₂O; примеси оксидов щелочных и других металлов.

Бентонитовая глина измельчается в порошок, высушивается и используется в виде таблеток цилиндрической или сферической формы. С учетом вяжущей способности глины геометрические формы изготавливаются без связующего. Установлено, что под влиянием высоких температур и дав-

лений порошок бентонитовой глины может прессоваться в таблетки, которые после прокалки обладают достаточно высокой механической прочностью и активностью.

Таблица 2. Результаты рентгенографического анализа монтмориллонитсодержащей (бентонитовой) глины

До зарядки		После зарядки	
$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0
~14	100	14,68	100
13,80	5	13,81	11
9,02	1	9,07	2
7,41	3	7,42	8
4,46	20	4,46	30
4,25	9	4,25	15
4,02	27	4,07	55
3,84	1	3,84	1
3,64	2	3,64	2
3,44	1	3,18	34
3,27	1	3,03	17
3,03	10	2,83	3
2,81	1	2,53	16
2,53	7	2,33	10

Известно, что диэлектрик никогда не бывает абсолютным изолятором, особенно при высоких температурах, когда появляются термически возбужденные носители. Поэтому перед каждым экспериментом адсорбент предварительно подвергался термовакuumной обработке (при $T=200^\circ\text{C}$) для устранения случайно возникших зарядов, которые могут значительно влиять на результаты экспериментов по ТСР.

Термовакuumная обработка каждый раз проводилась в строго идентичных условиях. Как показали многочисленные проверки, спектр ТСР для термически обработанной глины представляет собой прямую линию, совпадающую с нулевой. То есть при этих условиях поверхность бентонита является не заряженной, ток ТСР и суммарный заряд равны нулю. После этого образцы подвергались обработке электрическим разрядом факельного типа. Затем на поверхности таблетки бентонитовой глины с двух противоположных сторон методом вакуумного термического напыления наносились алюминиевые электроды диаметром 5 мм, толщина напыленного слоя $\Delta = (4\div 5)$ мкм. Образец устанавливался в специальном нагревательном устройстве между пружинящими токосъемными элементами из нержавеющей стали.

Электрический газовый разряд факельного типа поддерживался при $U = 30$ кВ. На рис. 4 представлена типичная кривая тока ТСР в функции температуры для образцов бентонитовой глины, обработанных факельным разрядом при постоянном напряжении. Аналогичные кривые получены для образцов, поляризованных в электрическом поле, а также коронным и барьерным разрядами при постоянном напряжении. Воздействие на адсорбенты факельного разряда дает возможность выяснить факт образования в них заряда обоих знаков.

Перед началом каждого эксперимента образец закорачивался на время (5–10) с, после чего включалась измерительная установка и снималась кривая тока ТСР.

Наличие двух высокотемпературных пиков (300°C , 430°C) свидетельствует о релаксации электрического заряда в образцах.

Площадь, заключенная под кривой тока ТСР в функции времени, соответствует суммарному заряду, релаксируемому в образце. Количество зарядов, соответствующих пикам, равно:

$$Q_1 = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ Кл}, Q_2 = 2,8 \cdot 10^{-7} \text{ Кл}.$$

Из сравнения дифракционных картин (рис. 5, 6) и их расчетов (табл. 2) видно, что воздействие электрических разрядов существенно влияет на кристалличность бентонитовой глины, очищает адсорбент от нежелательных примесей. При этом облегчается процесс адсорбции молекул в меж-

слоевом пространстве в структуре монтмориллонита и тем самым повышаются адсорбционная способность и емкость адсорбента.

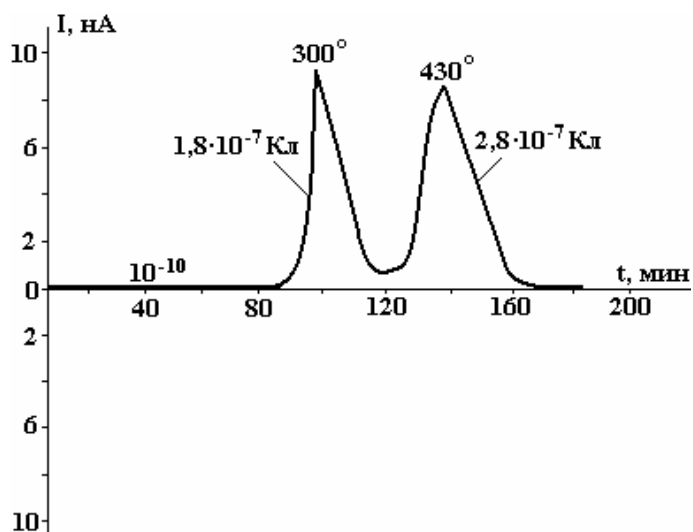


Рис. 4. Кривая термостимулированного тока

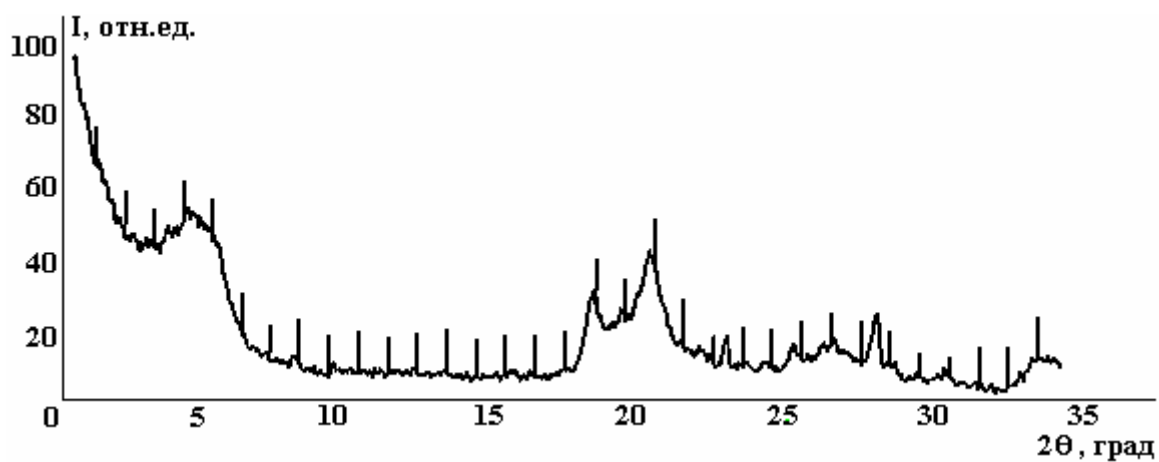


Рис.5. Дифрактограмма исходной бентонитовой глины

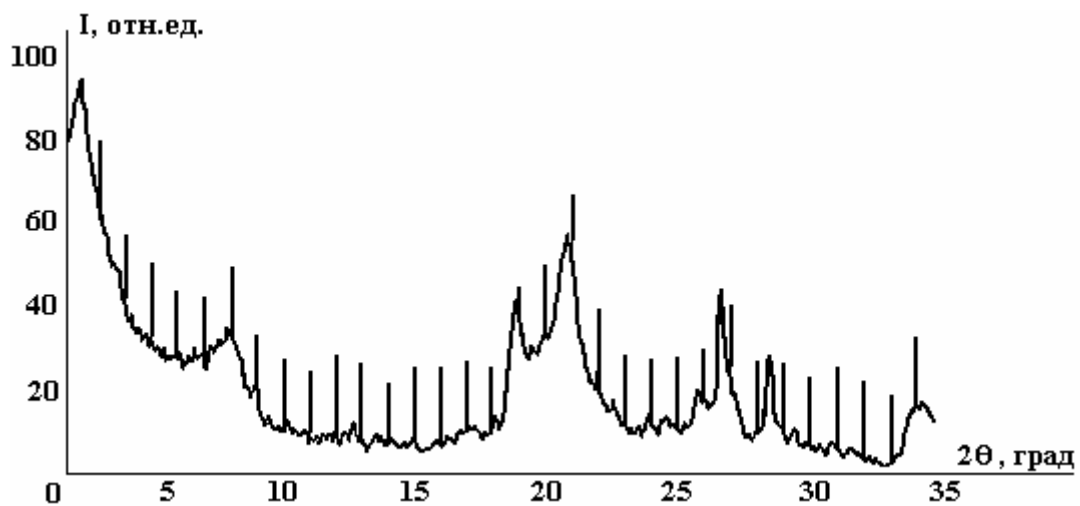


Рис. 6. Дифрактограмма электрообработанной бентонитовой глины

Заключение

Таким образом, методом термостимулированной релаксации показано, что воздействие электрических полей и разрядов на природный адсорбент – бентонитовую глину приводит к появлению в

ней заряженного состояния и совершенствованию структуры минерала. Электрообработка адсорбентов расширяет область применения бентонитовой глины в различных технологических процессах.

Приводится объяснение механизма улучшения адсорбционной способности бентонитовой глины по отношению к различным микроэлементам.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Пушарев В.В., Егоров Ю.В., Хрусталева В.Н.* Осветление и дезактивация сточных вод пенной флотацией. М., 1969.
2. *Шведов В.П., Якушев М.Ф.* Использование электрофореза, электрокоагуляции и электрофлотации для очистки радиоактивных вод // *Радиохимия* 1970. Т.12. С. 871.
3. *Хоникевич А.А.* Очистка радиоактивно-загрязненных вод лабораторий и исследовательских ядерных реакторов. Изд. 3-е. М., 1974.
4. *Старик И.Е., Щebetковский В.И., Скульский И.А.* Адсорбция цезия, талия, серебра и стронция на фторопласте-4 и полиэтилене // *Радиохимия*. 1962. Т.4. С. 393.
5. *Гашимов А.М., Алиев В.А., Гурбанов К.Б., Гасанов М.А.* Электроразрядная обработка цеолитов для очистки сточных вод // *Физика и химия обработки материалов*. М., 2005. № 2. С. 86–87.
6. *Гашимов А.М., Гасанов М.А., Гурбанов К.Б.* Интенсификация сорбционной очистки нефтепродуктов с применением воздействий электрических разрядов // *Электронная обработка материалов*. 2001. № 4. С.44–46.
7. *Гасанов М.А.* Третьичная очистка сточных вод при воздействии электрическим разрядом // *Проблемы энергетики*. 2004. № 3. С. 58-61.
8. *Гасанов М.А.* Электроразрядная обработка цеолитов для очистки сточных вод полимерных предприятий // *Электронная обработка материалов*. 2007. № 5. С. 109–113.
9. *Гашимов А.М., Гурбанов К.Б., Мехтизаде Р.Н., Гасанов М.А.* Физико-химический метод очистки сточных вод кожевенного производства с применением электрических воздействий // *Электронная обработка материалов*. 2004. № 4. С.84-86.
10. *Электреты* / Под.ред. Сеслера. М., 1983. С. 106–148.

Поступила 10.06.08

Summary

Processes of water clearing from radioactive substances with application of electrical discharge effect are investigated. It is shown that use of the electrical discharge of torch type considerably raises efficiency of adsorption clearing of water from radioactive substances. By method of thermostimulated relaxations it is revealed that accumulation of a surface and space charge takes place in the adsorbents. It is shown in the paper that the method of X-ray structural analysis is the tool allowing qualitatively to investigate the processes in the adsorbent structure.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ МЕТОДАМИ ТЕРМОАКТИВАЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Ф. Агаева, 9, Az-1143, г. Баку, Республика Азербайджан, rafiqa55@rambler.ru*

Введение. Интерес к изучению электрофизических свойств полимеров и композитов на основе последних вызван расширением областей их применения. Они практически незаменимы в электронной технике [1], строительстве, изоляции, медицине [2] и т.п. Благодаря уникальным физико-механическим свойствам, специфической структуре полимерных композитных материалов (ПКМ) их электретное состояние характеризуется рядом особенностей [3]. При углубленном изучении можно ожидать появления новых эффектов, оказывающих значительное влияние на эксплуатационные характеристики полимерных композитов. В связи с этим в последние годы возрастает число публикаций, где изучается процесс накопления и переноса заряда в полимерах и композитах на их основе.

Известно большое количество методов изучения зарядового состояния, динамической структуры, релаксационных процессов ПКМ с применением термического воздействия. Методы термоактивационной спектроскопии [4–7] относятся к наиболее популярным, так как ускоренный нагреванием распад зарядов считается важной задачей для понимания механизма формирования и распада их в ПКМ.

В работе методами радиотермолюминесценции (РТЛ) и термически стимулированной деполаризации (ТСД) изучены изменение молекулярной подвижности макромолекул и зарядовое состояние в композитах на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД) с добавкой ОД (особая добавка).

Экспериментальная часть. В исходное сырье ПЭВД марки 15803-20 с молекулярной массой $8,45 \times 10^4$ методом механического смешивания вводили добавку ОД до 2% (по массе). Формирование пленок из гранул ПЭВД и композиций на его основе осуществляли методом экструзии с раздувом на промышленном оборудовании марки ЛРП45-700М. Затем для РТЛ анализа из пленок вырезали образцы в виде диска диаметром $8 \cdot 10^{-3}$ м и толщиной 60 мкм, помещали их на дно нержавеющей чашки, покрывали нержавеющей сеткой для выхода света. Перед облучением образцы в чашках вакуумировали в стеклянной ампуле до давления $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па, запаивали ампулу и охлаждали до температуры 77 К погружением в сосуд Дюара с жидким азотом. Время вакуумирования t , необходимое для удаления растворенных в образце газов, определяли в зависимости от толщины пленок по формуле

$$T = h^2 / 4K,$$

где h – толщина пленок, K – коэффициент диффузии воздуха в полимере $\approx 10^{-3} \text{ м}^2$ [2].

Облучение проводилось γ -излучением ^{60}Co на установке К-25 РХ- γ -30 при температуре жидкого азота. Мощность дозы составляла $3,3 \cdot 10^3$ Гр/ч. Поглощенная доза – $1 \cdot 10^4$ Гр. РТЛ снимались на приборе ТЛГ-69М, описанные в [8] при скорости нагрева 18 град/мин в интервале температур от 100 до 300 К. Воспроизводимость положения максимума РТЛ, как правило, составляла 2–3 градуса. Свечение образца регистрировалось в интервале 300–820 нм с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-51, преобразовывалось в электрический сигнал, а затем записывалось на ленту электронного самописца line recorder TZ-4620. Температура образца регистрировалась с помощью термодпары медь-константан.

Для ТСД исследований из пленок вырезались образцы в виде диска диаметром $4 \cdot 10^{-2}$ м. Затем их помещали на заземленный электрод и при напряжении $7 \cdot 10^3$ В заряжали отрицательной короной посредством системы металлических игл, расположенных вертикально на расстоянии 10^{-2} м от поверхности образца. Время поляризации образцов составляло 300 с.

После поляризации образцов в них проводилась запись термостимулированного тока (ТСТ) в диапазоне температур 273–453 К при условии линейного роста нагрева со скоростью $3,5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$. При записи ТСТ были использованы электрометрический усилитель У5-II и самописец типа X-Y RECORDER endim 620.02.

Результаты и их обсуждение. Максимумы высвечивания РТЛ исходного ПЭВД (рис.1, кривая 1) наблюдаются при температурах 130, 173 и 228К. Низкотемпературные максимумы при 130 (γ-релаксация) и 173К (α₁-релаксация), обусловленные рекомбинацией захваченных электронов с положительными ионами, по положению и величине энергии активации, составляющей 38–55 кДж/моль, относятся к локальной релаксации очень малых кинетических единиц (нескольких метиленовых групп в аморфных областях) или концевых групп, которые сравнительно слабо зависят от особенностей надмолекулярной структуры полиэтилена, и к движению отдельных кинетических единиц на поверхности полимерных кристаллов. Максимум при 173 К может быть также отнесен к переориентации концов молекул внутри пластины.

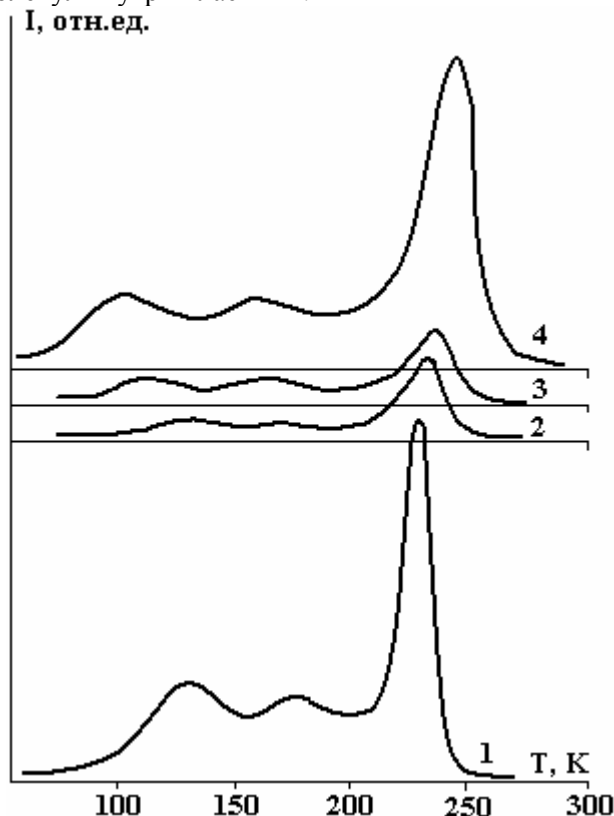


Рис.1. Радиотермолюминесценция ПЭВД и его композитов : 1 – ПЭВД; 2 – ПЭВД+0,5% ОД; 3 – ПЭВД+0,75%ОД; 4 – ПЭВД+2%ОД. Поглощенная доза – $1 \cdot 10^4$ Гр

Положение максимума ($T_m=228$ К) РТЛ, ответственного за процесс стеклования (β-процесс) ПЭВД, обусловлено сегментальной подвижностью СН₂-групп в аморфной фазе (коллективная релаксация в участках с неупорядоченной структурой). По мнению многих авторов, при переходе полимера из стеклообразного в эластическое состояние становятся возможными смещения на большие расстояния, и освобожденный из ловушки электрон, туннелируя через потенциальный барьер, может рекомбинировать с центром люминесценции. И именно этот процесс приводит к сильному возрастанию люминесценции, наблюдаемому для полимеров при температуре стеклования T_g . Интенсивность света при определенной температуре пропорциональна скорости рекомбинации электронов

($J \sim \psi \frac{dn}{dt}$, где ψ – доля электронов, вызывающих эмиссию света).

Освобождение электронов из ловушек в результате движения коротких сегментов главной цепи или боковых групп описывается в рамках модели Ренделя-Вилькинса [9]:

$$R(t) = n(t) \nu(T) \exp(-E/kT),$$

где $R(t)$ – скорость освобождения электронов из ловушек в момент времени t ; $n(t)$ – концентрация захваченных электронов; T – абсолютная температура; $\nu(T)$ и E – «частотный фактор» и энергия активации соответствующего молекулярного движения соответственно; k – постоянная Больцмана.

Модель Ренделя–Вилькинса не применима к молекулярным движениям, связанным с процессами стеклования или плавления, потому что в отличие от других термически активированных процессов эти вызывают большое увеличение амплитуды движения основной цепи в достаточно узком температурном интервале. Они точно описываются полуэмпирическим уравнением Вильямса-Ленделя-Ферри:

$$\alpha(T) = \alpha_g \exp [C_1 (T - T_g) / (C_2 + T - T_g)], T > T_g,$$

где $\alpha(T)$ – частота релаксации данного молекулярного движения при температуре $T(K)$; T_g – температура стеклования; α_g , C_1 и C_2 – универсальные постоянные со значениями 140 Гц, 40 и 52 К соответственно. Это уравнение применимо в интервале температур от T_g до $T_g + 50$.

Модификация ПЭВД введением ОД до 0,75% по массе приводит к резкому уменьшению амплитуды всех максимумов спектра РТЛ. Дальнейшее увеличение степени наполнения до 2% по массе увеличивает амплитуду спектров РТЛ. При этом низкотемпературные максимумы смещаются в сторону низких (на 25–30°), а относительно высокотемпературный максимум – в сторону высоких температур (на 10–12°).

Такой сдвиг температуры максимумов термовысвечивания свидетельствует о том, что совместное действие наполнителя и γ -радиации, по-видимому, приводит к увеличению подвижности малых кинетических единиц и коротких сегментов главной цепи и сшиванию функциональных групп, которые затрудняют движение метиленовых групп (CH_2) аморфной области.

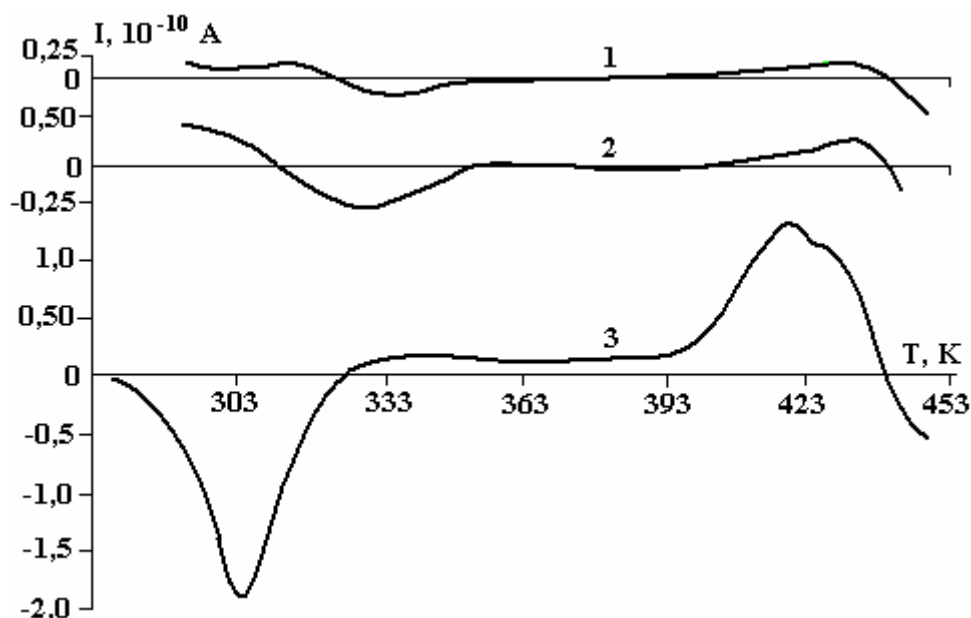


Рис.2. Кривые ТСТ для ПЭВД и его композитов: 1- ПЭВД; 2- ПЭВД+0,5%ОД; 3- ПЭВД+2% ОД

На рис. 2 представлены ТСТ спектры для чистого (кривая 1) и наполненного ОД (кривые 2 и 3) ПЭВД, поляризованные в поле коронного разряда и деполаризованные сразу же после приготовления. Как свидетельствует рис. 2, с увеличением концентрации ОД ТСТ резко уменьшается. Во всех случаях на спектрах наблюдаются два пика. Для исходного ПЭВД максимумы ТСТ расположены при температурах 303 и 418 К. Полярность начального поверхностного заряда на неметаллизированной поверхности электрета оказалась отрицательной, что соответствует гомозаряду. Эти заряды накапливаются на мелких приповерхностных уровнях захвата, в результате термической активации освобождаются из ловушек и формируют пик при температуре 303 К. Энергия активации этого процесса, вычисленная по методу «начального роста» из наклона зависимости $\lg i = f(10^3/T)$, оказалась равной 0,154 эВ. Наличие высокотемпературного (418 К) инверсного пика на спектре ТСТ свидетельствует о том, что в течение процесса зарядки в ПЭВД на достаточно глубоких уровнях захвата накапливаются и положительные объемные заряды. Энергия активации процесса их термического освобождения, вычисленная по методу «полуширины пика», составляет 1,324 эВ. Модифицирование ПЭВД введением ОД до 2% приводит к резкому уменьшению накопленного заряда и сдвигу температуры обоих пиков в сторону высоких температур.

Образцы композитов ПЭВД+2%ОД практически не накапливают электрические заряды в поле коронного разряда и не заряжаются, являются хорошими антистатическими материалами, могут представлять определенный интерес для практического применения.

Пик термостимулированного тока при $T_m=418$ К по своему положению коррелирует с температурой максимума высокотемпературной термостимулированной люминесценции, приведенной в работе [9], и объясняется освобождением захваченных электронов из ловушек в кристаллической фазе ПЭВД при плавлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рез И.С., Поплавко Ю.М. Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике. М.: Радио и связь, 1989. 286 с.
2. Пинчук Л.С., Гольдаде В.А. Электретные материалы в машиностроении. Гомель: Инфотрибо, 1998.
3. Аббасов Т.Ф., Оруджев А.О., Халафов Ф.Р., Кулиев М.М., Рашидов С.Ф. // ВМС. Б 200. Т. 42. № 6. С. 1060–1064.
4. Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991.
5. Электреты / Под ред. Г. Сесслера (пер. с англ.). М.: Мир, 1983.
6. Лушейкин Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1984.
7. Ressmann R.K., Sessler G.M., Gunter P. / IEEE Trans. On Diel. and EI Insul. 1996. V.3. N 5. P. 607.
8. Кулешов И.В., Никольский В.Г. Радиотермолюминесценция полимеров. М.: Химия, 1991, 128 с.
9. Fleming R.J. Charge trapping in organic polymers // Radiat. Phys. Chem. 1990. V. 36. No 1. P. 59–68.

Поступила 11.03.08

Summary

In present work the features of the dependence of radiothermoluminescence (RTL), charge stabilization, change of the temperature of structural γ -, α - and β - transition on the degree of filling of low density polyethylene (LDPE) by the RTL and thermo stimulated current (TSC) methods are investigated. The RTL curve for LDPE γ - irradiated at 77 K consist three peaks at 130, 173 and 228 K (γ -, α - and β -relaxation). The low temperature peaks (γ - and α -peaks) of RTL for LDPE results from recombination of trapped electrons with radiolysis product (i.e. radicals) and β - peak with a luminescence centre after tunneling through a potential barrier. After modification of LDPE by introduction of SA (special additive) up to 2 wt% the RTL γ - and α -peaks shifts to lower temperatures, while the β -peak shifts to higher temperatures. TSC spectra for LDPE show two peaks (negative peak at 303 K and positive peak at 418 K) which decreases in intensity and moves toward higher temperatures as the filling degree increases. The peak at 418 K is due to the release of trapped charges from the crystalline regions on melting.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ (НАНОРАЗМЕРНЫХ) МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОМЫШЛЕННЫХ СМАЗОК

**Институт химии растворов РАН,*

ул. Академическая, 1, Иваново, 153045, Россия, vip@isc-ras.ru

***Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Ф. Энгельса, 7, Иваново, 153000, Россия*

****Ивановский государственный университет,
ул. Ермака, 39, Иваново, 153025, Россия*

Введение

Простым и достаточно эффективным способом улучшения триботехнических характеристик пластичных смазочных материалов (ПСМ) является введение в их состав ультрадисперсных порошков металлов, их оксидов и солей [1, 2]. Медьсодержащие присадки улучшают антифрикционные и противоизносные свойства ПСМ, что позволяет увеличить ресурс деталей машин и агрегатов за счет замедления изнашивания узлов трения, уменьшить энергозатраты, повысить производительность технологических процессов.

Пленкообразующие металлические порошки называют металлоплакирующими присадками. При рассмотрении влияния различных соединений на триботехнические свойства металлоплакирующих смазочных материалов установлено, что медьсодержащие добавки улучшают противоадгезионные и противоизносные характеристики базовой основы ПСМ [1-3]. Введение мелкодисперсных (наноразмерных) порошков в ПСМ дает возможность расширить рабочий интервал нагрузок вследствие того, что при срабатывании ПСМ на поверхности трения образуются тонкие металлические пленки, препятствующие износу трущихся поверхностей.

Действие ПСМ, наполненного мягким металлом, таким как медь, основано на вдавлении ее частиц в неровности поверхности трения (плакирование), в результате чего увеличивается реальная площадь контакта, понижаются коэффициент трения и износ. Авторы [4] установили, что в случае использования оксида меди пленка получается более эффективной вследствие того, что взаимодействие меди с поверхностью трения (например, стальной) происходит в момент восстановления. Наиболее эффективным является наполнитель, при восстановлении которого на поверхности трения формируется слой металла (меди), защищенный адсорбционным слоем ПАВ. При этом узел трения может работать в режиме избирательного переноса.

С целью изучения влияния добавок медьсодержащих порошков на триботехнические характеристики ПСМ пластичные композиции с содержанием порошка 0-20% масс. подвергались лабораторным испытаниям на трение. Медьсодержащие порошки добавляли к промышленным ПСМ – “Шрус-4” (ТУ 0254-115-04001396-05), “Литол-24” (ТУ 0254-116-04001396-05), “Циатим-20” (ГОСТ 6267-74), “Графитная” (ГОСТ 3333-80), которые выпускаются отечественной промышленностью в больших объемах и широко применяются в различного рода узлах трения.

Задача данного исследования — установление влияния способа получения, размерных характеристик и концентрации медьсодержащего порошка на триботехнические свойства ПСМ “Шрус-4”; сравнение триботехнических свойств ПСМ, наполненных промышленным медным порошком, со свойствами ПСМ, наполненных наноразмерным медьсодержащим порошком, который получен электрохимическим методом.

Общей кинетической закономерностью формирования наноразмерных частиц является сочетание высокой скорости зарождения металлсодержащей фазы с малой скоростью ее роста. Именно

эти особенности синтеза наноразмерных частиц определяют технологические пути его осуществления. Среди различных методов получения ультрадисперсных сверхтонких медьсодержащих порошков следует выделить электрохимический синтез, который дает возможность управлять процессом электролиза путем варьирования таких условий, как природа и концентрация электролита и смешанного растворителя, значение катодного потенциала, плотность тока, время проведения эксперимента, и т.д.

Ранее было установлено [5], что на процесс электрохимической кристаллизации медьсодержащих осадков существенное влияние оказывает природа растворителя. Влияние изопропилового спирта на процесс электрокристаллизации проявляется главным образом в перераспределении соотношения скоростей образования и роста зародышей новой фазы за счет блокировки активных центров, находящихся на поверхности электрода, и ингибирования разряда ионов на поверхности растущих кристаллов. Также показано [6], что добавки низкомолекулярных поверхностно-активных веществ (в частности, изопропилового спирта) в водные растворы электролитов приводят к изменению структуры двойного электрического слоя на границе электрод|раствор за счет локализации молекул органического соразтворителя на поверхности электрода в пределах мономолекулярного слоя. Это приводит к формированию мелкодисперсных осадков и в итоге – к получению наноразмерных медьсодержащих порошков.

Методика эксперимента

Электрокристаллизацию меди осуществляли из недиаэрированных растворов сульфата меди (0,01–0,2 моль/л) в смеси вода–изопропиловый спирт (0,00–0,12 м. д.) без принудительного перемешивания. Водород, выделяющийся в небольших количествах при протекании сопутствующего процесса, обеспечивал естественное перемешивание раствора в объеме прикатодного пространства и способствовал разрыхлению растущего осадка. Длительность процесса электролиза для каждого эксперимента имела свое временное значение. Критерием прекращения процесса осаждения являлось бурное выделение водорода. Выделяющийся водород не влиял на качество продукта и не входил в состав формирующегося осадка. Электролиз проводили при 25 °С. По окончании процесса электроосаждения полученный осадок многократно промывали бидистиллированной водой до постоянного значения электропроводности раствора и высушивали до порошкообразного состояния.

При электролизе использовалась электрохимическая ячейка, снабженная винипластовой крышкой с параллельно закрепленными анодами. В первом случае анодами служили инертные (нерастворимые) оксидорутениево-титановые пластины, во втором в качестве растворимых анодов применялись пластины, изготовленные из электролитически чистой меди. Растворимые аноды позволяют осуществлять электролит довольно длительное время.

По результатам потенциометрического и хроматографического анализов растворов после электролиза содержание сульфата меди составляло ~ 0,07–0,09 моль/л, а изопропилового спирта ~ 0,03 м.д., что вполне соответствовало оптимизированным начальным условиям получения ультрадисперсных металлсодержащих осадков. В качестве катода использовали стальной цилиндрический стержень, который закрепляли в центре крышки. Площадь поверхности осадка увеличивалась в ходе электролиза, обуславливая увеличение силы тока таким образом, чтобы его плотность оставалась постоянной.

Величина рабочей плотности тока определялась из анализа поляризационных кривых [5] и устанавливалась такой, чтобы процесс электролитического осаждения протекал в режиме предельной диффузии.

Сила тока регистрировалась амперметром М-2051. Все измерения проводились в потенциостатическом режиме. Стекланную часть электролизера перед каждым экспериментом промывали дистиллированной водой, затем раствором электролита. Подготовка поверхности катода производилась с помощью мелкозернистой абразивной бумаги, обезжиривания и последующей тщательной промывки.

Форму и размер частиц полученных порошков определяли методом электронной микроскопии [7]. В работе использовали просвечивающий электронный микроскоп ЭМВ-100Л (ускоряющее напряжение от 50 до 100 кВ, разрешение 3 Å). Готовые микрофотографии переводили в цифровой формат, затем цифровые изображения обрабатывали, применяя пакет для математических вычислений MATLAB. По результатам серии экспериментов строили эмпирические кривые распределения частиц по размерам.

Для сравнения результатов исследований в работе использовали промышленный медный порошок PRS (производство «Panreac», Испания). Определение размеров частиц промышленного порошка проводили методом дисперсионного анализа на лазерном анализаторе «Analysette 22».

Просвечивающий электронный микроскоп дает возможность съемки дифракционной картины. Электронограммы на просвет получали в режиме микродифракции с участков размером до 2 мкм. Из электронограмм, снятых с разных участков образцов, находили наборы межплоскостных расстояний и, сравнивая их со справочными данными, отмечали качественный состав полученных соединений.

Композиции ПСМ «Шрус-4» с добавками медьсодержащих порошков подвергались лабораторным испытаниям на машине трения модели СМЦ-2, которая предназначена для испытания материалов на трение и износ и позволяет реализовать различные типы сопряжений. Для пары трения использовались стальные диски. Работы проводили по схеме «подвижный диск – неподвижный диск» с линейным начальным контактом.

Для этого в базовый ПСМ добавляли порошок требуемой концентрации и наносили его на истирающий диск. Каждый смазочный материал испытывали несколько раз для получения необходимого объема данных для статистической обработки. В качестве триботехнических характеристик измеряли момент силы трения и ступенчатую нагрузку на образец. Погрешность определения величины нагрузки составляла ± 5 Н.

Определяли также предельную нагрузку, которую находили путем ступенчатого нагружения предварительно смазанной пары трения с интервалом в 2 мин и при величине ступени 138 Н до появления видимых признаков задира (скачок силы трения, шум, изменение вида поверхности трения рабочего диска).

Процесс трения удобно описывать в зависимости от рабочих переменных и параметров сопряжения, объединенных в «обобщенное число Зоммерфельда» [8, 9], с которым через ряд эмпирических зависимостей связан коэффициент трения [10]. Последний рассчитывали по следующему соотношению:

$$f = \frac{2M_{\text{тр}}}{F_N D},$$

где $M_{\text{тр}}$ — момент трения, Н; F_N — нормальная нагрузка, Н; D — диаметр подвижного диска, м. Погрешность коэффициента трения составляет $\pm 0,5\%$.

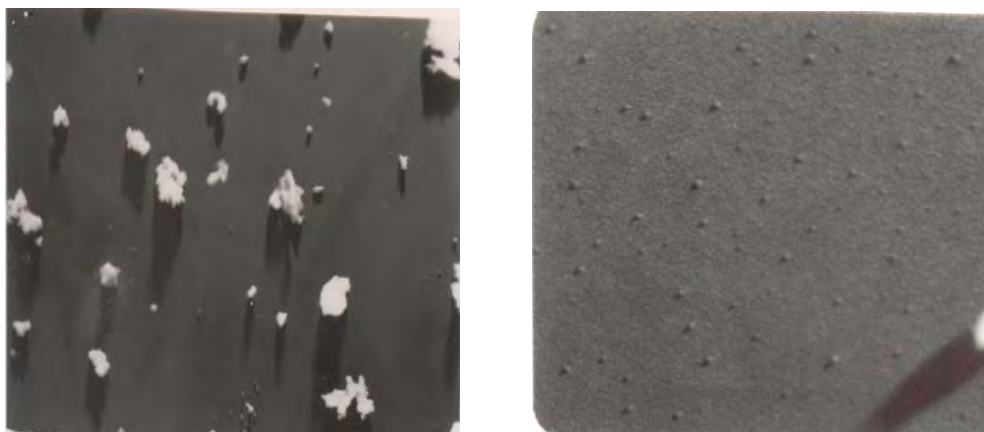
Обсуждение результатов

Из анализа результатов поляризационных исследований следует [5], что оптимальная концентрация сульфата меди для электрохимического синтеза ультрадисперсных порошков составляет 0,1 моль/л, оптимальной концентрацией изопропилового спирта для получения ультрадисперсных порошков является $\sim 0,04$ м.д. В области содержания изопропилового спирта, превышающего величину 0,08 м.д., проведение электролиза нецелесообразно ввиду значительного укрупнения частиц.

Размер частиц осажденных порошков определяли по микрофотографиям, полученным на просвечивающем электронном микроскопе в режиме высокого разрешения при ускоряющем напряжении 75 кВ (рис. 1) [11]. Электронно-микроскопические измерения проводили для нескольких препаратов каждого из образцов сразу же после их приготовления. Делали несколько снимков одного и того же образца микроучастков, что обеспечивало выборку, достаточную для надежного построения гистограмм, характеризующих дисперсный состав порошков. Максимальное количество частиц порошка с размерами 20–100 нм получено при содержании изопропилового спирта 0,04 м.д. Число более крупных частиц невелико и составляет ~ 10 –15 % от общего количества порошка.

Данные распределения частиц электролитически осажденных наноразмерных медьсодержащих порошков в зависимости от режимов проведения электролиза приведены на рис. 2. По результатам анализа гранулометрического состава медьсодержащих порошков можно сделать заключение, что количество частиц с размерами от 20 до 100 нм практически не зависит от материала анода (рис. 2). Очевидно, что решающую роль в формировании ультрадисперсных частиц играет органический соразтворитель, в частности изопропиловый спирт. В технологическом плане более экономичным и перспективным является проведение электролиза с растворимыми (медными) анодами.

Размеры частиц промышленного порошка, определенные на лазерном анализаторе, составляют от 0,3 до 228 мкм. Максимум на гистограммах распределения частиц по размерам расположен в области 30 мкм. Около 30% частиц порошка от общего количества имеют размер 20–35 мкм (рис. 3).



а

б

Рис. 1. Электронные микрофотографии полученных порошков: а – без добавки органического растворителя; б – с добавкой изопропилового спирта (0,04 м.д.; концентрация электролита 0,1 моль/л)

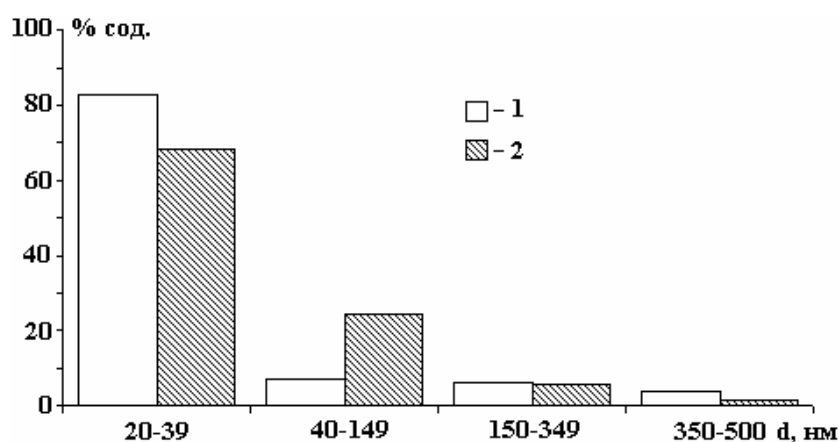


Рис. 2. Гистограммы распределения частиц по размерам: 1 – порошок, полученный с использованием нерастворимых (оксиднрутениево-титановых) анодов; 2 – порошок, полученный с использованием растворимых (медных) анодов

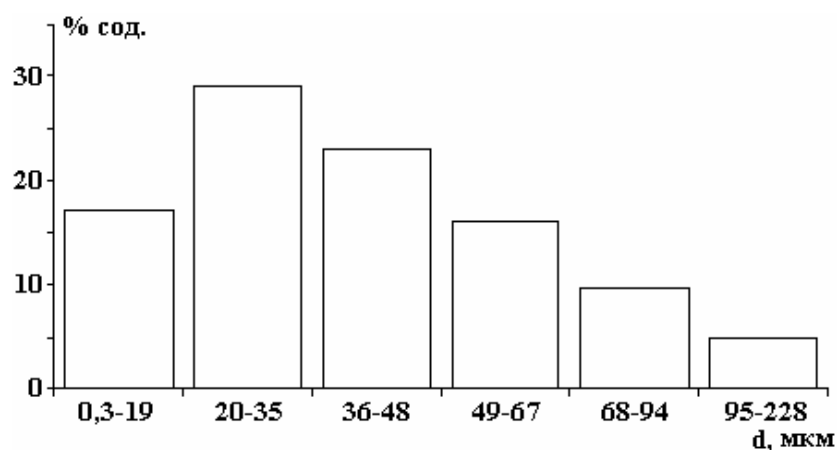


Рис. 3. Гистограмма распределения частиц по размерам промышленного порошка PRS

Для определения качественного состава порошков применяли электронографический и рентгенофазовый методы. Результаты исследований позволяют сделать вывод, что в состав порошков, полученных электрохимическим методом, независимо от способов получения входят металлическая медь и два ее оксида: Cu_2O и CuO . Дифракционная картина (рис. 4) представляет собой совокупность колец, характерных для поликристаллических порошков. Методом рентгенофазового анализа определено, что в состав промышленного порошка PRS входят медь и незначительное количество оксида меди (II).

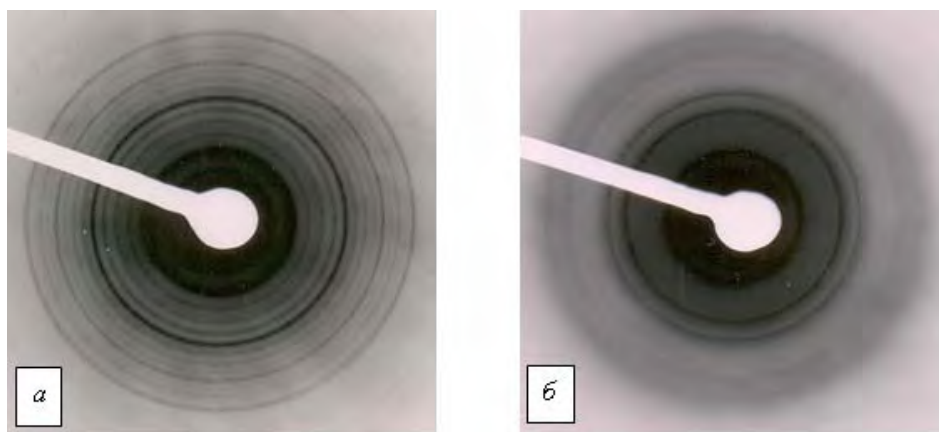
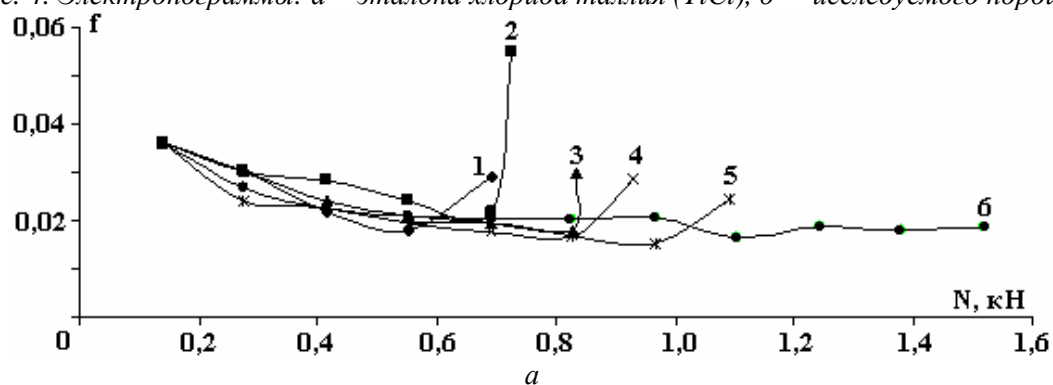
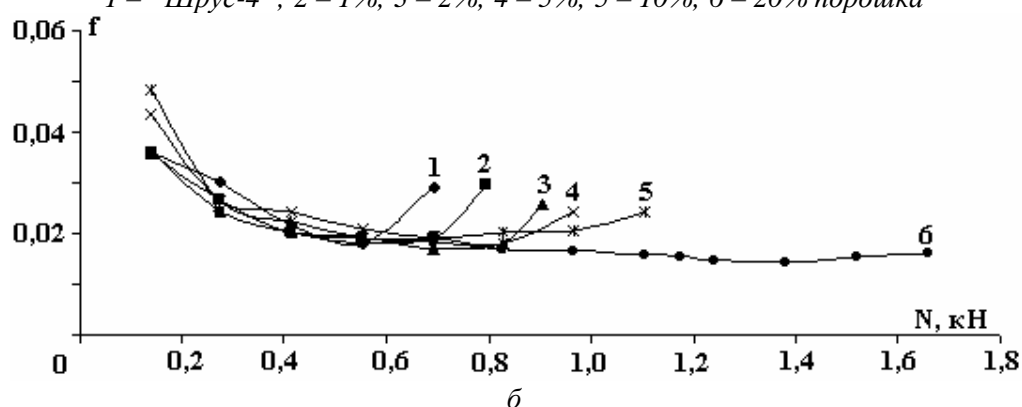


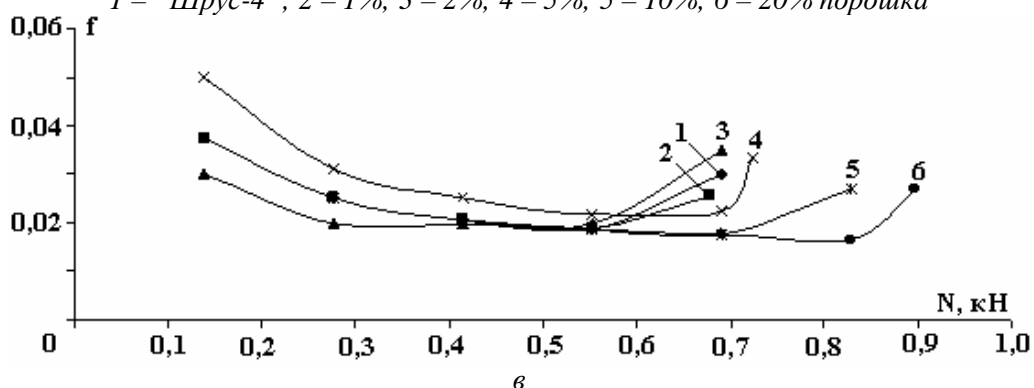
Рис. 4. Электрограммы: а – эталона хлорида таллия (TlCl), б – исследуемого порошка



1 – «Шрус-4»; 2 – 1%; 3 – 2%; 4 – 5%; 5 – 10%; 6 – 20% порошка



1 – «Шрус-4»; 2 – 1%; 3 – 2%; 4 – 5%; 5 – 10%; 6 – 20% порошка



1 – «Шрус-4»; 2 – 1%; 3 – 2%; 4 – 5%; 5 – 10%; 6 – 20% порошка

Рис. 5. Зависимость коэффициента трения f от нагрузки N : а – ПСМ «Шрус-4» с добавкой медьсодержащего порошка, полученного с использованием медных анодов; б – ПСМ «Шрус-4» с добавкой медьсодержащего порошка, полученного с использованием нерастворимых анодов; в – ПСМ «Шрус-4» с добавкой промышленного медного порошка PRS

Полученные медьсодержащие порошки и промышленный порошок PRS добавлялись в ПСМ “Шрус-4” в различных соотношениях: 1, 2, 5, 10, 20 масс.%. Полученную композицию можно отнести к металлоплакирующим смазочным материалам. В ходе исследований обнаружено, что введение любых медьсодержащих порошков в ПСМ “Шрус-4” улучшает его триботехнические свойства: наблюдаются уменьшение коэффициента трения (рис. 5) и увеличение максимальной нагрузки до достижения задира для смазок, в состав которых входят медьсодержащие добавки при различных массовых содержаниях порошка – от 0 до 20 масс. % (рис. 6).

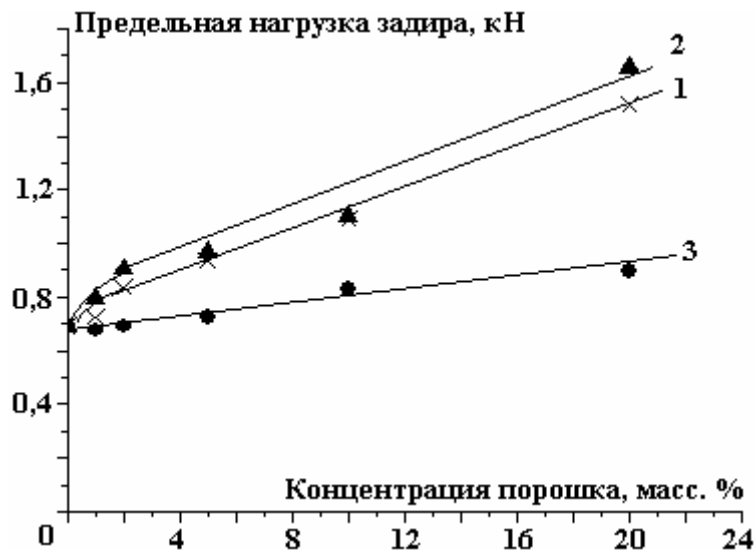


Рис. 6. Зависимость предельной нагрузки задира от концентрации порошка: 1 – порошок, полученный с использованием медных анодов; 2 – порошок, полученный с использованием нерастворимых анодов; 3 – промышленный медный порошок PRS

При добавлении медьсодержащего порошка, полученного электрохимическим методом, коэффициент трения меняется незначительно, но нагрузка задира изменяется существенно. Коэффициент трения для ПСМ “Шрус-4” с добавлением порошка, в отличие от чистого ПСМ, уменьшается при достижении нагрузки в 690 Н (рис. 5). Также наблюдается увеличение максимальной нагрузки (рис. 6) до достижения задира от 690 Н (для стандартного ПСМ) до 1660 Н при концентрации порошка 20 масс. %. Это говорит о том, что при наличии относительно толстого смазочного слоя при небольших нагрузках порошок не работает, а вступает в действие только в критическом режиме при наступлении сухого трения.

Можно предположить, что механизм этого процесса для медьсодержащего порошка, полученного электрохимическим методом, заключается в образовании на поверхности трения тонкой медной пленки в результате трибовосстановления металлсодержащего компонента. Образовавшаяся пластичная пленка меди уменьшает возможность усталостного разрушения, способствует снижению силы трения и износа сопряженных материалов.

При добавлении промышленного порошка PRS также наблюдается уменьшение коэффициента трения при нагрузке 690 Н при концентрации порошка 5% (рис. 5,в), предельная нагрузка задира меняется незначительно: от 690 Н (для стандартного ПСМ) до 890 Н при концентрации порошка 20 масс. % (рис. 6). На основании этого можно сделать вывод, что добавки наноразмерных частиц металлоплакирующего компонента по сравнению с промышленным порошком PRS значительно улучшают трибологические свойства композиционных смазочных материалов.

Выводы

1. Электрохимическим методом из водно-изопропанольных растворов сульфата меди получены наноразмерные (от 20 до 100 нм) медьсодержащие порошки. Показано, что в их состав входят Cu , Cu_2O и CuO .

2. Для получения наноразмерных медьсодержащих порошков целесообразно электрохимическую обработку проводить с использованием растворимых медных анодов.

3. Показано, что с ростом концентрации добавок наноразмерных медьсодержащих порошков (до 20 масс.%) величина критической нагрузки, при которой происходит задира, увеличивается в два раза.

4. Показано, что добавки наноразмерных медьсодержащих частиц, в отличие от промышленных медных порошков PRS (производство «Rapheas», Испания), значительно улучшают трибологические свойства композиционных смазочных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю., Пичугин В.Ф., Сюняев Р.З. Исследование природы противоизносного действия металлосодержащих присадок к смазочным материалам // Трение и износ. 1989. Т. 10. № 4. С. 698–705.
2. Рябов Д. В., Матвеевский Р. М., Фукс И. Г., Буяновский И.А. Влияние медьсодержащих добавок на антифрикционные свойства пластичных смазок // Трение и износ. 1989. Т. 10. № 6. С. 1100–1103.
3. Волобуев Н.К., Данилов В. Д., Кузнецов А.А. Влияние ультрадисперсных порошков металлов на свойства смазочных материалов // Трение и износ. 1994. Т. 15. № 5. С. 871–876.
4. Грибайло А. П., Атрощенко П.В. Влияние медьсодержащих наполнителей на некоторые трибологические характеристики пластичных смазок // Трение и износ. 1987. Т. 8. № 6. С. 1121–1125.
5. Тесакова М.В., Парфенюк В.И. Электрокристаллизация ультрадисперсных (наноразмерных) медьсодержащих порошков из водно-изопропанольных растворов сульфата меди // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. № 2. С. 54–58.
6. Чуловская С. А., Парфенюк В. И. Влияние изопропилового спирта на процесс катодного осаждения ультрадисперсных медьсодержащих порошков из растворов электролитов // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. №6. С. 952–955.
7. Томас Г., Гориндж М.Дж. Просвечивающая электронная микроскопия материалов. М.: Наука, 1983. 320 с.
8. Мур Д. Основы и применение трибоники. М.: Мир, 1978. 488 с.
9. Кащеев В.Н. Процессы в зоне фрикционного контакта металлов. М.: Машиностроение, 1978. 216 с.
10. Гаркунов Д. Н. Триботехника. М.: МСХА, 2001. 616 с.
11. Чуловская С.А., Парфенюк В. И., Лилин С. А., Гиричев Г.В. Электрохимический синтез и высокотемпературные исследования наноразмерных медьсодержащих порошков // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. № 1. С. 35–39.

Поступила 18.04.08

Summary

The possibility of application of nanosized copper-contained powders obtained by an electrochemical method as a metalloplating additions for industrial lubricants was shown. Compositions of semi-solid lubricants with copper-contained powders additions were laboratory tested for friction in order to study the influence of additions on tribological properties. It was determined that introduction of nanosized copper-contained compounds into standard lubricants improved their tribological characteristics.

ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА В МОЛЕКУЛЯРНОМ КОМПЛЕКСЕ ТИПА ДОНОР-ПОЛИМЕР-АКЦЕПТОР

*Институт прикладной физики АН Республики Молдова,
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, oialt@mail.ru*

Комплексы с переносом заряда являются основой материалов сенсорной электроники [1, 2]. В системах такого типа транспортные свойства сильно зависят от изменений структуры. Электронный перенос в супрамолекулярном комплексе Д-π-А осуществляется от донора Д через проводящий π-сопряженный полимер к акцептору электронов А.

Скорость переноса электрона в протяженных системах существенно зависит от конформационного состояния полимерной цепи. Такого рода зависимость обусловлена созданием стерических условий для туннелирования электрона.

Теоретически исследован процесс переноса электрона в молекулярном комплексе Д-π-А в рамках одномерной модели. Медиатором между донорной и акцепторными группами выбрана углеродная цепочка с сопряженными связями. Из анализа устойчивости однородной углеродной цепочки с сопряженными связями следует, что устойчиво деформированное состояние с чередующимися длинными и короткими химическими связями между атомами углерода. Основное состояние в однородной системе вырождено, чем и объясняется неустойчивость системы по отношению к деформациям, снимающим это вырождение по энергии. Такого рода неустойчивость (неустойчивость по Пайерлсу) является важным проявлением эффекта Яна-Теллера для квазиодномерных молекулярных структур. Результатом такой деформации может стать переход цепочки с двойными связями в новое конформационное состояние (димеризованное) с чередующимися одинарными (длинными) и тройными (короткими) химическими связями между атомами углерода.

По этой причине углеродная цепочка, как основная часть молекулярного комплекса, может быть рассмотрена в двух своих мезомерных конформациях:



В первом случае, представленном на рис. 1, атомы углерода расположены эквидистантно и имеется коллективизированная электронная плотность (π-сопряжение), характерная для цепочки алленового типа.

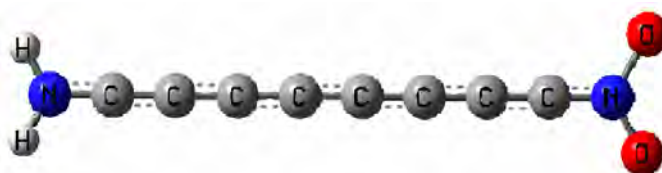


Рис. 1. Углеродная однородная π-сопряженная цепь с донорной группой NH_2 и акцепторной группой NO_2

Во втором случае, представленном на рис.2, имеет место альтернирование, то есть при этом димеризация в цепи проявлена так, что π-сопряжение для всей цепи отсутствует (цепочка ацетиленового типа). Кроме акустических фононов в такой системе появляются оптические фононы.

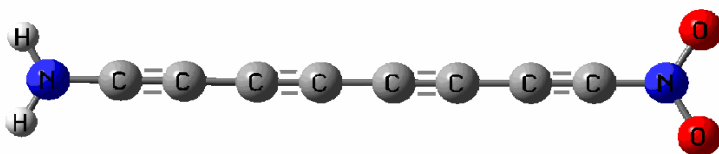


Рис. 2. Углеродная димеризованная цепь с донорной группой NH_2 и акцепторной группой NO_2

Модельный гамильтониан системы выбран в виде

$$\hat{H} = \sum_n \left[\varepsilon_0 B_n^+ B_n - t_{n+1,n} B_{n+1}^+ B_n \right] + \frac{1}{2} \sum_n \left[\frac{1}{M} p_n^2 + \kappa (u_{n+1} - u_n)^2 \right] + V \sum_n B_n^+ B_n (u_{n+1} - u_{n-1}). \quad (3)$$

Здесь B_n^+ , B_n – операторы рождения и уничтожения электрона на n -м узле углеродной цепи; u_n , p_n – канонически сопряженные координата и импульс колебательной моды на n -м узле углеродной цепи; ε_0 , $t_{n+1,n}$, V – энергия электрона на n -м узле углеродной цепи, энергия резонансного взаимодействия, константа электрон-колебательного взаимодействия на n -м узле углеродной цепи соответственно. Величина $t_{n+1,n} = t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n)$ для случая недимеризованной цепи не зависит от колебательных координат и равна t_0 .

Используем Ansatz-функцию типа Давыдовского солитона [3]:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n A_n(t) B_n^+ \exp \sigma(t) |0\rangle, \quad (4)$$

где

$$\sigma(t) = \frac{-i}{\hbar} \sum_n [\beta_n(t) p_n - \pi_n(t) u_n]$$

и $A_n(t)$, $\beta_n(t)$, $\pi_n(t)$ – функции, которые требуется определить.

Далее из функции Гамильтона получаются уравнения движения в виде системы зацепляющихся дифференциальных уравнений, относительно зависящих от времени величин $A_n(t)$, $\beta_n(t)$, $\pi_n(t)$.

Величина $|A_n(t)|^2$ характеризует вероятность обнаружения электрона на n -м узле углеродной цепи. В формуле (4) колебательная подсистема представлена в когерентном состоянии, которому соответствует волновой пакет как в координатном, так и в импульсном пространстве. Величины $\beta_n(t)$, $\pi_n(t)$ соответствуют средним значениям колебательной координаты и импульса в состоянии, описываемом выражением (4).

Функция Гамильтона имеет следующий вид:

$$H = \langle \psi(t) | \hat{H} | \psi(t) \rangle = \sum_n A_n^* \left\{ (\varepsilon_0 + W) A_n - t_{n+1,n} A_{n+1} + V A_n (\beta_{n+1} - \beta_{n-1}) \right\}, \quad (5)$$

здесь $W = \frac{1}{2} \sum_n \left[\frac{1}{M} \pi_n^2 + \kappa (\beta_n - \beta_{n-1})^2 \right]$ – полная энергия деформации цепи.

В результате квантовые уравнения движения Гамильтона имеют вид

$$i\hbar \frac{\partial A_n}{\partial t} = [A_n (\varepsilon_0 + W + V(\beta_{n+1} - \beta_{n-1})) - t_0 A_{n+1} - \alpha(\beta_{n+1} - \beta_n) A_{n+1}];$$

$$M \frac{\partial^2 \beta_n}{\partial t^2} + \kappa (2\beta_n - \beta_{n+1} - \beta_{n-1}) = V (|A_{n+1}|^2 - |A_{n-1}|^2); \quad (6)$$

$$\pi_n(t) = M \frac{\partial \beta_n}{\partial t}.$$

Из условия нормировки волновой функции следует соотношение

$$\sum_n |A_n(t)|^2 = 1.$$

Условие неподвижности центра масс цепи приводит соответственно к соотношению

$$M \sum_n \beta_n(t) = 0.$$

Важно отметить, что для недимеризованной цепи последнее слагаемое в первом уравнении системы (6) отсутствует, а также, что система дифференциальных уравнений (6) – существенно нелинейная система.

Для данной модельной системы в двух ее конформациях (однородный и димеризованный случаи), представленных на рис. 1 и 2, методом MNDO оценена разность полных энергий системы

для различных значений числа звеньев ($n = 4, 8, 16, 32, \dots$) в одной и другой конформациях. Из полученных данных следует, что в димеризованном случае полная энергия системы выше, чем в однородном, и с увеличением числа n разность энергий существенно уменьшается, стремясь при этом к насыщению [4, 5].

На основе уравнений (6) проанализирована временная зависимость вероятности обнаружения электрона на каждом последующем узле $|A_n(t)|^2$, первоначально локализованного на первом узле (донорная группа). Деформация цепочки, являющаяся следствием эффекта Яна-Теллера в системе приводит к понижению симметрии (димеризации) цепи и появлению новой колебательной частоты, которая соответствует локальным колебаниям тройной связи. Эти колебания способствуют локализации электрона на каждом узле (поляронный эффект), тем самым уменьшая полную делокализацию в системе, имеющую место в первом случае, когда имеется коллективный колебательный пакет (когерентное состояние). Вследствие чего во втором случае вероятность обнаружения электрона на акцепторе уменьшается.

Таким образом, в первом случае электрон полностью делокализован по одномерной цепи и электронный перенос идет по солитонному типу. Углеродные цепи такого типа являются хорошей транспортной средой. В димеризованном случае при том же значении константы электрон-колебательного взаимодействия V имеет место лишь частичная делокализация электрона, что существенно ухудшает транспортные свойства системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Александрова Е.Л.* Светочувствительные полимерные полупроводники // ФТП. 2004. Т. 38. С. 1153.
2. *Юрре Т.А., Рудая Л.И., Климова Н.В., Шаманин В.В.* Органические материалы для фотовольтаических и светоизлучающих устройств // ФТП. 2003. Т. 37. С. 835.
3. *Давыдов А.С.* Солитоны в квазиодномерных молекулярных структурах // УФН, 1982. Т. 138. С. 603.
4. *Ялтыченко О.В., Канаровский Е.Ю.* Моделирование переноса заряда в молекулярном комплексе донор полимер-акцептор. // Тезисы V Международной конференции «Математическое моделирование в образовании, науке и производстве». Тирасполь, 3-6 июня, 2007. С.122.
5. *Ялтыченко О.В., Канаровский Е.Ю.* Перенос электрона в сенсорах с молекулярным комплексом типа донор-полимер-акцептор // Тезисы 3-й Международной конференции «Сенсорная электроника и микросистемные технологии». Одесса, 2-6 июня, 2008. С.180.

Поступила 16.06.08

Summary

The electron transfer in the donor-polymer-acceptor molecular complex was investigated. As a polymer the carbon chain with various number of atoms, which has two possible conformations (homogeneous and dimerized), was taken. The theoretical model, which described such systems, was proposed and the probability of detection of the electron on the end of chain, which originally is localized on the first atom, was theoretically investigated. Two types of electron transfer were revealed.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ $TlInSe_2$

*Азербайджанский технический университет,
пр. Г.Джавида, 25, AZ-1000, г. Баку, Республика Азербайджан*

**Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, musa_nuriev@mail.ru
ул.Ф.Агаева,9, AZ -1143,г. Баку, Республика Азербайджан*

Введение в кристаллизующиеся полиолефины различных дисперсных наполнителей в определенных количествах может привести к изменению надмолекулярной структуры (НМС), кристалличности (К), степени ориентации макромолекул, дефектности структуры полимера. В результате их электроактивные (электретные, пьезоэлектрические, антистатические), диэлектрические и электрофизические, сенсорные и другие свойства претерпевают существенные изменения [1–4]. При этом следует ожидать для полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП) уменьшения размеров сферолитов, изменения кристалличности и размера кристаллитов, образования различных функциональных групп и надмолекулярных организаций. Введение в полиолефины дисперсных наполнителей – аэросила (SiO_2), диоксид титана (TiO_2), стекловолокна, азинового красителя (типа финазин ФК-2) и ряда других (до 10 об.%) приводит к изменению их эксплуатационных свойств.

Улучшение электроактивных свойств ПЭ низкой и высокой плотности (ПЭНП и ПЭВП), а также ПП при введении наполнителей в основном связано с двумя обстоятельствами: частицы наполнителя играют роль центра структурообразования, и приграничный слой полимера с наполнителем имеет особую структуру насыщения центрами захвата с различными значениями энергии активации, в которых стабилизируются электроны [5–7]. Следует отметить, что в зависимости от природы, размера, формы, характера распределения наполнителя получаемая полимерная композиция может быть электропроводящей, антистатической или же диэлектрической. По этим причинам выводы различных авторов отличаются относительно природы проявления тех или иных электроактивных свойств композитов при наполнении полиолефинов разными пьезонаполнителями [1–11].

Известно, что тройное полупроводниковое соединение $TlInSe_2$ обладает высокими коэффициентами фото- и тензочувствительности и переключающими свойствами с памятью [10, 12, 13]. Композиты на его основе обладают также хорошими электретными свойствами [7].

Однако малоизученными остаются их диэлектрические, электрофизические, физико-механические и особенности межфазных явлений в системе полимер-полупроводник. Изучение этих вопросов послужило бы созданию новых электроактивных композитных материалов с управляемыми свойствами.

Цель данной работы – изучение диэлектрических свойств композиций на основе ПЭВП и изотактического ПП с полупроводниковым наполнителем $TlInSe_2$ ($\Delta E = 1,2\text{эВ}$). Соединение $TlInSe_2$ обладает значительной гибкостью, прочностью на разрыв и высокой тензочувствительностью. Удельное электрическое сопротивление $TlInSe_2$ составляет 10^9 – 10^{11} Ом·м [7].

Экспериментальная часть

Образцы получены горячим прессованием из смеси порошков и наполнителя $TlInSe_2$ с дисперсностью до 50 мкм. Порошки полимера и наполнителя смешивались на лабораторной мельнице при комнатной температуре, а затем горячим прессованием (при 10^7 Па, температуре 443 и 473К с последующей закалкой при 273 К) из смеси получали образцы толщиной 150–200 мкм между двумя Al фольгами. Расчет значений диэлектрической проницаемости ϵ осуществляли по формуле из [13] как статистическая смесь:

$$\varepsilon = \varepsilon_2 \left[1 + \frac{\nu}{\frac{(1-\nu)}{3} + \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}} \right], \quad (1)$$

где ε_1 и ε_2 – значения диэлектрической проницаемости компонентов полимера и наполнителя, ν – доля наполнителя в смеси. При расчетах значений ε для наполнителя брали равным 14,1 [7, 12], а ε_2 для ПЭ и ПП – 2,3 и 2,2 соответственно [2]. Погрешность измерения ε и $\text{tg}\delta$ составляла 5 и 12% соответственно. Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ и проницаемость ε измеряли мостом Е7-8 при скорости нагрева $\beta \sim 2,5\text{K/мин}$.

Электретно-термический анализ произведен стандартным способом [8], где композиты помещаются между двумя закороченными через электрометрический вольтметр В7-42 электродами в обогреваемую измерительную ячейку [7]. Запись спектров тока ТСД в диапазоне 293–523 К проводили при линейном росте температуры образца со скоростью $\beta \sim 5\text{K/мин}$.

Результаты и их обсуждение

Влияние содержания наполнителя на температурную зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ композитов ПЭ/ TlInSe_2 и ПП/ TlInSe_2 показано на рис.1.

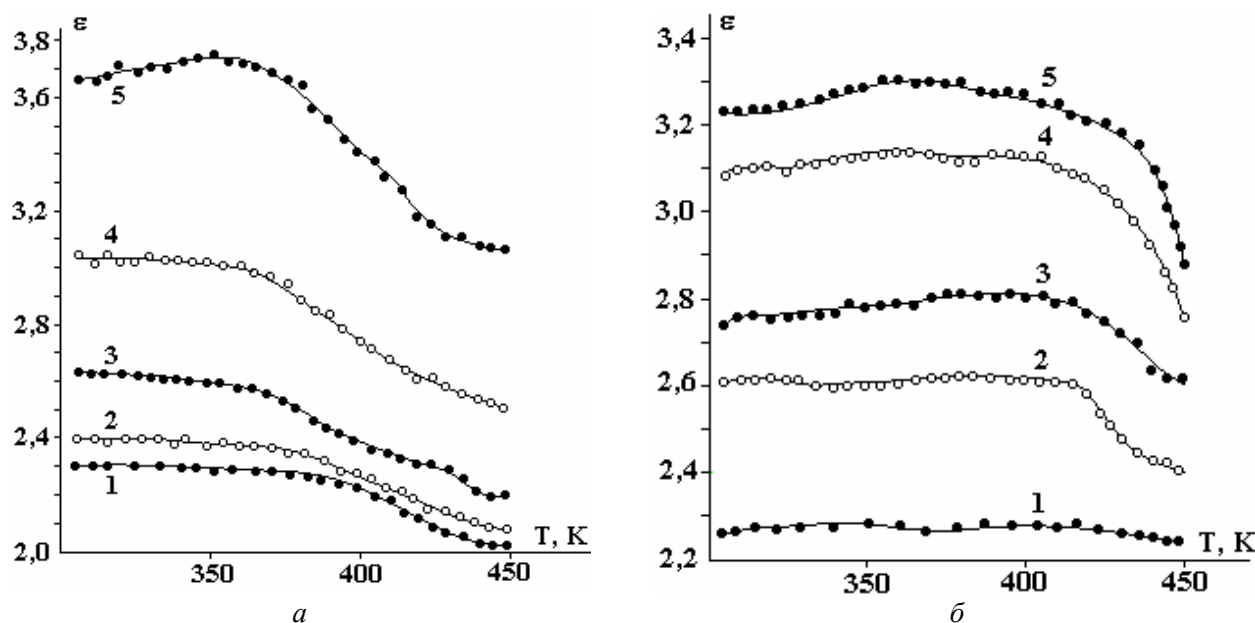


Рис.1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ композиций ПЭ/ TlInSe_2 (а) и ПП/ TlInSe_2 (б) при содержании наполнителя, %: 1–0; 2–1; 3–3; 4–5; 5–10

Видно, что с увеличением содержания TlInSe_2 в композиции на основе ПЭ возрастает значение ε и на зависимости $\varepsilon(T)$ (рис. 1,а) при температурах размягчения полимера наблюдается некоторый дополнительный рост ее значений. Аналогичные результаты получены и для композиции ПП/ TlInSe_2 (рис. 1,б), с той лишь разницей, что максимальные значения ε для композиций на основе ПП несколько меньше по сравнению с образцами на основе ПЭ. Кроме того, из рис. 1,б видно, что для композиций на основе ПП температура, при которой начинается снижение ε , смещается на $\sim 20\text{K}$ в сторону более высоких температур по сравнению с образцами из ПЭ.

Расчеты по формуле (1) значений ε представлены в таблице.

Из таблицы видно, что удовлетворительно согласующиеся с экспериментом (рис. 1,а и 1,б) результаты получаются при низких значениях степени наполнения. При относительно высоких значениях степени наполнения в расчетных и экспериментальных данных диэлектрической проницаемости ε наблюдается некоторое расхождение. Такое расхождение расчетных и экспериментальных зна-

чений ϵ композиций может быть связано как с дисперсностью наполнителя, так и с возможностью межслоевой поляризации в гетерогенных композитных системах.

TlInSe ₂	0%	1%	3%	5%	10%
$\epsilon_{\text{ПЭ}}^{\text{теор}}$	2,2	2,2	2,33	2,42	2,65
$\epsilon_{\text{ПП}}^{\text{теор}}$	2,3	2,35	2,44	2,52	2,76
$\epsilon_{\text{ПЭ}}^{\text{экс}}$	2,1	2,3	2,6	2,85	3,6
$\epsilon_{\text{ПП}}^{\text{экс}}$	2,2	2,6	2,8	3	3,2

На рис. 2 приведены температурные зависимости $\text{tg}\delta(T)$ композиций на основе ПЭ и ПП при различном содержании наполнителя TlInSe₂. Из этих данных видно, что с увеличением содержания TlInSe₂ в композициях до 10% об. в области температур 350–420 К наблюдаются максимумы диэлектрических потерь, которые могут быть связаны с предплавлением полимерной матрицы в композите. Кроме того, диэлектрические потери имеют два максимума: первый находится в области температур 320–345 К и второй – при 350–380К для композиций на основе ПЭ (рис. 2,а), а для композиций на основе ПП первый при 350–370 К и второй 370–420 К (рис. 2,б). Причем для композиций на основе ПЭ второй максимум диэлектрических потерь проявляется менее, а для композиций на основе ПП, наоборот, второй пик более выражен. Рост интенсивности второго пика на зависимостях $\text{tg}\delta(T)$ показывает, что диэлектрические потери при высоких температурах обусловлены преимущественно перемещением зарядов в наполнителе, а также накоплением в межфазной границе, и после истощения зарядов наблюдается спад в значениях $\text{tg}\delta$.

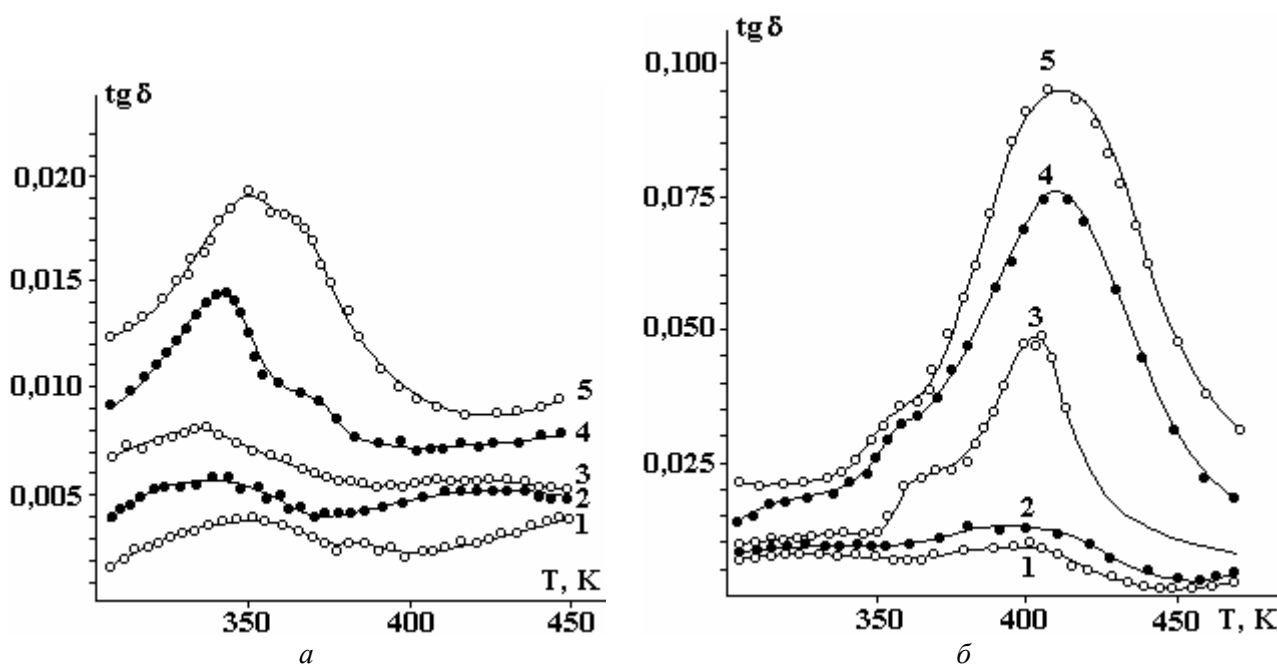


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ композиций ПЭ/TlInSe₂ (а) и ПП/TlInSe₂ (б) при содержании наполнителя, %: 1–0, 2–1, 3–3, 4–5, 5–10

Дальнейший незначительный рост $\text{tg}\delta$ при высоких температурах является результатом повышения проводимости общей системы после плавления полимерной матрицы. Высказанное мнение находит свое подтверждение при исследовании зарядного состояния представленных композитов методом электретно-термического анализа.

На рис. 3 представлены спектры токов термостимулированной деполяризации (ТСД) композитов ПЭ/5% TlInSe₂ и ПП/5% TlInSe₂.

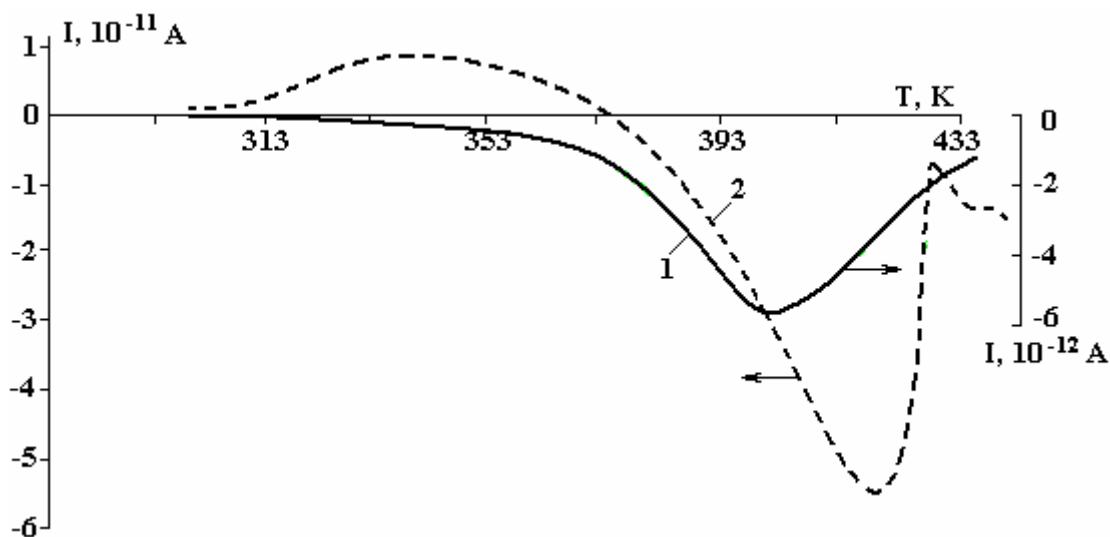


Рис. 3. Спектры токов термостимулированной деполяризации композитов ПЭ/5% $TlInSe_2$ (1) и ПП/5% $TlInSe_2$ (2)

Из рисунка видно, что спектры ТСД для обоих композитов содержат один ярко выраженный максимум при температуре 403К для ПЭ/5% $TlInSe_2$ и 428 К для ПП/5% $TlInSe_2$. Видимо, механизмы возникновения высокотемпературного максимума в зависимости $\text{tg}\delta(T)$ и пика в спектре ТСД имеют одну и ту же природу, то есть оба – перемещения объемных зарядов в наполнителе и их результат накопления на межфазной границе композита. Различия в расположениях максимума в зависимости $\text{tg}\delta(T)$ и ТСД являются результатом разности в скоростях нагрева этих экспериментов.

Сравнивая полученные экспериментальные и расчетные данные диэлектрических свойств полимерных композитов на основе полиолефинов и анализируя их спектры ТСД, можно сказать, что изменение этих свойств – результат поляризационных процессов, происходящих на межфазной границе полимера с полупроводниковым наполнителем $TlInSe_2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дубникова И.Л., Кедрина Н.Ф., Соловьева А.Б. и др. Влияние природы наполнителя на кристаллизацию и механические свойства наполненного полипропилена // Высокомолек.соед., сер.А.2003. Т. 45. № 3. С. 468–473.
2. Грахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Потапов В.К. и др. Нанокмпозиционные металлополимерные пленки: сенсорные, каталитические и электрофизические свойства // Вестник Московского университета, сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 325–331.
3. Гордиенко В.П. Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов. Киев: Наук. думка, 1986. С.176.
4. Петихов В.Ю., Ибрагимова М.И., Хабибуллина Н.Р. и др. Влияние структуры полимерной матрицы на ионно-лучевой синтез тонких металлополимерных пленок // Высокомолек.соед.,сер.А. 2001. Т. 43. № 11. С. 1973–1983.
5. Садовничий Д.Н., Тютнев А.П., Милехин Ю.М., Хатинов С.А. Радиационная электропроводность полимерных композиций, наполненных дисперсными оксидами // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 6. С. 436–441.
6. Магеррамов А.М. Структурное, электро- и радиационное модифицирование электретных, пьезоэлектрических свойств полимерных композитов. Автореф. докторск.дисс... Баку, ИРП НАНА, 2003. с.50.
7. Османова С.С. Электронные и тепловые свойства кристаллов $TlIn_{1-x}Gd_xSe_2$ и полимерных композитов с участием соединения $TlInSe_2$. Автореф.канд.дисс... Баку, Институт физики НАНА, 2007. С.23.

8. *Алексеев И.В.* Исследование монокристаллов TlInSe_2 с целью разработки на их основе детекторов излучения. Автореф.канд.дисс... Баку, 1974. С. 21.
9. *Годжаев Э.М., Рагимов Р.С., Рустамов В.Д.* Оптические переключатели на основе монокристаллов TlInSe_2 // Материалы XVIII Межд.научно-техн. конф. по фотоэлектронике и приборам ночного видения. Москва, 25–28 мая 2004. С. 110–111.
10. *Шахтактинский М.Г., Петров В.М., Гусейнов Б.А.и др.* Пироэлектрические и пьезоэлектрические свойства полимерных композиций // Высокомол. соедин. 1987. Т. 29А. № 2. С. 241–244.
11. *Orudzhev G., Mamedov N., Uchiki H. et al.* Band Structure and Optical Functions of Ternary Chain TlInSe_2 // J. Phys. Chem. of Solids. 2003. В 64. P.1703–1706.
12. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б.И. Сажина. Л.: Химия, 1986. С.123.
13. *Магеррамов А.М., Даидамиров М.К.* О структурных аспектах радиационного модифицирования диэлектрических свойств полиолефинов // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. № 3. С. 176–182.

Поступила 06.03.08

Summary

It is investigated dielectric properties of polymeric composites on the basis of polyethylene and polypropylene with semiconductor extender TlInSe_2 . It is shown that, observable change of these properties are caused by polarizing processes occurring on the interphase border of polymer with extender.

STUDY OF CYANOETHYLATED ALFA FIBER REINFORCED COMPOSITES BY DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS

Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis BP 37, Le Belvédère 2002. Tunis

Introduction

Fiber-filled composites are widely used in numerous applied areas by the rational selection of both fiber and resin [1–2]. Since the eighties, the greater emphasis has been rendered in the development of fiber-filled composites based on natural vegetal fibers [3–5] with a view to replace glass fibers either totally or in part for various applications. The scope for using vegetal fibers instead of the traditional glass fibers stems from the lower specific mass and workable specific modulus of the vegetal fiber.

Moreover, their much lower cost and the renewable nature make them attractive for use as a reinforcing material in fiber-filled composites.

Table I. Properties of vegetal and glass fibers [6]

	Density	Specific tensile strength (GPa)*	Specific tensile modulus (GPa)**	Relative price
Vegetal fibers	0.15-1.2	1.6-2.95	10-130	1-8
Glass fibers	2.6	1.35	30	10–14

* Tensile strength/density

** Tensile modulus/density

In spite of the various desirable properties of the vegetal fibers to act as a reinforcing material, their commercial utilization in fiber-filled composites has not gained much success.

The main reasons of the failure are the poor wettability and adhesion characteristics of cellulosic fibers towards many commercial synthetic resins, resulting in the poor strength of the composite. Moreover, their hydrophilic nature induces the poor environmental resistance [7–8].

Therefore, attempts have been made to overcome the limitations of cellulosic fibers through their chemical modification [9–10].

The object of the present article is to study the effect of cyanoethylation of the alfa fiber on improving its suitability as a reinforcing material in the unsaturated polyester resin-based composite.

Alfa is the Arabic name of the *Stippa Tenacissima* plant. It is constituted of stalks that can attain 1.20 m in length. Alfa is a heterogeneous polymer; apart from cellulose (45%), the alfa fiber contains 25% hemicellulose and 23% lignin as major constituents [11–12].

The mechanical properties of the modified alfa-polyester composite (MAC) were studied by performing traction tests in the first step, and using a dynamic mechanical thermal analyzer in the second step.

Materials and chemicals

Long alfa fibers were extracted from the alfa plant stalks. The alfa stalks were treated with a (3N) sodium hydroxide solution for 2 hours with reflux, washed with water and then bleached for 1 h in a NaOCl solution (40%) at 25°C. After that, the fibers were thoroughly washed with water, dried at 105°C for 4 h and finally carefully carded.

The general-purpose unsaturated polyester resin (USP) was obtained from the NESTE Chemicals; the styrene content was about 38%. The laboratory reagent-grade acrylonitrile was used in this study without further purification.

Cyanoethylation of alfa fibers

Cyanoethylated alfa fibers were prepared by using the procedure described by A. K. Saha and Col and reported earlier [13].

20 g of dry extracted alfa fibers were impregnated for 2 minutes with a 4.0% (w/w) sodium hydroxide solution at room temperature and the fibers were then hydro extracted by centrifugation until the weight became 40 g. The alkali-soaked fibers were steeped in 400 ml of acrylonitrile for different periods of time, namely, 1-2-3-4-5 h at room temperature. After the stipulated time of reaction, the fibers were thoroughly washed with 5% acetic acid and finally with distilled water. The fibers were then dried at 105°C until constant weight was obtained.

Some properties of the unmodified alfa fibers, the cyanoethylated alfa fibers and the cured unsaturated polyester resin are given in table II.

Table II. Properties of fibers and unsaturated polyester resin (cured)

Sample	Moisture regain (65% at 25°C)	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (GPa)	CV (%)
Unmodified alfa fiber	7.00	240	22.8	60
Modified alfa fiber (RT, 1h)	3.75	106	4.62	70
Modified alfa fiber (RT, 2h)	3.30	100	6.25	34
Modified alfa fiber (RT, 3h)	3.20	85	5.26	43
Modified alfa fiber (RT, 4h)	3.00	73	5.26	66
Modified alfa fiber (RT, 5h)	3.00	87	5.29	30
USP resin cured	-	60	3.5	-

RT denotes the reaction time for cyanoethylation.

Fabrication of composite sheets

In all the experiments, the fiber content of 10% by volume was maintained. A weighted amount of the polyester resin, admixed with 2% catalyst (methyl ethyl ketone peroxide and cobalt octoate) was poured in one side of the mould. A layer of uniaxially oriented alfa fibers was dipped into the resin, and the two faces of the mould were pressed together. The composite was cured at 80°C for 2 h.

A wax polish was applied on both sides of the mould for easy release and to obtain a superior surface finish of the pressed sheets. After the stipulated time of curing, the laminate was taken out and trimmed.

Measurements

The test samples (250 x 25 x 2 mm) were cut from the alfa-polyester laminated sheets for the traction proof tests. The tensile strength and the tensile modulus of composites were measured by a ROYLLD type machine according to ISO 527 standard.

The DMA measurements were carried out on a METTLER TOLEDO DMA/SDTA861e machines with the test samples with dimensions of the size (30 x 10 x 2 mm).

In DMA, the test specimen was clamped between the ends of two parallel arms mounted on the low-force flexure pivots allowing the motion only in the horizontal plane. The samples in a nitrogen atmosphere were measured in the fixed frequency mode, at an operating frequency of 10 Hz and a heating rate of 5°C per minute. The samples were evaluated in the temperature range from 40 to 180°C.

The tensile fracture surfaces of the composite samples were studied visually and with a scanning electron microscope.

Traction Tests

Figures 1 and 2 depict, respectively, the curves of the tensile strength and the tensile modulus versus RT of modified alfa-polyester composites (MAC).

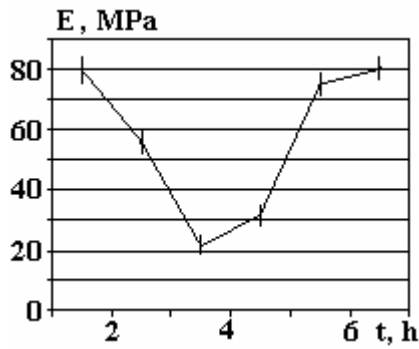


Fig. 1. Tensile strength of modified alfa-polyester composites versus RT

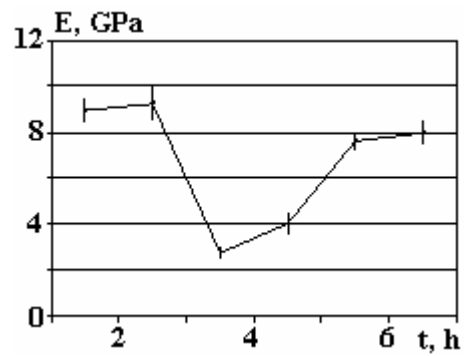


Fig. 2. Tensile modulus of modified alfa-polyester composites versus RT

The curves indicate that the mechanical performances of MAC have been drastically reduced for the low extents of cyanoethylation. Nevertheless, the second branch of the curves suggests an improvement in mechanical properties until finding again initial performances for RT= 4 and 5 h.

The much decreased tensile strength and tensile modulus of the MAC was foreseeable in view of the fragility of the cyanoethylated alfa fibers used. For a better understanding of the subsequent improvement of mechanical properties for increasing RT, we proposed to study both unmodified alfa-polyester composites (NAC) and MAC by using a dynamic mechanical analyzer.

Dynamic mechanical analysis

Dynamic mechanical tests, in general, give more information about a composite material than other tests. The dynamic tests, over a wide range of temperature and frequency, are especially sensitive to all kinds of transition and relaxation processes of the matrix resin and also to the morphology of the composites. The dynamic mechanical analysis DMA also provides the reliable information about the glass transition temperature T_g of a fiber filled composite.

In the technique, a sinusoidal load is usually applied to the sample, and a real modulus E' and an imaginary one E'' are measured. The real and imaginary moduli represent the elastic and viscous behaviour of the sample, respectively. Their ratio E''/E' defines the loss tangent or damping $\tan \delta$. This quantity can relate to the impact properties of the material. Generally, the $\tan \delta$ peak is near to T_g . Figure 3 depicts the DMA curves of the storage moduli E' versus temperature of one NAC and three MAC.

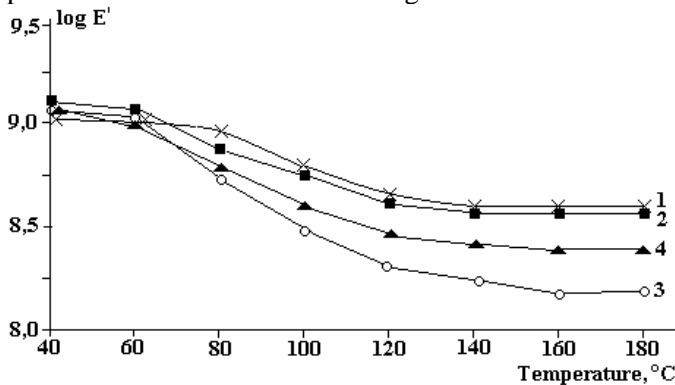


Fig. 3. Storage modulus E' versus temperature of one AC and three MAC

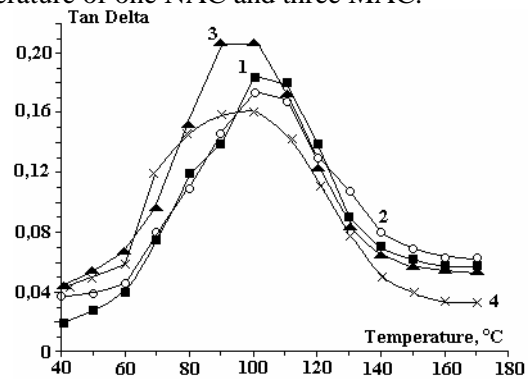


Fig. 4. $\tan \delta$ versus temperature of one NAC and three MAC

The curves indicate that the initial storage modulus value E' of all the three modified alfa-polyester composites and the unmodified alfa-polyester one are the same. It is also evident from figure 3 that in all cases, the storage moduli values of MAC at any temperature are very near to that of NAC. It is seen from table II that there are large differences in modulus values between the modified and the unmodified alfa fiber; the modified alfa fibers are markedly less stiff than the unmodified ones. In spite of this, NAC and MAC show the comparable mechanical performances. It appears that the fragility of the used fibers has been compensated by the greater interfacial bond strength between the matrix resin and the fiber. The hydrophilic nature of the alfa induces the poor wettability and adhesion characteristics with USP resin, and the presence of moisture at the alfa - resin interface promotes the formation of voids at the interface. Thus, the presence of moisture and voids at the interface weakens the bonds and produces a composite of lower stiffness and strength. The presence of moisture in the system may result from diffusion of atmospheric moisture through the matrix on the subsequent aging. On the other hand, owing to cyanoethylation, the mois-

ture regain capacity of the alfa fiber is much reduced; moreover, the compatibility with unsaturated polyester resin is improved and a strong interfacial bond with the matrix resin is produced.

Figure 4 shows $\tan \delta$ versus temperature plots for one NAC and three MAC composites. It is evident from figure 4 that there is no much difference in the height of the $\tan \delta$ peak for all the four composites, including NAC. This indicates that all the four composites possess the same order of the damping capability. As the temperature of the $\tan \delta$ peak is near T_g , the small increase in T_g values of MAC compared to the NAC suggests a slight increase in the stiffness of the fiber-matrix interfacial zone due to the improved fiber-matrix interaction, which reduces the molecular mobility in the interfacial zone [14].

The visual examination and scanning electron micrographs of the fractured surfaces [15] of both unmodified and chemically modified alfa-polyester composite are shown in figures 5 and 6.

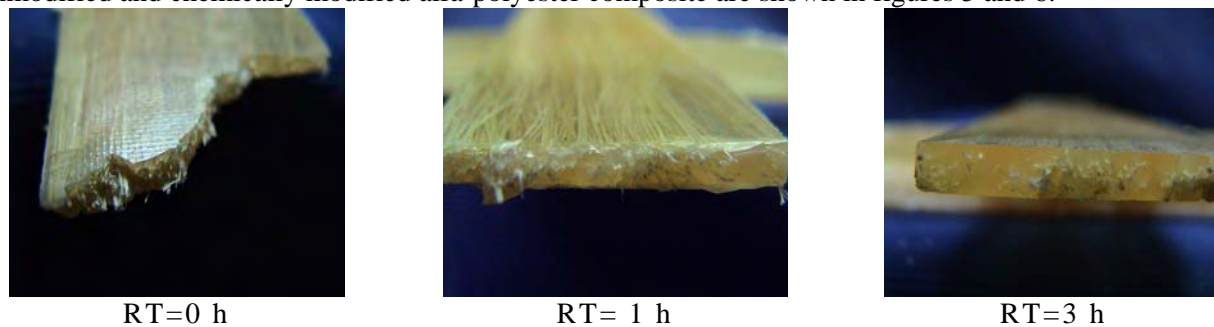


Fig. 5. Tensile fracture surfaces for various RT values

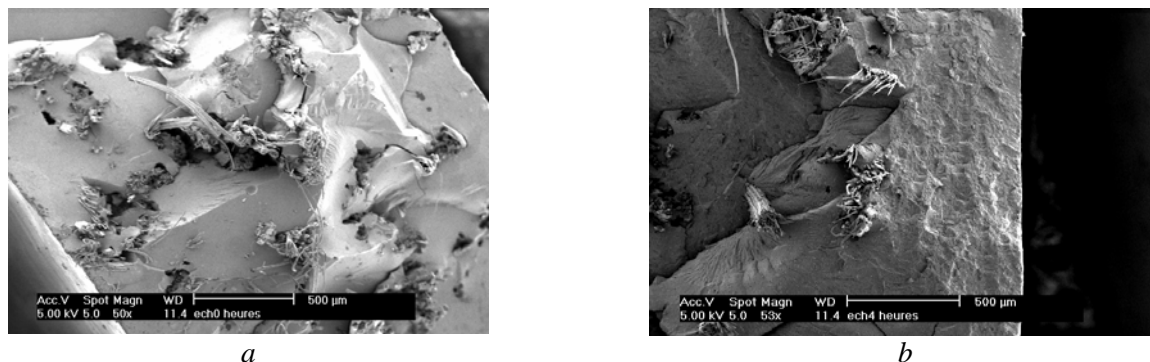


Fig. 6. Scanning electron micrographs of tensile fracture surfaces of (a) unmodified and (b) chemically modified alfa-polyester composites

The MAC shows the excellent retention of resin on broken fiber ends, while an unmodified sample shows uncoated fibers and holes in the matrix. Thus, the indication of the better fiber-matrix bonding in the case of cyanoethylated alfa is further supported by the scanning electron microscopy study.

Conclusions

In spite of the fragility of the cyanoethylated alfa fibers compared to the unmodified ones, both NAC and MAC manifest the same order of mechanical properties: T_g , $\tan \delta$ and E' values are very close in the two cases. Fragility of the fibers is compensated by the better interfacial bonds between the fibers and the matrix.

1. Cyanoethylation of alfa fibers reduces their moisture regain capacity and improves their compatibility with the unsaturated polyester resin.

2. The scanning electron micrographs of the fracture surface of the samples reveal the improved bonding at the interface between the cyanoethylated fiber and the polyester resin

Other smooth chemical modification techniques have to be explored in future to improve or at least maintain the mechanical characteristics of the studied fibers, such as esterification with fatty acids, silanation or polyvinylacetylation.

REFERENCES

- [1]. Mallick, P.K. Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing and Design; Marcel Dekker: New York, 1988.
- [2]. Nielsen, L.E.; Landel, R.F. Mechanical properties of polymers and composites, 2nd ed.; Marcel Dekker: New York, 1994.

- [3]. *Owolabi, O.; Czvikovszky, T.; Kovacs, I.* J Appl Polym Sci 30, 1827, (1985).
- [4]. *R. Ben Cheikh; S. Ben Brahim*, ID 1620, ICCM 13, June 2001, Beighin, China.
- [5]. *Sapuan S.M., Leenie A., Harimi M., Beng Y.K.* Available online at www.sciencedirect.com
- [6]. *Bolton A. J.*, Natural fiber for plastic reinforcement, Technology Review Mat. Tech. 1994.
- [7]. *Mukhegee, R. N.; Pal, S. K.; Sanyal, S.K.* J Appl Polym Sci 28, 3029, (1983).
- [8]. *Saha, A. N.; Lakkad, S. C.* Fiber Sci Technol 14, 319, (1981).
- [9]. *SAHA A.K., Mitra B.C.*, J. Appl. Polym. Sci., 62, 733, (1996).
- [10]. *El-Rafle M. H, Khalil E. M., Abdel-Hafiz S. A., Hebeish A.*, J. Appl Polym Sci., 28, 311 (1983).
- [11]. *Paiva M.C., Cunha A.M., Ammar I., Ben Cheikh R.*; Alfa fibers: Mechanical morphological and interfacial characterization. ICCE-11, Hilton Head, SC, USA. 8-14 August 2004.
- [12]. *Bohli N., Perwuelz A., Ben Cheikh R., Baklouti M.* AUTEX 2004, Roubaix, France. Juin 2004.
- [13]. *Ben Abderrahman M., Ben Cheikh R.* Submitted to J. Soc. Chim. Tun. 2005.
- [14]. *Chua, P. S.* Polym Compos 8, 308, (1987).
- [15]. *Toy, A.; Engquist, R.D.* Scanning Electron Microscopy Proceedings, 3rd Symposium, Chicago, IL; 1970.

Received 28.03.08

Summary

Cyanoethylation of long alfa fibers was studied, and these chemically modified fibers were used to manufacture alfa-polyester composites. The dynamic mechanical thermal properties of an unsaturated polyester resin (cured) and of composites of unmodified and chemically modified alfa-polyester were studied using a dynamic mechanical analyzer over a wide temperature range. The data suggest that in spite of the fragility of the cyanoethylated alfa fibers compared to the unmodified ones, both unmodified and modified alfa-polyester composites manifest the same order of mechanical properties: T_g , $\tan \delta$ and E' values are very near in the two cases. Fragility of fibers is compensated by the better interfacial bond between the fibers and the matrix. The scanning electron micrographs of the fracture surface of the samples reveal the improved bonding at the interface between the cyanoethylated fiber and the polyester resin.

LOW-COST ADSORBENTS FOR A DYE UPTAKE FROM CONTAMINATED WATER MODELING OF ADSORPTION ISOTHERMS: THE LANGMUIR, FREUNDLICH AND ELOVICH MODELS

¹Laboratoire des Applications de la chimie aux ressources et substances naturelles et à l'environnement (LACReSNE), Faculté des Sciences de Bizerte, Zarzouna, Bizerte, Tunisia

²Unité Matériaux du centre de recherche et de technologie de l'énergie technopole Borj-Cedria, B.P. 95-2050 Hammam-Lif, Tunisia
fadhilaayari@yahoo.fr

1. Introduction

Dyes are widely used in many industries, mainly in the textile industry. Their effluents often cause serious environmental problem due to a deep color present in the discharge water that requires pretreatment for color elimination prior to its disposal into the river. Since large amounts of metal complexes are present in the dyes, the majority of commercial dyes are treated with difficulty by the conventional biodegradation or chemical oxidizing method. A liquid-phase adsorption of dyes from discharge streams by various adsorbents becomes one of the major treatments for such wastewater because this process is simple, inexpensive, and easy to design. Activated carbon, due to its effectiveness, is the most widely used adsorbent. Many researches [1, 2] have conducted numerous studies on the adsorption of dyes onto activated carbon.

Besides the activated carbon, the use of other low-cost adsorbents has also been the focus of the recent research. These include silica gel, clays, sawdust, peat, and fly ash [3, 4]. The activated clay and montmorillonite are porous matrix material, mainly containing silica and aluminum. Both clay minerals are inexpensive. The activated clay and acid-treated activated montmorillonite have been widely used in the decoloration process in the cooking oil industry [5, 6]. However, their use for the adsorption of dyes in aqueous solutions have not been well documented. Wu et al [7] and El-Geundi et al. [8, 9] reported that the basic dye can specifically be adsorbed onto activated clay. Hsu et al [10] found the activated clay to have an excellent affinity for dyes, and the degree of adsorbability depends really on the species of basic dyes, the temperature, and the relative concentrations of the adsorbate and adsorbent.

Clays of bentonite type are largely used in many industrial products, such as ceramics, paintings, coatings, drilling mud, etc. The adsorption of macromolecules on the surface of these materials modifies their properties, particularly the rheological ones, as well as the stability of argillaceous suspensions. All this has a significant technological interest, since the based clay suspensions are effective adsorbents for the retention of polymer wastes in solutions. They are also less expensive than the usual adsorbents, such as activated carbon. Thus, they were the topic of the great number of studies, particularly when used for dye retention [11, 12, 13].

Hence, natural clays, particularly 2:1-type phyllosilicates, possess very good sorbent properties because of their large specific area. There has been an increasing interest in the past decade in the use of these materials to remediate environmental contamination, and so to attenuate the penetration of organic pollutants into the soil. The replacement of natural inorganic exchange cations with larger organic cations through the ion-exchange reaction has been shown to yield the organoclays with organophilic properties. Hence, this simple modification has been proposed to improve the sorptive capacity of clays for organic compounds [14, 15]. The purpose of this investigation was to examine the equilibrium adsorption data by some theoretical models (the Langmuir, Freundlich and Elovich models) in order to study the mechanism of the dye (Quinalizarin) adsorption into Tunisian clay samples before and after some amendments.

2. Experimental and methods

2.1. Clay adsorbents

Bentonite employed as an adsorbent in the present study, collected from Zaghouan (North-eastern of Tunisia), was prepared as described earlier [16]. The most important properties are illustrated in Table 1.

In order to prepare a homoionic clay in Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} and Al^{3+} bentonite, the

natural bentonite, which is first of all saturated with Na using 1M NaCl, was used to obtain M^{n+} saturated clays (M^{n+} are exchangeable cations) by treating the clay fractions with 1M chloride or nitrate (analytical grade) solution 7 times at 12 h intervals [17]. The most important properties of the eight produced clay adsorbents (bent- M^{n+}) are summarized in table 2.

Table 1. Most important properties of the used sample

$S_{BET}(m^2g^{-1})^*$	$S_s(m^2g^{-1})^{**}$	CEC (meq/100g) ^{***}	$V_{tot}(cm^3/g)^{****}$
72.2	504	89	0.00581
Structure formula: $Ca_{0,043}Na_{0,404}K_{0,16}(Si_{7,56}Al_{0,44})(Al_{2,933}Fe_{0,678}Mg_{0,476})O_{22}$			

* S_{BET} is the surface, ** S_s is the specific surface,

CEC is the cation exchange capacity, * V_{tot} is the total pore volume

We note that the chemical analyses of the samples were obtained using the X-ray diffraction studies (Philips Goniometer, PW1730/10, Cu $K\alpha$ radiation). The cation exchange capacities (CEC) were estimated using the Kjeldhal method [18], the BET surface area (S_{BET}) and the total pore volume (V_{tot}) of the each sample measured according to (N_2 , BET) method.

Table 2. The most important properties of produced clays

Samples (bent- M^{n+})	$S_{BET}(m^2g^{-1})$	CEC meq/100g	$V_{tot}(cm^3/g)$
bent- Na^+	72.2	61.5	0.00581
bent- NH_4^+	93.8	65.92	0.0551
bent- K^+	117	69.65	0.0264
bent- Li^+	101	72.3	0.0158
bent- Mg^{2+}	92	69	0.0112
bent- Ca^{2+}	82	65.38	0.00921
bent- Fe^{3+}	120	74	0.026
bent- Al^{3+}	122	64.8	0.019

2.2. Sorption experiments

In order to efficiently decompose and detoxify Quinalizarin (Quin), a toxic organic substance ($C_{14}H_8O_6$, fig. 1) used to dye cotton, from industrial effluents, it was necessary to concentrate the substance in same way. Accordingly, the synthesized bentonites (homoionic) were used to remove this dye (Quin) from the textile industrial water owing to their high cation exchange capacity and specific surface area.

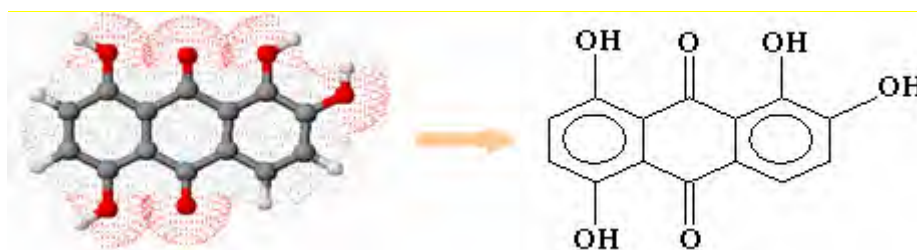


Fig. 1. Chemical structure of Quinalizarin

2.2.1. Adsorbate solution

The stock solutions containing 2.2×10^{-4} and 2.2×10^{-3} M of Quin, which amount to the cation exchange capacity (CEC) of 10% and 100% of the clay adsorbent at pH = 5, respectively, were prepared in the ethanol as eluent. We reported that Narine and Guy (1981) [19] suggested that the adsorption of various organic molecules was essentially independent of pH in the range of 4.5 to 8.5.

2.2.2. Batch adsorption

The adsorption experiments were carried out in 100 ml Erlenmeyer flasks by mixing 0.1 g of the clay adsorbent with the fixed volume (50 ml) of Quin of variable concentration. The mixture was shaken at room

temperature on a reciprocating shaker for 1h. Previous studies indicated that this time period was adequate for the solutions to achieve the equilibrium state. After shaking, the supernatant was separated by centrifugation at 4000 rpm for 20 min. The residual dye concentration of Quin remained unadsorbed in the supernatant liquid was measured according to the UV and visible spectra, and its adsorbed amount was determined. By plotting this amount (Q_{ads}) as a function of the equilibrium concentration of the required substance (C_e), the isotherm of the each sample was obtained. All adsorption experimental measurements were duplicated. We note that the UV detector (multi-wavelength UV detector Waters 490) was adjusted at the wavelength of the maximum adsorption, $\lambda_{max} = 238.29$ nm.

2.2.3. Theoretical foundation

The adsorption equilibrium is usually described by an isotherm equation [20], whose parameters express the surface properties and affinity of the adsorbent at a fixed temperature and pH. The adsorption process is usually described by the following widely used isotherms [21, 22].

a) Freundlich isotherm

$$x/m = k_f \cdot C_e^n$$

b) Langmuir isotherm

$$C_e/(x/m) = 1/a + b/a \cdot C_e$$

where C_e is the equilibrium concentration of the solute ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$); x/m is the amount of the solute adsorbed per unit weight of the adsorbent ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ of clay); a and b are the Langmuir coefficients representing, respectively, the equilibrium constant for the adsorbate - adsorbent equilibrium and the monolayer capacity; k_f and n are the sorption constants of the Freundlich equation.

The linear Freundlich and Langmuir plots are obtained by plotting $\log x/m$ versus $\log C$ and $C/(x/m)$ versus C , respectively, from which the adsorption coefficients could be evaluated.

The Langmuir equation is also used to obtain R_L , the dimensionless equilibrium parameter or the separation factor [23], from the expression:

$$R_L = 1/(1+aC_0),$$

where C_0 is the initial concentration of the adsorptive. For favorable adsorption, $0 < R_L < 1$; while $R_L > 1$; $R_L = 1$ and $R_L = 0$, respectively, describe unfavorable, linear and irreversible adsorption [24].

c) Elovich equation [25], $(x/m)/Q_m = K_E C_e e^{-((x/m)/Q_m)}$, is also used successfully to describe the second order kinetics assuming that the actual solid surfaces are energetically heterogeneous [26, 27, 28].

The linear form is $\ln(x/m)/C_e = \alpha(x/m) + \beta$, Q_m is the maximum amount of the adsorbate adsorbed in the solid phase (mg/g), k_E , α and β are the Elovich coefficients.

3. Results and discussion

3.1. X-ray diffraction

The XRD patterns of the each sample (monoionic bentonite) before and after intercalation with dye molecules (Quinalizarin) were recorded and the positions of 001 reflection were registered.

In table 3 and fig. 2 the interlayer expansions (Es) are presented before and after the intercalation of this organic molecule in the each sample.

Compared with the d_{001} of untreated clay, that is prior the intercalation, which appears to be around 12 Å, it was suggested that quinalizarin molecules intercalate into the interlayer of the each sample with a monolayer arrangement, thus leading to the larger interlayer expansion.

Table 3. The interlayer spacing (Es) before and after intercalation of dye molecules

Bent- M^{n+}	Bent- Na^+	Bent- k^+	Bent- Li^+	Bent- NH_4^+	Bent- Ca^{2+}	Bent- Mg^{2+}	Bent- Fe^{3+}	Bent- Al^{3+}
Es before intercalation (nm)	0.30	0.12	0.26	0.23	0.54	0.51	0.50	0.47
Es after intercalation (nm)	0.53	0.51	0.46	0.46	0.56	0.54	0.56	0.56

According to the published data [29], the organic molecules fit between the clay layers in two different ways (fig. 3):

1) Parallel arrangement:

- a - only one layer
- b - two layers

2) Arrangement at right angles or tilted:

a - only one layer
 b- two layers

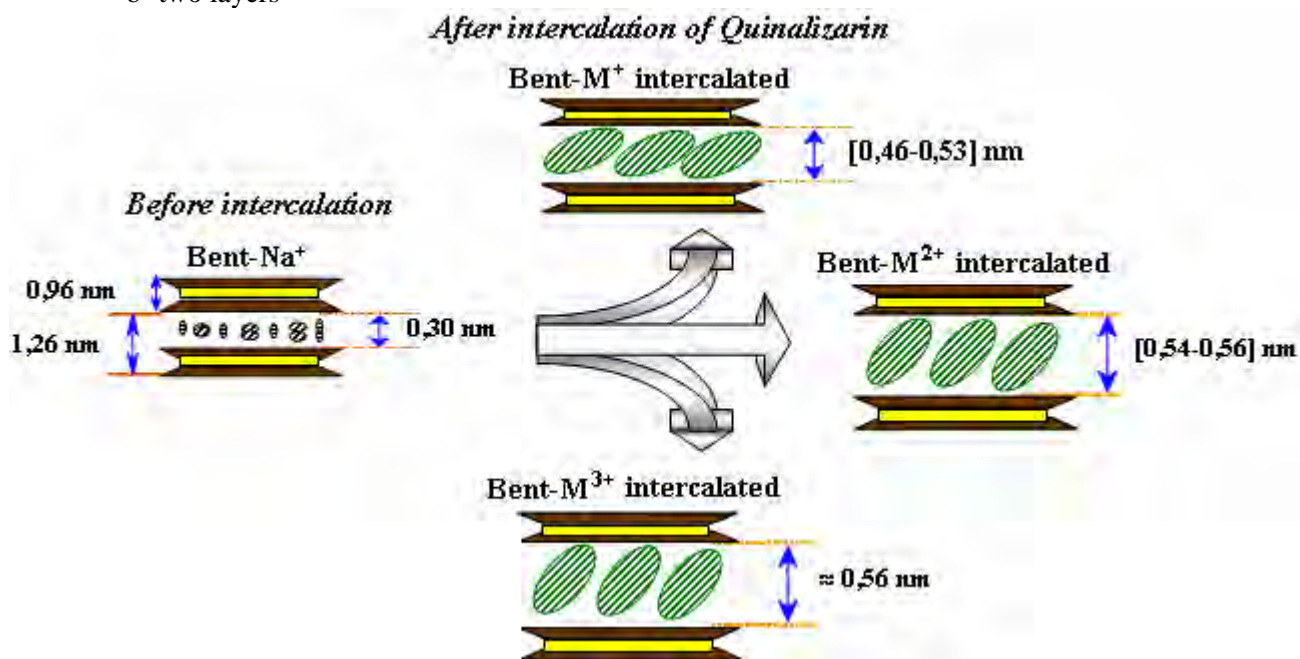


Fig. 2. Cartoon of interlayer spaces expansion (E_s) before and after intercalation of organic molecule (quinalizarin); bent: bentonite, M^{n+} : exchangeable cation

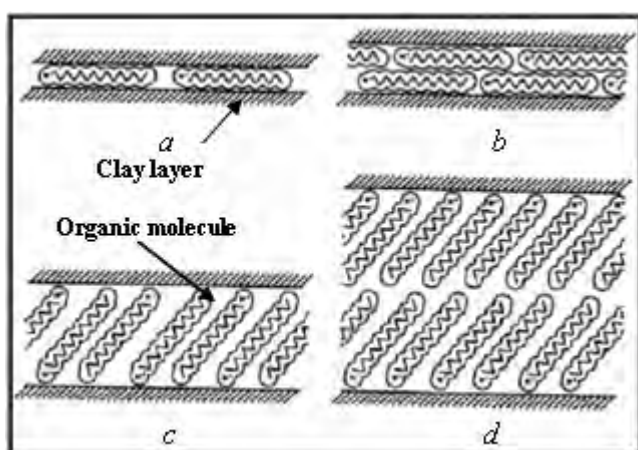


Fig. 3. Arrangement of organic molecule between clay layers



Fig. 4. Quinalizarin dimensions determined by software model MOPAC [30] (Dewar 1985)

According to the software model CS Chem3D MOPAC [30] (the Dewar theory, 1985), this molecule has the length of 0.95 nm, the height of 0.64 nm and the thickness of 0.5 nm (fig. 4). The expansion of interlayer spacing before and after intercalation allows to deduce that the molecule inserts parallel to the clay layers with a small slope with only one layer.

Nevertheless, the XRD does not allow to include/understand the mechanism of the exchange phenomenon which occurs, or to determine the maximum quantity of quinalizarin adsorbed by the each sample. So, we had to apply other techniques, such as the infrared spectroscopy and UV-visible spectrophotometry.

3.2. Infrared analysis

The infrared spectra were recorded with Perkin-Elmer 783 dispersion spectrometer in the range of 4000 to 400 cm^{-1} . The samples were prepared in the form of KBr pellets by mixing 150 mg of KBr and 8 mg of phyllosilicate.

The infrared spectra of pure Quin (fig. 5) and the clay samples before and after intercalation (fig. 6) enhance the quinalizarin molecule into the clay interlayer. The presence of quinalizarin between the clay

layers was detected by a slight shoulder at 1480–1580 cm^{-1} (the stretching C=C vibration in the aromatic ring) and a slight peak at 1600 cm^{-1} (the stretching C=O vibration in the aromatic ring), which do not appear in the IR spectra of the samples before intercalation and are the principal vibrational bands of this organic molecule. The vibration modes of the adsorbed quinalizarin occur in the range of 2000-1000 cm^{-1} (table 4).

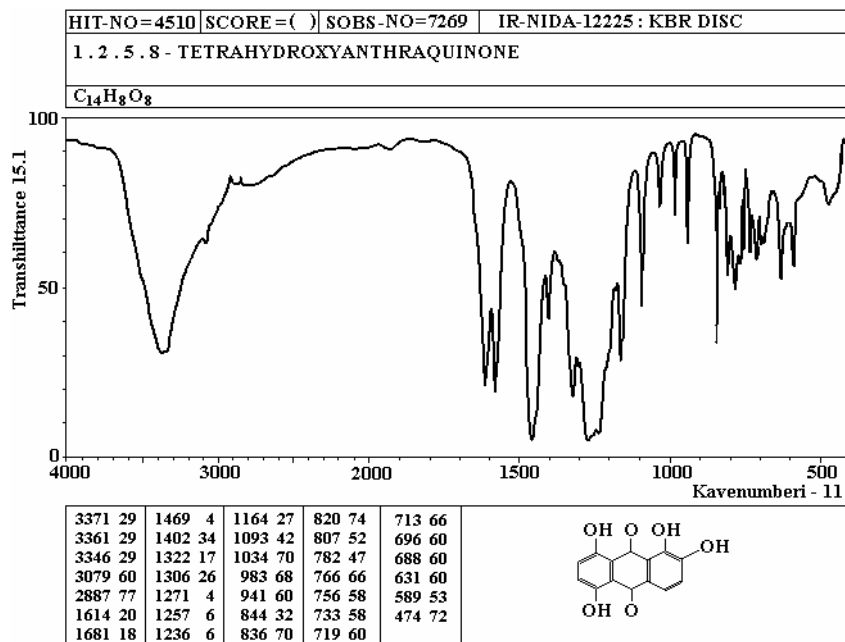


Fig.5. Theoretical IR Spectra of pur Quinalizarin

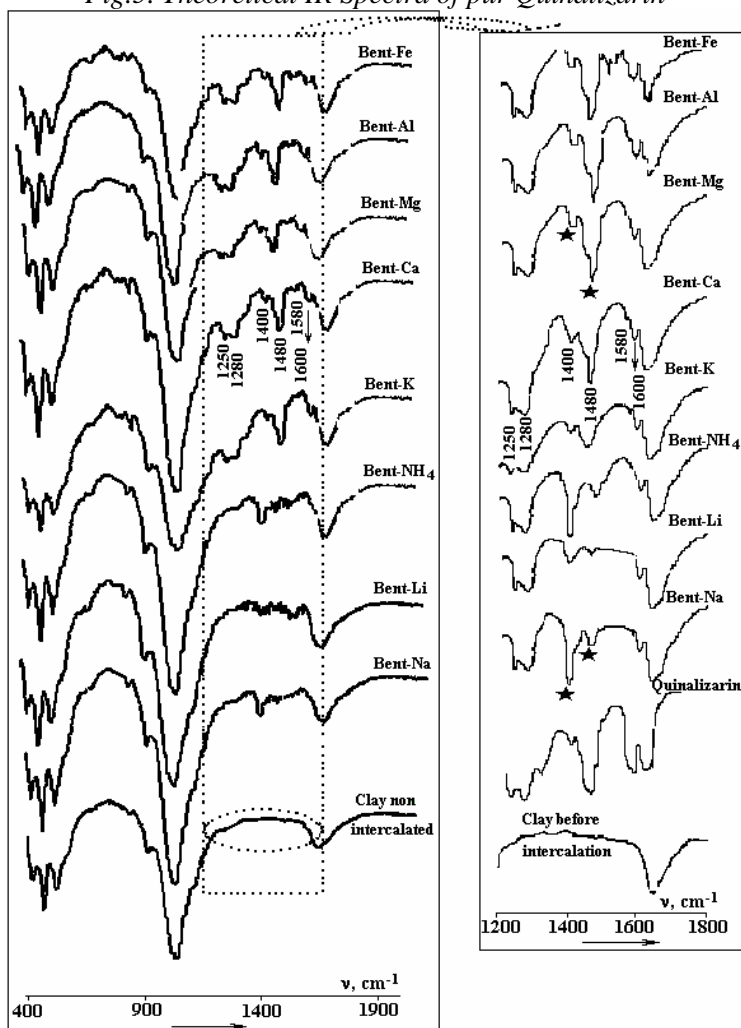


Fig. 6. IR spectra of pure Quin and of clay samples before and after intercalation of Quin (ben-M^{n+} , M^{n+} : exchangeable cation)

The vibration wavenumbers of the adsorbed quinalizarin onto the ion-exchanged smectites are found to be almost the same. However, we note a reversed in intensity vibration bands, which appear at 1480 and 1400 cm^{-1} on the level of the IR spectra of the samples saturated with monovalent cations (Na, NH_4 and Li), since the band around 1480 cm^{-1} becomes the least intense.

The IR spectroscopic studies of the adsorption of Quin by the clay adsorbents indicated that certain modes of the aromatic molecule, particularly the ring modes around 1600–1400 cm^{-1} , are very sensitive to the oxygen atom to the Lewis acidic sites or to the exchangeable cations (direct or indirect through water bridges).

Table 4. Vibration bands of Quinalizarin intercalated in the homoionic smectite

Attribution	$\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$	$\nu(\text{Ar}-\text{H})$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Ar}}$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	δ_{OH}
Vibration bands	1250-1280	****	1480-1580	1600	1400

3. Adsorption procedure

In the isotherm experiments, a fixed volume (50 ml) of quinalizarin with a variable concentration was equilibrated with 100 mg of a homoionic smectite powder prepared as described earlier [31] in centrifuge tubes. The mixture was shaken on a reciprocating shaker at the temperature of 24°C for 1 h. The previous studies indicated that this time period was adequate for the solution to achieve the equilibrium state. After shaking, the supernatant was separated by centrifugation at 4000 rpm for 20 min. The residual dye concentration of quinalizarin remained in the solution was measured according to the UV and visible spectra and the adsorbed amount was determined. By plotting this amount (C_{ads}) as a function of the equilibrium concentration of the required substance (C_{eq}), the isotherm of the each sample was obtained (fig. 7). All the adsorption experimental measurements were duplicated. We note that the UV detector (multi-wavelength UV detector Waters 490) was adjusted at the wavelength of maximum adsorption, $\lambda_{\text{max}} = 238.29$ nm using the ethanol as the eluent, and that the initial dye concentration was chosen to be equal the cation exchange capacity (CEC) of the clay fraction (2.2×10^{-4} M) prepared at pH 5.

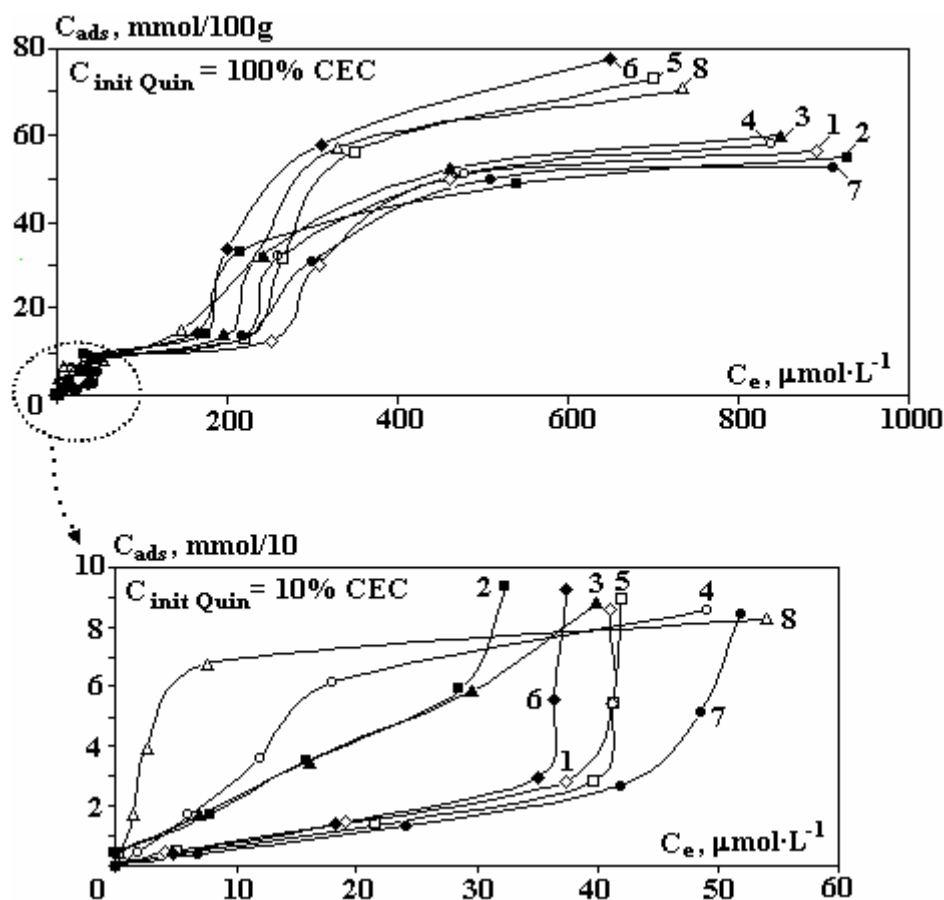


Fig. 7. Adsorption isotherms of Quinalizarin by bent- M^{n+} . 1 – Ca; 2 – Mg; 3 – Fe; 4 – Li; 5 – NH_4 ; 6 – Al; 7 – K; 8 – Na

We reported that the saturation level was reached, the high adsorption capacity (79 meq/100 g), close to the cation exchange capacity of the synthesized bentonite (89 meq/100g), indicates a strong interaction between the dye molecule and the adsorbent [32]. The lower specific adsorption is obtained using the bentonite saturated with potassium. The potassium ions suppressed quinalizarin adsorption to bentonite, probably by collapsing the clay lattices and preventing the expression of the interlayer-derived cation-exchange capacity. More quinalizarin was adsorbed by the bentonite made homoionic to various mono-, di- and trivalent cation [31], the sequence of the adsorption ability to the homoionic smectite was: Bent- Al^{3+} > bent- NH_4^+ > bent- Na^+ > bent- Fe^{3+} > bent- Li^+ > bent- Ca^{2+} > bent- Mg^{2+} > bent- K^+ .

As a result, the experimental equilibrium isotherms can be explained involving the cation exchange phenomena of quinalizarin in the clay interlayer space, since the maximum quantity of the adsorbed quinalizarin by the synthesized bentonite is close to the cation exchange capacity.

3.4. Modeling of the adsorption isotherms of Quinalizarin

The values of the adsorption coefficients computed from the Langmuir, Freundlich and Elovich plots, are given in table 4. Fig. 8 a, b, c depicts the the linear plots obtained according to the three models (Langmuir, Freundlich and Elovich), respectively.

As can be seen in fig. 8, a,b,c and table 4, the experimental adsorption data for this metal fit with these three models approximately in all the cases.

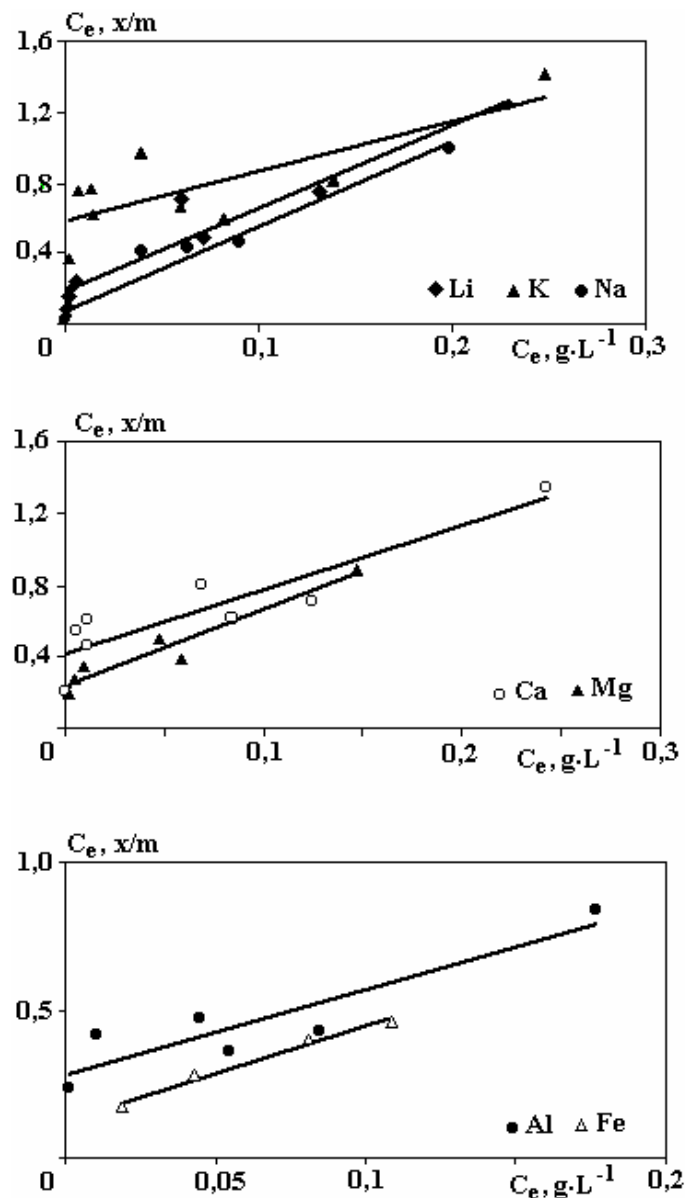


Fig.8a. Langmuir plots for the adsorption of Quinalizarin by homoionic bentonite

We reported that the condition for the favorable adsorption is $0 < R^2 < 1$; while $R^2 > 1$ represents an unfavorable adsorption, and $R^2 = 1$ indicates the linear adsorption, as is depicted in Table 4; in all this cases $0 < R^2 < 1$. These three models yield a good fit with the adsorption data and the adsorption coefficients agree well with the conditions supporting the favorable adsorption.

The adsorption data follow the empirical Freundlich isotherm (fig. 8,b) ($R^2 = 0.9-0.97$), this isotherm does not yield any specific information about the mechanisms of adsorption related to the non-specific adsorption on heterogeneous solid surfaces. In terms of the Freundlich adsorption capacity, K_f , the highest value was found for bent-NH₄, and the lowest value for bent-k. The adsorption intensity given by the n should be less than unity and the values obtained in this work also confirm this fact ($n = 0.3-0.8$).

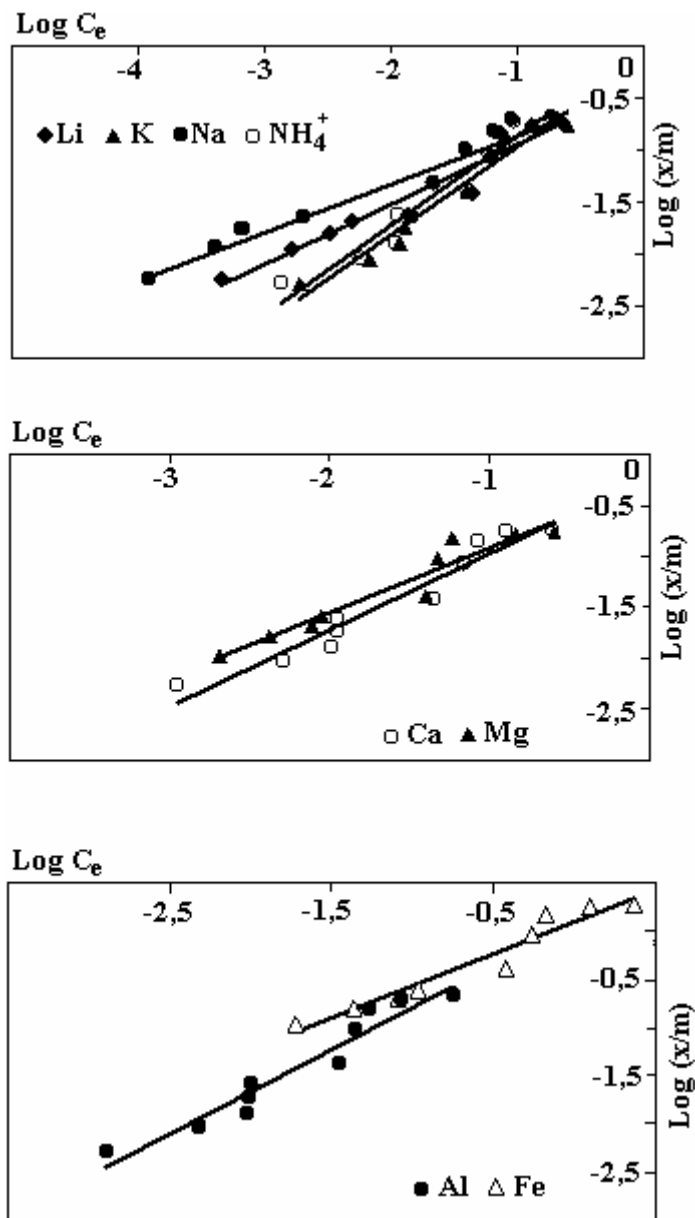


Fig. 8_b. Freundlich plots for the adsorption of Quinalizarin by homoionic bentonite

The Langmuir isotherm plots (fig. 8,a) have a little better linearity ($R^2 = 0.9-0.99$) compared to the Freundlich plots. The equilibrium coefficient b exhibits large values ($b = 37.5-109.9 \text{ Lg}^{-1}$), which show that the equilibrium clay samples (a solid phase) + Quin (solution) = clay...Quin, is shifted predominantly to the right-hand side, i.e; towards the formation of the adsorbate-adsorbent complex. The Langmuir monolayer capacity a is appreciably large with its value from 8 to 26 Lg^{-1} . The separation factor $R_L \sim 0.999$ in all the cases indicate that the adsorption of this molecule is favorable on the clay adsorbents; we can consider that the linear adsorption occurs, since $R_L \cong 1$.

The Elovich constants, α and K_E (table 7), depend significantly on the amount of the adsorbent with the adsorption rate constant α being much more sensitive. Since α represents the initial rate of adsorption, the results indicate that the rate could be enhanced many times by increasing the adsorbent amount, i.e. by providing a large surface area for the interaction. The Elovich equation has been found useful in describing predominantly chemical adsorption on highly heterogeneous adsorbents, since in all the cases $R^2 \sim 0.9$.

Table 5. Langmuir, Freundlich and Elovich parameters

<i>Paramètres de Langmuir</i>							
<i>échantillon</i>	<i>Na-bent</i>	<i>Li-bent</i>	<i>K-bent</i>	<i>Mg-bent</i>	<i>Ca-bent</i>	<i>Fe-bent</i>	<i>Al-bent</i>
a (Lg⁻¹)	18	26	8	14	13	11	12
b (Lg⁻¹)	43,96	37,5	109,9	68,13	67,14	42,43	39,38
R²	0,93	0,99	0,99	0,99	0,95	0,77	0,9

<i>Paramètres de Freundlich</i>								
<i>éch</i>	<i>Na-bent</i>	<i>Li-bent</i>	<i>K-bent</i>	<i>Mg-bent</i>	<i>Ca-bent</i>	<i>Fe-bent</i>	<i>Al-bent</i>	<i>NH₄-bent</i>
K_F	0,033	0,157	0,03	0,127	0,113	0,035	0,037	0,975
n	0,8	0,32	0,577	0,33	0,367	0,7	0,7	0,75
R²	0,97	0,9	0,97	0,95	0,9	0,9	0,91	0,94

<i>Paramètres de Elovitch</i>							
<i>échantillon</i>	<i>Na-bent</i>	<i>Li-bent</i>	<i>K-bent</i>	<i>Mg-bent</i>	<i>Ca-bent</i>	<i>Fe-bent</i>	<i>Al-bent</i>
K_E	575,2	59,53	16,4	30,48	9,622	2,366	18
α (g/mg)	17,37	9,521	6,8	8,25	5,144	0,744	5,188
R²	0,91	0,93	0,95	0,92	0,94	0,94	0,93

4. Conclusions

The synthesized homoionic bentonites have a great tendency to remove Quinalizarin from solutions. The removal process is very rapid and spontaneous.

According to the Langmuir, Freundlich and Elovich equations, these homoionic bentonites have the highest capacity for adsorption, they have the greater potential for dye removal by adsorption mechanisms in an ion exchange form accompanied by the surface adsorption mechanism. These three models yield a good fit with the adsorption data, and the adsorption coefficients agree well with the conditions supporting the favorable adsorption

From the practical point of view, this clay exhibits a high potential to adsorb Quinalizarin and so other dyes, consequently any other pollutant, since its natural sources are available with high potentiality of use and low cost.

REFERENCES

- [1]. *Mckay G.* The adsorption of dyes tuffs from aqueous solutions using activated carbon: an external mass transfer and homogeneous surface diffusion model. *AIChE J.* 1985, 31 (2), 335–346.

- [2]. *Juang R.S., Swei S.L.* Effect of dyes nature on its adsorption from aqueous solutions onto activated carbon. *Sep. Sci. Technol.* 1996, 31(15),2143–2156.
- [3]. *Alexander F., Poots V.J.P., Mckay G.* Adsorption kinetics and diffusion mass transfer process during color removal from effluent using silica. *Ind. Eng. Chem. Process Res. Dev.* 1978,17, 406–415.
- [4]. *Mckay G., Prasad G.R., Mowli P.R.* Equilibrium studied for adsorption of dyestuffs from aqueous solutions by low-cost materials. *Water Air Soil Pollut.* 1986, 29,273–286.
- [5]. *Taylor D.R., Jenkins D.B., Ungermann C.B.* Bleaching with alternative layered minerals: a comparison with acid activated montmorillonite for bleaching soybean oil. *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 1989, 66, 334–347.
- [6]. *Hus Y.C.* The Method for Removing Fatty Acid from Wastewater of High concentration Emulsified Fatty Acid. ROC Patent 59494, 1992.
- [7]. *Wu F.C., Hus Y.C., Tseng R.L.* Adsorption of dyes by activated clay. *J. Chin. Inst. Environ. Eng.* 1994, 4, 207–218.
- [8]. *El-Geundi M.S., Ismail H.M., Attyia K.M.E.* Activated clay as an adsorbent for cationic dyestuff. *Adsorp. Sci. Technol.* 1995, 12, 109–115.
- [9]. *El-Geundi M.S.* Adsorption kinetics for cationic dyestuffs on to natural clay. *Adsorp. Sci. Technol.* 1996, 13, 295_307.
- [10]. *Hus Y.C., Chiang C.C., Yu M.F.* Adsorption behavior of basic dyes on activated clay. *Sep.Sci. Technol.*1997, 32 (15), 2513–2521.
- [11]. *Kacha S., Ouali M.S., Elmalech S.* *Rev. Sci. Eau* 1997, 2, 233–243.
- [12]. *Gailliez-Degrémont E., Bacquet M., Laureyns J., Morcellet M.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 65 , 871–882.
- [13]. *Bacquet M., Gailliez-Degrément E., Morcellet M.*, in : H. Hommel (Ed), *Polymers and surfaces. A Versatile Combination*, Research Signpost, India, 1998, pp. 77–101.
- [14]. *Nassar M.M., El-Geundi M.S.* Comparative cost of color removal from textile effluents using natural adsorbents. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1991, 50, 257–265.
- [15]. *Sethuraman V.V., Raymahashay B.C.* Color removal by clays. *Environ. Sci. Technol.* 1975, 9, 1139–1151.
- [16]. *Ayari F., Srasra E. and M. Trabelsi-Ayadi.* Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent. *Desalination*, 185 (2005) 391–397.
- [17]. *Ayari F., Srasra E. and Trabelsi-Ayadi M:* Effect of exchangeable cations on the physicochemical properties of smectite. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* 2007, Vol. 43, No. 5, pp. 369–378.
- [18]. *Page A.L., Miller R.H. and Keeney D.R., Kjeldhal N2.* Analysis; Methods of soil analysis; American Society of Agronomy; INC. Soil Science Society of America INC. Publisher Madison; Wisconsin USA, Part 2, Chemical and Microbiological Properties, Second Edition. (1982) 597–618.
- [19]. *Narine D.R. and Guy R.D.* Interaction between dyes and clays in aqueous suspension. *Clay Clay Miner.* 29 (1981) 205–216.
- [20]. *Ho Y.S., Mckay G.* The sorption of lead (II) ions on peat, *Water Res.* 33 (1999) 578–584.
- [21]. *Freundlich H. M. F.* Über die Adsorption in Lösungen, *Zeitschrift für Physik. Chem.*, 57 (1906) 385–470.
- [22]. *Langmuir I.* The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum // *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1918) 1361–1403.
- [23]. *Hall K. R., Eagleton L. C., Acrivos A., Vermeulen T.* *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5 (1966) 212–226.
- [24]. *Ghosh D.* Immobilization of pollutants on clay surface, Ph. D. Thesis, Gauhati University, Assam, India (2000).
- [25]. *Mckay G., Blair H. S., Gardener J.R.* // *J. Appl. Poly. Sci.* 27 (1982) 3043–3056.
- [26]. *Thomas J. M., Thomas W.J.* Principle and practice of Heterogeneous Catalysis, VCH, Weinheim, 1997.
- [27]. *Rudzinski W., Panczyk T.* *Adsorption* 8 (2002) 23–42.
- [28]. *Chien S.H., Clayton W. R.* *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 44 (1980) 265–277.
- [29]. *Masashi I., Masaki K., Kengo I., Atsuya K. et F. Koushi.* Intercalation characteristics of 1,1-Diethyl-2,2- Cyanine and other cationic dyes in synthetic saponite : Orientation in the interlayer; vol 48, N° 3, (2000). 392–399.

[30]. ChemOffice, Cs Chem 3D, CambridgeSoft Corporation 100 Cambridge Park Drive Cambridge, MA 021140 USA.

[31]. Ayari F.; Srasra E.; Trabelsi_ Ayadi M. Retention of organic molecule "Quinalizarin" by bentonitic clay saturated with different cations. *Desalination*, 185 (2005) 391–397.

[32]. Mckay G.B.H.S. and Gardner J.R. Adsorption of dyes on Chitin. *Equilibrium Studies. // J. Appl. polym. Sci.* 27(8) (1982) 3043–3057.

Received 07.05.08

Summary

The adsorption of organic molecule to clay minerals has been reported by several investigators. Bentonite, which is made homoionic by mono-, di- and trivalent cations was used to remove the dye, an organic molecule (Quinalizarin) used to dye cotton. Equilibrium data were obtained by the batch technique. The results show the largest adsorption capacity of the homoionic bentonite; the saturation level was reached, the high adsorption capacity (79 meq/100 g), close to the cation exchange capacity of the synthesized bentonite (89 meq/100g), indicates a strong interaction between the dye molecule and the adsorbent. Adsorption onto the clay was essentially immediate and correlated with the cation exchange-capacity (CEC). The type of exchangeable cations indicate that adsorption was primarily to the negatively charged sites on the clay. The amount of the adsorbed color was found to be a function of the type of exchangeable cations; it drops off in the following order: Bent- Al^{3+} > bent- NH_4^+ > bent- Na^+ > bent- Fe^{3+} > bent- Li^+ > bent- Ca^{2+} > bent- Mg^{2+} > bent- K^+ . The Langmuir, Freundlich and Elovitch models were employed to examine the equilibrium adsorption data. In all cases, the results show that all adsorption systems could be adequately fitted by these three models. It is seen that the linear fit is fairly good for these three models, the correlation coefficients R^2 was found to be equal to 0.9 in approximately all cases.

В. П. Усенко, М.К. Болога, Ф.П. Гросу

УСТАНОВКА ДЛЯ СТЕРИЛИЗАЦИИ ИЗДЕЛИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКОЙ

*Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, mbologa@phys.asm.md
Институт инженерной электроники и промышленных технологий АНМ,
ул. Академией, 3/3, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, useneco@mail.ru*

Плазменная обработка, основанная на использовании газового разряда (при пониженном давлении) и некоторых других его разновидностей, относится к новому направлению в области дезинфектологии и позволяет, наряду с озоновой, проводить низкотемпературную стерилизацию медицинского назначения и избегать промывки или дегазации изделий после стерилизации [1].

Стерилизующий агент (газоразрядная плазма) представляет собой многокомпонентную смесь из свободных радикалов, возбужденных атомов, молекул и радикалов, которая в результате поверхностных химико-физических и фотохимических реакций приводит к разрушению или повреждению микроорганизмов.

В известных методах плазменной обработки газоразрядной плазмой [2–5] общими недостатками являются необходимость использования пониженного давления, достаточно сложное аппаратное и техническое обслуживание для их реализации.

Предпринятые авторами исследования базируются на адаптации к условиям дезинфектологии, применяемой в хирургии аргоноплазменной коагуляции биологических тканей [6]. Этот метод воздействия на биологические ткани основан на использовании высокочастотного (ВЧ) микродугового газового разряда при атмосферном давлении. Применительно к рассматриваемым задачам такой метод позволяет использовать разработанную и испытанную аппаратуру с учетом сравнительной дешевизны рабочей среды-воздуха, газообразного аргона или азота при несложном техническом обслуживании.

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Установка содержит баллон со сжатым рабочим газом, редуктором и манометром, что дает возможность оперативно изменять давление и расход; рабочую камеру объемом 10 л, в ней установлен электрод, соединенный с ВЧ генератором. Расход рабочей среды (1–20) л/с дополнительно контролируется расходомером. Электрод находится в диэлектрической улитке, которая позволяет сформировать протяженный плазменный поток (рис. 2). Обрабатываемые изделия размещаются на металлическом основании рабочей камеры.

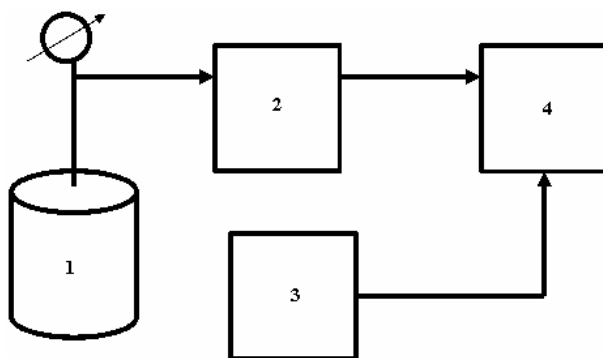


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 – баллон с плазмообразующим газом; 2 – расходомер; 3 – высокочастотный генератор; 4 – рабочая камера

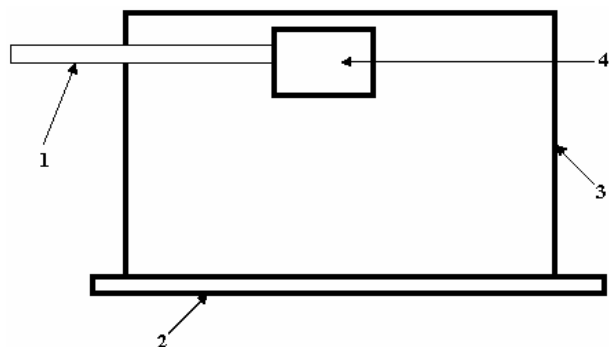


Рис. 2. Схема рабочей камеры.

1 – пневмопровод; 2 – металлическое основание; 3 – съемный колпак; 4 – рабочий электрод

Микродуговой разряд на электроде формируется ВЧ генератором (рис. 3) мощностью до 300 ВА и частотой в диапазоне 150–440 КГц. Отличительной особенностью генератора является использование квазирезонансного инвертора с падающей характеристикой и максимальным напряжением до 4 КВ.

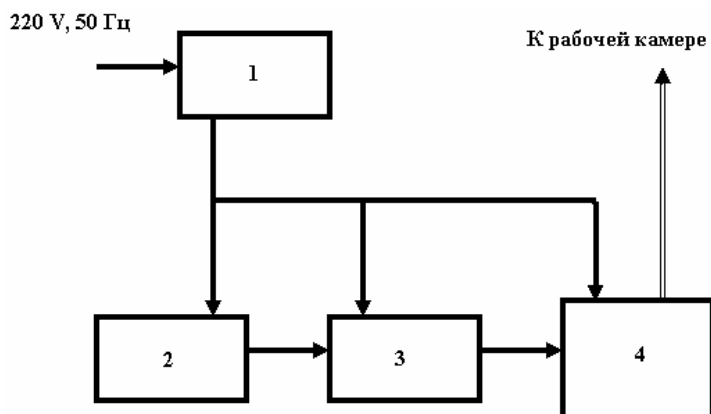


Рис. 3. Функциональная схема высокочастотного генератора.

1 – источник вторичного электропитания; 2 – задающий генератор; 3 – драйвер;
4 – усилитель мощности

Применение специализированной элементной базы (специализированного микропроцессора – задающего генератора, драйвера и полумостового квазирезонансного выходного каскада) существенно упрощает схемотехнику.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абрамова И.М.* Новые разработки в области стерилизации изделий медицинского назначения // Дезинфекционное дело. 1998. № 3. С 25.
2. Патент 3000709 ФРГ, МКИ⁴ А61L 2/14, VERFAHREN ZUM STERILISIEREN EINER OBERFLAECHE DURCH INBERUEHRUNGBRINGEN DER OBERFLAECHE MIT EINEM GASFOERMIGEN STERILISIERUNGSMITTEL, BOUCHER RAMOND MARCEL GUT , 16.07. 1981;
3. А.с. 231847 ЧССР, МКИ⁴ А61L 2/14, Plazmovy sterilizator, Brezina Karel, 14.05.1984.
4. Патент 2043120 РФ, МКИ⁴ А61L 2/14. Способ стерилизации изделий и материалов. И.И. Шишкин, В.Ф. Герасимов, В.Н. Коровин. Оpubл. 10.09.1995.
5. Патент 20862262 РФ. МКИ⁴ А61L 2/14, А23L 3/005. Способ стерилизации изделий и материалов посредством плазмы и устройство для его осуществления (варианты) / В.Н. Коровин. Оpubл. 10.08.1997.
6. Заявка на патент а2008 0145 РМ, МКИ⁴ А61L 2/14, от 2008.05.27.

Поступила 26.08.08

Summary

The description of experimental installation for plasma sterilization of products of medical purpose is resulted. Formation of gas-discharge plasma is carried out by the microarc high-frequency category in the environment of inert gas.

А.Р. Ризун, Ю.В. Голень, Т.Д. Денисюк

ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНАЯ ОЧИСТКА МОРСКИХ СТАЦИОНАРНЫХ ПЛАТФОРМ ОТ БИОЛОГИЧЕСКОГО ОБРАСТАНИЯ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43–А, г. Николаев, 54018, Украина, dpzd@ipt.com.ua*

Повышение добычи углеводного сырья на шельфе Черного моря является одним из приоритетных направлений нефтегазового комплекса Украины. При этом очень важно обеспечить безопасные условия функционирования морских стационарных платформ (МСП), с помощью которых ведутся нефтегазодобывающие работы на морском шельфе. Интенсивное биологическое обрастание подводной части МСП существенно влияет на их стойкость, безопасность проведения работ и требует периодической (от трех до четырех раз в год) очистки металлических конструкций. Существующие традиционные методы очистки не соответствуют всем требованиям по качеству, срокам и стоимости работ. Наиболее распространенный в использовании механический способ недостаточно продуктивный, имеет высокую стоимость и трудоемкость. К примеру, импортное оборудование типа «Brush-kart» или «Cavi-jet» стоимостью до 100–150 тыс. ам. дол. требует значительных затрат на проведение водолазных работ. Поэтому разработка и внедрение новых эффективных и безопасных технологий очистки металлических конструкций МСП от биологического обрастания являются актуальной задачей.

В качестве альтернативы механическому предложен электроразрядный способ как эффективный и безопасный метод очистки. Исследованиями установлено, что этот метод может обеспечить очистку металлических поверхностей с требуемой производительностью при незначительных энергетических затратах [1]. Однако для выполнения работ в среде с повышенной проводимостью (морской воде) необходимо либо подвести в зону разряда значительное количество пресной воды, либо стабилизировать разряд взрывающейся проволокой, диэлектрической нитью, магнитным полем. Это усложняет конструкцию технологических и электротехнических устройств и значительно повышает массогабаритные показатели оборудования, что неприемлемо для условий работы на МСП.

Способ очистки металлоконструкций МСП от биологического обрастания импульсным коронным разрядом (ИКР) позволяет производить обработку в среде с повышенной проводимостью, значительно упрощает конструкцию технологической и электротехнической частей оборудования и снижает их массогабаритные показатели. Способ имеет достаточно высокую перспективу и широкое внедрение не только на отечественном, но и на зарубежных рынках.

Внедрение технологического процесса электроразрядного способа очистки морских стационарных платформ от биологического обрастания на основе ИКР существенно уменьшает затраты по обеспечению условий безопасного функционирования объектов нефтегазового комплекса, благодаря которым ведут работы на морском шельфе, и увеличивает сроки их эксплуатации.

Использование коронного разряда основано на реализации генерируемых гидродинамических возмущений высокой интенсивности. Такая особенность присуща ИКР в сильных водных электролитах. Для последних характерно наличие короны в виде сплошного плазменного образования (СПО), формой которого можно управлять, а соответственно и формировать в жидкости поля давлений заданной конфигурации [2].

На рис. 1 показана схема моделирования электроразрядной системы ИКР.

Пространственная модель ИКР разделяется на следующие области: СПО, переходной слой плазма–жидкость и слой электролита представляется полусферическими слоями, ограниченными поверхностью острия, изолятором и заземленным электродом.

Для увеличения производительности можно использовать несколько электродных систем. Максимальное их количество n устанавливается по эмпирически полученному соотношению [2]:

$$n \leq \frac{\alpha}{\rho_g c_p} \frac{U_0^2 C}{r_{эл}^3}, \quad (1)$$

где α – температурный коэффициент электропроводности жидкости; U_0 – зарядное напряжение; C – емкость накопителя; ρ_e – плотность жидкости, c_p – теплоемкость; $r_{эл}$ – радиус закругления стержня электрода.

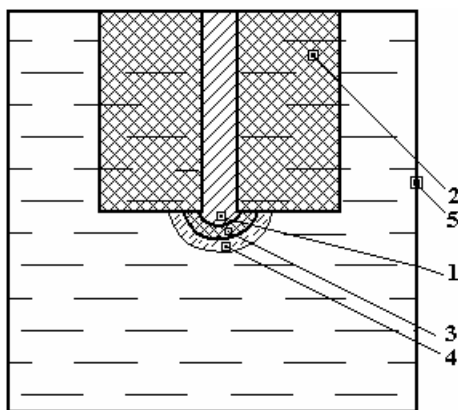


Рис. 1. Схема разрядной системы для моделирования СПО. 1 – полусферическое острие, на которое подается высоковольтный импульс; 2 – изолятор; 3 – СПО; 4 – переходной слой плазма-жидкость; 5 – заземленный электрод

Максимум мощности, которая будет выделяться в каждом из n электродов, определится равенством

$$N_{nam} = \frac{N_{am}}{n}, \quad (2)$$

где N_{am} – максимальная мощность разряда.

Максимальную мощность можно оценить из выражения [3]:

$$N_{am} = \frac{A_s (\gamma - 1) U_0^2 C}{2\pi k L P_{am} a_m} \left(\frac{a_m}{r_{эл}} - 1 \right), \quad (3)$$

где $A_s = 105 \text{ В}^2 \cdot \text{с}/\text{м}^2$ – искровая постоянная; $\gamma = 1,26$ – показатель адиабаты; L – индуктивность разрядного контура; P_{am} – максимум давления на границе плазма-жидкость; a_m – радиус СПО к моменту достижения N_{am} ; k – коэффициент, определяемый режимом разряда, $k = e^{-2}$ – для критического разряда; $k = \left(\delta + \sqrt{\delta^2 - 1} \right)^{\frac{-2\delta}{\sqrt{\delta^2 - 1}}}$, где $\delta = \frac{1}{4\pi\sigma_0 r_{эл}} \sqrt{\frac{C}{L}}$ – для аperiodического разряда.

Аналитические зависимости для P_{am} и a_m представлены в виде

$$P_{am} = \left(\frac{0,021(\gamma - 1)^2 A_s U_0^2 k \rho_0^2 v_{am} \sigma_0}{\left(\gamma + \frac{1}{3} \right) L^2 r_{эл} \left(1 + \frac{v_{am}}{c_0} \right)^2} \right)^{1/4}, \quad (4)$$

где v_{am} – скорость движения границ (СПО), для большинства режимов разряда к моменту достижения N_{am} соответствует 10^3 м/с [4]; σ_0 – электропроводность воды, См/м; c_0 – скорость звука в воде; ρ_0 – плотность воды.

Соответственно максимальный радиус каждого из СПО будет определяться как

$$a_{nm} = \left(\frac{5,3 \cdot 10^{-4} (\gamma - 1)^2 A_s U_0^2 C^2 k \cdot \sigma_0 \left(1 + \frac{v_{am}}{c_0} \right)^2}{\left(\gamma + \frac{1}{3} \right) r_{эл} \rho_0^2 v_{am}^3} \right)^{1/4}. \quad (5)$$

Давление на фронте ударной волны от каждого из СПО определится как [5]:

$$P_m = \frac{P_{am}}{r}, \quad (6)$$

где r – расстояние до центра СПО.

Откуда

$$P_{nm} = \frac{(\gamma - 1)}{2\pi r} \left(\frac{26A_s W_0 k \sigma_0}{(\gamma + \frac{1}{3}) r_{эл} v_{ам} L n} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

где $W_0 = \frac{CU_0^2}{2}$ – запасаемая энергия емкостью накопительного генератора.

Расчетные максимальные давления на фронте волны сжатия одноэлектродной системой с параметрами $W = 1,25$ кДж, $L=10$ мкГ, $\sigma_0=2,2$ См/м в зависимости от расстояния до центра СПО представлены на рис. 2.

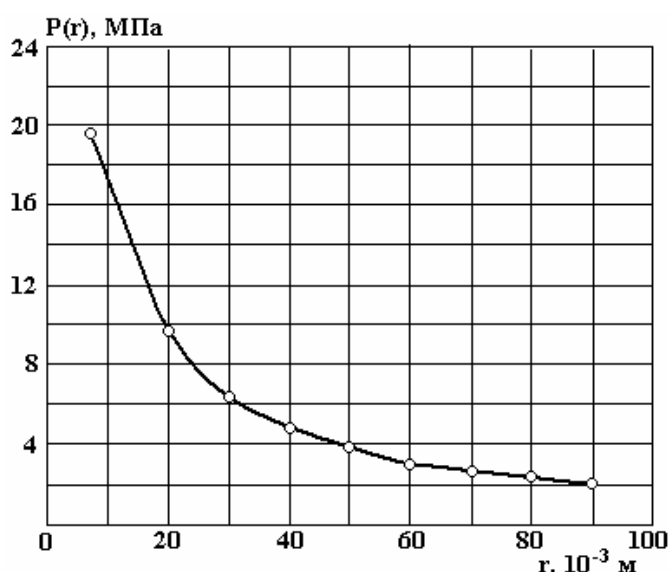


Рис. 2. Максимальные давления на фронте волны сжатия в зависимости от расстояния до центра СПО

Полученное давление на фронте волны сжатия с приведенными параметрами в данном случае обеспечивает разрушение биообрастания с прочностью $P > 2$ МПа.

Предложенная методика дает возможность определить необходимые параметры разрядного контура для получения необходимого уровня давления на фронте ударной волны с учетом прочности биообрастания, а также максимальное количество параллельных электродов для достижения планируемой производительности.

Расчеты позволяют значительно расширить возможность электроразрядной технологии очистки морских стационарных платформ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисюк Т.Д., Ризун А.Р., Голень Ю.В. Электроразрядная очистка поверхностей технологического оборудования от нежелательных неметаллических отложений // Электронная обработка материалов. 2007. № 6. С. 50–52.
2. Богуславский Л.З., Кучеренко В.В., Кривицкий Е.В. Динамика импульсного коронного разряда в водных электролитах. Николаев, 1993. 41 с. (Препринт НАН Украины, ИИПТ № 22).
3. Математическое моделирование коронного разряда в сильных водных электролитах / В.В. Шамко, Л.З. Богуславский // Теория, эксперимент, практика электроразрядных технологий. 2002. Вып. 4. С. 34–44.
4. Хайнацкий С.А., Шамко В.В., Богуславский Л.З. Определение скорости прорастания импульсной короны в сильных электролитах // Электронная обработка материалов. 2005. № 5. С. 42–47.

5. Теоретические основы инженерных расчетов энергетических гидродинамических параметров подводного искрового разряда / В.В. Шамко, В.В. Кучеренко. Николаев, 1991. 51 с. Препринт НАН Украины, ИИПТ № 18.

Поступила 06.06.08

Summary

Motivated use the pulsed crown category in sea water for destruction biological overgrowing, are installed the most efficient schemes and parameters electro discharge processing. Introduction electro discharge to technologies will allow greatly to reduce the expenses of the facilities on repair functioning(working) the sea stationary platforms, in 2-3 times shorten the expenses to energy and periods of the execution repair and preventive work.

КОЛЕБАНИЯ ФОТОТОКА В КРЕМНИИ С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ, ВЫЗВАННЫЕ ИНФРАКРАСНЫМ СВЕТОМ

*Самаркандский государственный университет им. А. Навои,
Университетский бульвар, 15, г. Самарканд, 140104, Республика Узбекистан,
eshkuvat@samdu.uz*

Введение

В работе [1] была исследована температурно-электрическая неустойчивость (ТЭН), обнаруженная в ионно-имплантированных марганцем образцах кремния Si<Mn>. ТЭН в этих образцах Si<Mn> наблюдалась при освещении их интегральным светом и при напряженностях электрических полей в интервале от 500 до 5000 В/см.

Настоящая работа посвящена исследованию неустойчивостей тока, обнаруженных в ионно-имплантированных образцах Si<Mn>, при освещении их инфракрасным (ИК) светом из области собственного поглощения и при воздействии слабого электрического поля. Устойчивая генерация колебания наблюдалась при температурах меньше чем 130 К. Образцы для экспериментальных измерений изготавливались по технологии, описанной в [1].

Экспериментальная установка и результаты экспериментов

Для исследований вольт-амперных характеристик (ВАХ) и параметров автоколебаний нами была собрана экспериментальная установка, состоящая из последовательно соединенных образцов $R_{обр}$, находящихся в специальном металлическом криостате, нагрузочного сопротивления $R_{наг}$ и источника постоянного тока. Независимо от условий эксперимента всегда выполнялся режим генератора напряжения, то есть $R_{обр} > R_{наг}$. В качестве источника ИК-излучения использовался глобар спектрометра ИКС-29. При этом криостат закреплялся на выходной щели спектрометра. Интенсивность ИК-излучения управлялась с помощью калиброванных металлических сеток, которые механически опускались между окошком криостата и выходной щелью спектрометра. Изменение температуры криостата и стабилизация осуществлялись с помощью электронного стабилизатора, позволяющего управлять током транзистора, закрепленного на подложке криостата, что обеспечивало стабилизацию температуры подложки ($\pm 0,5^{\circ}\text{C}$). Температура подложки и образца измерялась медь-константановой термопарой.

При исследовании ВАХ ионно-имплантированных образцов Si<Mn> n типа с $\rho = 9,1 \cdot 10^4$ Ом·см, освещенных ИК светом из области собственного поглощения, были обнаружены периодические колебания фототока инфранизкой частоты. На рис. 1 показана ВАХ этого образца. Как видно из рисунка, фототок I_{ϕ} при малых напряжениях (до 1 В) возрастает суперлинейно, затем рост I_{ϕ} замедляется и до 30 В зависимость $I_{\phi} = f(U)$ сублинейная, затем при $U > 30$ В эта зависимость линейная. В области сублинейного участка ВАХ возбуждались низкочастотные колебания фототока. При этом образец находился в специальном криостате, охлажденный жидким азотом до температуры 110 К, и освещался ИК светом. Условия возбуждения и параметры этого колебания так же сильно зависят от внешних воздействий, как и другие колебания тока, обнаруженные в образцах кремния, ионно-легированных или диффузионно-легированных марганцем [1, 2]. Ниже приведены зависимости амплитуды и частоты колебания от условий их возбуждения.

На рис. 2 приведены зависимости амплитуды и частоты колебания от напряженности электрического поля. При полях менее чем 1 В/см амплитуда колебания становится настолько маленькой ($I_{\phi} < 10^{-9}$ А), что затрудняет ее фиксировать, а при полях более 25 В/см появляются дополнительные гармоники и периодичность колебания нарушается, а при полях более 50 В/см колебания переходят в стохастическое автоколебание.

Из рисунка видно, что с ростом напряженности электрического поля примерно до 5 В/см амплитуда и частота колебаний фототока резко возрастают, затем рост амплитуды и частоты замедляется и при напряженностях полей 15 В/см практически достигается насыщение.

На рис. 3 приведена зависимость параметров колебания фототока от температуры при постоянном электрическом поле, энергии и интенсивности ИК-света. При этом периодическое колебание

фототока наблюдалось в интервале температур от 110 до 125 К. При температурах больше чем 125 К колебания становились стохастическими.

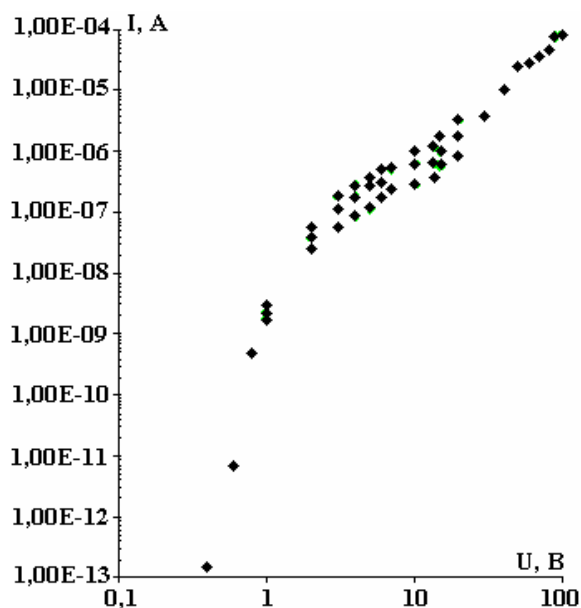


Рис. 1. ВАХ образца $Si\langle Mn \rangle$ с $\rho=9,1 \cdot 10^4$ Ом-см, снятой при $T = 115$ К; $h\nu=1,0$ эВ, $L=1,4 \cdot 10^4$ Вм/см²

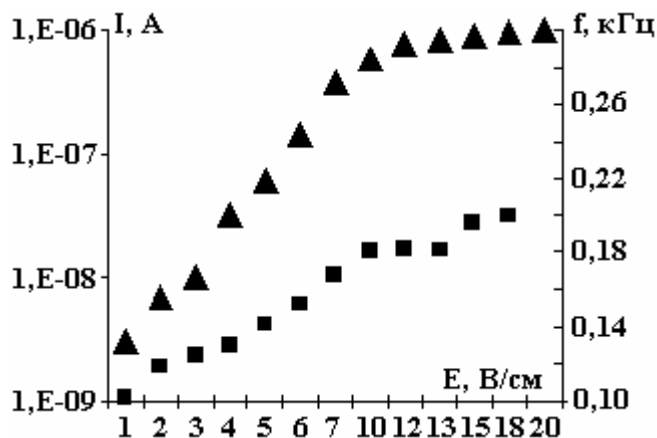


Рис. 2. Зависимости амплитуды и частоты колебания фототока от напряженности электрического поля, снятых при $T=115$ К, $h\nu=1,0$ эВ, $L=1,4 \cdot 10^4$ Вм/см².

$\Delta I = I_{max} - I_{min}$ – разность максимальных и минимальных токов при колебании фототока, то есть амплитуды колебания

С увеличением температуры амплитуда колебаний уменьшилась, а частота возросла почти линейно.

Кроме того, периодичность колебания существенным образом зависит от энергии падающего кванта ИК-света. На рис. 4 показаны зависимости параметров колебания от энергии падающих квантов. Установлено, что с увеличением энергии кванта от 0,85 до 1,15 эВ амплитуда линейно возрастает, а частота уменьшается, причем зависимость частоты от энергии кванта слабее, чем зависимость амплитуды. При энергиях падающих квантов менее 0,85 эВ колебания срывались.

На рис. 5 приведены зависимости амплитуды и частоты колебания фототока от интенсивности ИК-света.

Как видно из рисунка, с увеличением интенсивности ИК-света амплитуда и частота колебаний увеличиваются, причем зависимость параметров колебаний от интенсивности слабее, чем от остальных условий возникновения периодических колебаний фототока. Из-за ограниченной мощности ИК-света мы не смогли экспериментально определить возможность срыва колебаний при воздействии ИК-света значительной интенсивности.

Таким образом нами были определены условия возникновения и существования автоколебаний тока и зависимости параметров колебания от этих условий, которые являются очень важными для создания маломощных портативных генераторов инфранизких частот.

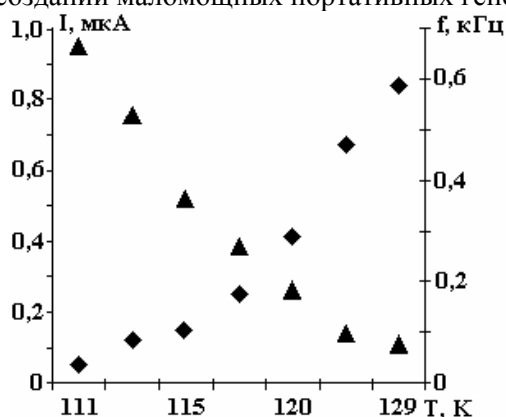


Рис. 3. Зависимости параметров колебаний фототока от температуры.

$U=10\text{ В}; h\nu=1,0\text{ эВ}; L=1,4\cdot 10^{-4}\text{ Вт/см}^2$

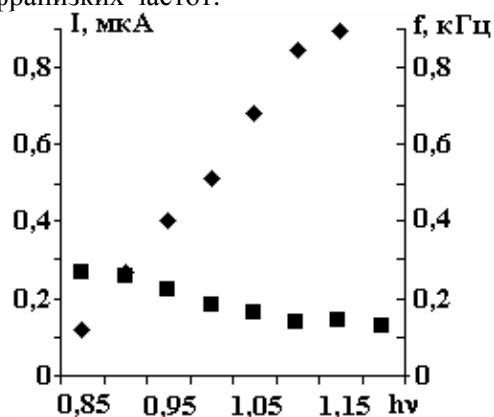


Рис. 4. Зависимости параметров колебания фототока от энергии кванта ИК-света.

$U=10\text{ В}, T=115\text{ К}, L=1,4\cdot 10^{-4}\text{ см}^2$

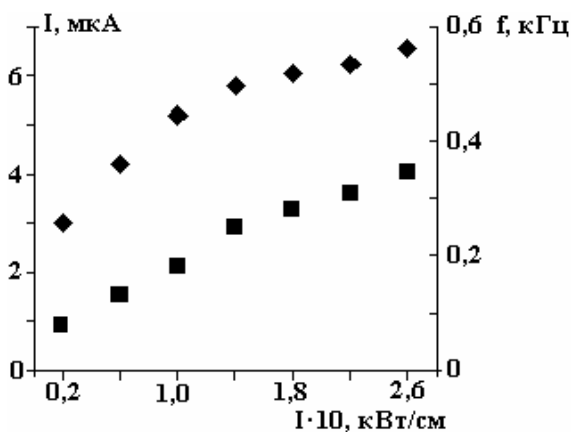


Рис. 5. Зависимости параметров колебания фототока от интенсивности ИК-света.

$U=10\text{ В}, h\nu=1,0\text{ эВ}, T=115\text{ К}$

Обсуждение результатов

Для объяснения механизма наблюдаемых автоколебаний фототока в диффузионно-легированных образцах Si<Mn> авторы работ [1, 2] использовали трехуровневую модель, предложенную С. Г. Калашниковым для объяснения колебаний фототока инфранизких частот, наблюдаемых в фотопроводящих образцах монокристаллов CdS и CdSe [3]. Причинами возникновения автоколебаний являются эффект температурного гашения фотопроводимости и образование отрицательной дифференциальной проводимости на участке ВАХ в результате джоулева нагрева кристалла. Однако эта модель дает только качественные объяснения экспериментально наблюдаемых параметров колебаний фототока для монокристаллических образцов Si<Mn>. (Здесь амплитуда тока может достигать нескольких ампер, а глубина модуляции почти ~100%.) Далее для количественного объяснения колебаний фототока в Si<Mn> авторами работ [2] была предложена трехуровневая модель, учитывающая неравномерный характер распределения диффузионно-легированных примесей, а также образование кластеров ионов примесей, которые случайным образом приводят к модуляции соответствующих энергетических зон. По мнению авторов, случайные модулирования соответствующих зон способствуют пространственному разделению и накоплению носителей в этих зонах, и при быстром термическом перебросе наблюдается всплеск фототока с большой амплитудой. Согласно модели Калашникова одно из основных требований к примесным атомам – асимметричность сечений захвата носителей противоположных знаков. Но для обеспечения большой амплитуды тока отношение сечений захвата S_n/S_p должно быть $10^{10}-10^{12}$. Однако существующие экспериментальные данные [4] показывают, что это отношение для однократно (Mn^+ , $S_p=10^{-19}\text{ см}^2$) и двукратно (Mn^{++} , $S_n=10^{-14}\text{ см}^2$) ионизованных атомов марганца составляет порядка 10^5-10^6 , что в свою очередь затрудняет объяснение полученных экспериментальных результатов по колебаниям фототока в исследуемых нами образцах Si<Mn>. Такое большое значение отношений сечений захвата трудно связать с зарядовым состоянием лишь од-

ного атома примесей. Поэтому можно предположить, что такое большое значение сечений захвата обеспечивается наличием самоорганизованных квантовых точек (СКТ), состоящих в основном из множества атомов примесей. Известно [5, 6], что в СКТ ожидается сильное увеличение времени жизни фотовозбужденных носителей заряда вследствие так называемого эффекта фононного сужения (phonon bottleneck effect). Например, в системе Si-Ge с КТ [5] обнаружено чрезвычайно высокое значение сечения фотопоглощения ($2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$), что превышает по крайней мере на порядок известные значения сечения фотоионизации для локальных центров в кремнии и на три порядка аналогичную величину для КТ в системе InAs-GaAs.

Теперь если в качестве очувствляющего центра в трехуровневой модели Калашникова приняты СКТ, состоящие из атомов марганца с большим сечением захвата носителей, то механизм и параметры наблюдаемых в экспериментах колебаний тока в образцах Si<Mn> могут быть объяснены как качественно, так и количественно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бахадырханов М. К., Аскарров Ш. И., Парманкулов И. П., Норматов А. У., Куткова О. Г., Мирбабаев У. М. Токовые неустойчивости в кремнии, ионно-легированном марганцем // Изв. АН УзССР. Серия физическая. 1986. № 3. С. 56–60.
2. Бахадырханов М.К., Зикриллаев Н.Ф. Низкочастотные колебания тока с большой амплитудой в компенсированном марганцем кремнии // Физика и техника полупроводников. 1984. Т. 18. В. 12. С. 2220–2222.
3. Калашников С. Г., Пустовойт В. И., Падо Г. С. Теория температурно-электрической неустойчивости в фотопроводящих кристаллах соединений $A^{IV}B^{VI}$ // Физика и техника полупроводников. 1970. Т. 4. В. 7. С. 1255–1261.
4. Бахадырханов М.К., Зайнобидинов С., Комилов Т.С., Тешабоев А.Т. Фотозлектрические свойства кремния, легированного марганцем // Физика и техника полупроводников. 1975. Т. 9. В. 1. С. 76–80.
5. Герасименко Н.Н. Наноразмерные структуры в имплантированных полупроводниках // Российский химический журнал. 2002. Т. XLVI. В. 5. С. 30–41.
6. Пархоменко Ю.Н., Белогорохов А.И., Герасименко Н.Н., Иржак А.В., Лисаченко М.Г. Свойства самоорганизованных SiGe-наноструктур, полученных методом ионной имплантации // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. В. 5. С. 593–597.

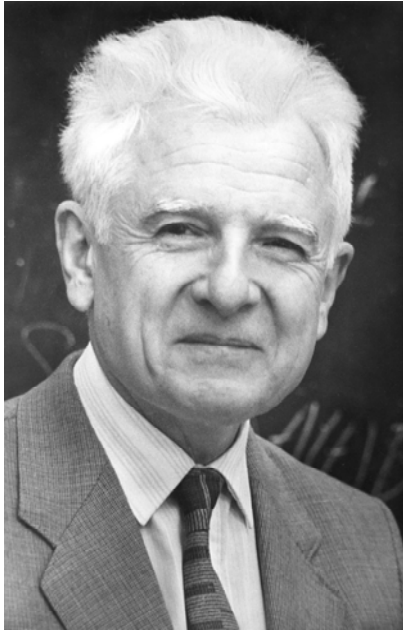
Поступила 06.05.08

Summary

The experimental results of research of photocurrent oscillations in silicon with quantum dots stimulated by infra-red light are presented. It is shown, that the large amplitude of oscillations (up to 1 Amper) and ~100 % depth of modulation observable in experiment can not be explained by theory Kalashnikov. For an explanation of observable photocurrent oscillations is used the self-organized quantum dots with anomalous large asymmetric section of capture of charge carriers.

ЛЮДИ НАУКИ

К 80-летию академиков Москаленко Святослава Анатольевича и Всеволода Анатольевича



26 сентября 2008 года исполняется 80 лет со дня рождения доктора хабилитат, профессора, академика Академии наук Республики Молдова Святослава Анатольевича Москаленко – прекрасного Человека и выдающегося Ученого в области теоретической физики, физики конденсированных сред, нелинейной оптики и квантовой электроники, заведующего отделом теории полупроводников и квантовой электроники Института прикладной физики АН РМ.

С.А. Москаленко родился в с. Бравича Каларашского района Республики Молдова. После завершения в 1946 г. образования в средней школе г. Оргеева поступил на физико-математический факультет Кишиневского государственного университета. В течение всего периода обучения в университете работал лаборантом в лаборатории оптики, что способствовало возникновению и закреплению устойчивого интереса – будущего ученого к физике. После окончания с отличием в 1951 году университета год работал ассистентом на кафедре математики, а с 1952 по 1956 год – на кафедре физики Кишиневского сельскохозяйственного института. Тогда в КГУ проводились теоретические исследования примесных состояний и, в частности, F-центров в кристаллах. Первой публикацией С.А. Москаленко была статья «К расчету одной модели F-центра», опубликованная в Ученых записках КГУ № 7 за 1955 год. В 1956 году он поступает в аспирантуру при Институте физики АН УССР. Его научным руководителем стал талантливый физик-теоретик,

26 сентября 2008 года научная общественность Молдовы отмечает уникальное событие – 80 лет со дня рождения наших замечательных физиков-теоретиков, академиков Всеволода Анатольевича и Святослава Анатольевича Москаленко.

После окончания Кишиневского государственного университета в 1951 году каждый из братьев близнецов, выбрав в качестве специальности теоретическую физику, пошел собственной дорогой, но оба достигли заслуженной известности далеко за пределами Молдовы. Оба брата начали свою трудовую деятельность на преподавательской работе – Святослав Анатольевич в качестве ассистента Кишиневского сельскохозяйственного института, а Всеволод Анатольевич ассистентом при кафедре общей физики Кишиневского госуниверситета, из которой в 1953 году выделилась кафедра теоретической физики. В те холодные (и голодные) послевоенные годы исследовательская работа на факультетах практически не велась, и в Молдове не было научных кадров, способных подготовить специалистов высокой квалификации. У наших уважаемых юбиляров были только высокие и бескорыстные мечты о служении науке, они могли надеяться только на себя и искать себе учителей за пределами Молдовы – в Киеве, Москве, Ленинграде и других городах, где существовали известные научные школы.

В дальнейшем буду писать о Всеволоде Анатольевиче, поскольку научная судьба свела меня с ним в студенческие годы, когда я учился в

впоследствии член-корреспондент АН УССР К.Б. Толпыго. К тому времени у С.А. Москаленко уже были свои идеи. Поэтому К.Б. Толпыго предоставил аспиранту право самостоятельного выбора темы диссертации. Это была прекрасная научная школа. Именно в ИФ АН УССР и сформировался Святослав Анатольевич как ученый, как физик-теоретик. В 1960 году защитил кандидатскую диссертацию на тему «Энергетический спектр экситонов в недеформируемых ионных кристаллах».

После окончания аспирантуры Святослав Анатольевич возвращается в Кишинев и продолжает научные исследования. С 1960 по 1963 год является младшим научным сотрудником Института физики и математики АНМ. С 1964 года и по настоящее время – бессменный заведующий созданного им отдела теории полупроводников и квантовой электроники ИПФ. В 1989 году С.А. Москаленко избирается членом-корреспондентом, а в 1992 году – действительным членом Академии наук МССР.

Уже первые работы С.А. Москаленко по исследованию индивидуальных свойств экситонов в полупроводниках принесли ему широкую известность. Создание лазеров в 60-х годах прошлого столетия и их использование для возбуждения полупроводников выдвинуло на первый план новые задачи – исследование физических свойств кристаллов при больших уровнях возбуждения. Был предсказан и экспериментально обнаружен целый ряд нелинейно-оптических явлений. Святослав Анатольевич детально изучил процессы двух- и трехфотонного поглощения света экситонами и установил правила отбора для них. В 1971 году защитил докторскую диссертацию на тему «Теоретическое исследование экситонов при больших уровнях возбуждения кристаллов» в Объединенном ученом совете Института физики, Института теоретической физики, Института физики полупроводников и Института металлофизики АН УССР.

Наибольшую известность С.А. Москаленко принесли работы, посвященные исследованию коллективных свойств экситонов при больших уровнях лазерного возбуждения кристаллов. Еще в 1958 году ученый впервые предсказал возможность существования в кристалле экситонной молекулы – биекситона, новой квазичастицы подобной молекуле водорода. Изучая потенциальную энергию взаимодействия экситонов, С.А. Москаленко пришел к выводу, что при низких температурах и не слишком высоких концентрациях экситонов кулоновское взаимодействие электронов и дырок двух экситонов может привести к связыванию их в биекситон. Это обстоятельство приводит к существенным изменениям спектров поглощения и люминесценции кристаллов. Через 10 лет эту

Кишиневском госуниверситете. Фактически считаю его своим наставником в науке, несмотря на то что области наших научных интересов не пересекаются. Но об этом – чуть далее.

Итак, Всеволод Анатольевич, в соответствии со своими интересами (интересовался подходами и методами в теории поляронов, развиваемой академиком Н.Н. Боголюбовым и доктором физико-математических наук В.С. Тябликовым), окончил годичную аспирантуру (с сентября 1957 по май 1959 г.) при МГУ им. М.В. Ломоносова под руководством академика Н.Н. Боголюбова. Начав с поляронной тематики, Всеволод Анатольевич не мог оставаться в стороне от бурной деятельности, которая развивалась в те годы в Отделе статистической механики Математического института им. В.А. Стеклова АН СССР: именно тогда был открыт и понят механизм сверхпроводимости, который оставался неизвестным почти 50 лет (экспериментально явление открыто в 1911 г.), и в отделе под руководством академика Н.Н. Боголюбова проводились интенсивные исследования по построению теории этого уникального явления. В.А. Москаленко подключился к ним и впервые стал изучать явление сверхпроводимости с учетом реальных свойств металлов. В результате появилась работа, ставшая потом классической, в которой была предложена двухзонная модель сверхпроводимости. В том же 1959 году В.А. Москаленко защищает кандидатскую диссертацию при Математическом институте им. В.А. Стеклова, возвращается в Кишиневский госуниверситет, а в январе 1961 г. поступает на работу в качестве заведующего Отделом теоретической физики при Институте физики и математики при АН Молдовы. В отдел были зачислены молодые люди, которые под влиянием Всеволода Анатольевича горели желанием познавать новые явления и методы их теоретической интерпретации, предсказывать другие эффекты для последующего экспериментального изучения и применения. Среди новых методов и подходов, на которые В.А. Москаленко обращал свое внимание и своих сотрудников, особое место занимали методы и теории, которые интенсивно развивались в области ядерной физики и физики элементарных частиц.

Именно в 1961 г. я познакомился с Всеволодом Анатольевичем после лекции по сверхпроводимости перед студентами 3-го курса, только что отобранных для специализации по теории при кафедре теоретической физики Кишиневского госуниверситета. Почувствовав мой интерес к этому удивительному явлению, Всеволод Анатольевич предложил написать курсовую работу по этой теме (в основном по феноменологии явления), что я с большим энтузиазмом сделал. После одобрения работы руководителем уже для себя (в мечтах) определил область будущих занятий по теоретической физике, но вскоре происходит

гипотезу подтвердили экспериментально. В отличие от экситона судьба биэкситона оказалась более счастливой: он сравнительно быстро был обнаружен и сразу воспринят научной общественностью, тогда как экситон, даже после его экспериментального обнаружения в 1951 году, долгое время не воспринимался некоторыми известными физиками. Пик интереса к биэкситонам в полупроводниках пришелся на 70-80-е годы прошлого столетия. В это же время значительного успеха и международного признания добивается научная школа С.А. Москаленко благодаря глубоким теоретическим исследованиям физики экситонов и биэкситонов в полупроводниках при больших уровнях возбуждения. Были изучены новые, коллективные эффекты взаимодействия экситонов со светом, предсказаны новые полосы поглощения и излучения, обусловленные взаимодействием экситонов друг с другом, экситонов с электронами и дырками, экситонов с биэкситонами и биэкситонов друг с другом. Одновременно с этим исследовались полосы поглощения и люминесценции, обусловленные оптической экситон-биэкситонной конверсией, двухфотонным возбуждением биэкситонов из основного состояния кристалла, характеризующимися гигантскими силами осцилляторов. Каждая из новых полос характеризуется присущей ей кинетикой в зависимости от типа и уровня возбуждения.

Широко известны работы С.А. Москаленко и его учеников, посвященные детальному исследованию потенциальной энергии взаимодействия двух экситонов, энергии связи биэкситонов и экситонных комплексов и их стабильности в полупроводниках. Другой замечательный коллективный эффект, впервые предсказанный С.А. Москаленко в 1962 году, – бозе-эйнштейновская конденсация экситонов (биэкситонов) в полупроводниках. Повышенный интерес к этому явлению объясняется тем, что его экспериментальное обнаружение привело бы к решению принципиально важного вопроса о бездиссипативном переносе энергии электронных возбуждений на значительные расстояния. Существенный вклад в обоснование такой возможности внес также академик РАН Л.В. Келдыш. В последние годы различные группы физиков-экспериментаторов из США, Франции, Канады и других стран проводят интенсивные экспериментальные исследования с целью обнаружения бозе-эйнштейновской конденсации экситонов. К настоящему времени обнаружены определенные свойства полос экситонной люминесценции, которые свидетельствуют в пользу существования в кристалле бозе-эйнштейновской конденсации. Когерентное лазерное излучение также можно рассматривать как бозе-конденсат фотонов при поглощении порождающих конденсат экситонов (биэкситонов). В свою очередь бозе-

событие, которое изменило все мои планы. В 1962 г. в Академию наук и Кишиневский госуниверситет приезжает с научным визитом профессор, доктор физ.-мат. наук Владилен Сергеевич Барашенков, сотрудник Лаборатории теоретической физики Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ), директором которого был академик Н.Н. Боголюбов. Его лекция в университете по элементарным частицам и ядерным реакциям произвела на меня и на других студентов очень сильное впечатление. В те годы об этой бурно развивающейся области физики мы не могли и подозревать, поскольку нам читали лекции только о нескольких понятиях из ядерной физики в рамках курсов общей физики.

После лекции профессор В.С. Барашенков рассказал о структуре и тематике исследований ОИЯИ, о том, что в этом институте есть возможность для студентов 4-го курса специализироваться по ядерной физике и элементарным частицам на основе соглашений между университетом и ОИЯИ. С согласия Всеволода Анатольевича мне посчастливилось попасть в число первых трех молдавских «первопроходцев» в Дубну, в Лабораторию теоретической физики. В последующие годы эту «дорожку» прошло более 20 молдавских студентов, часть из них вернулись и были приняты на работу в отдел Всеволода Анатольевича, другие – в вузы республики, а некоторые обзавелись семьями и остались в Дубне.

Впоследствии группа сотрудников Отдела статистической физики (возглавляемого Всеволодом Анатольевичем), прошедших школу Дубны, образовала в 1975 г. самостоятельное подразделение – Лабораторию теории атомного ядра и элементарных частиц – в структуре Института прикладной физики (ИПФ). Следует отметить, что В.А. Москаленко стоило огромных усилий, чтобы убедить руководство Академии наук и ИПФ в целесообразности развития этого нового направления теоретических исследований в Молдове. Конечно, все мы, представители этой лаборатории, искренне благодарны нашим юбилярам – Всеволоду Анатольевичу и Святославу Анатольевичу, а также другим сотрудникам и руководителям института, которые поддержали это историческое решение. В результате структурных преобразований последних лет в Академии наук произошло слияние этой лаборатории с Отделом статистической физики, в результате чего образован Отдел статистической и ядерной физики, сохранивший оба направления исследований.

Позволю себе теперь выйти из этих «ядерных» скобок и вернуться к деятельности Всеволода Анатольевича после его возвращения из Москвы в Кишинев. В качестве заведующего Отделом теоретической физики он развернул с коллегами и учениками большой фронт исследований по теории конденсированного состояния. С 1964 по 1966 г.

конденсат экситонов порождает конденсат фотонов. Взаимодействие двух конденсированных мод (экситонов и фотонов) порождает когерентные поляритонные волны с макроскопическими амплитудами. Поэтому использование интенсивных импульсов когерентного резонансного лазерного излучения позволило наблюдать в полупроводниках индуцированную полем этих импульсов вынужденную бозе-эйнштейновскую конденсацию экситонов.

Ярко выраженный интерес к коллективным когерентным эффектам закономерно привел С.А. Москаленко к исследованию эффектов когерентного нелинейного распространения коротких и ультракоротких импульсов резонансного лазерного излучения в полупроводниках в системе экситонов и биэкситонов большой плотности. Им была доказана принципиальная возможность существования явления самоиндуцированной прозрачности и распространения солитонных волновых пакетов в системе экситонов и биэкситонов, исследованы параметры распространяющихся солитонов, установлены новые теоремы площадей, всесторонне изучено явление нелинейной оптической нутации в системе когерентных экситонов и биэкситонов.

Без преувеличения можно утверждать, что С.А. Москаленко принадлежит к блестящей плеяде физиков, научные представления которых сформировались в период бурного развития науки в СССР. Для ученого теоретическая физика в частности и физика вообще были и остаются смыслом жизни, полем приложения своего таланта. Ему принадлежит ряд ценных и оригинальных идей и предсказаний. С.А. Москаленко обладает огромной широтой научных интересов, глубокой физической интуицией, острым чувством нового физического эффекта, опирающегося на фундамент основополагающих, глубоких знаний. Умеет быстро входить в совершенно новые проблемы, увлечь и зажечь своих учеников и сотрудников новыми, оригинальными идеями и объединить их усилия для решения крупных задач. Обладает чудесным даром создавать атмосферу творчества и заряжать сотрудников энергией и уверенностью в успехе. Ему присуще удивительное сочетание целеустремленности и принципиальности с исключительной интеллектуальной щедростью, доброжелательностью и постоянной готовностью к обсуждению физических идей.

С самых первых дней своей научной деятельности С. А. Москаленко организовал физический семинар, который функционирует и по настоящий день и является не только семинаром отдела, но и серьезным экспертным центром, пользующимся широкой известностью в странах ближнего и дальнего зарубежья. Он предоставляет благоприятную возможность для проведения научной экспертизы на самом высоком профессиональном уровне. Участие Святослава Анатольевича в семинарах с его блестящей интуицией придает им особую рабочую атмосферу.

Всеволод Анатольевич проходит докторантуру при Московском государственном университете, а в 1967-м блестяще защищает диссертацию на соискание ученой степени доктора (теперь *habilitat*) физико-математических наук в том же Институте математики им. В.А. Стеклова. В 1969 г. отдел, который затем стал называться статистической физики, был переведен из Института математики в Институт прикладной физики с основными направлениями исследований: оптические свойства полупроводников и поляритонная тематика; теория ферромагнетизма и антиферромагнетизма, фазовые переходы; теория спиновых стекол; теория сверхпроводимости и др.

При исследовании сверхпроводников за основу была взята предложенная В.А. Москаленко в 1959 г. модель для описания двухзонных сверхпроводящих систем. Впоследствии этот подход получил развитие в работах многих авторов, однако общепризнано, что основные результаты исследований многозонных сверхпроводников принадлежат сотрудникам отдела, возглавляемого Всеволодом Анатольевичем. Здесь следует отметить теорию термодинамических, магнитных и кинетических свойств металлов и соединений, обладающих особенностями в электронном энергетическом спектре, в том числе с перекрытием энергетических зон на поверхности Ферми. Эта теория давала результаты, количественно и качественно отличающиеся от случая однозонных систем. Было показано, что она предсказывает необычайные свойства многозонных сверхпроводников, что в полной мере подтвердилось в сравнительно недавних экспериментах в соединении диборида магния с рекордной для электрон-фононных сверхпроводников температурой перехода 40 градусов по Кельвину.

Поэтому неудивительно, что В.А. Москаленко со своими сотрудниками сразу же приступил к исследованию высокотемпературных сверхпроводников. Вскоре оказалось, что для решения этих проблем стало необходимым построение еще более сложной теории сильно коррелированных электронных систем – центральной проблемы физики конденсированного состояния. Используя известную модель Хаббарда для коррелированных электронных систем, В.А. Москаленко с сотрудниками разработали новую оригинальную диаграммную технику, сформулировали новую концепцию о корреляционных функциях как носителях всех квантовых спиновых, зарядовых и парных флуктуаций системы. Новый подход оказался настолько общим, что позволил установить ряд существенных свойств совершенно разных фазовых превращений, таких например, как переход металл-диэлектрик, волна спиновой плотности и сверхпроводимость. Этот подход был приложен также к теории поляронов в сильно коррелированных системах. Все эти работы стали пионерскими в смысле последовательного развития

Широкую известность С.А. Москаленко принесли его научные монографии, посвященные результатам исследования свойств экситонов и биэкситонов при больших уровнях лазерного возбуждения, роль и значимость которых в воспитании научной молодежи трудно переоценить. В 2000 году С.А. Москаленко вместе с известным американским физиком Д.Сноуком издали в Кембриджском университете новую фундаментальную монографию «Бозе-эйнштейновская конденсация экситонов и биэкситонов». Это тем более своевременно, что в последние годы мировая наука все чаще обращается к проблемам бозе-эйнштейновской конденсации ограниченного числа атомов в ловушках. Однако научная деятельность Святослава Анатольевича Москаленко замечательна не только личным научным творчеством и теми плодотворными идеями, которыми столь богаты его труды, но и воспитанием, подготовкой большого числа высококвалифицированных специалистов. Под его научным руководством защищено более двадцати диссертаций.

Ученый с мировым именем и организатор науки в Республике Молдова С.А. Москаленко является воплощением лучших человеческих качеств. Его трудолюбие и целеустремленность, настойчивость, ясное видение конечного результата, умение и постоянная готовность донести до сотрудников новые идеи, его цельная и подвижная деятельность во имя науки снискали ему глубокое уважение со стороны коллег и учеников, всех тех, кто имеет счастье общаться с ним и обсуждать различные проблемы науки. Чуткость Святослава Анатольевича, отзывчивость, готовность прийти на помощь в трудных жизненных ситуациях неизменно привлекают к нему людей.

Научная деятельность академика С.А. Москаленко высоко оценена государством. За большие заслуги в развитии науки и подготовке кадров высшей квалификации он награжден медалями «За трудовую доблесть», «Ветеран труда» и Орденом Республики «Ом Емерит».

В 1981 году ему присуждена Государственная премия МССР в области науки и техники за работы по квантовым многочастичным эффектам в твердых телах, а в 1988-м – Государственная премия СССР в области науки и техники за исследования многоэкситонных комплексов в полупроводниках.

Желаем Святославу Анатольевичу доброго здоровья и новых творческих успехов в научной деятельности.

П.Н. Хаджи

адекватной теории и ее применения к конкретным реальным системам.

Практически невозможно даже кратко перечислить то, что Всеволоду Анатольевичу удалось создать за все эти годы. Его высокий творческий потенциал и сегодня позволяет генерировать новые идеи, которыми питаются не только все сотрудники (молодые и не очень) отдела, но и многие коллеги за пределами благодаря нашему с ними сотрудничеству Молдовы из России, Германии, Италии и других стран.

В этой связи хотел бы отметить огромный вклад Всеволода Анатольевича в становление и развитие сотрудничества ученых Молдовы с Объединенным институтом ядерных исследований. Выше отмечалась заинтересованность в нашем сотрудничестве с ОИЯИ как кузнице молодых кадров для Академии наук и вузов Молдовы по новым направлениям исследований. В дальнейшем это вылилось в плодотворное сотрудничество теоретиков Отдела статистической физики, а затем созданной Лаборатории теории атомного ядра и элементарных частиц и Лаборатории теоретической физики ОИЯИ. После распада СССР дирекция ОИЯИ обратилась к правительствам независимых государств, в том числе и Молдовы, сохранить сотрудничество и призвала формализовать отношения, то есть стать полноправными членами этой неправительственной международной научной организации. В.А. Москаленко по поручению нашего правительства включился в эту работу, и в 1992 г. на заседании Комитета полномочных представителей ОИЯИ Молдова стала полноправной страной-участницей, а Всеволод Анатольевич – Полномочным Представителем в ОИЯИ. Более 10 лет защищал он интересы нашей страны на научных и финансовых форумах этой организации, при этом личным примером закреплял научное сотрудничество. Сегодня, как к этому все время призывал Всеволод Анатольевич, с ОИЯИ сотрудничают не только физики-теоретики, возможностями Дубны стали интересоваться экспериментаторы, а также математики, биологи, медики и др.

Заканчивая этот краткий очерк о деятельности Всеволода Анатольевича, моего наставника, хочу от души поздравить его, а также Святослава Анатольевича с замечательным юбилеем, пожелать им и их близким крепкого здоровья, счастья и дальнейших творческих успехов.

К.К. Гудима



Профессор Юлия Станиславовна БОЯРСКАЯ (1928-1996) родилась 29 марта 1928 года в г. Запорожье, Украина, в семье служащих. В 1951-м окончила с отличием физико-математический факультет Кишиневского госуниверситета. Затем последовали годы аспирантуры (1952–1955). Кандидатскую диссертацию с успехом защитила в 1955 году, став первой в Молдове женщиной кандидатом (доктором) физико-математических наук. Докторскую диссертацию (доктор хабилитат) физико-математических наук защитила в 1977 году, а в 1989-м ей присвоено звание профессора. Ю.С.Боярская – научный руководитель 10 кандидатских диссертаций по физико-математическим наукам, создатель научной школы в области физики прочности и пластичности в Молдове.

Еще будучи аспиранткой Кишиневского государственного университета, проф. Ю.С. Боярская положила первый камень в фундамент развития в республике исследований в области физики прочности и пластичности. Впоследствии, уже работая в Академии наук Молдовы, она стала основателем Лаборатории механических свойств кристаллов Института прикладной физики; затем на протяжении 33 лет она была основным идеологом данной лаборатории. Все эти годы Юлия Станиславовна работала с большим энтузиазмом и неизменным старанием на благо для развития избранной научной сферы.

Ею было накоплено множество экспериментальных и теоретических результатов относительно закономерностей деформирования кристаллов и других материалов при действии сосредоточенной нагрузки. На кристаллах с различным типом химической связи (ионные кристаллы, полупроводники, металлы) обнаружено и объяснено явление полярности пластической деформации при действии сосредоточенной нагрузки. Исследована и объяснена анизотропия пластической деформации при индентировании. Было установлено влияние двух основных факторов на процесс микроиндентирования: (i) напряженное состояние, которое возникает в кристалле при внедрении индентора, и (ii) геометрия скольжения дислокаций, зависящая от особенностей кристаллической структуры вещества. Определен характер четырех различных типов упрочнения материалов (радиационное, примесное, решеточное и температурное); построены модели пластического течения материалов для широкого круга кристаллов (ионных и ионно-ковалентных кристаллов, полупроводников и полуметаллов) при внедрении индентора в широком диапазоне температур (77–800К).

На основании исследований, проведенных с материалами различного типа (полимеры, стекла, ионные и ковалентные кристаллы, металлы), был продемонстрирован термофлуктуационный характер процесса микровдавливания. Впервые проведены исследования корреляций между макроскопическими и микроскопическими характеристиками пластической деформации, такими как предел текучести, микротвердость и подвижность дислокаций при различных типах упрочнения кристаллов. Обнаружено аномальное поведение подвижности дислокаций, в области низких температур деформирования ($T \sim 77\text{K}$). Разработан метод оценки хрупкости кристаллов и других материалов, основанный на регистрации сигналов акустической эмиссии, возникающих при действии сосредоточенной нагрузки.

Была высказана и экспериментально подтверждена гипотеза о плавном и импульсном механизмах деформирования кристаллов при низких температурах. При плавном механизме образования отпечатка увеличение его размеров сопровождается синхронным ростом дислокационной розетки. Такой механизм реализуется в щелочно-галогидных кристаллах при комнатной температуре. В случае импульсного механизма нарушается синхронность роста отпечатков и дислокационных структур вокруг них. Примером кристаллов, в которых процесс индентирования осуществляется таким способом, могут быть щелочно-галогидные кристаллы, деформируемые при температуре жидкого азота, а также кристаллы MgO, деформируемые при комнатной температуре. Справедливость плавного и импульсного механизмов деформирования была подтверждена впоследствии для более широкого круга материалов.

Явление продолжающейся пластической деформации впервые обнаружено при изучении 'in situ' процесса микроиндентирования монокристаллов NaCl, LiF и MgO. Оно состоит в том, что деформация после удаления индентора (то есть после разгрузки образца) имеет тот же знак, что и при нагружении. Было установлено, что явление продолжающейся пластической деформации имеет место в кристаллах в тех случаях, когда процесс микроиндентирования в большой степени определяется импульсным механизмом деформирования.

Эти кратко сформулированные научные результаты, впервые обнаруженные явления и высказанные научные гипотезы расширили и обогатили представления о природе процессов деформирования кристаллов при действии локальной нагрузки, подняв на новую ступень понимание столь важной области науки о материалах, какой является физика прочности и пластичности.

Диссертация доктора наук:

«Исследование кристаллов методом вдавливания и анизотропии кристаллов методом царапания» (1955 г.)

Диссертация доктора хабилитат:

«Закономерности деформирования кристаллов при неоднородном напряженном состоянии» (1977 г.)

Монографии:

1. Ю.С.Боярская. Деформирование кристаллов при испытаниях на микротвердость. Кишинев: Штиинца, 1972.
2. Д.З.Грабко, Ю.С.Боярская, М.П.Дынту. Механические свойства полуметаллов типа висмута. Кишинев: Штиинца, 1982.
3. Ю.С.Боярская, Д.З.Грабко, М.С.Кац. Физика процессов микроиндентирования. Кишинев: Штиинца, 1986.

Научные публикации: монографии – 3, научно-популярные книги – 2, препринты – 7, свыше 250 научных статей в международных журналах и участие в более чем 150 национальных и международных конференциях и симпозиумах.

Д.З. Грабко