

О применении дисперсионно-твердеющих СВС-электродных материалов на основе карбида (Ti, Zr)C в технологии электроискрового легирования

О. С. Манакова, А. Е. Кудряшов, Е. А. Левашов

ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСис»,
Ленинский проспект, 4, г. Москва, 119049, Россия,
e-mail: manakova_ol@mail.ru, aekudr@rambler.ru, levashov@shs.misis.ru

Проводилось изучение кинетики массопереноса дисперсионно-твердеющих электродных материалов Ti-Zr-C-связка в процессе ЭИЛ, а также исследование структуры, состава и свойств сформированных покрытий. В качестве материалов подложки (катодов) использовали титановый сплав марки ВТЗ-1 и инструментальную штамповую сталь марки Х12МФ. Покрытия наносили на универсальном стенде марки «ALIER-METAL 2002» при двух различных частотно-энергетических режимах (соответственно 0,06 и 0,12 Дж). Были изучены состав и структура полученных покрытий. Покрытия являются многофазными и состоят из сложного карбида (Ti, Zr)C и твердых растворов на основе α -Ti и β -Ti (при нанесении на титановую подложку) или α -Fe и γ -Fe (для покрытий на стали). Для полученных покрытий определены толщина, сплошность, микротвердость, шероховатость, жаростойкость и трибологические свойства. Покрытия характеризуются высокой сплошностью до 100%, толщиной 10–18 мкм и микротвердостью до 11,8 ГПа. Электроискровая обработка способствует увеличению износостойкости и повышению жаростойкости образцов из титанового сплава ВТЗ-1 и стали Х12МФ.

Ключевые слова: дисперсионно-твердеющие электродные материалы, электроискровое легирование (ЭИЛ), кинетика массопереноса, фазовый состав, структура, жаростойкость, трибологические свойства.

УДК 621.9.048.4

ВВЕДЕНИЕ

Успешное развитие машиностроения неразрывно связано с расширением эксплуатационных характеристик ответственных деталей машин и механизмов путем нанесения на их поверхность защитных функциональных покрытий.

Технология электроискрового легирования (ЭИЛ) [1–3] широко применяется для обработки изделий из металлов (сплавов), в том числе титановых сплавов и сталей [4–13]. К достоинствам технологии ЭИЛ относятся высокая адгезия покрытий, относительная простота применяемого оборудования, экологическая чистота и низкая энергоемкость процесса, а также быстрая окупаемость вложенных инвестиций.

Широко применяемые в качестве электродных материалов вольфрамсодержащие твердые сплавы марок ВК, ТК, ТТК не всегда обеспечивают необходимые эксплуатационные характеристики изделий [14]. В связи с этим проводятся исследования по получению новых составов электродных материалов, в том числе с помощью метода СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез) [14–17]. Модифицирование структуры СВС-электродных материалов приводит к увеличению протяженности межзеренных границ электродного материала, что бла-

гоприятно влияет как на кинетику процесса формирования покрытия, так и на его эксплуатационные свойства [14, 18–24]. Опыт по упрочнению штампового оборудования на различных предприятиях [25] показывает, что наличие ЭИЛ-покрытия из электродных материалов марки СТИМ гарантированно повышает стойкость штампов из стали марки Х12МФ в два и более раз.

В работе [26] показано, что СВС-сплавы в системе Ti-Zr-C в результате термообработки претерпевают структурное расслоение, при котором пересыщенный твердый раствор титаноциркониевого карбида распадается на две карбидные фазы на основе TiC и ZrC. Это способствует уменьшению размера карбидных зерен, увеличивает общую долю границ раздела фаз и ведет к повышению эрозионной способности материала. В связи с чем сплавы на основе Ti-Zr-C могут быть перспективны для использования в качестве электродных материалов для технологии ЭИЛ.

Цель данной работы – изучение кинетики массопереноса дисперсионно-твердеющих электродных материалов Ti-Zr-C-связка в процессе ЭИЛ, а также исследование структуры, состава и свойств сформированных покрытий.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве расходуемых электродных материалов (анодов) использовали СВС-сплавы на основе титаноциркониевого карбида (элементный состав: 58,6% Ti – 32,1% Zr – 9,3% C) с жаропрочной металлической связкой (H) (элементный состав: 64,0% Ni + 24,6% Co + 6,4% Al + 5,0% Cr) [26]. Составы электродных материалов зарегистрированы в ФГУП «Стандартинформ» в виде ТУ (ТУ 1984-027-11301236-2008). Данные материалы получили название КТЦ (карбид титаноциркониевый). В работе применяли электроды марки КТЦ 1-1-5 (состав (Ti, Zr)C+5% связки), КТЦ 1-1-20 ((Ti, Zr)C+20% связки) и КТЦ 1-1-30 ((Ti, Zr)C+30% связки), где первая цифра обозначает номер состава титано-циркониевого карбида (1), вторая – номер связки (1), третья цифра – количество связки.

В качестве материалов подложки (катодов) использовали титановый сплав марки ВТЗ-1 (ГОСТ 19807-91) и инструментальную штамповую сталь марки Х12МФ (ГОСТ 5950-2000).

Покрывают наносили на универсальном стенде марки «ALIER-METAL 2002» при двух различных частотно-энергетических режимах (соответственно 0,06 и 0,12 Дж). Формирование покрытий осуществлялось в ручном режиме на воздухе при варьировании силы тока (240 и 120 А) и частоты (1000 и 500 Гц) импульсных разрядов, при отсутствии синхронизации импульсов тока с частотой касания электрода с деталью (схема независимого генератора). Длительность импульсных разрядов составляла 25 мкс, частота вибрации электрода (анода) – 600 Гц.

Кинетику массопереноса (суммарную эрозию анода $\sum \Delta a$ и суммарный привес катода $\sum \Delta k$) определяли по методике, описанной в [1].

Размер образцов для исследований составлял 10×10×5 мм, площадь обрабатываемой поверхности – 1 см².

Изготовление шлифов для структурных исследований проводили на полировальной машине фирмы «Struers» «RotoPol-21» с приставкой для работы в автоматическом режиме «RotoForge» с применением суспензий с дисперсностью поликристаллических алмазов 6, 3, 1 мкм по методике, описанной в [27].

Плотность материалов электродов определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 25281-82. Теплоемкость электродов измеряли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1, теплопроводность – на анализаторе теплопроводности Netzsch LFA 447 NanoFlash. Толщину и сплошность покрытий определяли на оптических микроскопах «Neophot-32» и «Axiovert 25 CA» (Carl Zeiss AG)

с системой анализа изображений «Видеотест», микротвердость – на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 г (ГОСТ 9450-76). Измерение шероховатости (параметр R_a – среднее арифметическое отклонение профиля) проводили на профилографе-профилометре «Абрис-ПМ 7». Структуру и состав электроискровых покрытий изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM-6480LV фирмы «JEOL» с системой микрорентгеноспектрального анализа (ЭДС). Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) полученных электроискровых покрытий до и после испытаний на жаростойкость проводили на дифрактометре ДРОН-3.0 с излучением Cu-K α . Ошибка измерения параметров решеток составляла 5·10⁻⁵ нм. Съемка велась по точкам (шаговое сканирование) в интервале углов 2 θ 10°–110°, шаг съемки составлял 0,1°, экспозиция – 3 с. Качественный и количественный фазовый анализ был установлен путем обработки полученных спектров по методике [28–29].

Жаростойкость покрытий оценивали по привесу окисленных на воздухе образцов в электропечи марки SNOL 7,2/1200. Покрытия на образцы наносили со всех сторон при производительности ЭИЛ обработки 10 мин/см². Образцы с покрытиями помещали в алундовые тигли, которые были установлены на одну платформу. Привес образцов определяли на весах AND GR-202 с точностью 10⁻⁴ г через 0,25, 0,5, 1, 2, 3, 4, 6 часов и далее каждые 6 часов. Температура эксперимента составляла 750 °С, продолжительность – 30 часов. Массовый показатель окисления (K, г/м²) – изменение массы образца в результате окисления, отнесенное к единице поверхности [30], определяли по формуле:

$$K = \frac{m_1 - m_0}{S_0}, \quad (1)$$

где m_0 – начальная масса образца, г; m_1 – масса образца с продуктами окисления, г; S_0 – площадь поверхности образца, м².

Трибологические свойства покрытий исследовали на трибометре фирмы «CSM Instruments» (Швейцария) по схеме «стержень-диск» с возвратно-поступательным движением. В качестве контртела использовали шарики из сплава WC – 6% Co диаметром 3 мм. Линейная скорость образцов с покрытием составляла 10 см/с, нагрузка – 1,0 Н, длина пробега контртела – 100 м, длина бороздки износа – 8 мм. Величину приведенного износа (глубину дорожки износа) покрытий после трибологических испытаний измеряли на оптическом профилометре Veeco WYKO NT 1100.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На массоперенос электродного материала оказывает заметное влияние его состав и структура. Структура сплавов системы Ti-Zr-C-связка представляет собой зерна на основе карбида титана (Ti, Zr)C и карбида циркония (Zr, Ti)C, окруженные связкой [26]. Фазовые составы связки в СВС-сплавах марки КТЦ несколько различаются, несмотря на то что соотношение элементов связки H при зашихтовке не меняется. Так, при $H = 5\%$ фазовый состав связки в продуктах синтеза описывается формулой $(\text{Ni}, \text{Co})(\text{Ti}, \text{Zr})_2$, что соответствует твердому раствору на основе фазы Лавеса NiTi_2 , а при $H = 20$ и 30% – соединению $\text{Ti}(\text{Ni}, \text{Co})$. С увеличением H с 5 до 30% происходит уменьшение размера карбидных зерен с 4,4 до 2,0 мкм, а толщина прослойки между карбидными зёрнами при этом возрастает с 0,2 до 4,0 мкм. Это видно из характерных микроструктур сплавов КТЦ 1-1-5 и КТЦ 1-1-30, приведенных на рис. 1. Образование несвязанных карбидных зерен, разделенных относительно легкоплавкой металлической связкой, является важным критерием качества электродного материала. Подобная структура характеризуется высокой эрозионной способностью в дуге разряда, поскольку после расплавления связки заметно растёт массоперенос с анода на катод [1–2].

Теоретически оценить характер взаимодействия между электродом и подложкой и, следовательно, предсказать состав покрытия позволяет критерий Палатника [31], который связан только с физическими константами материалов электродов и не учитывает динамику процесса выделения энергии в межэлектродном промежутке и на электродах.

Соотношение, описывающее процессы переноса, имеет следующий вид:

$$\frac{\tau_a}{\tau_k} \cong \frac{C_a \rho_a \lambda_a (T_a - T_0)^2}{C_k \rho_k \lambda_k (T_k - T_0)^2}, \quad (2)$$

где τ_a и τ_k – характерные времена эрозии (образования очагов плавления в зоне разряда) анода и катода соответственно; $C_{a,k}$ – теплоемкость, Дж/(кг·К); $\rho_{a,k}$ – плотность, кг/м³; $\lambda_{a,k}$ – теплопроводность, Вт/(м·К); $T_{a,k}$ – температура плавления, К; T_0 – температура окружающей среды, К [2].

Несмотря на то что приведенное соотношение (2) не может являться общим критерием, тем не менее при постоянных значениях длительности и энергии импульсного разряда его можно использовать для качественной оценки трех видов взаимодействия между анодом и катодом, выполненных из различных материалов:

а) если $\tau_a \ll \tau_k$, то образуется покрытие на твердой поверхности катода;

б) при $\tau_a \sim \tau_k$ возможно образование покрытия в виде сплава из материалов анода и катода;

в) когда $\tau_a \gg \tau_k$, образование покрытий на катоде мало вероятно [2].

Для расчета указанного критерия в работе проведено измерение плотности, теплоемкости и теплопроводности материалов анодов. Полученные значения, а также данные справочников [32–33] для материалов катодов, необходимые для расчета критерия Палатника, представлены в табл. 1. Результаты расчета критерия Палатника (τ_a/τ_k) представлены в табл. 2.

Из расчета следует, что применение в качестве электродного материала СВС-сплавов марки КТЦ должно обеспечить формирование качественных покрытий на подложках из титанового сплава и стали.

Увеличение концентрации связки в электроде приводит к незначительному уменьшению значения критерия Палатника с 0,45 до 0,39 (табл. 2) при обработке титанового сплава и с 0,34 до 0,30 при использовании стальной подложки. Более низким значениям критерия Палатника соответствуют быстрое образование очагов плавления и испарения на электроде и, следовательно, повышение интенсивности массопереноса, а также большая доля материала электрода в составе образующегося покрытия.

Стоит отметить, что соотношение (2) не учитывает большое число факторов, влияющих на полярный перенос при ЭИЛ. Поэтому критерий Палатника дает лишь предварительную оценку возможности переноса и формирования покрытий из материала анода на катоде [2].

По аналогии с [34] для оптимизации частотно-энергетического режима нанесения покрытия выбрали электрод с концентрацией связки 30%, позволяющий получить равномерный слой покрытия. При этом данный электрод характеризуется и минимальным критерием Палатника (табл. 2). Кинетические зависимости суммарной эрозии анода КТЦ 1-1-30 и суммарного привеса катода из титанового сплава ВТЗ-1 при энергии импульсного разряда 0,12 и 0,06 Дж и частоте 500 Гц приведены на рис. 2.

Видно, что в случае высокоэнергетического режима 1 ($E = 0,12$ Дж) наблюдаются большие значения суммарной эрозии анода ($\sum \Delta a = 24,4 \cdot 10^{-4}$ см³) и суммарного привеса катода ($\sum \Delta k = 5,0 \cdot 10^{-4}$ см³) после 10 минут обработки.

На низкоэнергетическом режиме 2 ($E = 0,06$ Дж) также происходит устойчивый массоперенос материала анода на катод, но значения $\sum \Delta a$ и $\sum \Delta k$ ниже ($\sum \Delta a = 6,4 \cdot 10^{-4}$ см³, $\sum \Delta k = 2,9 \cdot 10^{-4}$ см³).

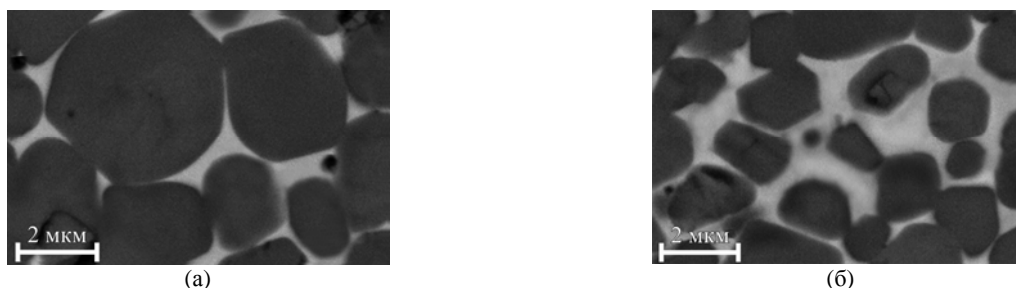


Рис. 1. Микроструктура электродов: (а) – КТЦ 1-1-5; (б) – КТЦ 1-1-30.

Таблица 1. Физические характеристики электродных материалов

Характеристика	Катод		Анод		
	Ti	сталь X12МФ	КТЦ 1-1-5	КТЦ 1-1-20	КТЦ 1-1-30
λ , Вт/(м·К)	21,6*	22,4**	10,9	10,4	9,9
C_p , Дж/(Кг·К)	528*	462**	623	578	536
$T_{пл}$, К	1944*	1793**	1583 (для TiNi***)		
ρ , кг/м ³	4500*	7700**	5174	5392	5690

* По данным [32]; ** по данным [33]; *** по данным работы [26] структура электродов КТЦ состоит из карбидных зерен, окруженных прослойкой на основе интерметаллида TiNi. Для расчетов использовали температуру плавления наиболее легкоплавкой фазы (TiNi).

Таблица 2. Расчетные значения критерия Палатника

Электродный материал	τ_a/τ_k	
	Подложка ВТ3-1	Подложка X12МФ
КТЦ 1-1-5	0,45	0,34
КТЦ 1-1-20	0,42	0,32
КТЦ 1-1-30	0,39	0,30

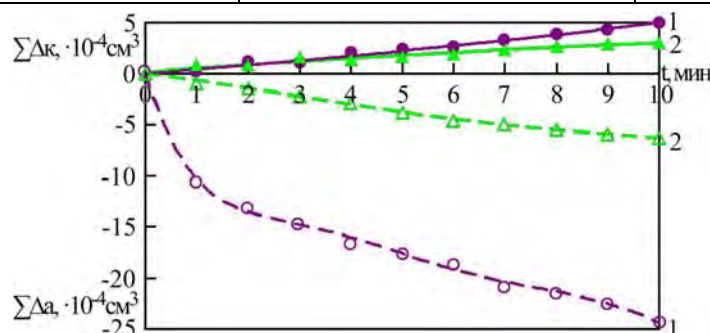


Рис. 2. Зависимость суммарной эрозии анода $\Sigma\Delta a$ (пунктирная линия) и суммарного привеса катода $\Sigma\Delta k$ от времени ЭИЛ-обработки. Электродный материал КТЦ 1-1-30. Подложка ВТ3-1. (1 – $E = 0,12$ Дж; 2 – $E = 0,06$ Дж).

Уменьшение энергии повышает эффективность нанесения покрытий (за счет слабой эрозии электродного материала коэффициент переноса ($K_n = \Sigma\Delta k/\Sigma\Delta a$ [1]) составляет 46%), а также снижает шероховатость поверхностного слоя – $R_a = 2,0$ мкм (V6 класс). При высокоэнергетическом режиме соответственно коэффициент переноса – 20%, $R_a = 2,9$ мкм (V5 класс). Низкоэнергетический режим является более эффективным для проведения электроискровой обработки дисперсионно-твердеющими электродами с различным содержанием связки. Поэтому дальнейшие исследования кинетики формирования покрытий выполнялись в режиме 2.

Зависимости суммарной эрозии анода $\Sigma\Delta a$ и суммарного привеса катода $\Sigma\Delta k$ от времени ЭИЛ при использовании электродных материалов КТЦ приведены на рис. 3. В табл. 3 представле-

ны параметры процесса ЭИЛ на титановом сплаве и стали.

Процесс электроискровой обработки в выбранном режиме характеризовался стабильностью, устойчивым массопереносом продуктов эрозии, как на титановую, так и стальную подложку. Экспериментально показано, что при обработке титановых и стальных подложек максимальная величина суммарной эрозии ($\Sigma\Delta a$) наблюдается у электродного материала с 5% содержанием связки. Величина эрозии электрода с 30% связки больше, чем сплава с 20% связки.

При обработке титанового сплава максимальная величина $\Sigma\Delta k$ наблюдается для электрода с 30% связки, при этом привес на катоде при использовании электрода с 5% связки выше, чем с 20%.

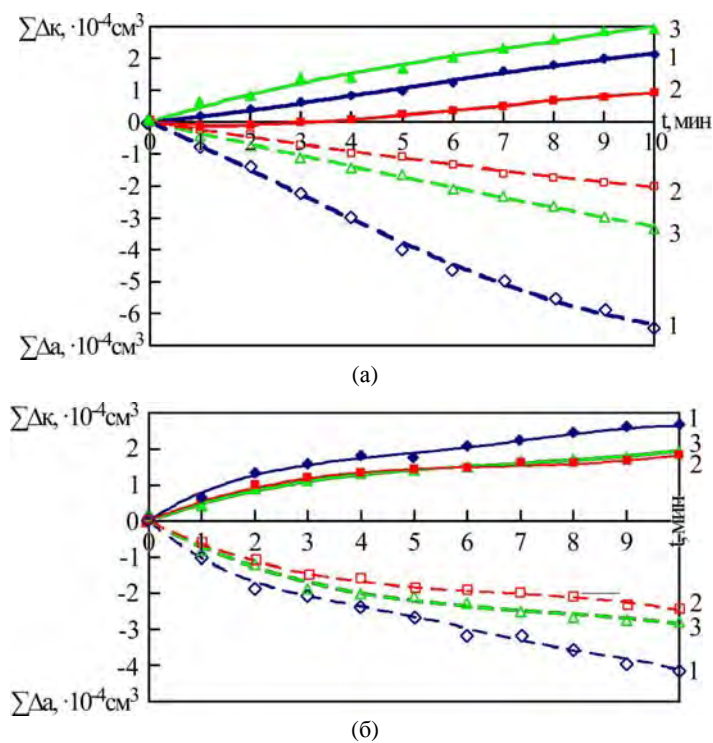


Рис. 3. Зависимость суммарной эрозии анода $\Sigma\Delta a$ (пунктирная линия) и суммарного привеса катода $\Sigma\Delta k$ от времени ЭИЛ: (а) – подложка ВТЗ-1; (б) – подложка Х12МФ (1 – КТЦ 1-1-5; 2 – КТЦ 1-1-20; 3 – КТЦ 1-1-30).

Таблица 3. Параметры процесса ЭИЛ

Параметр	Электродный материал					
	КТЦ 1-1-5	КТЦ 1-1-20	КТЦ 1-1-30	КТЦ 1-1-5	КТЦ 1-1-20	КТЦ 1-1-30
	ВТЗ-1			Х12МФ		
$\Sigma\Delta a, 10^{-4} \text{ см}^3$	6,4	2,0	3,4	4,2	2,4	2,8
$\Sigma\Delta k, 10^{-4} \text{ см}^3$	2,1	0,9	2,9	2,6	1,8	1,9

Максимальный привес на стали отмечен для сплава КТЦ 1-1-5. Увеличение связи с 20 до 30% способствует незначительному росту величины $\Sigma\Delta k$ (табл. 3).

Эрозия материала анода проходит в жидком, парообразном и твердом состояниях [1–2]. Согласно критерию Палатника, электрод, содержащий 5% связки, должен подвергаться эрозии медленнее, чем электроды с 20 и 30% связки. Однако невыполнение данного условия, вероятно, связано с тем, что в случае карбидной керамики с содержанием связки 5% интенсивная эрозия анода начинается только после образования на его торце вторичной структуры. Вторичная структура, как было показано ранее [22–24], является следствием пропитки карбидной композиции расплавом катода (титаном или сталью). Поэтому отсутствует прямая корреляция величины эрозии с теплофизическими свойствами электродов.

Стоит также отметить, что твердые и хрупкие частицы продуктов эрозии (электродного материала), первоначально закрепившиеся на подложке, могут скалываться при последующем попадании на них искрового разряда, а также при

механических воздействиях вибрирующего электрода [1].

Свойства сформированных покрытий представлены в табл. 4. Покрытия имеют высокую сплошность (100%), удовлетворительную толщину (10–14 мкм), шероховатость ($R_a = 2,0\text{--}2,6$ мкм на ВТЗ-1 и $R_a = 0,8\text{--}1,4$ мкм на Х12МФ) и микротвердость (10,6–11,8 ГПа на ВТЗ-1 и 9,1–10,7 ГПа на Х12МФ). Видно, что в результате ЭИЛ обработки микротвердость поверхностного слоя повышается в 3,5–5,9 раза в зависимости от материала электрода и подложки.

Микротвердость покрытий из электродов КТЦ-1-1 сопоставима с микротвердостью покрытий из известного СВС-электрода СТИМ-40НА (TiC-NiAl) – соответственно 11,7 ГПа на титановом сплаве ОТ4-1 [35] и 11,3 ГПа на стали Х12МФ [36], а также с микротвердостью покрытий на титановом сплаве ВТ-20 из модифицированных нанодисперсным компонентом электродных материалов СТИМ-40НАОКн (TiC-NiAl-ZrO₂^{нано}; 11,1 ГПа), СТИМ-40ТАКВн (TiC-TiAl-WC^{нано}; 10,8 ГПа), СТИМ-9/20АОКн (TiB-TiAl-ZrO₂^{нано}; 10,8 ГПа), широко распространенным в практике ЭИЛ твердого сплава ВК8 (WC-Co;

Таблица 4. Свойства электроискровых покрытий

Свойство	Электродный материал					
	КТЦ 1-1-5	КТЦ 1-1-20	КТЦ 1-1-30	КТЦ 1-1-5	КТЦ 1-1-20	КТЦ 1-1-30
	ВТЗ-1			Х12МФ		
Сплошность, %	95	100	100	80	95	95
Толщина, мкм	14	11	11	10	12	13
Микротвердость *, ГПа	11,8	10,7	10,6	10,7	9,3	9,1
K_y^{**}	5,9	5,4	5,3	4,1	3,6	3,5
Шероховатость R_a , мкм	2,6	2,3	2,0	1,4	1,1	0,8
K_{mp} , K^{-1}	0,58	0,40	0,38	0,59	0,60	0,60

* Микротвердость титанового сплава ВТЗ-1 – 2,0 ГПа, стали Х12МФ – 2,6 ГПа.

** K_y – коэффициент упрочнения, равен отношению микротвердости покрытия к микротвердости подложки [1].

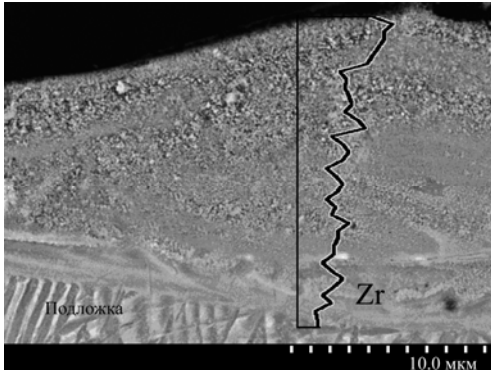


Рис. 4. Микроструктура ЭИЛ-покрытий. Электрод КТЦ 1-1-30. Подложка – титановый сплав ВТЗ-1.

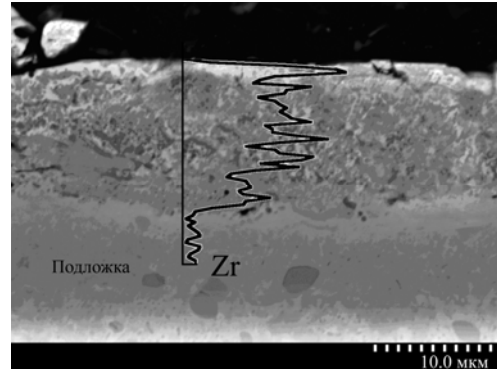


Рис. 5. Микроструктура ЭИЛ-покрытий. Электрод КТЦ 1-1-30. Подложка – сталь Х12МФ.

11,1 ГПа) и наноструктурированного материала ЭС СНМ 8 ((WC-Co)^{нано}; 12,0 ГПа) [37].

Характерные микроструктуры покрытий и распределение элементов приведены на рис. 4 и 5. Количество дефектов (поры, трещины) в поверхностных слоях минимально. Трещин на границе подложка-покрытие не обнаружено, что свидетельствует о высоком качестве нанесенного слоя. В поверхностном слое покрытия из КТЦ 1-1-30 на титановом сплаве наблюдаются более крупные карбидные зерна размером ~ 270 нм по сравнению с объемом покрытия, где размер зерен не превышает 150 нм (рис. 4). Максимальная концентрация Zr (элемент материала анода) наблюдалась на поверхности (слой толщиной 3–5 мкм) и уменьшалась к границе покрытия с подложкой.

В аналогичном покрытии на стали Х12МФ наблюдается (рис. 5) более равномерное распределение Zr по толщине. Размер карбидных зерен порядка 1 мкм. Вероятно, характер распределения и размер зерен карбидной фазы зависят от условий формирования покрытий и теплофизических свойств подложки.

Рентгеноструктурным фазовым анализом установлено, что покрытия являются многофазными и состоят из сложного карбида (Ti, Zr)C и твердых растворов на основе α -Ti и β -Ti (при нанесении на титановую подложку) или α -Fe и γ -Fe (для покрытий на стали). С увеличением содержания связки в электроде количество карбидной фазы (Ti, Zr)C в покрытии уменьшается с

75 до 47% (на ВТЗ-1) и с 50 до 33% (на Х12МФ), а содержание фаз на основе Ti и Fe увеличивается: α -Ti – с 14 до 30%, β -Ti – с 11 до 23%; α -Fe – с 20 до 24%, γ -Fe – с 30 до 43%.

Твердые растворы на основе титана и железа образуются в результате взаимодействия материалов электродов в процессе ЭИЛ. Присутствие высокотемпературных фаз β -Ti и γ -Fe свидетельствует о высоких температурах в процессе обработки и быстрой закалки.

Кинетические зависимости окисления образцов с покрытиями на титановом сплаве, представленные на рис. 6а, описываются логарифмическими уравнениями (табл. 5). Логарифмический закон имеет место, когда происходят либо уплотнение защитной оксидной пленки, либо появление в ней дефектов в виде пузырей или расслоений, тормозящих процессы встречной диффузии ионов кислорода и металла [38–39].

Окисление образца без покрытия подчиняется параболическому закону (рис. 6б, табл. 5). Параболический закон соответствует условиям, при которых скорость окисления определяется встречной диффузией кислорода и металла через достаточно толстую пленку продуктов их взаимодействия [38–39].

Окисление образцов из стали Х12МФ с покрытием из электрода с 5% связки (рис. 6б) подчиняется линейному закону, что, вероятно, связано с недостаточной сплошностью (80%) покрытия и преимущественным окислением подложки на непокрытых участках. Окисление об-

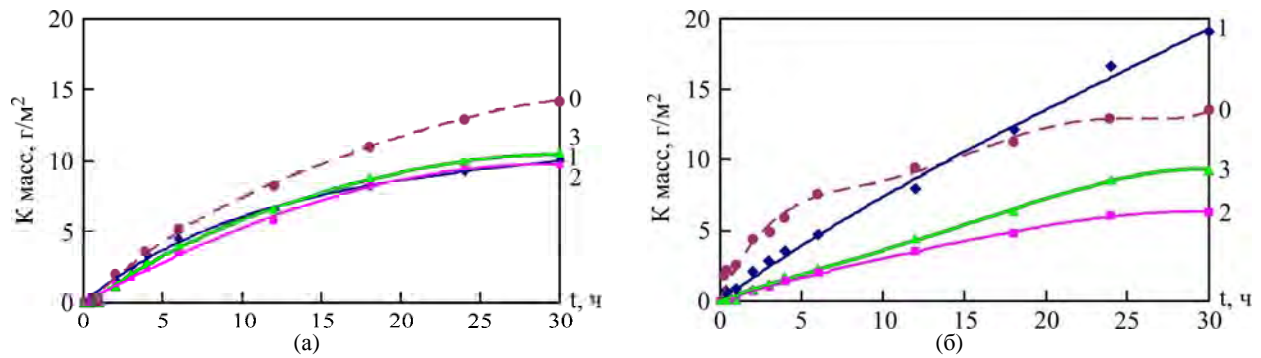


Рис. 6. Кинетика окисления ЭИЛ-покрытий: (а) – подложка VT3-1; (б) – подложка X12MФ (0 – образец без покрытия (пунктирная линия); 1 – КТЦ 1-1-5; 2 – КТЦ 1-1-20; 3 – КТЦ-1-1-30).

Таблица 5. Уравнения кинетики окисления исследуемых образцов с покрытиями системы Ti-Zr-C со связкой

Образец	Аппроксимирующие уравнения	
	Подложка	
	VT3-1	X12MФ
Без покрытия	$\Delta m/S = 12,1 \cdot \ln(0,079 \cdot \tau + 1)$	$\Delta m/S = 3,13 \cdot \tau^{0,439}$
Покрытие КТЦ 1-1-5	$\Delta m/S = 7,39 \cdot \ln(0,114 \cdot \tau + 1)$	$\Delta m/S = 0,655 \cdot \tau$
Покрытие КТЦ 1-1-20	$\Delta m/S = 7,8 \cdot \ln(0,092 \cdot \tau + 1)$	$\Delta m/S = 0,404 \cdot \tau^{0,83}$
Покрытие КТЦ 1-1-30	$\Delta m/S = 5,32 \cdot \ln(0,195 \cdot \tau + 1)$	$\Delta m/S = 0,427 \cdot \tau^{0,923}$

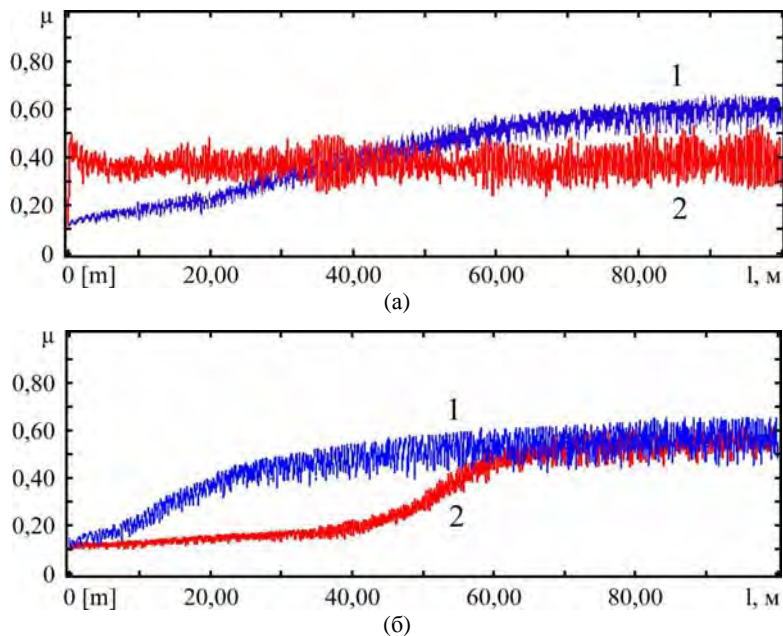


Рис. 7. Зависимость коэффициента трения (μ) от длины пробега (l): (а) – подложка VT3-1; (б) – подложка сталь X12MФ (1 – электрод КТЦ 1-1-5; 2 – электрод КТЦ 1-1-30).

разцов с покрытиями на стали X12MФ, полученных из электродов с 20 и 30% связки (рис. 6б), подчиняется параболическому закону (табл. 5). Минимальный массовый показатель окисления имеет покрытие из электрода КТЦ 1-1-20 как на титановой ($9,5 \text{ г/м}^2$), так и на стальной подложках ($6,1 \text{ г/м}^2$).

Сформированные покрытия характеризуются относительно высокими коэффициентами трения – $0,38\text{--}0,58$ на титановом сплаве и $0,58\text{--}0,60$ на стали (рис. 7), но высокой износостойкостью. На всех образцах износ покрытий не наблюдался. Характерный вид поверхности образца после трибологических испытаний приведен на рис. 8.

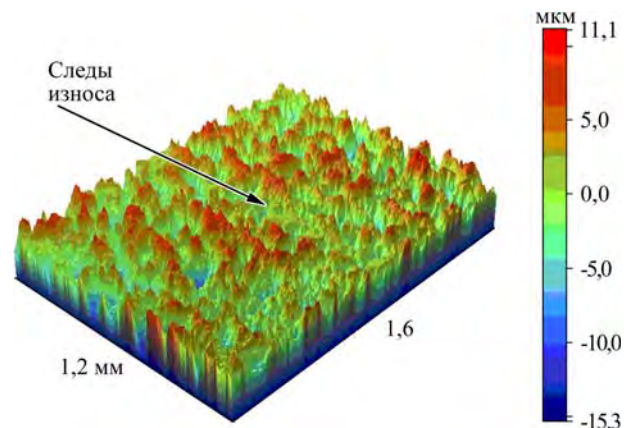


Рис. 8. Рельеф поверхности образцов после трибологических испытаний. Подложка VT3-1. Электрод КТЦ 1-1-5.

Таким образом, в качестве электродов для ЭИЛ использованы дисперсионно-твердеющие СВС-сплавы системы Ti-Zr-C-связка. Изменяя условия их термообработки, можно управлять размером избыточных фаз, выделение которых приводит к росту физико-механических свойств материалов, что, в свою очередь, положительно сказывается на эксплуатационных свойствах ЭИЛ покрытий – приводит к увеличению износо- и жаростойкости. Промышленное применение дисперсионно-твердеющих керамических материалов КТЦ с многокомпонентной связкой в технологии ЭИЛ является перспективным направлением.

ВЫВОДЫ

1. Изучены закономерности формирования электроискровых покрытий на титановых и стальных подложках при использовании СВС-электродов на основе титаноциркониевого карбида с различным содержанием связки (5, 20, 30%). Выбран оптимальный энергетический режим обработки ($E = 0,06$ Дж), характеризующийся устойчивым массопереносом, высоким коэффициентом переноса, низкой шероховатостью покрытий.

2. Покрытия характеризуются высокой сплошностью до 100%, толщиной 10–18 мкм и микротвердостью до 11,8 ГПа. Электроискровая обработка способствует увеличению износо-стойкости и повышению жаростойкости образцов из титанового сплава ВТЗ-1 и стали Х12МФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013–2020 г. г. (проект № К2-2014-012) в части исследования кинетики окисления, а также в рамках проектной части государственного задания № 11.233.2014/К в сфере научной деятельности – исследования особенностей горения и твердофазных превращений при структурообразовании продуктов синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

- Верхотуров А.Д., Подчерняева И.А., Прядко Л.Ф., Егоров Ф.Ф. *Электродные материалы для электроискрового легирования*. М.: Наука, 1988. 224 с.
- Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. Кишинев: Штиинца, 1985. 195 с.
- Бурумкулов Ф.Х., Лезин П.П., Сенин П.В., Иванов В.И., Величко С.А., Ионов П.А. *Электроискровые технологии восстановления и упрочнения деталей машин и инструментов (теория и практика)*. Саранск: Красный Октябрь, 2003. 504 с.
- Лазаренко Н.И. Современный уровень и перспективы развития электроискрового легирования металлических поверхностей. *Электронная обработка материалов*. 1967, (5), 46–58.
- Николенко С.В., Пячин С.А., Пугачевский М.А. Электроискровое легирование поверхности титанового сплава. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2008, (5), 35–40.
- Лузан С.А., Горбачевская О.М. Определение зависимости массопереноса анода при электроискровом легировании стальной поверхности от времени обработки. *Вісник НТУ «ХПИ»*. 2012, (60 (966)), 53–58.
- Бажин П.М., Столин А.М. Метод электроискрового легирования для упрочнения стали 12Х18Н10Т. *Станочный парк*. 2008, (10 (55)), 26–27.
- Timothy Miller, Jia-Ming Lin, Laurent Pirolli, Laurent Coquilleau, Rajesh Luharuka, Andrew V. Teplyakov. Investigation of thin Titanium Carbonitride Coatings Deposited onto Stainless Steel. *Thin Solid Films*. 2012, (522), 193–198.
- Frangini S., Masci A., A Di Bartolomeo. Cr₇C₃-based Cermet Coating Deposited on Stainless Steel by Electrospark Process: Structural Characteristics and Corrosion Behavior. *SURF COAT TECH*. 2002, (149, Issues 2–3), 279–286.
- Корогаев Д.Н., Алимбаева Б.Ш. Повышение эффективности восстановления стальных деталей методом электроискрового легирования. *Вестник СиГАДИ*. 2012, (5 (27)), 30–34.
- Гадалов В.Н., Сальников В.Г., Шестакина С.В., Алехин Ю.Г., Серебровская Л.Н. Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для повышения эксплуатационных свойств деталей и инструмента. *Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии*. 2012, 1(1), 130–133.
- Подчерняева И.А., Панасюк А.Д., Панашенко В.М., Григорьев О.Н., Каюк В.Г., Стеценко В.П., Блощаневич А.М. Электроэрозионная стойкость и структурно-фазовые превращения при электроискровом и лазерном легировании титанового сплава композиционной керамикой на основе систем ZrB₂-ZrSi₂ и TiN-Cr₃C₂. *Порошковая металлургия*. 2008, (1–2), 151–161.
- Михайлов В.В., Гитлевич А.Е., Верхотуров А.Д., Михайлюк А.И., Беяков А.В., Коневцов Л.А. Электроискровое легирование титана и его сплавов, физико-технологические аспекты и возможность практического использования. Краткий обзор. Часть I. Особенности массопереноса, структурные и фазовые превращения в поверхностных слоях, их износо- и жаростойкость. *Электронная обработка материалов*. 2013, 49(5), 21–44.
- Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. *Перспективные материалы и технологии самораспространяю-*

- щегося высокотемпературного синтеза. Учебное пособие. М.: Издательский дом МИСиС, 2011. 377 с.
15. Рогачев А.С., Мукасян А.С. *Горение для синтеза материалов*. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. 400 с.
 16. Мержанов И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. *Физическая химия. Современные проблемы*. 1983, 6–44.
 17. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Юхвид В.И., Ратников В.И. Новые методы получения высокотемпературных материалов, основанные на горении. В кн. *Научные основы материаловедения*. Арзамасов Б.Н. М.: Наука, 1981, 193–206.
 18. Богинский Л.С., Саранцев В.В., Хина Б.Б. Получение электродов для электроискрового легирования деталей с обзаками с использованием технологии сухого изостатического прессования и СВС. *Техника машиностроения*. 2007, (1), 37–48.
 19. Гадалов В.Н., Сальников В.Г., Шестакина С.В., Алехин Ю.Г., Серебровская Л.Н. Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для повышения эксплуатационных свойств деталей и инструмента. *Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии*. 2012, 1(1), 130–133.
 20. Реут О.П., Саранцев В.В., Хина Б.Б., Маркова Л.В. Применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и электроискровой обработки для нанесения композиционных покрытий. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2007, (12), 49–56.
 21. Пантелеенко Ф.И., Столин А.М., Маркова Л.В., Саранцев В.В., Бажин П.М., Азаренко Е.Л. Нанесение карбидных покрытий на режущий инструмент с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и электроискрового легирования. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2012, (2), 24–28.
 22. Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Kudryashov A.E., Vakaev P.V., Petrzhik M.I. Electrospark Coatings Deposited onto an Armco Iron Substrate with Nano and Microstructured WC-Co Electrodes: Deposition Process, Structure, and Properties. *SURF COAT TECH.* 2008, (202), 3715–3722.
 23. Levashov E.A., Zamulaeva E.I., Kudryashov A.E., Vakaev P.V., Petrzhik M.I., Sanz A. Materials Science and Technological Aspects of Electrospark Deposition of Nanostructured WC-Co Coatings onto Titanium Substrates. *Plasma Process and Polymers*. 2007, (4), 293–300.
 24. Levashov E.A., Vakaev P.V., Zamulaeva E.I., Kudryashov A.E., Pogozhev Yu.S., Shtansky D.V., Voevodin A.A., Sanz A. Nanoparticle Dispersion-strengthened Coatings and Electrode Materials for Electrospark Deposition. *Thin Solid Films*. 2006, (515), 1161–1165.
 25. Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Погожев Ю.С., Курбаткин И.И., Замулаева Е.И., Манакова О.С., Хартюк Д.А., Соловьева Ю.Б. Перспективные электродные материалы для технологии импульсного электроискрового легирования. *Труды ГОСНИТИ*. Москва, 2013, 111(ч. 2), 155–159.
 26. Манакова О.С., Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Кочетов Н.А. Особенности горения и структурообразования в СВС-системе Ti – Zr – C – металлическая связка. *Проблемы черной металлургии и материаловедения*. 2012, (3), 38–49.
 27. Bjerregaard L., Geels K., Ottesen B., Ruckert M. *Metallog Guide*. Struers A/S. Denmark, 2000. 115 p.
 28. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. *Рентгенографический и электронно-оптический анализ*. М.: МИСИС, 1994. 328 с.
 29. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов. *Металловедение и термообработка металлов*. 2000, (8), 16–19.
 30. Войтович Р.Ф., Пугач Э.А. *Окисление тугоплавких соединений: справочник*. Киев: Наукова думка, 1968. 84 с.
 31. Палатник Л.С. Фазовые превращения при электроискровой обработке металлов и опыт установления критерия наблюдаемых взаимодействий. *ДАН СССР*. 1953, 89(3), 455–458.
 32. Смитлз К.Дж. *Металлы. Справочник*. М.: Металлургия, 1980. 448 с.
 33. Чиркин В.С. *Теплофизические свойства материалов. Справочник*. М.: ФИЗМАТГИЗ, 1959. 356 с.
 34. Шевелева Т.А., Верхотуров А.Д., Николенко С.В., Комарова Г.П. Влияние добавок датолитового концентрата в электродные материалы TiC-Ni-Mo на свойства поверхностного слоя сталей после электроискрового легирования. *Электронная обработка материалов*. 1991, (1), 26–30.
 35. Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Погожев Ю.С., Вакаев П.В., Свиридова Т.А., Замулаева Е.И., Милонич С., Тодорович М. Исследование влияния параметров импульсных разрядов на массоперенос, структуру, состав и свойства электроискровых покрытий на основе TiC-NiAl, модифицированных нанодисперсными компонентами. *Известия ВУЗов. Цветная металлургия*. 2004, (6), 39–46.
 36. Кудряшов А.Е., Левашов Е.А., Аксенов Л.Б., Петров В.М. Применение наноструктурированных электродов в технологии электроискрового упрочнения штамповых сталей. *Материалы международной научно-технической конференции «Современное материаловедение и нанотехнологии»*. Комсомольск-на-Амуре: ГОУВПО «КнАГТУ». 2010, 1, 570–576.
 37. Кудряшов А.Е., Левашов Е.А., Ветров Н.В., Шалькевич А.Б., Иванов Е.В., Солнцева И.С. Новый класс электроискровых покрытий для изделий из титановых сплавов, работающих в экстремальных условиях эксплуатации. *Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2008, (3), 34–45.

38. Ефремов А.П. *Химическое сопротивление материалов. Учебное пособие*. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. 254 с.
39. Азаренков Н.А., Литовченко С.В., Неклюдов И.М., Стоев П.И. *Коррозия и защита металлов. Часть I. Химическая коррозия металлов. Учебное пособие*. Харьков: ХНУ, 2007. 187 с.

Поступила 16.07.14

После доработки 29.08.14

Summary

The work was carried out to study the kinetics of mass transfer composite dispersion-hardened electrode materials Ti-Zr-C-binder by electrospark deposition (ESD), as well as to study the structure, composition, and properties of the deposited coatings. Titanium alloy VT3-1 and instrumental steel H12MF were used as substrate materials (cathodes). The coatings were deposited by a universal bench mark "ALIER-METAL 2002" at two different pro-

cessing modes: 0.06 J and 0.12 J. Both the composition and structure of the resulting coatings were studied. The coatings formed are multiphase, composed of carbide (Ti, Zr)C and solid solutions based on α -Ti and β -Ti (when applied to a titanium substrate) or α -Fe and γ -Fe (coatings on steel). The following coating properties were determined: thickness, continuity, microhardness, roughness, heat resistance, as well as tribological properties. The deposited coatings are characterized by a high continuity – up to 100%, thickness of 10–18 μm , and microhardness – up to 11.8 GPa. The ESD increases the wear- and heat resistances of the samples on the VT3-1 titanium alloy and H12MF steel.

Keywords: dispersion-hardened ceramic electrode materials, electrospark deposition (ESD), kinetics of mass transfer, phase composition, structure, heat resistance, tribological properties.

Формирование полостей при электрохимическом гравировании сталей

С. И. Галанин, С. А. Шорохов, А. А. Магзелёва

Костромской государственной технологической университет,
ул. Лесная, 5, г. Кострома, 156005, Россия, e-mail: sgalanin@mail.ru

Исследована динамика формирования полостей и разработаны технологические рекомендации по электрохимическому гравированию сталей 40X, 5XHM, 40X13, У8 в растворах нейтральных солей при нерегулируемых межэлектродных расстояниях с учетом их микроструктуры.

Ключевые слова: электрохимическое гравирование сталей, формирование полости, микроструктура стали.

УДК 669.017:621.352

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическое гравирование (ЭХГ) – разновидность электрохимической обработки (ЭХО) на неконтролируемых межэлектродных расстояниях, которому чаще всего подвергаются поверхности металлов и сплавов высокой твердости и прочности, а также изделий со сложно-профилированной поверхностью и с труднодоступными для механической обработки местами. Распространено при вытравливании полостей глубиной 0,01–0,2 мм с использованием различных масок, формирующих рисунки и надписи [1]. При этом форма (геометрические параметры) полостей чрезвычайно важна в случае дальнейшего инкрустирования полученного рисунка (заполнения полостей и углублений) цветными и драгоценными металлами, холодными и горячими эмалями.

Геометрия формируемых полостей определяется механизмом анодного растворения в процессе ЭХО, зависит от множества факторов: составов обрабатываемого сплава и электролита, плотности тока, температуры, зависимости выхода по току от плотности тока, гидродинамических условий, наличия и протекания явлений пассивации анодной поверхности, глубины полостей и др. [2–5].

В работе исследовалась динамика изменения формы образуемых в процессе ЭХГ полостей на различных сталях в нейтральных растворах солей. Сделана попытка определения влияния микроструктуры сталей на процесс ЭХГ. На основании экспериментальных результатов выявлены оптимальные составы электролитов и режимы обработки.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ЭХГ проводилось на поверхности плоских образцов из сталей марок 40X, 40X13, 5XHM, У8 (табл. 1) [6].

На анодную поверхность наносилась полимерная самоклеющаяся пленка с прямоугольными вырезами размером 1,5×10 мм. Пластинчатые катоды – из стали 12X18H9T. Электролиты – водные растворы нейтральных солей (табл. 2).

Оптимальные режимы обработки (использованные при исследованиях) заранее определялись экспериментально: температура электролита $t = 15\text{--}25^\circ\text{C}$, анодная плотность тока $i = 4 \text{ A/cm}^2$, продолжительность обработки $\tau = 10, 20, 50, 70, 90, 180$ мин.

Электролит в ванне перемешивался лопастной мешалкой. Определялись глубина полости и углы наклона стенок при помощи микроскопа МИС–11 по стандартной методике, где с помощью окуляр-микрометра фиксируются геометрические параметры полости (рис. 1 и 2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние состава электролита и режимов ЭХГ на изменение глубины формируемой полости

Некоторые экспериментальные результаты приведены на рис. 3–6.

Для всех исследованных сталей при одинаковой продолжительности обработки наблюдается совпадающая тенденция изменения глубины формируемой полости в зависимости от состава электролита. Эта глубина при одинаковой продолжительности обработки уменьшается в следующей последовательности электролитов: 3–2–1–4. При увеличении концентрации NaNO_3 уменьшаются скорость растворения и глубина полости. Это, скорее всего, связано с пассивацией поверхности, приводящей к образованию фазовых слоев (пленок) при взаимодействии металла с окислителями, входящими в состав раствора, что осложняет процесс активации поверхности металла. При увеличении концентрации NaCl скорость съема металла и соответственно глубина формируемой полости, наоборот, возрастают,

Таблица 1. Составы исследованных сплавов

Марка стали	Компоненты (массовая доля элементов%)								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo
40X	0,36–0,44	0,17–0,37	0,5–0,8	до 0,035	до 0,035	0,8–1,1	до 0,3	до 0,3	–
5XHM	0,5–0,6	0,1–0,4	0,5–0,8	до 0,03	до 0,03	0,5–0,8	1,4–1,8	до 0,3	0,15–0,3
40X13	0,35–0,44	до 0,6	до 0,6	до 0,03	до 0,025	12–14	до 0,6	–	–
У8	0,75–0,84	0,17–0,33	0,17–0,33	до 0,03	до 0,028	до 0,2	до 0,25	до 0,25	–

Таблица 2. Составы электролитов, г/л

№ электролита	1	2	3	4
Состав	80 NaNO ₃ + 15 NaCl	50 NaNO ₃ + 50 NaCl	100 NaCl	120 NaNO ₃

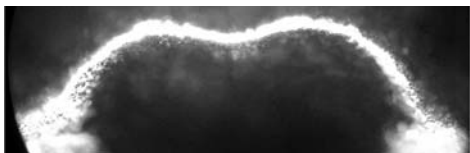
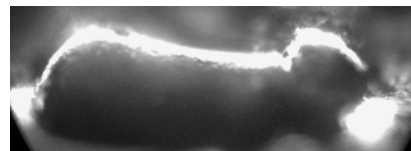
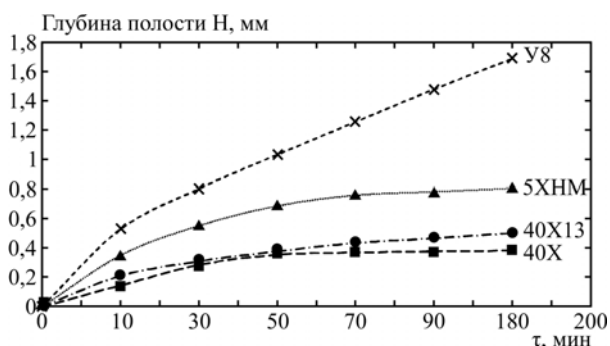
Рис. 1. Сталь У8: NaCl – 100 г/л, $i = 4 \text{ А/см}^2$, $\tau = 30 \text{ мин}$.Рис. 2. Сталь 5XHM: электролит NaCl – 100 г/л, $i = 4 \text{ А/см}^2$, $\tau = 70 \text{ мин}$.

Рис. 3. Изменение глубины формируемой полости в зависимости от продолжительности обработки в электролите № 3.

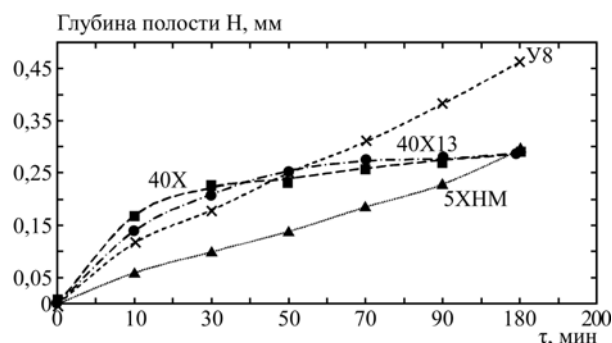


Рис. 4. Изменение глубины формируемой полости в зависимости от продолжительности обработки в электролите № 1.

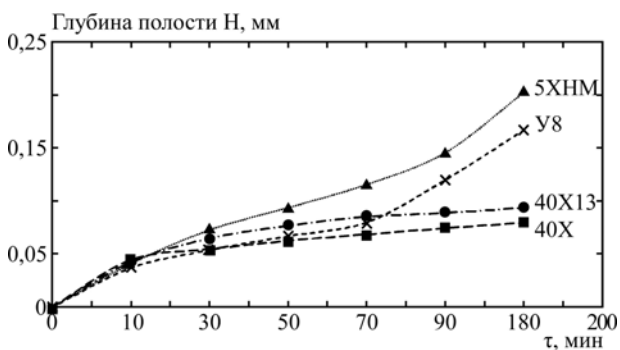


Рис. 5. Изменение глубины формируемой полости в зависимости от продолжительности обработки в электролите № 4.

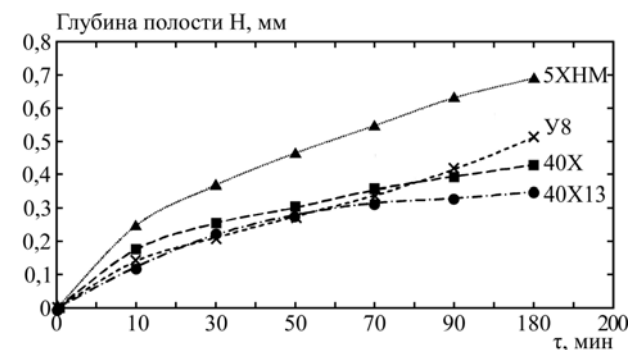


Рис. 6. Изменение глубины формируемой полости в зависимости от продолжительности обработки в электролите № 2.

что обусловлено адсорбционным вытеснением активирующими Cl-ионами пассивирующих ионов с обрабатываемой поверхности.

Наибольшая глубина полости формируется в стали У8 в электролите № 3 – 1,688 мм, наименьшая – в стали 40X в электролите № 4 – 0,08 мм.

Влияние состава электролита и режимов ЭХГ на динамику изменения геометрии формируемой полости

Для интерпретации экспериментальных результатов введем коэффициент растравливания

$K = H/(A-B)$, где H – глубина полости; A и B – минимальная и максимальная ширина полости соответственно (рис. 7).

Полученные экспериментальные зависимости изменения коэффициента растравливания K от продолжительности обработки для различных металлов представлены на рис. 8–11. Нелинейность этих зависимостей с явно выраженными экстремумами может свидетельствовать о переходе обрабатываемой поверхности в глубине и на стенках формируемой полости из активного состояния в пассивное и обратно с соответствующими изменениями выхода по току. Этот пере-

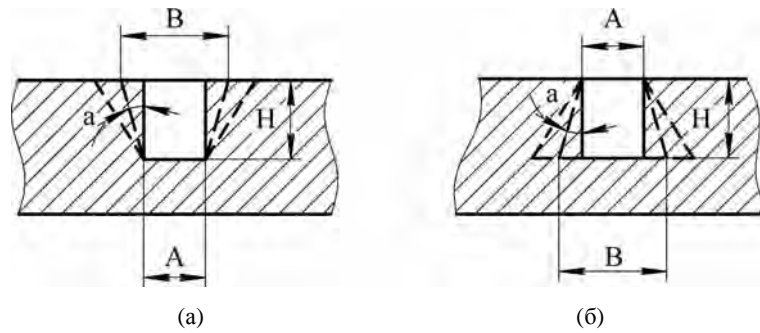


Рис. 7. Схематичное изображение полости в разрезе: (а) – при уменьшении; (б) – при увеличении ширины полости и глубины.

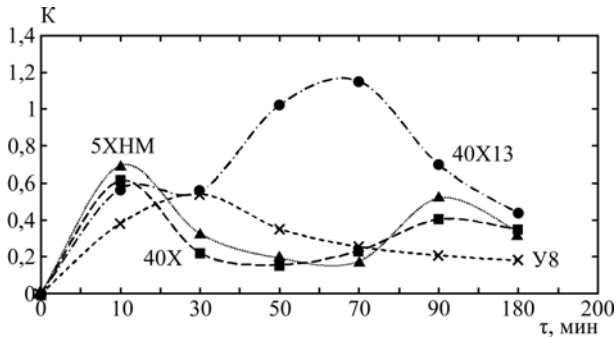


Рис. 8. Изменение коэффициента растравливания K стенок формируемой полости от продолжительности обработки τ на различных сталях в электролите № 1.

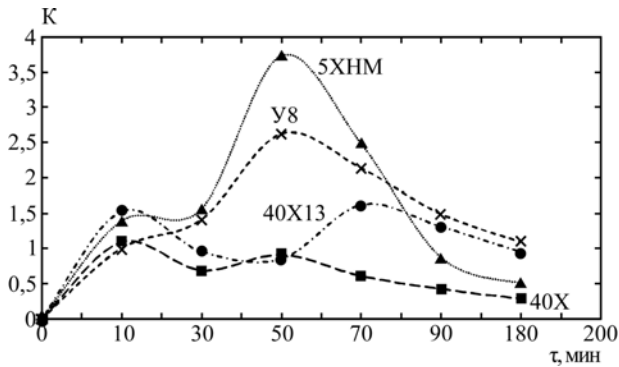


Рис. 10. Изменение коэффициента растравливания K стенок формируемой полости от продолжительности обработки τ на различных сталях в электролите № 3.

ход существенно зависит от составов обрабатываемых сплавов и электролитов, а также от изменения гидродинамики движения электролита в формируемой полости при увеличении ее глубины. Причем форма полости в течение обработки может плавно изменяться от схематично изображенной на рис. 7а к изображенной на рис. 7б и обратно.

Чем больше коэффициент растравливания, тем большей глубины можно формировать полость без изменения ее геометрии. Из приведенных результатов видно, что K на одном и том же металле при смене электролита может изменяться в очень широких пределах. При этом относительно глубокие полости с наилучшими геометрическими параметрами, характеризующиеся максимальным коэффициентом K , на каждом металле формируются в электролитах разных

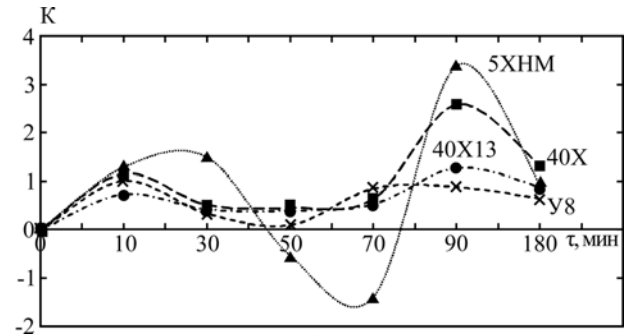


Рис. 9. Изменение коэффициента растравливания K стенок формируемой полости от продолжительности обработки τ на различных сталях в электролите № 2.

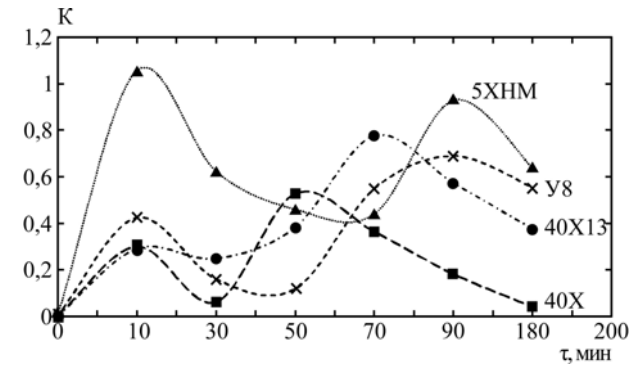


Рис. 11. Изменение коэффициента растравливания K стенок формируемой полости от продолжительности обработки τ на различных сталях в электролите № 4.

составов: для сталей 40X, 40X13, 5XHM – это 50 г/л NaNO_3 + 50 г/л NaCl ; для Y8 – 120 г/л NaCl .

Влияние микроструктуры сталей на процесс ЭХГ

На анодное поведение сталей и процесс ЭХО существенное влияние оказывают их химический и фазовый составы. Последний определяется как химическим составом сплава, так и режимом его термической обработки. Например, у отожженных и закаленных сталей одного химического состава существенно различаются зависимости выхода по току ($ВТ$) от плотности тока при ЭХО. Для отожженной стали $ВТ$ в области низких плотностей тока намного меньше, чем для закаленной, и увеличивается с плотностью тока намного быстрее. Возрастающая же зависимость $ВТ$ от плотности тока очень благоприятна для ЭХО, так как способствует высокой локализации

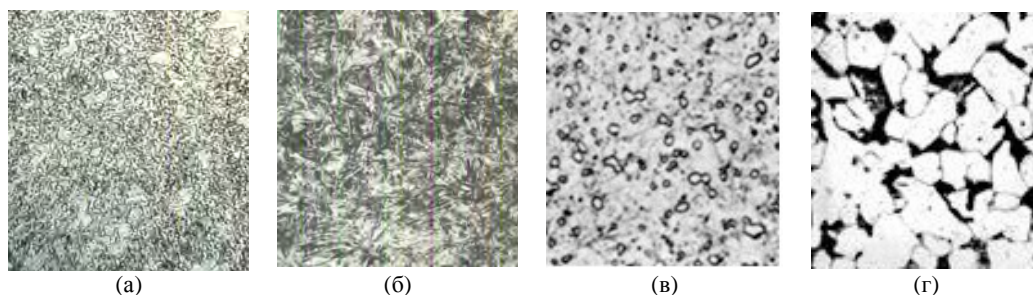


Рис. 12. Микроструктуры исследованных сталей: (а) – У8; (б) – 5ХНМ; (в) – 40Х13; (г) – 40Х.

процесса анодного растворения металла, что необходимо при выполнении ЭХГ сложных рисунков и полостей.

Способность углеродистой стали одного и того же химического состава к анодной пассивации в большей степени зависит от ее структуры. Различия в микроструктуре влияют на производительность и точность ЭХО, а также шероховатость обработанной поверхности углеродистых сталей [3–7].

Микроструктуры исследованных сталей представлены на рис. 12.

Микроструктура эвтектоидной стали У8 (рис. 12а) характеризуется колониями крупнопластинчатого перлита в зернах с хорошо различимой пластинчатой структурой. Такие крупные пластины, как правило, ухудшают механические свойства.

Сталь 5ХНМ после закалки и среднего отпуска имеет мартенситную микроструктуру с карбидами и остаточным аустенитом (рис. 12б).

Микроструктуру стали 40Х13 составляют аустенит, карбиды, мартенсит, легированные хромом, матрица – мартенсит с частицами $Cr_{23}C_6$ (рис. 12в). Образцы подвергались термообработке при $980^{\circ}C$ в течение 15 мин, последующему охлаждению в масле при $400^{\circ}C$ в течение 2 часов и заключительному охлаждению на воздухе. В матрице исходного мартенсита выделились мелкие частицы карбида. Границы первичных аустенитных зерен еще можно распознать благодаря выделениям карбидов.

Микроструктура стали 40Х состоит из перлита и феррита, легированного хромом, субструктура полосчатая, подобная перлиту (рис. 12г).

Влияние микроструктуры различно в зависимости от природы электролита: активирующий, пассивирующий и смешанный.

Анализ зависимостей (рис. 3–6 и 8–11) показывает явное влияние состава и микроструктуры исследованных сплавов на выход по току в рассмотренных электролитах, приводящее к различным скоростям растворения и формированию макро- и микрогеометрии полости.

ВЫВОДЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОСУЩЕСТВЛЕНИЮ ПРОЦЕССА ЭХГ

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о связи микроструктуры сталей с

процессами формирования геометрии паза при ЭХГ. Можно рекомендовать следующие режимы ЭХГ сталей 40Х, 5ХНМ, 40Х13, У8 при $i = 4 \text{ А/см}^2$ в растворах $NaNO_3$ и $NaCl$ при нерегулируемых межэлектродных расстояниях.

1. Для формирования полостей глубиной более 0,2 мм с удовлетворительной геометрией необходим индивидуальный подбор электролитов: для сталей 40Х13, У8 – это 100 г/л $NaCl$; для 40Х, 5ХНМ – 50 г/л $NaNO_3$ + 50 г/л $NaCl$.

2. Для формирования полостей небольшой глубины 0,1–0,2 мм для сталей 40Х13, 40Х рекомендуется использовать 80 г/л $NaNO_3$ + 15 г/л $NaCl$, для сталей У8, 5ХНМ – 120 г/л $NaNO_3$.

3. Для формирования полостей с визуальной гладкой поверхностью обработку рекомендуется проводить в электролите 120 г/л $NaNO_3$.

4. В стали 5ХНМ формируются поднутрения полости в электролите 50 г/л $NaNO_3$ + 50 г/л $NaCl$, время травления 50–70 мин.

5. Анализ зависимостей рис. 3–6 и рис. 8–11 позволяет выявить закономерность: наибольшая глубина травления и максимальный коэффициент K достигаются в активирующих электролитах, наименьшая глубина травления и минимальный коэффициент K – в пассивирующих. Несмотря на то, что в пассивирующих электролитах наблюдается наибольшее растравливание стенок, небольшие значения K объясняются меньшей глубиной травления, чем в активирующих электролитах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yakovets I.V., Zvonkii V.G., Redkozubova O.O., Dikumar A.I. Determining the Degree of Electrochemical Process Localization during Anodic Etching on a Partially Insulated Surface under Controlled Hydrodynamic Conditions. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2005, **41**(3), 1–6.
2. Silkin S.A., Pasinkovskii E.A., Petrenko V.I., Dikumar A.I. Anodic Treatment of Strengthening Coatings in Electrolytes for Electrochemical Machining: II. Micromachining of Steel Surfaces Nitrated by Electrochemical Thermal Treatment: Chloride Solutions. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2012, **48**(1), 1–10.
3. Zhironov A.V., Komarov A.O., Danilov V.V., Shorokhov S.A. Effect of Glycerine Concentration on Dissolution and Oxidation of Mild Steel during Anodic Cementation. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2012, **48**(3), 289–291.

4. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А., Тимонов А.М. *Теоретическая электрохимия*. М.: Студент, 2013. 494 с.
5. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Петренко В.И., Петров Ю.Н. *Электродные процессы и процессы переноса при электрохимической размерной обработке металлов*. Кишинев: Штиинца, 1983. 207 с.
6. Milella Pietro Paolo. *Fatigue and Corrosion in Metals*. Mailand: Springer-Verlag, 2012. 844 p.
7. Mittemeijer Eric J. *Fundamentals of Materials Science*. Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. 500 p.

*Поступила 03.06.14
После доработки 29.08.14*

Summary

Dynamics of the cavities formation is investigated. Technological recommendations are developed for electrochemical engraving of steels 40X, 5XHM, 40X13, Y8 in solutions of neutral salts at unregulated interelectrode distances, taking into account their microstructure.

Keywords: electrochemical engraving of steels, cavity formation, steel microstructure.

Study of Adsorption of Methylene Blue onto Activated Carbon from Lignite

K. Mahmoudi*, N. Hamdi, E. Srasra

*Physical Chemistry Laboratory for Mineral Materials and Their Applications,
National Center for Research in Materials Sciences (CNRSM), B.P.73 – 8020, Soliman-Tunisia*

* e-mail: mahmoudikhaled1984@gmail.com

An adsorbent has been prepared from lignite by chemical activation using $ZnCl_2$. Pore properties of the activated carbon such as the surface area determined by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, pore volume, pore size distribution, and pore diameter were characterized by t -plot based on N_2 adsorption isotherm. The determined surface area of the adsorbent which was primarily contributed by micropores was $600 \text{ m}^2/\text{g}$. Activated carbon from lignite was used to adsorb methylene blue (MB) from an aqueous solution. The effects of the initial dye concentration, agitation time and initial pH have been studied. It was found that the adsorption isotherms followed both Langmuir and Freundlich models. However, the Langmuir model gave a better fit to all adsorption isotherms than the Freundlich one. The kinetics of adsorption of MB has been tested using pseudo-first-order, pseudo-second-order models, as well as the intra-particle diffusion equation. The results obtained show that the adsorption of MB from an aqueous solution onto microporous activated carbon takes place according to the pseudo-second-order model.

Keywords: activated carbon, lignite, adsorption, methylene blue.

УДК 676.164

INTRODUCTION

As the demand for environmental protection increases every year, activated carbons are extensively widely used in industry for purification, separation, and recovery processes. Activated carbon is one of the most widely used materials in water purification because of its tremendous adsorptive capacity due to a large surface area, microporosity, and good corrosion resistance. In general, preparation of activated carbon is commonly realized by chemical or physical activation. Chemical activation can be accomplished in a single step by carrying out thermal decomposition of a raw material with chemical reagents. Chemical activation processes have been carried out with acidic reagents: $ZnCl_2$ [1], H_2SO_4 [2], and H_3PO_4 [3], or with basic reagents: K_2CO_3 [4], KOH [5], $NaOH$ [6], and Na_2CO_3 [7]. It involves pyrolyzing the feedstock in the presence of a chemical activating agent such as H_3PO_4 , $ZnCl_2$, KOH , etc.

Regarding the environmental effect and chemical recovery of those agents, $ZnCl_2$ is the most preferred one. Several researchers have reported the preparation of chemically activated carbons from various raw materials, such as lignine [1], rice [8], olive stones [9], date pits [10], etc. Those materials were particularly chosen to prepare activated carbon due to the presence of high wood fiber content in them. A surface activation technique helps to develop a large superficial area, several surface functions, and the affinity for several adsorbates, but it is expensive. Lignite, used in the present investigation, is an inexpensive, low-rank carbonaceous material with a low heating value.

In the present study, activated carbon from lignite was produced using chemical activation processes. The aim was to investigate the optimum conditions for removing methylene blue (MB) and to calculate the adsorption capacity. In addition, the adsorption mechanism was investigated through two adsorption kinetic models such as the pseudo-first-order model and the pseudo-second-order model.

EXPERIMENTAL

Adsorbate

As the model adsorbate, a cationic dye which is difficult to be degraded in natural environments was selected. A standard stock solution was prepared by dissolving the dye in double distilled water to the concentration of 1000 mg/L .

Working solutions of the desired concentrations were obtained by successive dilutions.

Preparation of activated carbon

The starting lignite was washed with water several times and then dried at 423K . The dried lignite was crushed and sieved, the fractions of the particle size between 0.5 and 1.0 mm being used for the preparation of activated carbon.

The activated carbon sample was produced by chemical activation with zinc chloride (99%) and lignite, from Tunisia (from Tabarka – a coastal town located in north-western Tunisia). Lignite was added to $ZnCl_2$ grains with an impregnant/precursor mass ratio of 2 ($20 \text{ g}/10 \text{ g}$) and was mixed until the total homogeneity. The mixture of natural lignite and the activated reagent ($ZnCl_2$) was heated up to different

final carbonization temperatures in the same furnace at the rate of 10°/min (the activation temperature varied over the range of 300–500°C). A low temperature ramp rate was used to minimize the temperature difference between the mixture and the furnace, to provide sufficient activation time and to avoid a rapid decomposition of the sample. The sample was cooled below 323K before being removed from the furnace. After cooling to room temperature, the activation mixture was washed with hot distilled water several times so as to remove the residual chemical activating agent.

After washing, the sample was dried at 80°C in a vacuum oven for least 2 h in order to obtain activated carbon.

Instrumentation

The spectrophotometric determination of dye was done on a Shimadzu UV–vis spectrophotometer (Model UV-2100S). The pH of the solutions was measured by a microprocessor-based pH meter pH 211. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) method was used to determine the surface area and porosity of the adsorbents. The pore size distribution, surface area (S_{BET}), micro pore volume (V_{micro}) and the total pore volume (V_{TOT}) of the produced carbon were determined from the nitrogen adsorption-desorption isotherm at 77K using a Quantachrome Autosorb 1-MP. S_{BET} was determined by the BET method as in [11] and the t -plot method was used to estimate the volumes of micropores and the micropore surface area. The total pore volume (V_p) was estimated from the amount of nitrogen adsorbed at a relative pressure of $P/P_0 = 0.97$ and the average pore diameter was calculated from $D_p = 4V_p/S_{\text{BET}}$ [12].

The Dubinin-Radushkevich equation

The Dubinin-Radushkevich (DR) equation is usually used to describe adsorption in microporous materials, especially those of a carbonaceous origin, which are the objects of the present paper. In its basic form, the DR equation can be written as:

$$W/W_0 = \exp[-(A/E)^2] = \exp[-(RT \ln(x)/E)^2],$$

where $x = p/p_0$. The characteristic energy E for a given fluid–solid system can be further expressed using a scaling factor J as:

$$E = \beta E_0,$$

where E_0 is the characteristic energy of a “standard” adsorbate with respect to the given solid. The characteristic curve of a system is established by plotting the logarithm of the amount adsorbed W vs $\log^2(1/x)$. This is to test the suitability of the equation and/or to determine its range of applicability. If the equation is applicable, the plot would be a straight line with a slope $(RT/E)^2$ and an intercept

$\log(W_0)$, depicting the characteristic energy and the micropore volume that can be obtained.

The point of zero charge is pH at which the surface has a zero net charge, known as pH_{pzc} . It is characteristic of amphoteric surfaces and is determined by the type of surface sites on solids and their structures. The samples of powders (0.15 g) with 50 mL of 0.01M NaCl solution were shaken in the bottle for 48 h. The initial pH values were adjusted (in the pH range from 3.5 to 10) by adding a small amount of HCl or NaOH solution keeping the ionic strength constant. The final pH was measured after 48 h under agitation at room temperature. The pH_{pzc} of the adsorbent is the point where the curve pH_{final} vs $\text{pH}_{\text{initial}}$ crosses the line $\text{pH}_{\text{initial}} = \text{pH}_{\text{final}}$ [13, 14].

The amounts of acidic functional groups were determined by Boehm’s method of titration with basic solutions of different base strengths: NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ [15, 16]. This was achieved by accurately weighing 1.00 g of the sample into four conical flasks with a stopper.

For this purpose the samples were agitated for at least 16 h with 0.05 N solutions of four bases. The amount of Na^+ ions remaining in the solution was determined by adding an excess of the standard HCl and back-titration. The basic group contents of the oxidized samples were determined with 0.05 N HCl [16, 17].

Adsorption experiments

Adsorption studies were conducted in order to investigate the effect of pH, the effect of the contact time, and of the initial dye concentration on carbon samples.

The batch sorption studies were conducted in a set of 250 ml Erlenmeyer flasks containing 0.10 g adsorbent and 200 mL of the dye solutions with various initial concentrations: 50, 250, 500, 750, 850, and 1000 mg/L. The flasks were agitated in an isothermal shaker at 200 rpm and 30°C until the equilibrium was reached. Dye concentrations in the supernatant solutions were measured by the Lambda Bio 20 UV/Visible spectrophotometer at 664 nm for the MB uptake at equilibrium; q_e (mg/g), was determined by:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{W},$$

where C_0 and C_e (mg/L) are the liquid-phase concentrations of MB at initial and equilibrium, respectively, V (L) is the volume of the solution, and W (g) is the mass of adsorbent used. The effect of pH on dye removal was examined by varying the pH of the solution from 2 to 12, with the initial dye concentration of 1000 mg/L, the activated carbon from lignite dosage of 0.10 g/500 mL, and the adsorption temperature of 30°C. The initial pH of the dye solution

was adjusted by adding 0.10M of HCl or NaOH solution.

The equilibrium data were fitted using the Langmuir and Freundlich isotherm models.

The Langmuir isotherm assumes monolayer adsorption onto a surface containing a finite number of adsorption sites. The linear form of the Langmuir isotherm equation is derived in [20]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 K_L} + \frac{1}{Q_0} C_e,$$

where Q_0 (mg/g) and K_L (dm³/g) are Langmuir constants related to the adsorption capacity and the rate of adsorption.

The Freundlich isotherm assumes heterogeneous surface energies, in which the energy term in the Langmuir equation varies as a function of the surface coverage. The well-known logarithmic form of the Freundlich isotherm is given in [21]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e,$$

where K_F (mg/g) (L/mg) and $1/n$ are the Freundlich adsorption constant and a measure of adsorption intensity, respectively.

The procedure of adsorption kinetic was identical to the adsorption equilibrium where the aqueous samples were withdrawn at different time intervals and the concentrations of dyes were similarly measured. The amount of adsorption at time t , q_t (mg/g), was calculated by:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{w},$$

where C_t (mg/l) is the liquid-phase concentration of a dye at time t . When adsorption is preceded by diffusion through a boundary, the kinetics in most systems follows the pseudo-first-order equation. The first-order expression based on the solid capacity is defined in [22] as:

$$\ln \left(\frac{q_e}{q_e - q_t} \right) = \frac{k_1}{2,303} t,$$

where k_1 (1/h) is the adsorption rate constant. Unlike the pseudo first-order equation, the pseudo second-order equation, as in [23], predicts the behavior over a whole range of adsorption and is represented as:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t,$$

where k_2 (g/mg·h) is the adsorption rate constant of the pseudo second-order equation.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of the prepared adsorbent

Figure 1 shows the N₂ adsorption isotherm of activated carbon produced at the carbonization at 300, 400, 450, and 500°C using ZnCl₂ as reagent. It is evident from the nature of plots that N₂ adsorption

follows isotherm of the type I pattern, characteristics of microporous solids according to the IUPAC classification [24]. Table 1 contains the BET surface area (S_{BET}), the external surface area (including mesopores and macropores area S_{ext}), the micropores surface area (S_{mic}), the total pore volume (V_t), and the average pore diameter (D_p), which are the results obtained by applying the BET equation to the N₂ adsorption at 77K and the DR equation to the N₂ adsorption at 77K.

It was found that the activated carbon at 450°C had a remarkable BET surface area, which was primarily contributed by micropores.

The average pore diameter was 2.6 nm, indicative of its micropores character.

It appears that activated carbon was dominantly micropores. Percentage of micropores area is 82%.

The characteristic energy (E), the micropore surface (S_μ), and the micropore volume (V_μ) of the samples studied are presented in Table 1. These values are obtained by the DR equation.

The surface micropore volume values are in the range 0–492 m²/g. The dimensionless energy of adsorption E ranges from 5 to 6.1 kJ/mol for different samples.

As the surface acidity of carbon increased by chloride zinc activation, its pH_{pzc} was lowered, whereas heat activation at 450°C had a higher value (Table 2). The pH_{pzc} is closely related to the change of acidic or basic properties of carbon (Table 2).

The FTIR spectra of the natural lignite and lignite at 300°C, 400°C, 450°C, and 500°C (all samples were analyzed before adsorption) are given in Figure 2. The spectra present most intense peaks, indicating a relatively high concentration of the relevant functional groups. The broad band between 3200 and 3500 cm⁻¹ can be attributed to -OH stretching vibration of the hydroxyl group. Low absorbance at 2923 and 2855 cm⁻¹ corresponds to the C-H stretching of methylene group. The band at 1625 cm⁻¹ is assigned to the C=O stretching vibrations of quinoid structure [18]. The absorbance at 1400 and 1033 cm⁻¹ arises from the C-O stretching and O-H bending [19]. The presence of peaks at 526 and 473 cm⁻¹ is C-C out of plane bending of aliphatic groups.

Effect of initial pH on adsorption

The magnitude of electrostatic charges imparted by the ionized dye molecules is primarily controlled by the pH of the medium. The amount of the dye adsorbed or the rate of adsorption tends to vary with pH of the aqueous medium.

The experimental results of the adsorption of MB on the natural lignite and corresponding activated carbon as a function of pH at an initial dye concentration of 1000 mg/L and 0.1 g adsorbent dosage is shown in Figure 3.

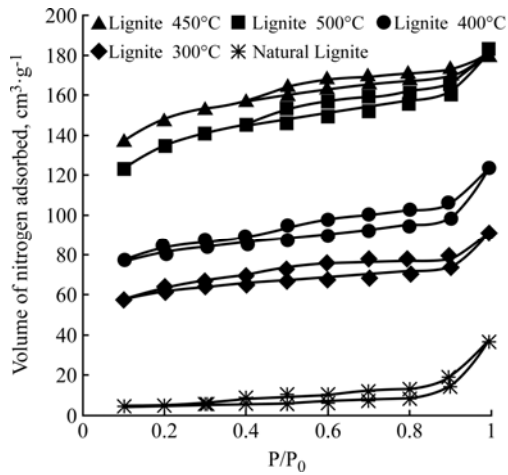


Fig. 1. Nitrogen adsorption isotherms for various activated lignite carbon samples against that of untreated lignite sample.

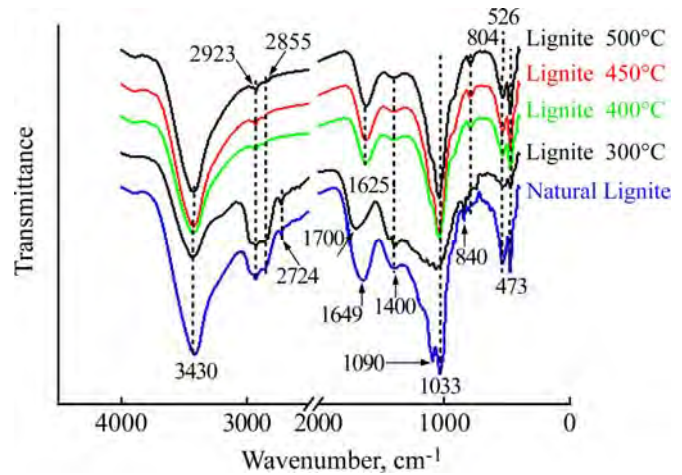


Fig. 2. FTIR spectra of raw lignite and adsorbents prepared by chemical and thermal activation.

Table 1. Physical properties of natural lignite and their corresponding activated carbons

	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	D_p (nm)	D-R Values		
				S_{μ} (m^2/g)	V_{μ} ($cm^3 g^{-1}$)	E (kJ/mol)
Natural lignite	12	0.11	36	0	0	1.1
Lignite 300°C	120	0.16	5.3	98	0.1	5.6
Lignite 400°C	400	0.32	3.2	328	0.19	5.8
Lignite 450°C	600	0.39	2.6	492	0.26	6.1
Lignite 500°C	495	0.34	2.7	406	0.21	6

Table 2. Chemical properties of natural lignite and their corresponding activated carbon

	pH_{pzc}	Total acid (mmol/g)	Total basic (mmol/g)
Natural lignite	4	5.17	0.8
Lignite 300°C	5.3	5.3	0.75
Lignite 400°C	5.5	5.6	0.73
Lignite 450°C	5.9	6	0.70
Lignite 500°C	5.7	5.9	0.71

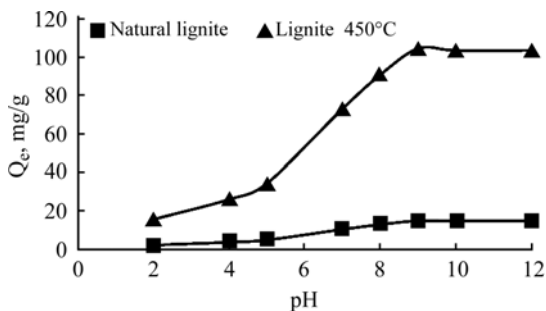


Fig. 3. Effects of solution pH on the adsorptive uptake of MB at 30°C.

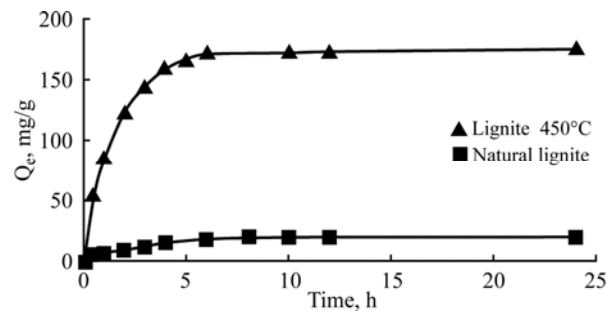


Fig. 4. Adsorption of MB on natural lignite and activated carbon as a function of contact time.

The adsorption behavior of dyes was strongly pH dependent. The highest MB adsorption capacity was experimentally observed at pH 9, this capacity drastically decreased at lower pH values. The reduction of MB removal at pH values about 9 may be ascribed to the increasing repulsive forces between the surface functional groups of AC and MB, which

mainly exist as cations. These results are consistent with the data in literature [25].

Effect of contact time on adsorption

Adsorption experiments were carried out for different contact times and with a fixed adsorbent dosage of 0.1 g at pH = 9. The results in Fig. 4 rep-

Table 3. Isotherms parameters obtained by Langmuir and Freundlich models for removal of MB by activated carbon and natural lignite

Adsorbent	Langmuir Constant			Freundlich Constant		
	K_L (L/mg)	Q_e (mg/g)	R^2	$1/n$	K_f (mg/g)	R^2
Natural lignite	0.487	43.2	0.997	0.323	13.5	0.92
Lignite 450°C	0.106	370.37	0.994	0.39	49.8	0.858

Table 4. Kinetic parameters for the adsorption of MB onto natural lignite before and after activation at 25°C

Adsorbent	$Q_{e,exp}$ (mg/g)	First-order kinetic model			Second-order kinetic model		
		k_1 ($l \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$)	$Q_{e,calc}$ (mg/g)	R^2	k_2 ($g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$)	$Q_{e,calc}$ (mg/g)	R^2
Natural lignite	25	0.482	2.72	0.509	0.117	25.57	0.999
Lignite 450°C	175	0.759	22.5	0.664	0.18	178.57	0.999

resent the adsorption capacity of MB on activated carbon at different contact times as compared to natural lignite that was not carbonized.

For activated carbon from lignite at 450°C, an adsorption capacity of 178 mg/g is obtained at the 6 h contact time, 0.5 g/L adsorbent dose, and pH = 9 for MB. But the maximum adsorption capacity of natural lignite was observed at 25 mg/g for MB at 4 h. Figure 4 also shows that a rapid increase of the MB capacity is achieved during the first hour.

Adsorption isotherms

The adsorption equilibrium data were fitted for the Langmuir and Freundlich isotherms.

The isotherm results indicate that the adsorption of MB onto natural lignite and corresponding activated carbon is consistent with the Langmuir and Freundlich isotherms.

The characteristic parameters of different models as well as the correlation coefficients R^2 are listed in Table 3.

The correlation coefficients calculated for the Langmuir equation fitting are slightly lower than those obtained in the case of the Freundlich equation. However, we think that the Langmuir model is a better description of the experimental system for the present research because the experimental data reaches a saturation plateau at high C_e . This saturation tendency is not included in the Freundlich model.

Adsorption kinetics

Kinetic parameters for the two kinetic models and correlation coefficient are summarized in Table 4.

Table 4 shows that the correlation coefficients of the second-order kinetic model are higher than others. Also, the calculated q_e values very well agree with the experimental data ($q_{e,exp}$). These indicate that the adsorption perfectly complies with the pseudo-second-order reaction as in [26]. Similar kinetic results have been also reported in literature [27–29].

Adsorption mechanism

The adsorption mechanism for the dyes adsorption is electrostatic interaction; the removal capacity of MB is at a maximum within the range of pH 8–9. In this pH range, the surface of activated carbon is negatively charged and MB is positively charged ($-S^+$). The deprotonated groups of activated carbon are mainly carboxylic ($-CO-O^-$) and phenolic ($-O^-$) groups. At the solution pH ≥ 4 , the removal capacity of MB was expected to increase, as the adsorbent was negatively charged and dye molecules were positively charged. The constant adsorption capacity of activated carbon for dyes with the pH ≥ 9 was an indication that the electrostatic mechanism was not the only mechanism for dye adsorption in this system. Activated carbon can also interact with dye molecules via hydrogen bonding and hydrophobic-hydrophobic mechanisms [30].

In order to describe the competitive adsorption, we used the intra particle diffusion model proposed by Weber and Morris [31]. In a liquid-solid system, the fractional uptake of the solute on a particle varies according to r (the particle radius) and a fraction of D (the diffusivity within the particle). The initial rate of the intra particle diffusion was obtained by linearization of the curve $qt = f(t^{1/2})$. The plot of qt against $t^{1/2}$ may present multi-linearity [32]. This shows that two or more steps occur in the adsorption processes. The first sharper portion is instantaneous adsorption stage or external surface adsorption. The second portion presents the gradual adsorption stage; in this stage the intra particle diffusion is rate-controlled. The third portion presents the final equilibrium stage in which the intra particle diffusion starts to slow down because of a low solute concentration in the solution.

The comparison of the diffusion rate constants k_{int-1} and k_{int-2} , for the same adsorbent, shows that $k_{int-2} = 3.83$ (stage 2) has a lower value than $k_{int-1} = 7.17$ (stage 1) for both adsorbents.

The reduction of the adsorption rate in the second stage may be due to pore blockage or steric hin-

drance exerted by the adsorbed MB onto the adsorbent surface. As shown by Fig. 5, the plots of qt vs $t^{1/2}$ did not fit with straight lines passing through the origin as required by Eq. (1), indicating the inapplicability of this model, and the intra particle diffusion was not the rate-controlling step during the adsorption process of MB ions onto AC:

$$q_t = K_{\text{int}} \cdot t^{1/2} + C, \quad (1)$$

where K_{int} is the intraparticle diffusion rate constant ($\text{mg/g}\cdot\text{h}^{1/2}$) and C is the intercept (mg/g) proportional to the boundary layer thickness.

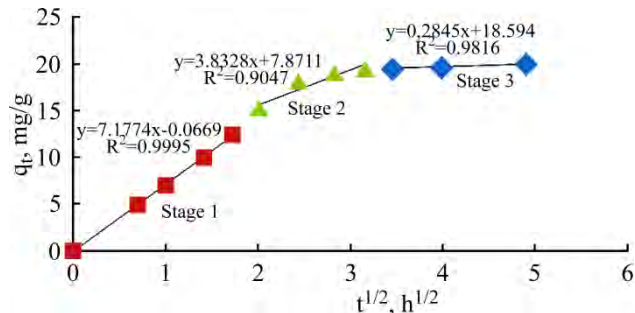


Fig. 5. Intra particle diffusion plots for MB adsorption onto activated carbon.

CONCLUSION

The results of this work can be summarized as follows:

(1) The N_2 adsorption isotherm on activated carbon is of type I. The values of S_{BET} , S_{micro} , V_t and V_{mic} are $600 \text{ m}^2/\text{g}$, $492 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.39 \text{ cm}^3/\text{g}$ and $0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectively. Results show that activated carbon is dominantly micropores. Percentage of micropores area is 82%.

(2) The maximum removal of the dye was observed at $\text{pH} = 9$. Adsorption experiments were carried out for different contact times at different temperatures with a fixed adsorbent dosage of $0.1 \text{ g}/50 \text{ mL}$ at natural pH . The equilibrium time was 6 h.

(3) The adsorption isotherm followed the Langmuir and Freundlich models. The Langmuir model gave a better fit to all adsorption isotherms than the Freundlich one.

(4) The kinetics of adsorption of MB onto natural lignite and corresponding activated carbon was studied by using two kinetic models. The adsorption of MB from aqueous solution onto the microporous activated carbon proceeds according to the pseudo-second-order model which provides the best correlation of the data in all cases.

REFERENCES

- Mahmoudi K., Hamdi N., Kriaa A., Srasra E. Adsorption of Methyl Orange using Activated Carbon Prepared from Lignin by ZnCl_2 Treatment. *Russ J Phys Ch A.* 2012, **86**(8), 1294–1300. doi: 10.1134/S0036024412060180.
- Feng-Chin W., Pin-Hsueh W., Ru-Ling T., Ruey-Shin J. Preparation of Novel Activated Carbons from H_2SO_4 -Pretreated Corncob Hulls with KOH Activation for Quick Adsorption of Dye and 4-chlorophenol. *J Environ Manage.* 2011, **92**(3), 708–713. doi: 10.1016/j.jenvman.2010.10.003
- Prahas D., Kartika Y., Indraswati N., Ismadji S. Activated Carbon from Jackfruit Peel Waste by H_3PO_4 Chemical Activation: Pore Structure and Surface Chemistry Characterization. *Chemical Engineering J.* 2008, **140**(1–3), 32–42. doi: 10.1016/j.cej.2007.08.032
- Mestre A.S., Bexiga A.S., Proença M., Andrade M., Pinto M.L., Matos I., Fonseca I.M., Carvalho A.P. Activated Carbons from Sisal Waste by Chemical Activation with K_2CO_3 : Kinetics of Paracetamol and Ibuprofen Removal from Aqueous Solution. *Bioresource Technol.* 2011, **102**(17), 8253–8260. doi: 10.1016/j.biortech.2011.06.024
- Ferrera-Lorenzo N., Fuente E., Suárez-Ruiz I., Ruiz B. KOH Activated Carbon from Conventional and Microwave Heating System of a Macro Algae Waste from the Agar–Agar industry. *Fuel Process. Technol.* 2014, **121**, 25–31. doi: 10.1016/j.fuproc.2013.12.017
- Cazetta A.L., Vargas A.M.M., Nogami E.M., Kunita M.H., Guilherme M.R., Martins A.C., Silva T.L., Moraes J.C.G., Almeida V.C. NaOH-activated Carbon of High Surface Area Produced from Coconut Shell: Kinetics and Equilibrium Studies from the Methylene Blue Adsorption. *Chem Eng J.* 2011, **174**(1), 117–125. doi: 10.1016/j.cej.2011.08.058
- Wigmans T., Doorn J. van, Moulijn J.A. Temperature-programmed Desorption Study of Na_2CO_3 -containing Activated Carbon. *Fuel.* 1983, **62**(2), 190–195. doi: 10.1016/0016-2361(83)90196-5
- Pin G., Zhen-hong L., Gang X., Bin H., Mei-hua Z. Preparation and Characterization of Activated Carbon Produced from Rice Straw by $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ Activation. *Bioresource Technol.* 2011, **102**(3), 3645–3648. doi: 10.1016/j.biortech.2010.11.080
- Reha Y., Hanife A., Nilgün K., Eda C. Influence of Preparation Conditions on Porous Structures of Olive Stone Activated by H_3PO_4 . *Fuel Process. Technol.* 2010, **91**, 80–87.
- Bouchelta C., Medjram M.S., Zoubida M., Chekkat F. Ahmed, Ramdane N., Bellat J.P. Effects of Pyrolysis Conditions on the Porous Structure Development of Date Pits Activated Carbon. *J Anal Appl Pyrol.* 2012, **94**, 215–222.
- Dastgheib S.A., Rockstraw D.A. A Model for the Adsorption of Single Metal Ion Solutes in Aqueous Solution onto Activated Carbon Produced from Pecan Shells. *Carbon.* 2002, **40**, 1843–1851.
- Rodríguez-Reinoso F. An Overview of Methods for the Characterization of Activated Carbons. *Pure Appl. Chem.* 1989, **61**, 1859–1866.

13. Dinesh M., Ankur S., Singh V.K., Alexandre-Franco M., Pittman C.U. Development of Magnetic Activated Carbon from Almond Shells for Trinitrophenol Removal from Water. *Chem. Eng. J.* 2011, **172**, 1111–1125.
14. Noh J.S., Schwarz J.A. Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration. *J Colloid Interf Sci.* 1989, **130**, 157–164.
15. Boehm H.P. Chemical Identification of Surface Groups. *Adv. Catal.* 1966, **16**, 179–274.
16. Boehm H.P. Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Blacks and other Carbons. *Carbon.* 1994, **32**, 759–769.
17. Papier E., Li S., Donnet J.-B. Contribution to the Study of Basic Surface Groups on Carbons. *Carbon.* 1987, **25**, 243–247. doi: 10.1016/0008-6223(87)90122-9
18. Maldhure A.V., Ekhe J. Preparation and Characterizations of Microwave Assisted Activated Carbons from Industrial Waste Lignin for Cu (II) Sorption. *Chem Eng J.* 2011, **168**(3), 1103–1111. doi: 10.1016/j.cej.2011.01.09
19. San Miguel G., Fowler G.D., Sollars C.J. A Study of the Characteristics of Activated Carbons Produced by Steam and Carbon Dioxide Activation of Waste Tyre Rubber. *Carbon.* 2003, **41**, 1009–1016. doi: 10.1016/S0008-6223(02)00449-9
20. Langmuir I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids. *J Am Chem Soc.* 1916, **38**(11), 2221–2295. doi: 10.1021/ja02268a002
21. Freundlich H.M.F. Über Die Adsorption in Lösungen. *Z Phys Chem.* 1906, **57**(A), 385–470.
22. Lagergren S. *Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe.* Bihang till K. Sven. Vetenskapsakad. Handl. 1898, Bd 24:Afd.2: no 4, 39 p.
23. Ho Y.S., McKay G. Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood. *Trans IChemE*, 1998, **76**(B), 183–191.
24. Sing K.S.W. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl Chem.* 2009, **57**(4), 603–619. doi: 10.1351/pac198557040603
25. Pavan F.A., Mazzocato A.C., Gushikem Y. Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions by Adsorption using Yellow Passion Fruit Peel as Adsorbent. *Bioresource Technol.* 2008, **99**, 3162–3165. doi: 10.1016/j.biortech.2007.05.067
26. Gurses A., Dogar C., Yalcina M., Acikyildiz M., Bayrak R., Karaca S. The Adsorption Kinetics of the Cationic Dye, Methylene Blue, onto Clay. *J Hazard Mater B.* 2006, **131**, 217–228. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.09.036
27. Auta M., Hameed B.H. Coalesced Chitosan Activated Carbon Composite for Batch and Fixed-bed Adsorption of Cationic and Anionic Dyes. *Colloid Surface B.* 2013, **105**, 199–206. doi: 10.1016/j.colsurfb.2012.12.021
28. Lei Yu, Yong-ming Luo. The Adsorption Mechanism of Anionic and Cationic Dyes by Jerusalem Artichoke Stalk-based Mesoporous Activated Carbon. *JECE.* 2014, **2**(1), 220–229. doi: 10.1016/j.jece.2013.12.016
29. Rodríguez A., García J., Ovejero G.I, Mestanza M. Adsorption of Anionic and Cationic Dyes on Activated Carbon from Aqueous Solutions: Equilibrium and Kinetics. *J Hazard Mater.* 2009, **172**(2–3), 1311–1320. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.138.
30. Newcombe G., Drikas M. Adsorption of NOM Activated Carbon: Electrostatic and Non-electrostatic Effects. *Carbon.* 1997, **35**, 1239–1250. doi: 10.1016/S0008-6223(97)00078-X
31. Weber W.J., Morris J.C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J of the Sanitary Engineering Division.* 1963, **89**(2), 31–60.
32. Allen S.J., McKay G., Khader K.Y.H. Intraparticle Diffusion of a Basic Dye during Adsorption onto Sphagnum Peat. *Environ Pollut.* 1989, **56**(1), 39–50. doi: 10.1016/0269-7491(89)90120-6

Received 25.08.14

Accepted 17.11.14

Реферат

Адсорбент был получен из лигнита при химической активации с помощью $ZnCl_2$. Свойства пор активированного угля, такие как площадь поверхности, определяемая по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), объем пор, распределение пор по размерам, и диаметр пор характеризовались по t -кривой на основе изотермы адсорбции N_2 . Первичная площадь поверхности адсорбента, определяемая микропорами, была $600 \text{ м}^2/\text{г}$. Активированный уголь из лигнита использовали для адсорбции метиленового синего (МС) из водного раствора. Было изучено влияние концентрации исходного красителя, времени перемешивания и начального pH. Было установлено, что изотермы адсорбции согласуются с обеими моделями Ленгмюра и Фрейндлиха. Тем не менее, модель Ленгмюра лучше подходит для всех изотерм адсорбции, чем модель Фрейндлиха. Кинетика адсорбции МС была проверена с помощью моделей псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка, а также уравнения внутренней диффузии частиц. Полученные результаты показывают, что адсорбция МС из водного раствора на микропористом активированном угле происходит в соответствии с моделью псевдо-второго порядка.

Ключевые слова: активированный уголь, лигнит, адсорбция, метиленовый синий.

Microwave-Hydrothermal Synthesis of Nb-doped BaTiO₃ Nanoparticles under Various Conditions

A. Khanfekar*, M. Tamizifar, R. Naghizadeh

*Department of Metallurgical and Materials Engineering,
Iran University of Science and Technology (IUST), Narmak, Tehran, Iran,*

*e-mail: khanfekar@iust.ac.ir

Tetragonal BaTiO₃ powders were synthesized by the microwave-hydrothermal (MH) method. The effects of the reaction time and temperature on the MH synthesis were investigated. Typical experiments were performed with a solid state reaction for the system BaTiO₃+Nb₂O₃ at a high temperature. In the MH method, at a shorter time and lower temperature, the rate of the formation of tetragonal BaTiO₃ and of the growth of particles went down substantially. The microwave heating can be very fast and uniform through a self-heating process that results from the direct absorption of the microwave energy in the reaction mixture. The synthesis of Nb-doped BaTiO₃ has been investigated under MH conditions in the temperature range of 120–180°C for 1–3 hours using C₁₆H₃₆O₄Ti, BaH₂O₂ · 8H₂O, and NbCl₅ as Ba, Ti and Nb sources, respectively. In the phase evolution studies, the X-ray diffraction measurements and Raman spectroscopy were employed. The Transmission Electron Microscope and the Field Emission Scanning Electron Microscopy images were taken for the detailed analysis of the grain size, surface, and morphology. The MH method was applied for the synthesis of Nb-doped BaTiO₃ via provided advantages of the fast crystallization and decreased crystallite size. The nucleation rate should have been high because of a high heating rate in microwave heating processes.

Keywords: ceramics, chemical synthesis, microwave-hydrothermal synthesis, crystal structure, perovskites.

УДК 544.463:544.526.5

INTRODUCTION

Perovskite-type oxides have the general formula of ABO₃ in which A is a rare earth or alkaline earth metal and B is a transition metal. Applications of this group of materials in electrochemistry [1, 2], oxygen separation membranes [3], chemical sensors for the detection of humidity [4], alcohol [5], gases such as oxygen [6] and hydrocarbon [7], and of nitric oxide [8] for over 30 years are the basis for understanding their mixed conductivity by both ion and electron migrations and their high nonstoichiometric composition. Since there is a strong dependence of ferroelectric properties on the grain size and compositional aspects, the microstructural control has become very important [9]. BaTiO₃-based positive temperature co-efficient (PTC) thermistors are widely used as over-current protectors, motor starters for refrigerators and air conditioners, temperature sensors, and so on [10–14]. The hydrothermal method is attractive for synthesizing BaTiO₃ powder because the combined effects of the solvent, temperature, and pressure on the ionic reaction equilibrium can stabilize desirable products while inhibiting formation of undesirable compounds. Hydrothermal synthesis also makes it possible to prepare BaTiO₃ powder in a single processing step and does not require elaborate apparatuses or expensive reagents. However, just like in most convectional hydrothermal processes, BaTiO₃ powders prepared by the

microwave-hydrothermal (MH) synthesis at temperatures below 200°C were cubic or pseudo cubic, though the tetragonal structure is thermodynamic, stable at room temperature. To convert hydrothermal BaTiO₃ from the cubic to tetragonal shape, heating at temperatures over 1000°C is required, which always leads to the grain growth and particle aggregation. Therefore, a direct generation of tetragonal BaTiO₃ through the hydrothermal process is of a considerable interest, both in science and in industry [13–15].

It has been reported [15, 16] that the nanostructural and dielectric features of nano-sized Nb-doped BaTiO₃ powders vary sensitively with their size and preparation conditions. To the best of our knowledge, there are few reports on the doped BaTiO₃ metal-semiconductor transition on Nb doping, in particular. Sintered bulk ceramics of Nb-doped BaTiO₃ show the semiconducting behavior when doped with a small amount of Nb, but when Nb concentration exceeds 0.4–0.5 mol %, the specimens revert to the insulator state. The main reason for the increase of resistivity when the donor concentration exceeds a certain value is the fact that the compensation mechanism changes from one that mainly involves electrons to one that primarily involves cation vacancies [15–18]. In the present paper, we analyze the effect of incorporating different amounts of Nb on the microstructural development of BaTiO₃. A particular emphasis is placed in

the morphology and composition of secondary phases.

Compared to the traditional solid-state reaction and other wet-chemical routes (including sol-gel processing, oxalate route, and homogeneous precipitation), the hydrothermal method is low-cost and convenient to prepare BaTiO₃ nanoparticles without a following high temperature calcination process [16–21]. In order to produce powders of a desired size and shape, several researchers investigated a variety of hydrothermal conditions, such as the pH value, Ba/Ti ratio, reaction temperature as well as various precursors [21–25]. Though many efforts have been pulled to prepare BaTiO₃ particles, still there is insufficient knowledge about the effects of doping and solvent type on the size and shape under hydrothermal conditions. A number of authors [21–25] have synthesized BaTiO₃ by the MH method at T below 200°C but the MH processing of Nb-doped BaTiO₃ has not been reported so far with other authors. We succeeded in our initial efforts to synthesis of Nb doped BaTiO₃ in the temperature of 150°C for only 2 hours [26]. Therefore in this work, we have investigated the effect of incorporating Nb on the properties of BaTiO₃ via the MH conditions in the temperature range of 120–180°C for 1–3 hours.

EXPERIMENTAL

The MH reactions were performed to synthesize Nb-doped BaTiO₃. For more details, please, refer to our earlier manuscript [26]. The system was heated in the temperature range of 120–180°C for 1–3 hours. The obtained powders were characterized by the X-ray diffraction (XRD), with the Cu-K α radiation in the 2θ range from 20° to 60° and Raman spectroscopy (spectral range 80–3500 cm⁻¹). Microstructural characterization was performed by the field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and transmission electron microscopy (TEM).

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the XRD patterns for the MH Nb-doped BaTiO₃ powders prepared in the temperature range of 120–180°C for 1–3 hours. From the XRD patterns it can be considered that the sample prepared at 120°C for 1 h (MH-120-1) forms a pattern similar to an amorphous product, but when the time and temperature rise, the BaTiO₃ powder becomes a structurally uniform crystalline with high crystallinity. Except the sample prepared at 120°C for 2 h (MH-120-2), the nanoparticles were pure perovskite Nb-BaTiO₃, without some intermediate carbonate phase that was observed at 2θ 28° and 34° in the sample MH-120-2 [16]. The presence of BaCO₃ can be accounted for either by an incomplete

reaction or by the presence of carbonate in the Ba alkali source, or by the reaction of CO₂ in air [14].

It is clearly seen that with the enhancement of time and temperature, the maximum of the peak shifts towards higher 2θ values and the intensity of the peaks grows. According to the investigations of some researchers [28, 29], the shift of peaks can be related to the displacements of barium. In the tetragonal phase, the optimization of the crystal geometry of BaTiO₃ after doping with Nb is attained by the impurity-outward displacements of barium. The movements are mainly in the *ab* plane while the motion along the *c* axis is practically negligible. In the sample synthesis at the highest time and temperature, we have the highest intensity.

When the size of BaTiO₃ powders is below 1 μm , the full-width at half-maximum (FWHM) of the corresponding (110) XRD peaks becomes larger and such broadening leads to the overlapping of two peaks located close to each other [14, 23, 27]. The structural changes associated with the phase transition usually have a large effect on the Raman spectrum. The XRD studies produce data that are consistent with an increasingly cubic structure at smaller particle sizes, not distinguishing between an average and a local structure. Thus, the XRD patterns reveal the characteristics of cubic BaTiO₃ without certain peak splitting while the Raman results have supported the existence of a tetragonal symmetry at small dimensions, even though it was not discernible by XRD. The Raman spectra for the obtained Nb-BaTiO₃ ceramic powder samples are presented in Figure 2. The peaks at 185, 305, 518 and 715 cm⁻¹ are characteristics of the tetragonal BaTiO₃. The peaks at 191 and 392 cm⁻¹ are assigned to TiO₂ [30–33].

The dependence of the degree of the tetragonal fraction on the particle size has been extensively investigated for BaTiO₃ [23, 30]. A variety of explanatory models were proposed and researchers reported that the tetragonal distortion decreased when the particle size was below 1 μm [23, 24]. Thus, a reasonable explanation for a larger tetragonality in the sample synthesized at 180°C is the fact that the particles grow faster under MH conditions and at higher temperatures.

The FE-SEM images of Nb-BaTiO₃ powders prepared at 150°C and 180°C for 2 h are shown in Fig. 3 and Fig. 4, respectively. It is evident that the powder prepared at 150°C consists of ultrafine, well dispersed uniform particles with the average size of 45 nm, the particle size being distributed from 40 to 50 nm. Whereas for the powders synthesized at 180°C, the average particle size increases substantially to the average size of 90 nm, with the particle size distribution being from 70 to 110 nm.

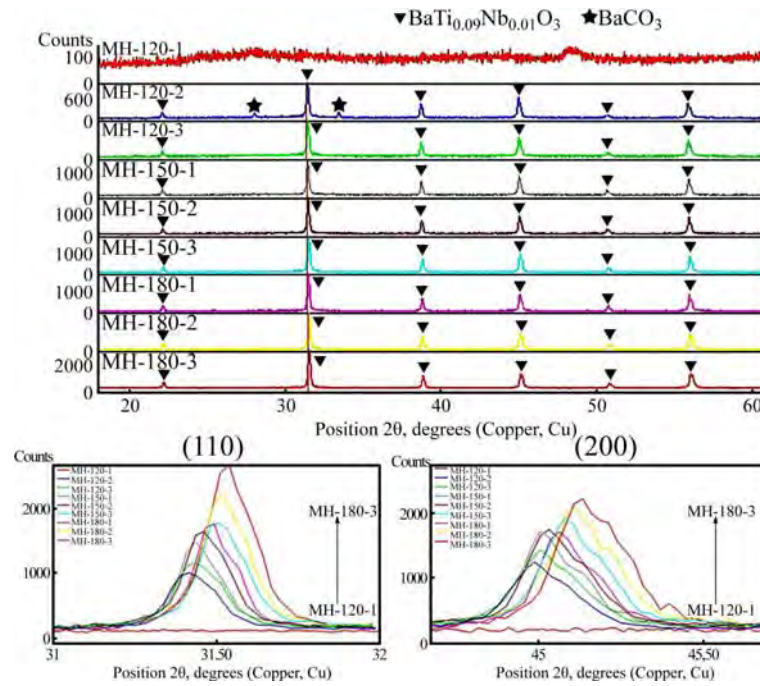


Fig. 1. XRD patterns of Nb-BaTiO₃ nanoparticles at different time and temperature: (Up) Zoom in (110) and (200) planes (Down).

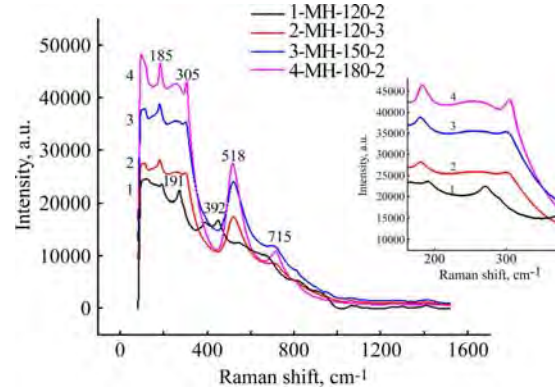


Fig. 2. Raman spectra of hydrothermal nanosized Nb-BaTiO₃ powders.

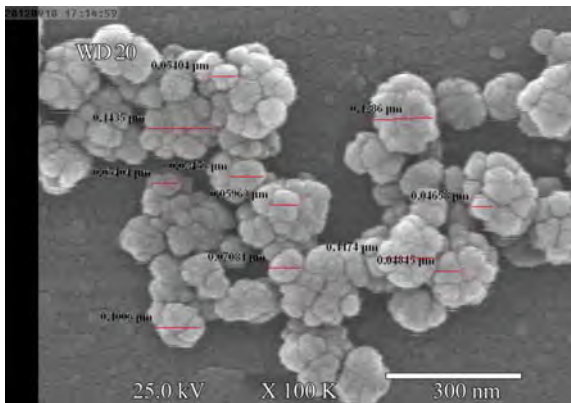


Fig. 3. Nb-BaTiO₃ powder prepared at 150°C for 2 h.

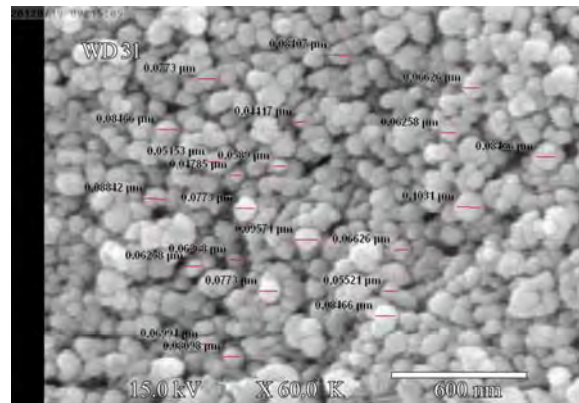


Fig. 4. Nb-BaTiO₃ powder prepared at 180°C for 2 h.

In the MH process, the microwave radiation can be absorbed by BaTiO₃ particles and smaller BaTiO₃ particles will dissolve more quickly. According to the dissolution/recrystallization mechanism, this will lead to larger particles growing faster with time and temperature [23, 32, 33].

The MH synthesis leads to the homogeneous nucleation of a large number of tiny stable Nb-BT particles, which further grow uniformly; the primary Nb-BT particles form agglomerates [24, 28].

The crystallite size of the particles was calculated with the XRD using the Scherrer equation as in [35]:

$$D_v = \frac{K\lambda}{B_{size} \cos \theta}, \quad (1)$$

where D_v is the crystallite size, K is a constant whose value is 0.9, λ is the X-ray wavelength; the width of the peak, B_{size} , was determined as the full width at half-maximum. The crystallite size was 52 and 95 nm for the Nb-BaTiO₃ powder prepared at

150°C and 180°C for 2 hours, respectively. These results are in good agreement with the FE-SEM data, too.

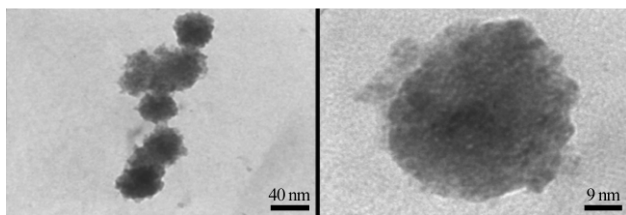


Fig. 5. Nb-BaTiO₃ powders prepared at 150°C for 1 h.

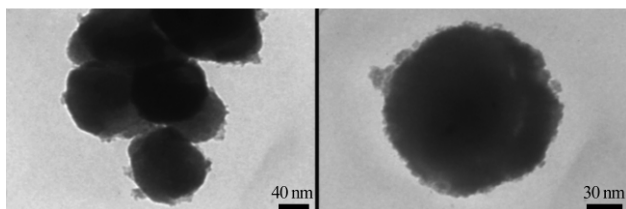


Fig. 6. Nb-BaTiO₃ powders prepared at 180°C for 1 h.

The TEM images taken to estimate the size of the particles and the morphology of the particles for powders prepared at 150°C and 180°C for 1 h are shown in Fig. 5 and Fig. 6, respectively. The decreased crystal size in MH-150-2 might be related to a high heating rate in MH processes. At the microwave frequency of 2.45 GHz, the changes of plus/minus in the waveguide occur 2450 million times in 1 s. Depending on the characteristics of the dielectric, it tends to modify the alternating electric field through structural changes. When a water sample is placed in a reactor and subjected to an alternating electric field, the electric deviation (electric dipole) of the water molecule tends to follow the alternating electric field. However, since water consists of clusters of water molecules through hydrogen bonding, not all can follow the alternating electric field. The result is the dielectric heating of water by the irradiating microwaves. Moreover, as for the case of ions in solution, the Joule heating takes place by space-charge polarization. When microwave heating, an electrolyte–water solution dielectric heating, and the Joule heating occur simultaneously, compared with pure water, then exothermic efficiency becomes remarkably high. Accordingly, dielectric heating by orientation polarization of water and resistance heating by the Joule process are enhanced in electrolyte – water media. This rapid homogeneous heating, not possible by convectional heating, provides a uniform nucleation [36].

CONCLUSIONS

The present investigation shows that nanosized particles of Nb-BaTiO₃ powder can be crystallized via a rapid and cost-effective MH process without the temperature gradient and uneven nucleation and growth of particles of various sizes. The MH can be

very fast and uniform through a self-heating process that arises from the direct absorption of the microwave energy in the reaction mixture. When microwave heating an electrolyte–water solution dielectric heating and the Joule heating occur simultaneously compared with pure water, and thus exothermic efficiency becomes remarkably high. Accordingly, dielectric heating by orientation polarization of water and resistance heating by the Joule process are enhanced in electrolyte – water media. This rapid homogeneous heating, not possible by convectional heating, provides a uniform nucleation. Because of a homogeneous nucleation, uniformly-sized particles can be prepared. But according to the dissolution/recrystallization mechanism, both the extent of tetragonality and the particle size increase quickly with time and temperature. When the reaction temperature goes down, the formation of the tetragonal structure and growth of particles are slowed down substantially, showing a critical effect of the reaction temperature on the MH processing of tetragonal BaTiO₃.

REFERENCES

1. Kharton V.V., Yaremchenko A.A., Naumovich E.N. Research on the Electrochemistry of Oxygen Ion Conductors in the Former Soviet Union. II. Perovskite-related Oxides. *J Solid State Electrochem.* 1999, **3**(6), 303–326.
2. Bi Z., Cheng M., Dong Y., Wu H., She Y., Yi B. Electrochemical Evaluation of La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃–La_{0.45}Ce_{0.55}O₂ Composite Cathodes for Anode-supported La_{0.45}Ce_{0.55}O₂–La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} Bilayer Electrolyte Solid Oxide Fuel Cells. *Solid State Ionics.* 2005, **176**(7–8), 655–661.
3. Takamura H., Enomoto K., Aizumi Y., Kamegawa A., Okada M. Preparation and Oxygen Permeability of Pr–Al-based Perovskite-type Oxides. *Solid State Ionics.* 2004, **175**(1–4), 379–382.
4. Holc J., Slunečko J., Hrovat M. Temperature Characteristics of Electrical Properties of (Ba, Sr) TiO₃ Thick Film Humidity Sensors. *Sensors Actuators B:Chem.* 1995, **26**(1–3), 99–102.
5. Kong L.-B., Shen Y.-S. Gas-sensing Property and Mechanism of Ca_xLa_{1-x}FeO₃ Ceramics. *Sensors Actuators B:Chem.* 1996, **30**(3), 217–221.
6. Lukaszewicz J.P., Miura N., Yamazoe N. A LaF₃-based Oxygen Sensor with Perovskite-type Oxide Electrode Operative at Room Temperature. *Sensors Actuators B: Chem.* 1990, **1**(1–6), 195–198.
7. Brosha E.L., Mukundan R., Brown D.R., Garzon F.H., Visser J.H., Zanini M., Zhou Z., Logothetis E.M. CO/HC Sensors Based on thin Films of LaCoO₃ and La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-δ} Metal Oxides. *Sensors Actuators B: Chem.* 2000, **69**(1–2) 171–182.
8. Traversa E., Matsushima S., Okada G., Sadaoka Y., Sakai Y. Watanabe: NO₂ Sensitive LaFe₃ thin Films Prepared by r.f. Sputtering. *Sensors Actuators B:Chem.* 1995, **25**(1), 661–664.

9. Vijatović M.M., Bobić J.D., Stojanović B.D. History and Challenges of Barium Titanate: Part I. *Science of Sintering*. 2008, **40**, 155–165.
10. Kim H.T., Han Y.H. Sintering of Nanocrystalline BaTiO₃. *Ceram Int*. 2004, **30**(7), 1719–1723.
11. Bomlai P. Effects of Surrounding Powder in Sintering Process on the Properties of Sb and Mn-doped Barium Strontium Titanate PTCR Ceramics. *Songklanakarín J of Science and Technology*. 2006, **28**(3), 669–675.
12. Yoo H.-I., Song Ch.-R. Thermoelectricity of BaTiO_{3+δ}. *J Electroceram*. 2001, **6**(1), 61–74.
13. Hotta Y., Tsunekawa K., Isobe T., Sato K., Watari K. Synthesis of BaTiO₃ Powders by a Ball Milling-assisted Hydrothermal Reaction. *Mater Sci Eng.: A*. 2008, **475** (1–2), 12–16.
14. Wei X., Xu G., Ren Z., Wang Y., Shen G., Han G. Size-controlled Synthesis of BaTiO₃ Nanocrystals Via a Hydrothermal Route. *Mater Lett*. 2008, **62**(21), 3666–3669.
15. McCormick M.A., Slamovich E.B. Microstructure Development and Dielectric Properties of Hydrothermal BaTiO₃ thin Films. *J Eur Ceram Soc*. 2003, **23**(12), 2143–2152.
16. Yuan Y., Zhang S.R., Zhou X.H., Tang B. Effects of Nb₂O₅ Doping on the Microstructure and the Dielectric Temperature Characteristics of Barium Titanate Ceramics. *J Mater Sci*. 2009, **44**, 3751–3757.
17. Liu L., Guo H., Lü H., Dai Sh., Cheng B. and Chen Zh. Effects of Donor Concentration on the Electrical Properties of Nb-doped BaTiO₃ thin Films. *J Appl Phys*. 2005, **97**(5), 054102.
18. Brzozowski E., Castro M.S., Foschini C.R., Stojanovic B. Secondary Phases in Nb-doped BaTiO₃ Ceramics. *Ceram Int*. 2002, **28**(7), 773–777.
19. Shao Y., Maunders C., Rossouw D., Kolodiazny T., Botton G.A. Quantification of the Ti Oxidation State in BaTi_{1-x}Nb_xO₃ Compounds. *Ultramicroscopy*. 2010, **110**, 1014–1019.
20. Noh H.-J., Lee S.-G., Nam S.-P., Lee Y.-H. Effect of Sintering Temperature on Structural and Dielectric Properties of (Ba_{0.54}Sr_{0.36}Ca_{0.10})TiO₃ Thick Films. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*. 2009, **10**(2), 49–52.
21. Chen C., Wei Y., Jiao X., Chen D. Hydrothermal Synthesis of BaTiO₃: Crystal Phase and the Ba²⁺ Ions Leaching Behavior in Aqueous Medium. *Mater Chem Phys*. 2008, **110**, 186–191.
22. Xu H., Gao L. Hydrothermal Synthesis of High-purity BaTiO₃ Powders: Control of Powder Phase and Size, Sintering Density, and Dielectric Properties. *Mater Lett*. 2004, **58**, 1582–1586.
23. Sun W., Li C., Li J., Liu W. Microwave-hydrothermal Synthesis of Tetragonal BaTiO₃ under Various Conditions. *Mater Chem Phys*. 2006, **97**, 481–487.
24. Liu S.-F., Abothu I.R., Komarneni S. Barium Titanate Ceramics Prepared from Conventional and Microwave Hydrothermal Powders. *Mater Lett*. 1999, **38**, 344–350.
25. Sun W., Li J. Microwave-hydrothermal Synthesis of Tetragonal Barium Titanate. *Mater Lett*. 2006, **60**, 1599–1602.
26. Khanfekr A., Tamizifar M., Naghizadeh R. Microwave-Hydrothermal Synthesis and Characterization of High-Purity Nb Doped BaTiO₃ Nanocrystals. *Journal of Nanostructures*. 2014, **4**(1), 31–36.
27. Newalkar B.L., Komarneni S., Katsuki H. Microwave-hydrothermal Synthesis and Characterization of Barium Titanate Powders. *Mater Res Bull*. 2001, **36**, 2347–2355.
28. Liu L., Guo H., Lü H., Dai S., Cheng B. and Chen Z. Effects of Donor Concentration on the Electrical Properties of Nb-doped BaTiO₃ thin Films. *J Appl Phys*. 2005, **97**, 054102.
29. Ávila H.A., Ramajo L.A., Reboredo M.M., Castro M.S., Parra R. Hydrothermal Synthesis of BaTiO₃ from Different Ti-precursors and Microstructural and Electrical Properties of Sintered Samples with Submicrometric Grain Size. *Ceram Int*. 2011, **37**(7), 2383–2390.
30. Min B., Moon S.-M., Cho N.-H. Structural and Dielectric Features of Nb-doped Nano-sized BaTiO₃ Powders Prepared by Hydro-thermal Synthesis Methods. *Current Applied Physics*. 2011, **11**(3), Supplement, S193–S196.
31. Lazarević Z., Romcević N., Vijatović M., Paunović N., Romcević M., Stojanović B. and Dohcević Mitrović Z. Characterization of Barium Titanate Ceramic Powders by Raman Spectroscopy. *Proceedings of the Tenth Annual Conference of the Materials Research Society of Serbia, YUCOMAT 2008, Herceg Novi, Montenegro, September 8–12, 2008. Acta Physica Polonica A*. 2009, **115**(4), 808–810.
32. Hai-Zhong G., Li-Feng L., Hui-Bin L., Yi-Yan F. Structure, Electrical, and Optical Properties of Nb-doped BaTiO₃ Thin Films Grown by Laser Molecular Beam Epitaxy. *Chin Phys Lett*. 2004, **21**(2), 396–399.
33. Jung S.H., Lee J.H., Yoon J.W., Hwang Y.K., Hwang J.S., Park S.E., Chang J.S. Effects of Reaction Conditions in Microwave Synthesis of Nanocrystalline Barium Titanate. *Mater Lett*. 2004, **58**(25), 3161–3165.
34. Hotta Y., Tsunekawa K., Duran C., Sato K., Nagaoka T., Watari K. Low-temperature Sintering of BaTiO₃ Powders Prepared by a Hydrothermal Process with Ball Milling System. *Mater Sci Eng A*. 2008, **475**, 57–61.
35. Newalkar B.L., Komarneni S., Katsuki H. Microwave-hydrothermal Synthesis and Characterization of Barium Titanate Powders. *Mater Res Bull*. 2001, **36**(13–14), 2347–2355.
36. Menéndez J.A., Arenillas A., Fidalgo B., Fernández Y., Zubizarreta L., Calvo E.G., Bermúdez J.M. Microwave Heating Processes Involving Carbon Materials. *Fuel Processing Technology*, 2010, **91**(1), 1–8.

Received 13.08.14

Accepted 24.11.14

Реферат

Порошки тетрагонального BaTiO_3 были синтезированы СВЧ-гидротермальным методом (СГ). Были исследованы эффекты времени реакции и температуры на СГ синтез. В экспериментах осуществляли твердотельную реакцию в системе $\text{BaTiO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_3$ при высокой температуре. Скорость формирования тетрагонального BaTiO_3 и роста частиц при применении СГ метода с более коротким периодом обработки и при более низкой температуре существенно снизилась. СВЧ-нагрев может быть очень быстрым и однородным вследствие процесса саморазогрева в результате непосредственного поглощения СВЧ-энергии в реакционной смеси. Синтез BaTiO_3 , легированного Nb, исследовали в условиях СГ-процесса в интервале температур 120–180°C в течение 1–3 часов с исполь-

зованием $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$, $\text{BaH}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и NbCl_5 , как источники Ba, Ti и Nb, соответственно. При исследовании эволюции фаз применяли рентгенодифракционный метод и спектроскопию комбинационного рассеяния. Изображения, полученные методами трансмиссионной электронной и автоэмиссионной сканирующей электронной микроскопии, были использованы для детального анализа размера зерна, поверхности и морфологии. СГ метод был применен для синтеза BaTiO_3 , легированного Nb, с целью реализации преимуществ быстрой кристаллизации и уменьшения размера кристаллитов. Скорость зарождения кристаллитов должна быть высокой из-за высокой скорости нагрева в процессах СВЧ нагрева.

Ключевые слова: керамика, химический синтез, СВЧ-гидротермальный синтез, кристаллическая структура, перовскиты.

Влияние режимов формирования нанокристаллических покрытий TiN на их коррозионно-защитные свойства

В. В. Васильев^а, А. А. Лучанинов^а, Е. К. Севидова^б,
И. И. Степанова^б, В. Е. Стрельницкий^а

^аННЦ «Харьковский физико-технический институт»,
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина

^бНациональный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина, e-mail: sevidova.1954@mail.ru

Электрохимическим методом в 3% растворе NaCl исследованы коррозионно-защитные свойства нанокристаллических покрытий TiN ($d \sim 15\text{--}25$ нм) относительно подложки из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Показано, что в диапазоне исследуемых толщин 1–9 мкм защитные свойства покрытий, сформированные вакуумно-дуговым методом, в основном зависят от толщины и факторов, влияющих на уровень остаточных напряжений, определяющих их дефектность (пористость). Такими факторами являются: скорость напыления, плотность плазменного потока на подложку и амплитуда импульсного потенциала отрицательного смещения на ней, а также давление реакционного газа.

Ключевые слова: нанокристаллические покрытия, нитрид титана, защитные свойства, коррозионная стойкость, остаточные напряжения, электрохимическая активность.

УДК 621.793:620.178.16

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени накоплен большой объем информации о высоком уровне физико-механических свойств нанокристаллических материалов, в том числе применительно к покрытиям [1–5]. Существенное повышение микротвердости, модуля упругости и, как следствие, износостойкости нанокристаллических структур предопределяет основное перспективное направление их использования – повышение стойкости изделий и инструментов [4, 5].

В некоторых случаях нанокристаллические покрытия используются на объектах, которые подвергаются одновременному воздействию механических и коррозионно-химических факторов, в частности, на различных деталях и узлах химического машиностроения, компонентах газотурбинной и ракетной техники, объектах медицины и биологии. Их эффективное применение должно обеспечиваться высокой коррозионной стойкостью и защитными свойствами покрытий.

К сожалению, литературные сведения об этих свойствах наноматериалов носят ограниченный и зачастую противоречивый характер, что связано прежде всего с особенностями их структуры – наличием большого количества поверхностей раздела в виде границ зерен и тройных стыков [6]. В зависимости от характера взаимодействия коррозионной сферы с наноструктурой (пассивирующего или активирующего) будет превалировать один из противоположных факторов – ускоренное растворение участков с разупорядоченной структурой или интенсивное диффузион-

ное образование защитных поверхностных (пассивирующих) пленок на тех же участках.

При рассмотрении системы «подложка – наноструктурное покрытие» однозначная интерпретация полученных результатов вызывает еще большие затруднения, поскольку из-за пористости покрытий материал основы также участвует в коррозионном процессе, в том числе и за счет образования контактных гальванопар.

Цель настоящей работы – оценка влияния основных параметров формирования нанокристаллических покрытий из нитрида титана (TiN) на их коррозионно-защитные свойства применительно к подложке из нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

На основе анализа литературы и предварительных экспериментальных исследований установлено, что к основным факторам, влияющим на физико-механические свойства нанокристаллических покрытий, определяющие их функциональные и эксплуатационные характеристики, относятся: давление реакционного газа, скорость осаждения и толщина покрытия, а также величина импульсного и постоянного потенциалов отрицательного смещения на подложке. От них зависят структура покрытия, величина кристаллитов (зерен) и остаточные внутренние напряжения в них, которые при критических величинах могут вызывать отслоение формируемых слоев от подложки или их растрескивание.

Поэтому в качестве потенциально значимых факторов для оценки коррозионно-защитных

Таблица 1. Влияние давления азота при осаждении покрытий на потенциалы коррозии

P_{N_2} , Па	h , мкм	V_{oc} , мкм/час	t_{oc} , мин	$E_{кор}$, В через τ , час		
				0,5	1,0	120
0,04	6,0	20,0	18	0,01	-0,14	-0,09
	3,3	11,0	18	-0,19	-0,19	-0,15
	1,2	4,1	18	-0,19	-0,19	-0,20
0,13	8,0	16,0	30	0,08	0,05	0,03
	3,6	10,8	30	-0,14	-0,14	-0,10
	1,4	2,9	30	-0,12	-0,05	-0,01
0,28	6,9	20,8	20	-0,24	-0,21	-0,11
	3,4	10,1	20	-0,21	-0,24	-0,20
	1,5	4,4	20	-0,1	-	0,11

Таблица 2. Влияние амплитуды импульсного напряжения на потенциалы коррозии при $P_{N_2} = 0,13$ Па

U , кВ	h , мкм	V_{oc} , мкм/час	t_{oc} , мин	$E_{кор}$, В через τ , час		
				0,5	1,0	120
2,5	8	16	30	0,08	0,17	0,03
	4,8	9,6	30	-0,28	-0,09	-0,15
	1,9	3,7	30	-0,05	-0,30	-0,04
1,0	8	16	30	-0,22	-0,18	-0,16
	3,6	7,2	30	-0,21	-0,15	-
	1,6	3,2	30	-0,16	-0,08	-0,17
0,5	9	18	30	0,05	0,03	-0,05
	5,2	10,4	30	-0,12	0,08	-0,12
	1,8	3,6	30	-0,02	0,03	0,08

свойств нанокристаллических покрытий TiN в данной работе выбирали давление газа (азота) и величина импульсного потенциала отрицательного смещения, подаваемого на подложку, рассматриваемые применительно к сериям образцов с покрытиями различной толщины, осаждёнными с различной скоростью (табл. 1 и 2).

Формирование покрытий производили вакуумно-дуговым методом на установке «Прогресс» с использованием прямолинейного источника фильтрованных потоков вакуумно-дуговой катодной плазмы (ПИФПВДКП), разработанным в ННЦ ХФТИ [7]. Схематическое изображение установки представлено на рис. 1.

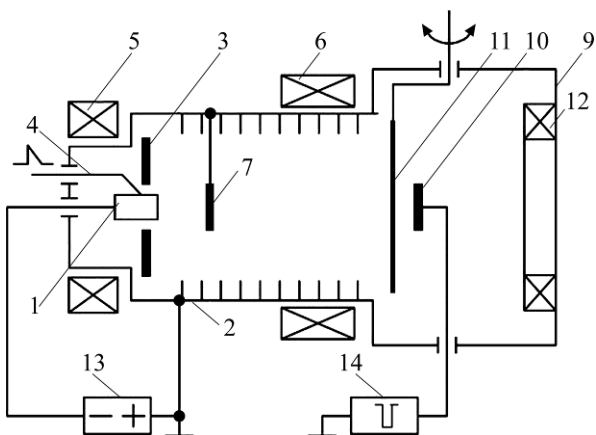


Рис. 1. Схема вакуумно-дугового источника с прямолинейным фильтром: 1 – катод; 2 – анод; 3 – вспомогательный анод; 4 – поджиг; 5, 6, 12 – магнитные катушки; 7 – экран; 9 – вакуумная камера; 10 – подложкодержатель; 11 – заслонка; 13 – источник питания дуги; 14 – генератор высоковольтных импульсов.

Покрытия осаждали на полированные подложки размером $17 \times 20 \times 0,6$ мм, изготовленные из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Подложки размещали вдоль оси вакуумной камеры одновременно на трёх различных позициях L от выходного отверстия ПИФПВДКП: 1-я позиция – $L = 150$ мм, 2-я позиция – 210 мм и 3-я позиция – 360 мм. Подложки, располагаемые на 2-й позиции, находились в области минимальных значений напряжённостей магнитного поля, создаваемого электромагнитными катушками 6 и 12 (рис. 1), по сравнению с подложками, расположенными на 1-й и 3-й позициях, соответственно вблизи катушек 6 и 12.

Перед размещением в вакуумной камере подложки очищали ацетоном и спиртом в ультразвуковой ванне в течение 15 минут.

В камере поверхность образцов последовательно подвергалась очистке ионной бомбардировкой в тлеющем импульсном разряде в среде аргона при давлении 4 Па и импульсах отрицательного смещения 2,5 кВ, а затем распылению ионами катодной плазмы при том же импульсном потенциале смещения и давлении аргона 0,01 Па. Время обработки составляло 5 и 3 минуты соответственно.

Формирование покрытий TiN на первом этапе исследований проводили с током дуги 100 А в смеси азота и аргона при парциальных давлениях азота 0,04, 0,13 и 0,29 Па и аргона – на уровне 0,013 Па. Подложка находилась под отрицательным самосогласованным «плавающим» потенциалом порядка 13 В.

На втором этапе проведения экспериментов величина давления азота при синтезе покрытий принята постоянной, а значения импульсных потенциалов смещения, прикладываемых к подложке, изменялись и были равны -0,5, -1,0 и -2,5 кВ. Частота и длительность высоковольтных импульсов составляли 24 кГц и 5 мкс соответственно. В интервалах между импульсами подложка находилась под самосогласованным потенциалом.

Величину кристаллитов сформированных покрытий ($d \sim 15\text{--}25$ нм) оценивали рентгенографическим методом по области когерентного рассеивания (ОКР). Толщину покрытий определяли на микроинтерферометре МИИ-4.

Коррозионно-защитные свойства покрытий исследовали электрохимическим методом в коррозионной среде 3% раствора NaCl путем измерения установившихся потенциалов коррозии, $E_{кор}$ и определения электрохимической активности путем снятия анодных поляризационных кривых ($V = 1$ мВ/сек от значения $E_{кор}$). Электродом сравнения при электрохимических измерениях служил стандартный хлорсеребряный электрод (х.с.э.). Режимы формирования исследуемых покрытий представлены в табл. 1 и 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ значений потенциалов коррозии (см. табл. 1) не позволяет сделать однозначный вывод о влиянии давления азота P_{N_2} на коррозионно-электрохимическую активность образцов с покрытием в среде NaCl. Их изменение в течение длительной выдержки в растворе носит случайный характер, не зависящий также от толщины и скорости осаждения покрытий. Различные значения $E_{кор}$ в рамках серии образцов с одинаковым параметром P_{N_2} свидетельствуют о пористости (дефектности) напыленных слоев в диапазоне исследуемых толщин (1–9 мкм) и влиянии материала подложки – нержавеющей стали – на формирование интегральной величины потенциала коррозии.

Анализ поляризационных кривых (рис. 2) показывает, что на исследуемых образцах происходят различные по природе окислительные процессы. С учетом пористости внешних слоев и термодинамических характеристик, входящих в систему субстанций – 12X18H10T и TiN, рост анодного тока можно связать как с образованием оксидов различного состава на стали и TiN, так и с активным растворением в виде хлоридов (питтинговым пробоем). При потенциалах $> 0,82$ В по отношению к н.в.э. (нормальному водородному электроду) в растворе NaCl термодинамиче-

ски возможна также параллельная реакция выделения кислорода [8].

Характерно, что при относительно малых и средних толщинах покрытий (рис. 2а и б) наблюдается корреляция между давлением азота P_{N_2} и электрохимической активностью образцов – она падает с ростом P_{N_2} . Для диапазона толщин порядка 6–8 мкм такой порядок нарушается (рис. 2в). Вероятно, это связано с недостаточным уровнем адгезии покрытия к подложке и, возможно, с формированием при $P_{N_2} = 0,29$ Па сравнительно больших внутренних напряжений сжатия в покрытии и соответственно образованием сквозных пор в местах наибольших дефектов самой подложки, проявляющихся активацией анодных процессов в порах покрытий. Лучший результат по коррозионно-защитным свойствам при максимальных толщинах был зафиксирован для образца 2 (рис. 2в) с покрытием, сформированным при $P_{N_2} = 0,13$ Па. Характерный подъем (скачок) анодного тока, связанный с питтингообразованием, начинается при потенциалах $> 0,8$ В. С учетом лучших показателей по износостойкости такого варианта покрытия, зависящего от сочетания его толщины, твердости, внутренних напряжений и адгезионной прочности, дальнейшие исследования проводили при $P_{N_2} = 0,13$ Па. Были изготовлены три партии образцов с покрытиями, нанесенными при амплитудах импульсного потенциала 0,5; 1,0; 2,5 кВ (табл. 2).

Представленные в табл. 2 режимы осаждения и значения потенциалов коррозии не позволяют однозначно интерпретировать характер влияния амплитуды импульсного напряжения на коррозионно-защитные свойства исследуемых покрытий. Как и в случае анализа результатов, приведенных в табл. 1, можно только подтвердить влияние материала подложки на коррозионно-электрохимическую активность образцов с нанокристаллическими покрытиями в рассматриваемых вариантах.

Определенная закономерность влияния амплитуды импульсного потенциала на исследуемые свойства проявляется при снятии поляризационных зависимостей (рис. 3). Заметное повышение анодной активности образцов с покрытиями большей и средней толщины, нанесенных в магнитном поле большей напряженности (1-я позиция), наблюдается при увеличении $U_{имп}$ от 0,5 до 2,5 кВ (рис. 3б и в). В то же время для образцов средней толщины с покрытиями, нанесенными в магнитном поле меньшей интенсивности (2-я позиция), наблюдается более существенное повышение анодной активности, но при увеличении $U_{имп}$ больше 1,0 кВ. То есть при

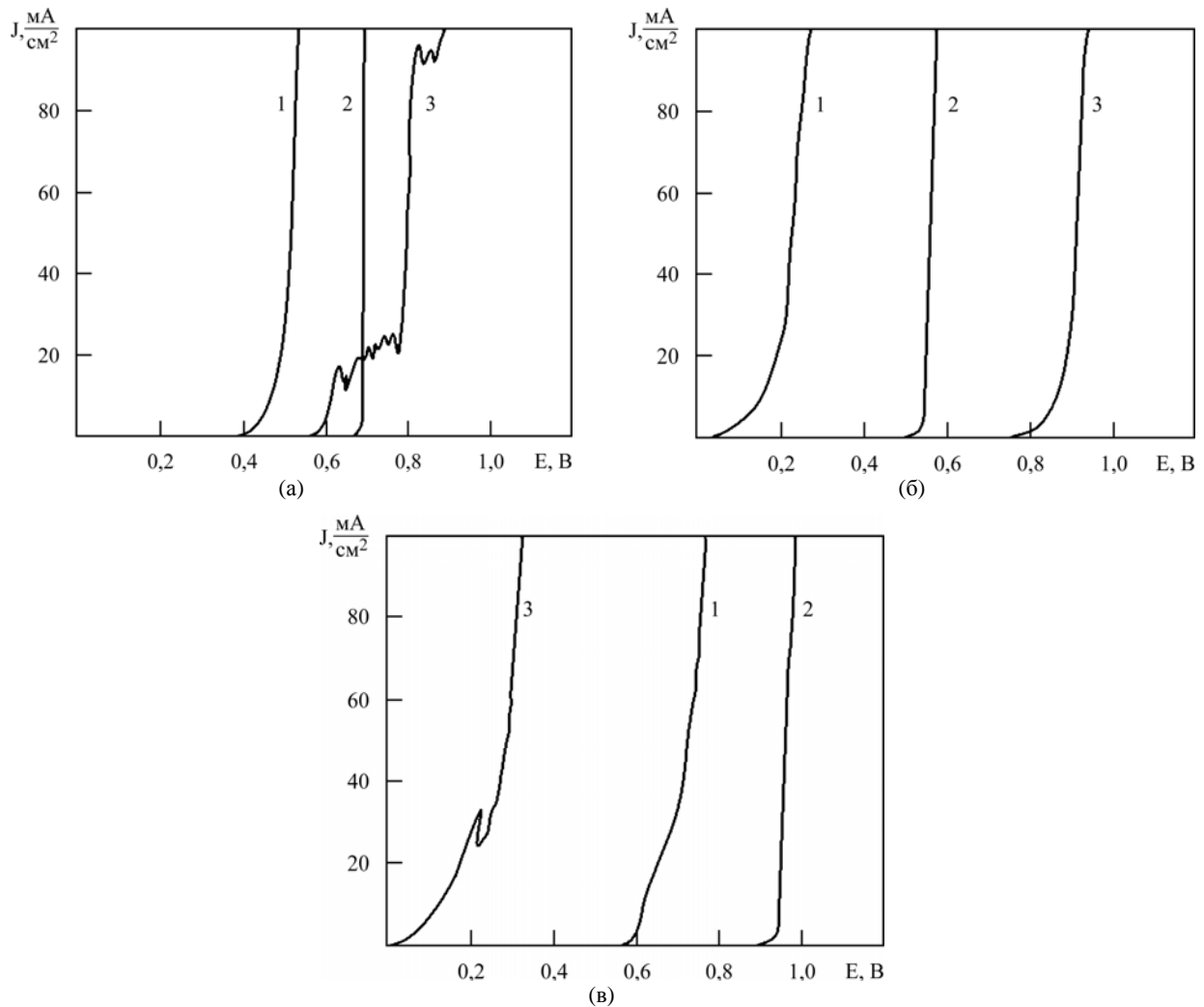


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые образцов с покрытиями TiN в диапазоне толщин 1,2–1,8 мкм (а), 3,3–3,6 мкм (б) и 6,9–8,0 мкм (в), сформированными при различном давлении азота, Па: 1 – 0,04; 2 – 0,13; 3 – 0,29.

уменьшении плотности ионного потока на подложку эффект увеличения анодной активности образцов с покрытиями TiN при увеличении амплитуды импульсного потенциала смещается в сторону больших амплитуд. С учетом ранее установленного факта падения внутренних напряжений с ростом $U_{имп}$. [9] можно предположить, что электрохимическое поведение зависит также от структуры покрытий и связанной с ней ориентации главных плоскостей нанокристаллов относительно нормали к поверхности покрытия [10]. С увеличением амплитуды импульсного потенциала на подложке текстура [111] перестраивается на [220], что приводит к уменьшению внутренних напряжений в покрытии за счёт уменьшения ретикулярной плотности атомов в плоскости (220), параллельной плоскости подложки. При этом с увеличением амплитуды импульсного потенциала увеличиваются как размер областей когерентного рассеяния (ОКР), так и поперечный размер зёрен, имеющих столбчатую структуру [10]. В то же время, возможно, увеличивается толщина межзёренных границ в результате уменьшения их сум-

марной площади (столбчатая структура становится более ярко выраженной [10]). Увеличение толщины межзёренных границ может приводить к увеличению коррозионно-электрохимической активности образца с таким покрытием, которая наблюдается в проведенных экспериментах. Изменение порядка положения анодных кривых образцов с диапазоном минимальных толщин защитных слоев (рис. 3а), скорее всего, вызвано со сменой приоритетного влияния относительно наибольших значений внутренних напряжений в покрытии, возникающих при $U_{имп} = 0,5$ кВ.

Сопоставление поляризационных зависимостей для образцов с различной толщиной покрытий, синтезированных при одинаковом давлении азота (рис. 2) и значении $U_{имп}$. (рис. 3), позволяет сделать некоторые обобщения. В частности, очевидно, что коррозионно-защитные свойства исследуемых нанокристаллических покрытий, проявляющиеся электрохимической активностью, зависят от толщины покрытий, определяющих длину межзёренных границ, и факторов, влияющих на остаточные напряжения в покрытиях, на количество и размер сквозных пор в покрытиях,

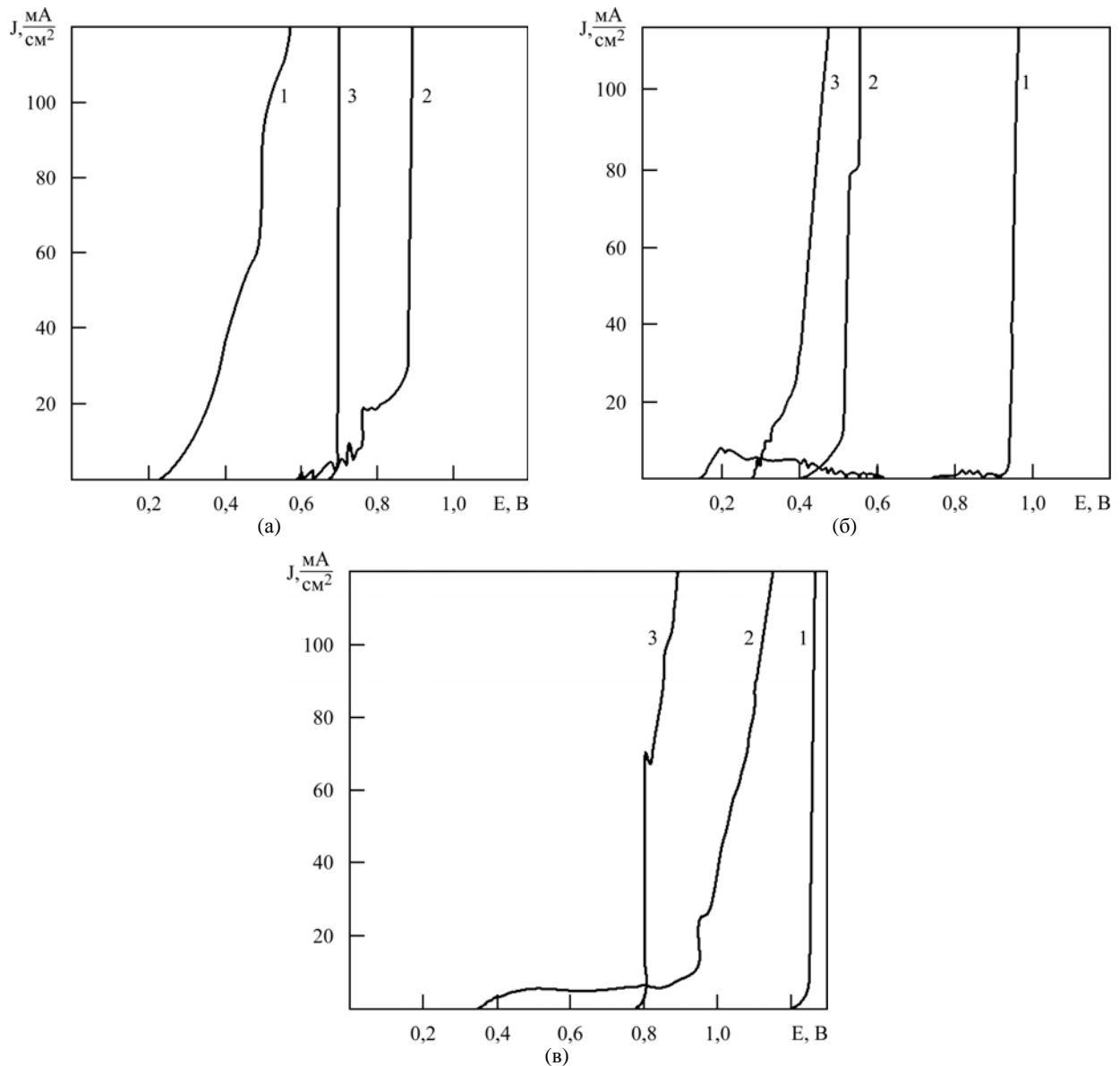


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые образцов с покрытиями TiN в диапазоне толщин 1,6–1,8 мкм (а), 3,6–5,2 мкм (б) и 8–9 мкм (в), сформированными при различной амплитуде импульсного напряжения отрицательного смещения, кВ: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 2,5. Давление азота 0,13 Па.

связанных с поверхностными дефектами подложки.

Адгезия покрытий к подложке зависит от их толщины, давления реактивного газа, скорости напыления и величины импульсного напряжения. В различных толщинах защитных слоев приоритетное влияние отдельных факторов на электрохимическую активность системы, состоящей из подложки и покрытия, меняется. Это может быть связано как со скоростью осаждения покрытий на подложках, расположенных на различных расстояниях от выходного отверстия источника фильтрованной плазмы, так и от плотности плазменного потока на подложку.

Лучшие коррозионно-защитные свойства зафиксированы для покрытий с максимальными скоростями осаждения (16–18 мкм/час) и максимальными плотностями плазменных потоков на

подложку, реализуемых в условиях максимальных значений напряженностей магнитного поля на подложке. В этих условиях при амплитуде импульсного смещения на подложке в 500 В получены покрытия с большой толщиной (9 мкм), которые обеспечивают электрохимическую инертность образцам в широком диапазоне положительных потенциалов. Анодная активация, связанная с реакцией питтингообразования на основе, начинается при $E_a \geq 1,2$ В.

ВЫВОДЫ

На основе анализа результатов электрохимических исследований установлено, что коррозионно-защитные свойства нанокристаллических покрытий TiN в исследуемом диапазоне толщин – 1,2–9 мкм в основном зависят от ско-

рости осаждения, толщины и режимов их нанесения.

Показано, что при одинаковых толщинах в диапазонах 1,2–3,6 мкм повышение давления азота от 0,04 до 0,29 Па приводит к снижению электрохимической активности образцов с покрытиями, то есть к улучшению коррозионно-защитных свойств.

Лучшие коррозионно-защитные свойства зафиксированы для покрытий TiN с максимальными скоростями осаждения (16–18 мкм/час) при давлении азота 0,13 Па и максимальными плотностями плазменных потоков на подложку при амплитуде импульсного отрицательного смещения в 500 В. Данный эффект объясняется тем, что формируемые в этих условиях покрытия толщиной 8–9 мкм характеризуются высоким уровнем адгезии к подложке и минимальной пористостью.

Установлено, что увеличение амплитуды импульсного потенциала отрицательного смещения от 0,5 до 2,5 кВ активизирует анодные процессы на образцах. При уменьшении скорости осаждения активизация анодных процессов начинается на образцах, осажденных при больших амплитудах импульсного потенциала смещения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блинков И.В., Волхонский А.О., Аникин В.Н., Конюхов Ю.В. Наноструктурированные износостойкие покрытия на основе многокомпонентных нитридов, получаемые методом вакуумно-дугового ионно-плазменного осаждения. *Физико-химия поверхности и защита материалов*. 2012, **48**(6), 546–553.
2. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокомпозитных покрытий. *УФН*. 2009, **179**(1), 35–64.
3. Решетняк В.Н., Стрельницкий В.Е. Синтез упрочняющих наноструктурных покрытий. *Вопросы атомной науки и техники*. 2008, (2), 119–130.
4. Veprek Stan, Maritz J.G. Veprek-Heijman-Industrial Applications of Superhard Nanocomposite Coatings. *Surf Coat Tech.* 2008, **202**, 5063–5073.
5. Погребняк А.Д., Дробышевская А.А., Ильяшенко М.В. и др. Триботехнические, физико-механические свойства и термическая стабильность нано- и микрокомпозитных покрытий на основе Ti-Al-N. *Физическая инженерия поверхности*. 2010, **8**(1), 20–27.
6. Андриевский Р.А. Роль размерных эффектов в реакциях взаимодействия наноструктурных материалов с окружающей средой. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2013, **49**(5), 491–504.
7. Васильев В.В., Стрельницкий В.Е. *Способ транспортировки с фильтрованием от макрочастиц вакуумно-дуговой катодной плазмы и устройство для его осуществления*. Патент России № 2507305, 20.02.2014, приоритет 01.09.2011.
8. Антропов Л.И. *Теоретическая электрохимия*. Учебник для студентов химических и химико-технологических специальностей вузов. 3-е издание, перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1975. 560 с.
9. Васильев В.В., Лучанинов А.А., Решетняк Е.Н., Толмачева Г.Н., Стрельницкий В.Е. Влияние импульсного потенциала смещения на структуру и твердость покрытий, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы. *Сборник трудов 4 Международной научной конференции «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур»*. ФММН-2010, 6–8 октября 2010, Харьков, Украина, Т. 1. С. 85–89.
10. Akkaya S.S., Vasyliiev V.V., Reshetnyak E.N., Kazmanlı K., Solak N., Strel'nitskij V.E., Ürgen M. Structure and Properties of TiN Coatings Produced with PIII&D Technique using High Efficiency Rectilinear Filter Cathodic Arc Plasma. *Surf Coat Tech.* 2013, **236**, 332–340.

Поступила 19.09.14

После доработки 12.11.14

Summary

The corrosion protection properties of TiN ($d \sim 15\text{--}25$ nanometers) nanocrystalline coatings related to the substrate of 12X18H10T stainless steel was studied in a 3% solution of NaCl via electrochemical method. It is shown that in the range of the thickness 1–9 μm , protection properties of the coatings formed by the vacuum-arc method, mainly depend on the thickness and the factors which affect the level of residual stresses in them, which determines their defects (porosity). Such factors are: the deposition rate, the plasma flow density near the substrate surface and the amplitude of the substrate pulse bias, as well as the reaction gas pressure.

Keywords: nanocrystalline coatings, titanium nitride, protection properties, corrosion resistance, residual stress, electrochemical activity.

О равновесной форме заряженной капли в электростатическом поле

А. И. Григорьев, С. О. Ширяева

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
ул. Советская, 14, г. Ярославль, 15000, Россия, e-mail: grig@uniyar.ac.ru

Установлено, что равновесная форма заряженной капли в однородном электростатическом поле в расчётах первого порядка малости по величине стационарной деформации может считаться сфероидальной, а её эксцентриситет зависит от величины заряда и напряженности внешнего поля. На пороге потери устойчивости по отношению к суперпозиции собственного и поляризационного зарядов квадрат равновесного эксцентриситета сильно заряженной капли в слабом поле не превышает 0,34, а квадрат равновесного эксцентриситета слабо заряженной капли в сильном поле (в смысле возможности реализации неустойчивости) не превышает 0,78.

Ключевые слова: сфероидальная капля, электростатическое поле, заряд, равновесная форма капли.

УДК 532.62:532.592: 530.18: 534.1:541.24:621.319.7

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о равновесной форме заряженной капли во внешнем однородном электростатическом поле в процессе её электростатического распада на дочерние капли представляет как научный, так и практический интерес в связи с многочисленными приложениями этого процесса, например, в физике атмосферы в грозовых облаках [1]; в технике и различных технологиях [2]; в приборостроении, в жидкостной масс-спектрометрии как основной объект [3] и жидкометаллических источниках ионов как паразитное явление [4].

Известно [5–7], что неподвижная незаряженная капля во внешнем однородном электростатическом поле напряженностью E_0 принимает равновесную форму сфероида, вытянутого по полю с эксцентриситетом $e_0 \equiv \sqrt{9E_0^2 R / 16\pi\sigma}$, где R – исходный радиус сферической капли; σ – коэффициент поверхностного натяжения жидкости. Спрашивается, что произойдёт с формой капли, если на неё поместить ещё заряд Q ? В этом случае на капле будет находиться и свободный заряд, и поляризационный, который в районе экватора капли меняет знак. Из общефизических соображений ясно, что форма капли станет грушевидной с утолщением на том конце капли, где знак поляризационного заряда совпадает со знаком свободного заряда, и с утоньшением – на противоположном конце капли, где знаки поляризационного и собственного зарядов противоположны. От соотношения величин поляризационного и собственного зарядов будет зависеть и степень грушевидности: она будет малой при большой величине собственного заряда и малой – поляризационного или, наоборот, при

большом поляризационном заряде и малом собственном. Степень грушевидности будет большой при сравнимых величинах собственного и поляризационного зарядов. Отметим, что свободный заряд на капле при наличии как угодно малого внешнего электростатического поля, определяющего одно направление (направление \vec{E}_0) как выделенное, будет заставлять две половинки капли отталкиваться друг от друга. В отсутствие свободного заряда на капле остаётся только поляризационный, имеющий разные знаки на разных половинках, и поле заставляя каплю вытягиваться. Таким образом, физические механизмы влияния на вытягивание сферической капли в сфероид поляризационного и собственного зарядов различны.

РАВНОВЕСНАЯ ФОРМА ЗАРЯЖЕННОЙ КАПЛИ В ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Пусть имеется заряженная капля в однородном электростатическом поле. Предполагая, что форма капли близка к вытянутому сфероиду, рассчитаем её эксцентриситет из принципа минимальности потенциальной энергии, как это было сделано в [5] для незаряженной капли.

Сначала примем, что дана незаряженная капля во внешнем однородном электростатическом поле. Температура капли и окружающей среды постоянна, и объём жидкой фазы не меняется. Согласно вышесказанному, капля принимает равновесную сфероидальную форму с эксцентриситетом e_0 . Энергия сил поверхностного натяжения капли будет иметь вид [5]:

$$U_\sigma = 2\pi R^2 \sigma (1 - e_0^2)^{2/3} \left(1 + \frac{\arcsin e_0}{e_0 (1 - e_0^2)^{1/3}} \right). \quad (1)$$

Энергия незаряженной неподвижной капли в поле E_0 равна [5]:

$$U_E = -\frac{1}{3}E_0^2 R^3 \frac{e_0^3}{(1-e_0^2) \left[\ln \frac{1+e_0}{1-e_0} - 2e_0 \right]}, \quad (2)$$

где, согласно вышесказанному, $e_0 \equiv \sqrt{9E_0^2 R / 16\pi\sigma}$.

Сумма U_σ и U_E дает полную свободную энергию системы. Взяв от этой суммы производную по e_0 и приравнявая ее нулю, из принципа минимума свободной энергии найдем вышеприведенное выражение e_0 через E_0 , R и σ . Это впервые было проделано в [5].

Поместим теперь на каплю электрический заряд Q . Согласно сказанному выше, удлинение капли увеличится. Считая грушевидное искажение малым, много меньшим исходного сфероидального, примем, что капля при расчетах с точностью порядка квадрата эксцентриситета будет иметь сфероидальную форму с эксцентриситетом e . Свободная энергия при этом увеличится на [7]:

$$U_Q = -\frac{Q^2 (1-e^2)^{1/3}}{4R} \frac{1}{e} \cdot \ln \frac{1+e}{1-e}, \quad (3)$$

где $e > e_0$. Далее в выражениях (1) и (2) приближенно полагаем, что $e_0 \approx e$, и прибавляем к (1) и (2) энергию заряда Q (3). Тогда из принципа минимальности свободной энергии новой системы определим, как это было сделано выше, e в виде

$$e^2 = \frac{9E_0^2 R^4}{(16\pi R^3 \sigma - Q^2)}. \quad (4)$$

Вводя безразмерные параметры полевой Λ^2 и зарядовой W^2 ,

$$\Lambda^2 \equiv \frac{E_0^2 R}{\sigma}, \quad W^2 \equiv \frac{Q^2}{16\pi\sigma R^3},$$

перепишем (4) в виде

$$e^2 = \frac{9\Lambda^2}{16\pi(1-W^2)}. \quad (5)$$

При выводе (5) было сделано только одно предположение: о малости грушевидного искажения. Согласно сказанному выше, грушевидное искажение мало при малых зарядах и сильных полях и, наоборот, при больших зарядах и слабых полях. Именно такая ситуация складывается в электростатическом подвесе, который является обязательным элементом удерживающих устройств при проверке правильности критерия Рэлея [8–9]. Грушевидное искажение, пропорциональ-

ное третьей степени эксцентриситета сфероидальной компоненты формы капли [10], также мало по абсолютной величине, когда мал сам эксцентриситет: при малых зарядах и слабых полях.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рис. 1а–в иллюстрируют зависимость (5). Предполагается, что полевой и зарядовый параметры изменяются независимо. Из рис. 1а видно, что при больших значениях зарядового и полевого параметров эксцентриситет быстро достигает предельных значений. Но при таких значениях параметров грушевидное искажение капли значительно, и выражение (5) неприменимо. Зависимость (5) при малых значениях полевого параметра и при изменении зарядового параметра во всем формально допустимом диапазоне проиллюстрирована на рис. 1б. Ситуация с малыми зарядами и полями, когда грушевидное искажение мало, а выражение (5) справедливо, показана на рис. 1в.

Но зарядовый и полевой параметры на пределе устойчивости по отношению к суперпозиции собственного и индуцированного зарядов связаны между собой соотношением [11]:

$$W^2 + \frac{\Lambda W}{2\sqrt{\pi}} \cdot \left[\frac{e^3}{(1-e^2)^{2/3} (\text{Arth } e - e)} - 3(1-e^2)^{1/3} \right] + \frac{11 \cdot \Lambda^2}{21 \cdot 16\pi} \left(\frac{e^6}{(1-e^2)^{4/3} (\text{Arth } e - e)^2} \right) \geq 1; \quad (6)$$

где аналитическое выражение для эксцентриситета определяется согласно (5). Соотношение (6) точно выполняется в двух крайних точках: $W^2 = 1$; $\Lambda^2 = 0$ и $W^2 = 0$ и $\Lambda^2 = 2,6$, а в промежуточных оно выполняется лишь приближенно, с точностью до постоянного множителя ≈ 1 . График этой зависимости приведен на рис. 2.

При выводе соотношения (6) предполагалось, что капля неподвижна в электростатическом поле и в поле сил тяжести. Учитывалось, что ускорение поля сил тяжести \vec{g} связано с зарядом капли и величиной поля:

$$\vec{g} = -\frac{3Q\vec{E}_0}{4\pi R^3 \rho},$$

где ρ – массовая плотность жидкости.

При выполнении условий $W^2 \geq 1$ и $\Lambda^2 = 0$ электростатическую неустойчивость испытывает сильно заряженная сферическая капля. При этом претерпевает неустойчивость основной мод её осцилляций, и её амплитуда начинает неконтролируемо расти, капля вытягивается в сфероид и

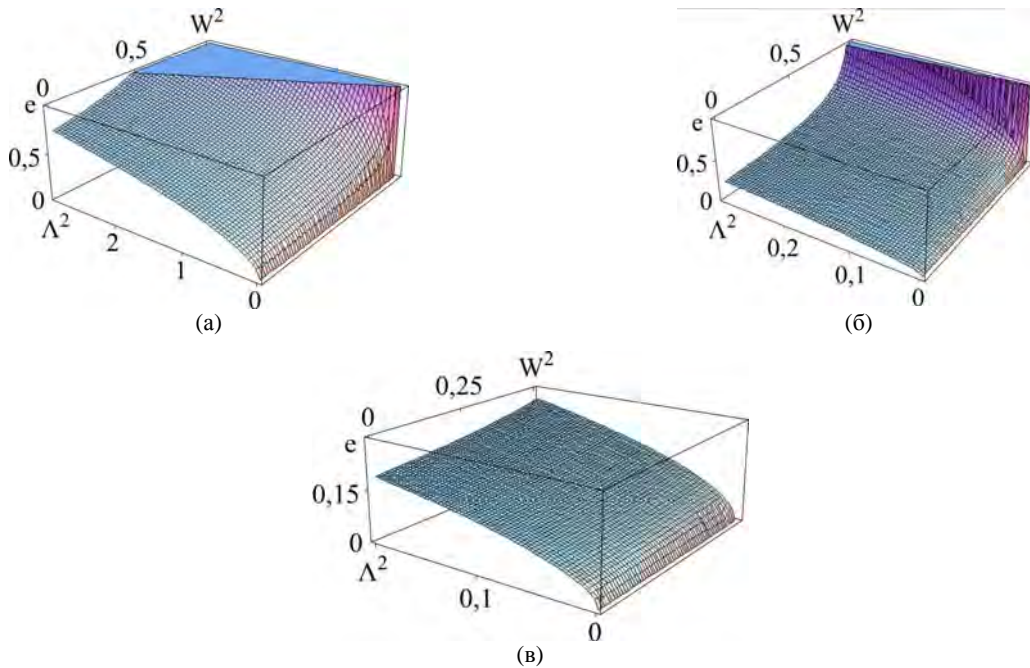


Рис. 1. Зависимость квадрата эксцентриситета заряженной капли в электростатическом поле от величины безразмерных зарядового и полевого параметров, построенная в предположении, что они изменяются независимо: (а) общий вид; (б) сильно заряженная капля в слабом поле; (в) малые заряды и поля, когда грушевидное искажение мало.

сбрасывает избыточный заряд с двух концов путём эмиссии около двух сотен на два порядка более мелких, чем исходная, сильно заряженных капель [12–14].

При выполнении условий $W^2 = 0$ и $\Lambda^2 \geq 2,6$ электростатическую неустойчивость испытывает незаряженная капля в однородном электростатическом поле [15–17]. Закономерности её реализации примерно такие же, как у заряженной капли [16–17]. Правда, исходная равновесная форма не сферическая, а сфероидальная с эксцентриситетом $e_0 = \frac{9\Lambda^2}{16\pi}$ [5, 15–17].

Из рис. 2 видно, что зависимость (6) почти линейная, но углы наклона касательной к кривой (6) при $W^2 \sim 1$ и $\Lambda^2 \sim 2,6$ отличаются.

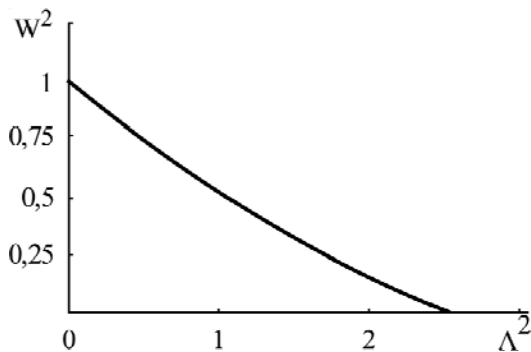


Рис. 2. Связь между зарядовым и полевым параметрами на пределе устойчивости.

Для оценки по порядку величины заменим зависимость (6) прямолинейной, проходящей через две крайние точки:

$$W^2 = 1 - \frac{1}{2,6} \Lambda^2 \equiv 1 - k \cdot \Lambda^2, \quad (7)$$

где k – тангенс угла наклона прямой (7). Выразим из (7) Λ^2 и подставим в (5). Получим выражение для квадрата эксцентриситета на пороге устойчивости:

$$e^2 = \frac{9\Lambda^2}{16\pi(1-W^2)} \equiv \frac{9(1-W^2)}{16\pi k(1-W^2)} \equiv \frac{9}{16\pi k}.$$

Подставим в это выражение значение $1/k$ и получим $e^2 \approx 0,466$. В реальности зависимость (6) отличается от прямой, и абсолютная величина тангенса угла наклона касательной к кривой (6) при $W^2 \sim 1$ будет по абсолютной величине больше, чем $1/2,6$, а при $\Lambda^2 \sim 2,6$ – меньше. Соответственно квадрат эксцентриситета капли при $W^2 \sim 1$ будет больше $0,466$, а при $\Lambda^2 \sim 2,6$ – меньше. Искать аналитическую зависимость между абсолютной величиной тангенса угла наклона касательной и параметрами W^2 и Λ^2 по (6) с учетом (5) достаточно проблематично из-за громоздкости выкладок. Поэтому найдем абсолютные величины тангенсов углов наклона касательных в двух крайних точках графически по рис. 2. Все другие значения будут лежать между ними.

При $W^2 \approx 1$ абсолютная величина тангенса угла наклона касательной к кривой (6) равна примерно $(1/1,9) \approx 0,53$, а квадрат эксцентриситета – $e^2 \approx 0,34$. При $\Lambda^2 \sim 2,6$ абсолютная величина тангенса угла наклона касательной к кривой (6) равна примерно $(0,59/2,6) \approx 0,23$, а квадрат эксцентриситета – $e^2 \approx 0,78$. Конечно, приводимые рассуждения и оценки являются приближенными, но в условиях отсутствия других оце-

нок их можно взять за отправные точки для будущих исследований.

ПРОВЕРКА КРИТЕРИЯ РЭЛЕЯ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ СИЛЬНО ЗАРЯЖЕННОЙ СФЕРИЧЕСКОЙ КАПЛИ ПРОВОДЯЩЕЙ ИДЕАЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ

Критические условия реализации неустойчивости изолированной капли электропроводной идеальной несжимаемой жидкости по отношению к собственному заряду теоретически строго вывел в конце девятнадцатого века Рэлей в виде соотношения $W \equiv (Q^2/16\pi\sigma R^3) \geq 1$. В течение двадцатого века и в начале двадцать первого этот критерий неоднократно экспериментально проверялся в различного вида лабораторных установках: в вертикальном электростатическом поле между плоскими пластинами (то есть в электростатическом подвесе, типа использованного Милликоном в экспериментах по определению заряда электрона) [18]; в неоднородном периодически изменяющемся во времени электрическом поле между электродами сложной геометрии (комбинация колец, цилиндрических и сферических поверхностей) [19]; в комбинированном электрическом подвесе с электростатическим и периодически изменяющемся электрическими полями между тремя плоскими электродами [20], в воздушном потоке [21]; в электродинамическом подвесе на основе двух кольцевых электродов [9, 22]. Эксперименты были проведены с каплями широкого диапазона размеров: сотни микрометров в работах [18, 21, 23], десятки микрометров в работах [19–20] и единицы микрометров в исследовании [9, 22]. Во всех случаях справедливость критерия Рэля была подтверждена. Причем наибольшая точность экспериментов была достигнута в исследовании [20], где критерий Рэля был подтвержден с точностью до 4%, и в работах [9, 22], где точность была около 5%.

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЙ ПОДВЕС

Пусть $W^2 \sim 1$ в электростатическом поле исчезающе малой напряженности, силовым воздействием которого на каплю можно пренебрегать и считать, что поле только выделяет направление. Ситуация, характерная для электростатических подвесов, используемых для проверки справедливости критерия Рэля, и по полученным данным, можно оценить допустимую погрешность при их использовании.

Если в начальный момент времени заряженной капле виртуальным образом придана сфероидальная форма, то величина критического для

реализации электростатической неустойчивости заряда будет зависеть от квадрата эксцентриситета капли [13]. Соответствующая зависимость от квадрата эксцентриситета зарядового параметра приведена на рис. 3 [13].

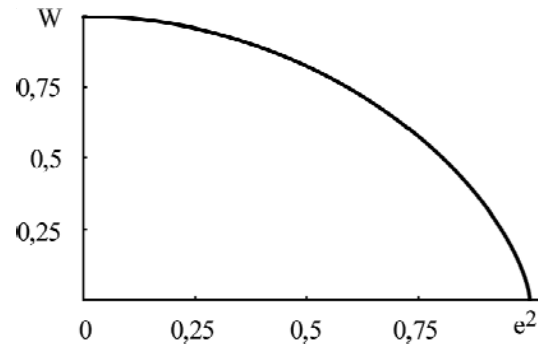


Рис. 3. Зависимость критического значения зарядового параметра сфероидальной капли от квадрата ее эксцентриситета.

Для удобства дальнейших вычислений, чтобы не зависеть от размеров капли и величины поверхностного натяжения, перейдем к безразмерным переменным, в которых $R = \sigma = \rho = 1$. В этом случае критерий электростатической неустойчивости по отношению к собственному заряду имеет вид

$$W^2 \equiv \frac{Q^2}{16\pi} \geq 1.$$

Рассмотрим ситуацию $W^2 \sim 1$ и $\Lambda^2 \sim 1 - W^2$. Согласно вышесказанному, квадрат эксцентриситета сильно заряженной капли в слабом электростатическом поле – $e^2 \approx 0,34$. По рис. 3 найдем критическое значение зарядового параметра, при таком значении квадрата эксцентриситета $W^2 = 0,92$. Отсюда легко найти величину критического заряда капли, которую можно измерить в электростатическом подвесе $Q \approx 0,959$. То есть погрешность по отношению к истинному критическому заряду будет $\sim 4\%$. Именно такая погрешность отмечается при точных измерениях [9, 18, 22].

Интересно отметить, что предлагаемая модель распада сильно заряженной капли объясняет факт уменьшения критического заряда капли при нескольких последовательных распадах [9]. В самом деле, при рэлеевском распаде капля теряет $\approx 23\%$ своего заряда и $\approx 5\%$ массы [14, 20]. С остатком заряда капля возвращается к устойчивой сфероидальной форме, поскольку она находится в электростатическом поле и имеет электрический заряд, правда, эксцентриситет станет меньшим, чем был у исходной капли, так как ее заряд уменьшился. Чтобы капля попала в поле зрения микроскопа (экспериментатора), нужно увеличивать напряженность электростатического поля. Согласно вышесказанному (согласно рис. 2), она сдвинется по кривой на рис. 2 вниз. Ее эксцентриситет при этом увеличится, и для

распада капли будет нужен меньший заряд, согласно рис. 3. Так может повторяться несколько раз. В [9] данный экспериментальный факт объясняли уменьшением величины поверхностного натяжения жидкости. Нужно сказать, объяснение весьма натянутое.

Следует отметить, что после нескольких последовательных распадов собственный заряд капли значительно уменьшится, а внешнее электростатическое поле, необходимое для поддержания капли в неподвижности, а значит, вместе с ним и индуцированный заряд увеличится. Следовательно, грушевидное искажение станет значительным, а вышеприведенные рассуждения непригодными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В приведенных расчетах показано, что равновесная форма заряженной капли в однородном электростатическом поле в расчётах, линейных по стационарному отклонению от сферы, может считаться вытянутой сфероидальной в двух крайних случаях: сильно заряженной капли в слабом поле и слабо заряженной капли в сильном поле. Эксцентриситет сфероида в этих двух случаях существенно различается. На пределе потери устойчивости сильно заряженной капли в однородном электростатическом поле эксцентриситет капли остается конечным.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 14-01-00170 и 14-08-00240.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ширяева С.О., Григорьев А.И. *Заряженная капля в грозовом облаке*. Ярославль: Изд. ЯрГУ им. П.Г. Демидова, 2008. 535 с.
2. Григорьев А.И. Неустойчивости заряженных капель в электрических полях. *ЭОМ*. 1990, (6), 23–32.
3. Ширяева С.О., Григорьев А.И. Физические закономерности формирования ионно-кластерно-капельного пучка в жидкостном масс-спектрометре. *ЖТФ*. 1993, **63**(8), 162–170.
4. Григорьев А.И., Ширяева С.О. Электрогидродинамические аспекты функционирования жидкометаллических источников ионов. *ЖТФ*. 1992, **62**(12), 9–20.
5. O' Konski C.J., Thacher H.C. The Distortion of Aerosol Droplets by an Electric Field. *J Phys Chem*. 1953, **57**, 955–958.
6. Cheng K.J. Capillary Oscillations of Drop in an Electric Field. *Phys Lett*. 1985, **112A**(8), 392–396.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Электродинамика сплошных сред*. М.: Гостехтеориздат, 1957. 532 с.
8. Doyle A., Moffet D.R., Vonnegut B. Behavior of Evaporating Electrically Charged Droplets. *J Coll Sci*. 1964, **19**, 136–143.
9. Duft D., Lebbeus H., Huber B.A. Shape Oscillations and Stability of Charged Microdroplets. *Phys Rev Lett*. 2002, **89**(8), 1–4.
10. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Белавина Е.И. Равновесная форма заряженной капли в электрическом и гравитационном полях. *ЖТФ*. 1989, **59**(6), 27–34.
11. Григорьев А.И., Ширяева С.О. Критерий неустойчивости заряженной капли в электростатическом подвесе. *ЭОМ*. 2015, **51**(3), 44–50.
12. Rayleigh (Strutt J.W.) On the Equilibrium of Liquid Conducting Masses Charged with Electricity. *Phil Mag*. 1882, **14**, 184–186.
13. Григорьев А.И. О механизме неустойчивости заряженной проводящей капли. *ЖТФ*. 1985, (7), 1272–1278.
14. Григорьев А.И., Ширяева С.О. Закономерности распада сильно заряженной капли. *ЖТФ*. 1989, **59**(11), 119–121.
15. Taylor G.I. Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proc Roy Soc*. 1964, **A280**, 383–397.
16. Григорьев А.И., Синкевич О.А. К механизму развития неустойчивости капли жидкости в электростатическом поле. *Изв. АН СССР. МЖГ*. 1985, (6), 10–15.
17. Grigor'ev A.I., Shiryayeva S.O. The Theoretical Consideration of Physical Regularities of the Electrostatic Dispersion of Liquids as Aerosols. *J Aerosol Sci*. 1994, **25**(6), 1079–1091.
18. Doyle A., Moffet D.R., Vonnegut B. Behavior of Evaporating Electrically Charged Droplets. *J Coll Sci*. 1964, **19**, 136–143.
19. Berg T.G.O., Trainor R.J., Vaughan U. Stable, Unstable and Metastable Charged Droplets. *J Atmosph Sci*. 1970, **27**(11), 1173–1181.
20. Schweizer J.D., Hanson D.N. Stability Limit of Charged Drops. *J Coll Int Sci*. 1971, **35**(3), 417–423.
21. Roulleau M., Desbois M. Study of Evaporation and Instability of Charged Water Droplets. *J Atmosph Sci*. 1972, **29**(4), 565–569.
22. Duft D., Achtzehn T., Muller R. et al. Rayleigh Jets from Levitated Microdroplets. *Nature*. 2003, 421, 128.
23. Grimm R.L., Beauchamp J.L. Dynamics of Field-induced Droplet Ionization: Time-resolved Studies of Distorsion, Jetting, and Progeny Formation from Charged and Neutral Methanol Droplet Exposed to Strong Electric Fields. *J Phys Chem B*. 2005, **109**, 8244–8250.

Поступила 05.06.14

После доработки 12.11.14

Summary

Analytically it is found that the equilibrium form of a charged drop in a uniform electrostatic field, which in calculations of the first order of smallness for the size of stationary deformation, can be considered spheroidal, and its eccentricity depends on the charge size and on the intensity of an external electrostatic field. On the threshold of losing stability in relation to the superposition of its own and of the polarizing charges, the square of the equilibrium eccentricity of a strongly charged drop in a weak field does not exceed 0.34, and the square equilibrium eccentricity of a weakly charged drop in a strong field does not exceed 0.78 (in view of an opportunity to realize instability).

Keywords: spheroidal drop, electrostatic field, charge, equilibrium form of a drop.

Диспергирование висящей и лежащей капель в электрическом поле

В. А. Саранин

Глазовский государственный педагогический институт им. В.Г. Короленко,
ул. Первомайская, 25, г. Глазов, Удмуртская Республика, 427621, Россия, e-mail: val-sar@yandex.ru

Экспериментально исследовано явление диспергирования капель, висящих на верхнем электроде или лежащих на нижнем, возникающее в результате неустойчивости их равновесия в электрическом поле. Установлено существование двух режимов неустойчивости висящих капель: капельного и конусного. В случае капельного режима в момент наступления неустойчивости от основной капли отрывается более мелкая, в случае конусного – на конце капли формируется конус Тейлора, сопровождающийся либо эмиссией мелких капель, либо непрерывной струйкой, либо искровым пробоем. В случае лежащих капель всегда реализуется конусный режим. Приведены полуэмпирические оценки, согласующиеся с экспериментом.

Ключевые слова: диспергирование капель, неустойчивость капли в электрическом поле.

УДК 537.58

ВВЕДЕНИЕ

Изучение поведения капель жидкостей в электрическом поле актуально в связи с многочисленными технологическими и природными явлениями, в которых заряженные капли играют решающую роль [1–5]. При этом некоторые аспекты поведения капель в электрическом поле оказываются недостаточно исследованы. Так, например, в работах [1, 4] указывается на существование двух конкурирующих режимов неустойчивости и диспергирования капли в электрическом поле: в одном случае после потери устойчивости капля делится и от нее отрывается более мелкая капелька (капельный режим [4]), в другом – на конце капли образуется конус (конус Тейлора) и с него либо происходит эмиссия множества мелких капель, либо вырывается тонкая струйка, либо формируется искровой пробой (конусный режим) [4, 6]. Однако исследования, в которых для одних и тех же жидкостей и условий наблюдались бы оба режима, отсутствуют.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментальных исследований, в которых наблюдались оба упомянутых режима неустойчивости и диспергирования капель. Установлено, что в случае висящей капли при относительно больших её объёмах реализуется капельный режим неустойчивости, а при малых – конусный. Установлен параметр, разделяющий эти режимы. В случае лежащей капли при всех её объёмах реализуется конусный режим неустойчивости.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В экспериментах капля размещалась либо на верхней пластине плоского горизонтального конденсатора (рис. 1а), либо на нижней (рис. 1б). Отметим, что на рис. 1 показаны формы сечений капли, висящей на полностью смачиваемой по-

верхности, и капли, лежащей на несмачиваемой поверхности, полученные с помощью численного моделирования [7]. Размеры электродов были существенно больше размеров капель. Напряжение подавалось от высоковольтного источника постоянного напряжения с встроенным вольтметром и плавной регулировкой до 30 кВ.

В первой серии экспериментов капля насыщенного водного раствора поваренной соли размещалась на тонкой (толщиной 2 мм) пластинке из пробки, прикрепленной к верхнему электроду. При этом вода смачивала пробку. При подаче напряжения на электроды капля вытягивалась вдоль поля, увеличивая вертикальный размер h , затем, при достижении некоторого критического напряжения U_* , теряла устойчивость, либо, выбрасывая вниз более мелкую каплю (капельный режим неустойчивости, рис. 2а), либо на ее конце образовывался конус Тейлора с углом раствора около 98° (рис. 2б, более точное значение угла, полученное Тейлором теоретически, $98,6^\circ$ [8]) с последующим искровым пробоем воздушного промежутка (конусный режим неустойчивости). При этом капельный режим неустойчивости проявлялся при относительно больших начальных размерах капли в отсутствие поля h_0 , при относительно малых размерах капли реализовывался конусный режим неустойчивости.

Во второй серии экспериментов капля такого же раствора помещалась на покрытый тонким слоем парафина лист бумаги, который в свою очередь помещался на нижний электрод. В этом случае при подаче напряжения всегда реализовывался конусный режим неустойчивости (рис. 3, водный раствор соли подкрашен марганцовкой).

В третьей серии экспериментов непосредственно на верхнем электроде размещалась кап-

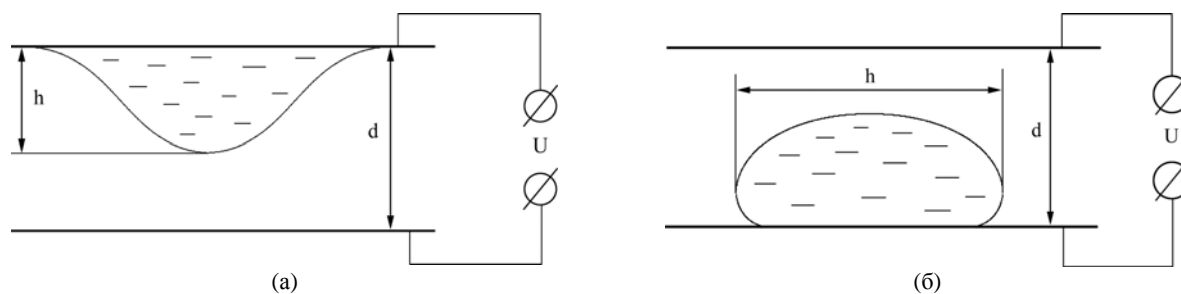


Рис. 1. Схема размещения капель на электродах. Формы капель получены с помощью компьютерного моделирования: (а) – капля, висящая на полностью смачиваемой поверхности; (б) – капля, лежащая на полностью не смачиваемой поверхности.

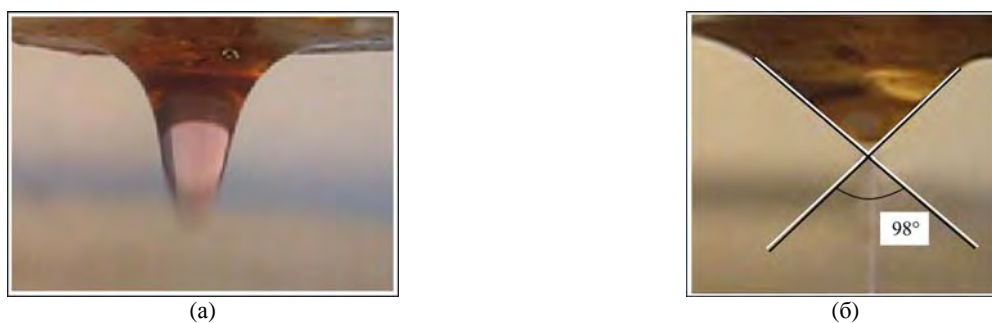


Рис. 2. Два разных режима неустойчивости равновесия висящей капли водного раствора поваренной соли: (а) – капельный режим неустойчивости; (б) – конусный режим неустойчивости.

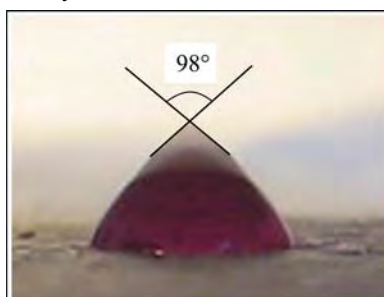


Рис. 3. Конусный режим неустойчивости капли водного раствора, лежащей на несмачиваемой поверхности.

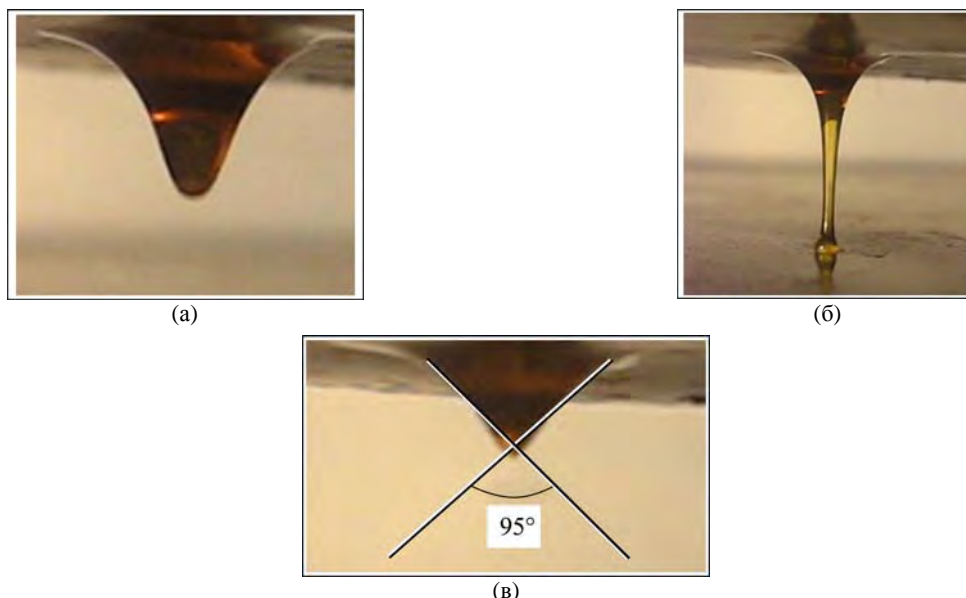


Рис. 4. Капельный (а, б) и конусный (в) режимы неустойчивости висящей капли трансформаторного масла.

ля трансформаторного масла. При подаче и увеличении напряжения ее равновесные формы также становились неустойчивыми: для относительно больших капель реализовывался капельный механизм неустойчивости (рис. 4а, начало развития неустойчивости при напряжении 7 кВ),

однако в отличие от воды после потери устойчивости капля образовывала струю, соединяющую оба электрода (рис. 4б). Затем струя обрывалась, образуя на электродах две капли. Такой механизм диспергирования можно объяснить относительно большой вязкостью трансформаторного

масла, он характерен для вязких жидкостей и в [4] указан как «капельный с длинной перетяжкой». Для относительно малых капель реализовывался конусный механизм неустойчивости (рис. 4в, напряжение 13 кВ). При этом из вершины конуса вырывалась тонкая струйка масла.

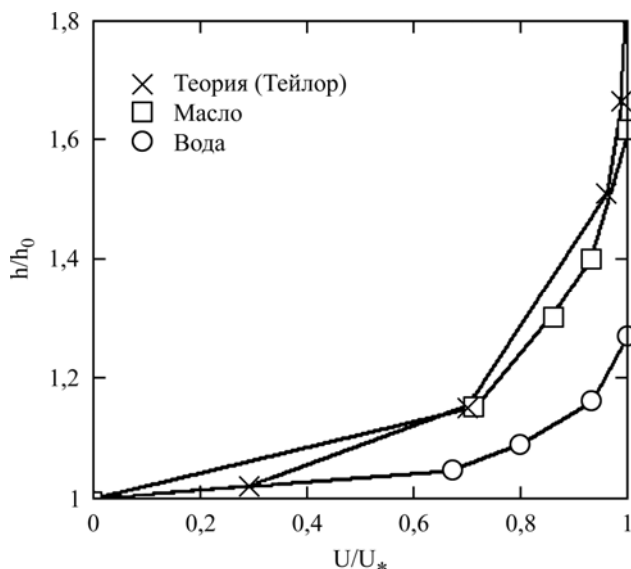


Рис. 5. Зависимости вертикального размера висящих капель от приложенного напряжения. Единицы измерения по осям относительные.

При плавном увеличении напряжения велась видеосъемка капли. Путем сравнения на видеокадрах капли с деталью установки известных размеров определялся вертикальный размер капли h . На рис. 5 показаны графики зависимости в безразмерных единицах вертикального размера капель от приложенного напряжения. За единицу вертикального размера выбирался начальный размер h_0 , за единицу напряжения – критическое напряжение U_* , соответствующее началу развития неустойчивости. Кружки соответствуют экспериментальным результатам с каплями водного раствора, у которой $h_0 \approx 2,1$ мм, критическое напряжение $U_* \approx 13$ кВ (конусный режим неустойчивости). Квадратики соответствуют экспериментальным данным для масла $h_0 \approx 1,3$ мм, критическое напряжение $U_* \approx 7$ кВ (капельный режим неустойчивости). Крестики соответствуют теоретическим расчетам Тейлора [7]. При этом по оси ординат отложено отношение полуосей сфероида, которым моделировалась форма капли в [7]. Для критической напряженности поля Тейлор теоретически получил соотношение (использована система единиц СГС)

$$E_* = 1,625 \sqrt{\frac{\alpha}{R}}. \quad (1)$$

Принимая для капли масла $R = h_0 = 1,3$ мм, $d = 1,4$ см, $\alpha = 30 \cdot 10^{-3}$ Н/м и переходя в систему единиц СИ, для критического напряжения по (1)

получим оценку $U_* \approx 10$ кВ, близкую к найденной экспериментально. То обстоятельство, что деформация и неустойчивость капли диэлектрика (масла) по параметрам близки к таковым для проводящей капли, которая рассматривалась в [7], вероятно, связано, во-первых, с поверхностной проводимостью неочищенного масла [5], во-вторых – с близостью формы капли масла при развитии неустойчивости к половине сфероида. Форма капли водного раствора существенно отличалась от сфероидальной, поэтому соответствующая кривая смещена вниз (рис. 5).

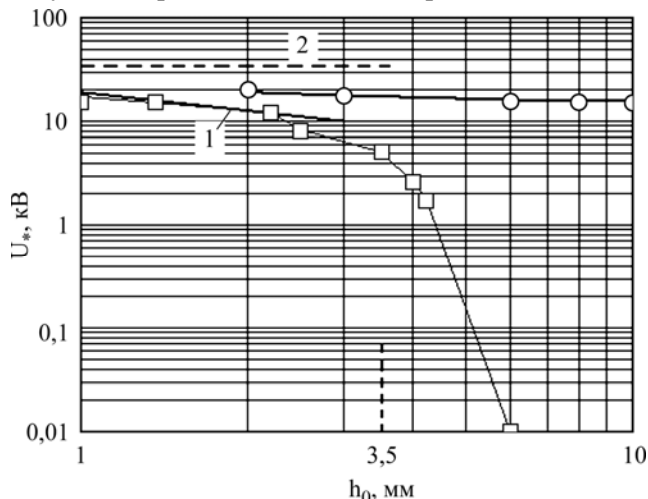


Рис. 6. Зависимости критического напряжения от характерного начального размера висящих (квадратики) и лежащих (кружки) капель водного раствора. Прямая 1 – расчет по формуле (3), прямая 2 – критическое напряжение для плоской поверхности жидкости в электрическом поле.

На рис. 6 в логарифмическом масштабе показаны графики зависимости критического напряжения (в смысле потери устойчивости равновесия капель) от начального вертикального размера висящих капель водного раствора или горизонтального размера лежащих капель (у них вертикальный размер слабо меняется с изменением объема). Квадратики соответствуют висящим каплям, кружки – лежащим. Значение напряжения 0,01 кВ принято за ноль. Участки кривых с пологим наклоном соответствуют конусному режиму неустойчивости, крутой участок – капельному режиму неустойчивости. По измерениям коэффициент поверхностного натяжения использованного водного раствора оказался равным $\alpha \approx 62 \cdot 10^{-3}$ Н/м, поэтому капиллярная постоянная выглядит как $\sqrt{2\alpha/\rho g} \approx 3,5$ мм. Соответствующее значение показано на графике. Видно, что капельный режим реализуется при вертикальных размерах висящей капли порядка или более капиллярной постоянной.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ

В работе [9] для расчета критической напряженности поля для капель воды была предложена полуэмпирическая формула:

$$E_* = \frac{3,875}{\sqrt{R}} \text{ кВ/см}, \quad (2)$$

где R – радиус соответствующей сферической капли в сантиметрах. Формула справедлива в диапазоне $0,085 \leq R \leq 0,254$ см. В нашем случае расстояние между электродами $d = 1,4$ см, поэтому для критического напряжения (2) дает

$$U_* = 1,4 \cdot \frac{3,875}{\sqrt{R}} \text{ кВ}. \quad (3)$$

Принимая $R = h_0$, получим зависимость, показанную линией 1 на рис. 6. Видно, что она практически ложится на экспериментальные точки. Для сравнения на графике показана также линия 2, соответствующая значению критического напряжения для плоской поверхности проводящей жидкости [3, 5]:

$$U_* = d \sqrt{\frac{2\sqrt{\alpha g \rho}}{\varepsilon_0}} \approx 33 \text{ кВ}. \quad (4)$$

Расчет выполнен для использовавшегося водного раствора.

Сделаем краткое теоретическое пояснение существования капельного и конусного режимов неустойчивости висящей капли. Принимая за характерный размер капли h_0 , приближенно можем записать баланс давлений на поверхности висящей капли в форме:

$$\frac{\alpha}{h_0} = c_1 \varepsilon_0 E^2 + c_2 \rho g h_0, \quad (5)$$

где $c_{1,2}$ – некоторые постоянные. В безразмерном виде это равенство можно записать так:

$$W = \frac{c_3}{\sqrt{\text{Bo}}} (1 - c_4 \text{Bo}^2)^{1/2}, \quad (6)$$

$$W = \left(\frac{\varepsilon_0 E^2}{\sqrt{\alpha \rho g}} \right)^{1/2}, \quad \text{Bo} = \frac{h_0}{\sqrt{2\alpha / \rho g}},$$

где $c_{3,4}$ – новые постоянные. В уравнение вошли два безразмерных параметра: электрический параметр W и число Бонда Bo , характеризующие влияние электрического и гравитационного полей соответственно. Этими двумя параметрами и будет определяться момент наступления неустойчивости равновесной формы висящей капли. Однако при малых числах Бонда (малых размерах капли) можно пренебречь отрицательным слагаемым в скобках. Тогда наступление неустойчивости будет определяться одним параметром:

$$\text{Ne} = W \sqrt{\text{Bo}} = \left(\frac{\varepsilon_0 E^2 h_0}{2\alpha} \right)^{1/2}. \quad (7)$$

Для сравнения с экспериментом запишем уравнение (6) в виде

$$U_* = \frac{a}{\sqrt{h_0}} (1 - b h_0^2)^{1/2}, \quad (8)$$

где a, b – постоянные. Зависимость (8) при $a = 18 \text{ кВ}\cdot\text{мм}^{1/2}$, $b = 0,045 \text{ мм}^{-2}$ показана на графике с экспериментальными данными (рис. 7) штриховой линией. Видно, что при таких параметрах a, b она близка к экспериментальной зависимости.

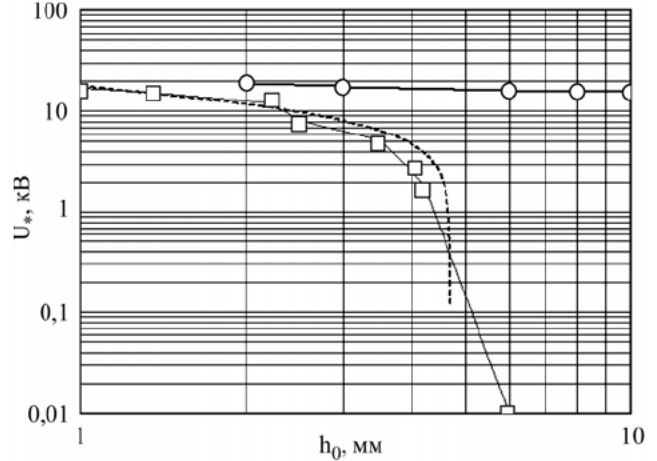


Рис. 7. Зависимости критического напряжения от характерного начального размера висящих (квадратики) и лежащих (кружки) капель водного раствора. Штриховая кривая – расчет по формуле (8).

Таким образом, параметром, определяющим переход от капельного режима неустойчивости к конусному, для висящих капель можно считать число Бонда, у водного раствора переход к конусному режиму реализуется при $\text{Bo} \leq 0,8$, у масла – при $\text{Bo} \leq 0,5$.

В случае лежащей капли давление на ее верхней поверхности складывается только из капиллярного и электростатического (исключая атмосферное), и неустойчивость обусловлена в основном их конкуренцией. Гидростатическое давление посредством реакции опоры определяет форму капли, тем самым слабо влияя на порог возникновения неустойчивости и характер диспергирования.

ВЫВОДЫ

Экспериментально установлено, что диспергирование и неустойчивость равновесия висящих и лежащих капель в электрическом поле реализуются по-разному. У висящих капель наблюдаются два режима неустойчивости: капельный и конусный. При капельном режиме в момент развития неустойчивости от основной капли отрывается более мелкая. Порог неустойчивости в этом случае определяется конкуренцией капиллярных, электростатических и гравитационных сил и, как результат, двумя безразмерными параметрами. При конусном режиме в момент наступления неустойчивости на конце капли

формируется конус Тейлора и с него могут развиваться либо искровой пробой, либо эмиссия мелких капелек, либо тонкая непрерывная струйка. В этом случае гравитационные силы практически не влияют на порог неустойчивости, и он определяется конкуренцией двух сил, соответственно одним безразмерным параметром, являющимся комбинацией двух вышеупомянутых параметров. Ответственным за смену режимов неустойчивости является размер висящей капли или число Бонда: при малых размерах (числа Бонда) реализуется конусный режим, при числах Бонда порядка и больше 1 – капельный режим. В случае лежащих капель всегда реализуется конусный режим неустойчивости.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Основы электродинамики дисперсных систем*. Под ред. И.П. Верещагина. М.: Энергия, 1974. 480 с.
2. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Жаров А.Н. *Нелинейные осцилляции заряженной капли*. Ярославль: ЯрГУ, 2006. 280 с.
3. Саранин В.А. *Устойчивость равновесия, зарядка, конвекция и взаимодействие жидких масс в электрических полях*. М.-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2009. 332 с.
4. Ширяева С.О., Григорьев А.И., Святченко А.А. *Классификация режимов работы электрогидродинамических источников жидкокапельных пучков*. Препринт ИМ РАН, 1993. 118 с.
5. Жакин А.И. Электрогидродинамика заряженных поверхностей. *УФН*. 2013, **183**(2), 153–177.
6. Жакин А.И., Белов П.А. Экспериментальные исследования заряженных менисков. *ЭОМ*. 2013, **49**(2), 52–58.
7. Саранин В.А., Иванов Ю.В. *Равновесие жидкостей и его устойчивость*. М.-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2009. 172 с.
8. Taylor G.J. Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proc. Roy. Soc. London*, 1964, **A 280**, 383–397.
9. Macky W.A. Some Investigations on the Deformation and Breaking of Water Drops in Strong Electric Field. *Proc. Roy. Soc. London*. 1931, **A 133**, 565–587.

Поступила 19.09.14

После доработки 13.10.14

Summary

The phenomenon of the dispersion the drops, hanging on the upper electrode lying on the bottom one, is experimentally investigated as, resulting from the instability of their equilibrium in an electric field. The existence of two modes of instability of hanging drops is established: drop-shaped and cone one. In case of a drop mode at the moment of approach of instability, a smaller drop comes off the basic drop; in a case of a cone mode. On the drop end a Taylor cone is formed accompanied either by small drops, or trickles, or a spark breakdown. In case of lying drops, always the cone mode is realized. Semi-empirical estimations are given that are in good agreement with experimental results.

Keywords: dispersion of drops, instability of drop in electric field.

О зависимости характеристик коронного разряда от давления

Ф. П. Гросу^a, Ан. М. Болога^b, М. К. Болога^a, О. В. Моторин^a

^aИнститут прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: mbologa@phys.asm.md

^bТехнологический институт Карлсруэ, Институт технической химии,
Герман фон Гельмгольц Пл.1, Эггенштайн – Леопольдсхафен, 76344, Германия, e-mail: andrei.bologa@kit.edu

На основе статистической обработки экспериментальных данных и теоретических предположений получены полуэмпирические зависимости параметров вольт-амперных характеристик коронных разрядов $A(p)$ и $U_c(p)$ от давления в гелии и азоте: в пределах избыточного давления гелия (0,5÷2,0 МПа) при температуре $T = 293$ К и азота (0,4÷0,7 МПа) при температуре $T = 473$ К соответственно. В случае гелия параметр $A(p)$ уменьшается обратно пропорционально давлению, а для азота аналогичная зависимость имеет минимум, физическая природа которого подлежит дальнейшему изучению.

Ключевые слова: коронный разряд, вольт-амперная характеристика, напряжение между электродами, напряженность поля, давление, объемный заряд, подвижность ионов, диэлектрическая проницаемость.

УДК 537.527.3

ВВЕДЕНИЕ

Коронный разряд (КР), являясь одной из разновидностей газового разряда, находит широкое применение в различных электротехнологических процессах [1, 2], в частности для электроочистки промышленных газов [3], преобразования энергии [4], в электрогидро- и электрогазодинамических устройствах автоматики [5] и т. д. Коронный разряд наблюдается в резко неоднородных электрических полях [6], в которых можно достичь, с одной стороны, достаточно высокой напряженности поля, необходимой для локальной ионизации окружающей среды, а с другой – достаточно быстрого спада напряженности поля с увеличением расстояния от очага ионизации для того, чтобы предотвратить электрический пробой межэлектродного промежутка. В этих условиях в окрестностях ионизационной зоны наблюдается свойственное коронному разряду свечение газа.

Важной характеристикой коронного разряда является зависимость тока короны I от величины приложенного напряжения U или же вольт-амперная характеристика $I(U)$ (ВАХ). Более специфичными и реже встречаемыми на практике являются зависимости тока короны от давления $I(p)$, то есть бар-амперная характеристика (БАХ), или зависимость тока от температуры $I(T)$, так называемая град-амперная характеристика (ГАХ).

Цель представляемой работы – исследование влияния давления газа на параметры A и U_c – начальное напряжение зажигания коронного разряда (см. ниже), используемые в уравнении вольт-амперных характеристик коронного разря-

да. Анализ выполнен применительно к двум газам: гелию и азоту, которые широко используются в многочисленных процессах, в том числе связанных с лазерной техникой [7]. Влияние давления газа на коронный разряд исследовано [8] путем численного моделирования при отрицательной короне в кислороде. Применительно к электрическим фильтрам [9] коронный разряд изучался в условиях высоких давлений и температур. Поскольку давление влияет на КР главным образом через подвижность ионов, то уместно отметить работу [10], посвященную спектрометрическому изучению подвижностей на примере смесей «кислород-азот» в отрицательном коронном разряде.

В предлагаемой работе на основе статистической обработки экспериментальных данных, а также ряда теоретических предположений получены полуэмпирические выражения $A(p)$ и $U_c(p)$ в зависимости от избыточного давления в газах, которое в экспериментах с гелием менялось от 0,5 до 2 МПа при температуре $T = 293$ К и в азоте от 0,4 до 0,7 МПа при температуре $T = 473$ К. Полученные результаты предположительно можно экстраполировать на область давлений, выходящих за указанные выше пределы в диапазоне $\pm 20\%$.

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Уравнение вольт-амперной характеристики коронного разряда имеет математическую структуру [3, 6] типа

$$I = A \cdot U (U - U_c), \quad (1)$$

где параметр A равен (система СИ):

$$A = a \cdot \varepsilon \cdot k, \quad (2)$$

причем ε и k – это относительная диэлектрическая проницаемость газа и подвижность ионов знака коронирующего электрода; a – параметр, зависящий от геометрии электродной системы. Для цилиндрической системы электродов (ЦСЭ)

$$a \equiv \frac{8\pi\varepsilon_0}{R^2 \cdot \ln(R/r_0)}, \quad (3)$$

что вытекает из общей формулы Таунсенда для ВАХ в ЦСЭ [6]:

$$I = \frac{8\pi\varepsilon_0 \varepsilon k \cdot U(U - U_c)}{R^2 \cdot \ln(R/r_0)}. \quad (4)$$

где R и r_0 – радиусы внешнего и внутреннего электродов.

Методами конформных отображений ранее доказано [3], что параболический характер зависимости $I(U)$ типа (1) характерен для любой плоской системы электродов. В развитии данного вопроса методами теории подобия и размерностей показано [11], что структуру формулы (1) при определенных выше условиях можно считать справедливой вообще для любой двухэлектродной коронирующей системы. Данное предположение нашло свое подтверждение для электродной системы «звездочки в цилиндре» [12, 13], где токи короны достигают порядка миллиампер в отличие от обычных токов КР порядка микроампер и более, например в случае системы электродов «игла-плоскость» [14] или «сфера-плоскость» [15]. Ввиду распространенности формулу (1) можно назвать классической в отличие от других, не подчиняющихся (1), но все же встречающихся на практике [13, 16, 17].

В работе [12] обобщены опытные данные по ВАХ коронного разряда при различных давлениях и температурах в гелии и азоте исходя из предположения, что экспериментальные результаты подчиняются общей закономерности (1). Результаты сведены к прямолинейной зависимости, графически представляющей собой отрезок биссектрисы, исходящей из начала координат. Сила тока при заданном напряжении является функцией двух переменных $I(p, T)$, и согласно (1) эта зависимость может проявляться, в свою очередь, посредством зависимости параметров A и U_c от p и T . Ограничиваясь в данном исследовании изотермическим случаем $T = \text{const}$, рассмотрим зависимости указанных параметров ВАХ от давления.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ГАЗА НА ПАРАМЕТРЫ A и U_c

1. *Параметр A .* Влияние давления газа на параметр A реализуется посредством зависимости

диэлектрической проницаемости газа ε и/или подвижности ионов k от давления. Поскольку коронный разряд относится к случаю слабоионизованной плазмы, то диэлектрическую проницаемость можно принять равной газовой, то есть единице. Учитывая также, что поправка на давление в виде электрической восприимчивости весьма мала ($k \ll 1$), зависимостью диэлектрической проницаемости от давления с определенным допуском можно пренебречь. Зависимость подвижности ионов от давления [3, 6] с достаточной для практических целей точностью можно описать обратно пропорциональной функцией типа:

$$k \sim \frac{1}{p} \Rightarrow k = \frac{k_0 \cdot p_0}{p} = \frac{k_0}{p_*}, \quad (5)$$

где индекс «0» означает при «нормальных условиях», а величина безразмерного (нормированного) давления составляет:

$$p_* \equiv p / p_0. \quad (6)$$

Зависимость (5) проверена в работе [12], в которой наряду с обобщением опытных данных приведена информация относительно исследуемых зависимостей. В табл. 1 представлены экспериментальные данные [12] по ВАХ для гелия и рассчитанные по методу наименьших квадратов значения A и U_c . На рис. 1 приведен график регрессии и аппроксимирующей функции:

$$A = \frac{0,0056}{p}. \quad (7)$$

Теоретическая зависимость (5) хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 1). Для азота зависимость $A(p)$ имеет минимум, что отражено на рис. 2а. Уравнение регрессии при этом можно аппроксимировать зависимостью типа

$$A(p) = 0,6724 p^2 - 0,6559 p + 0,1926, \quad (8)$$

которая по математическому виду далека от случая зависимости (7) для гелия. Представляется, что зависимость коэффициента подвижности ионов от давления не охватывается единой математической закономерностью: в одном случае она подчиняется гиперболическому закону (рис. 1), в другом – параболическому (рис. 2а). Вместе с тем экспериментальная кривая, представленная на рис. 2а, также можно описать гиперболической зависимостью в виде отношения полиномов второй и первой степеней:

$$A = \frac{a \cdot p^2 + b \cdot p + c}{d \cdot p + e}, \quad (9)$$

где коэффициенты a, b, c, d, e определяются по соответствующим уравнениям регрессии. Для

Таблица 1. Расчет ВАХ при температуре $T = 293$ К для гелия

№ кривой	p , МПа	A , мА/кВ ²	U_c , кВ	$I(U)$, мА
1	0,5	0,0113	2,8	$0,0113 \cdot U \cdot (U - 2,8)$
2	1,0	0,0056	4,3	$0,0056 \cdot U \cdot (U - 4,3)$
3	1,5	0,0038	5,5	$0,0038 \cdot U \cdot (U - 5,5)$
4	2,0	0,0026	5,6	$0,0026 \cdot U \cdot (U - 5,6)$

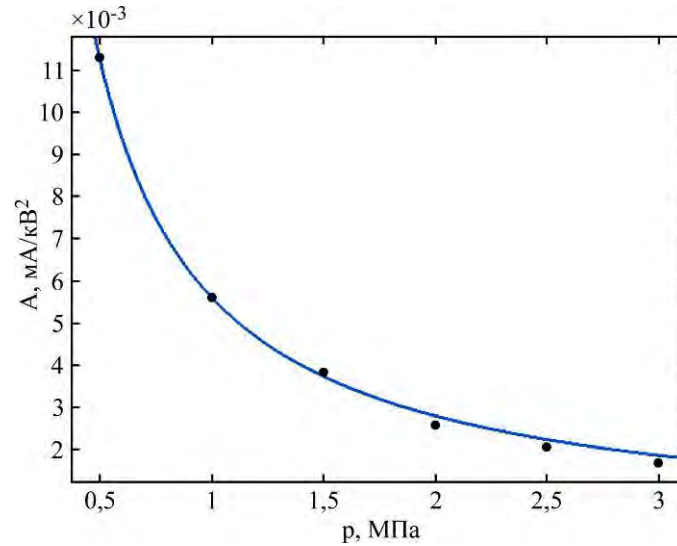
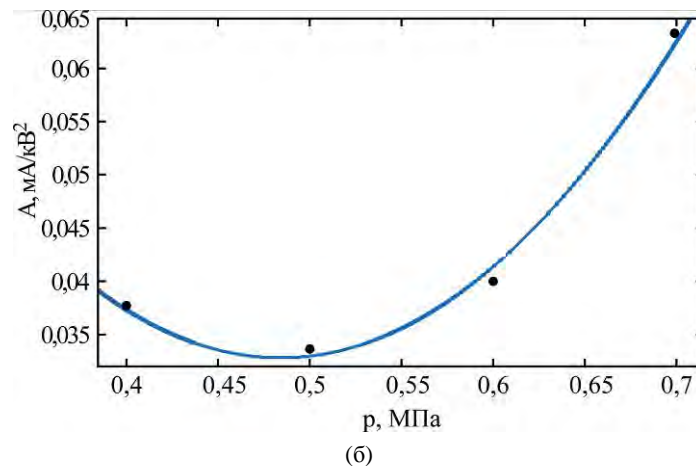
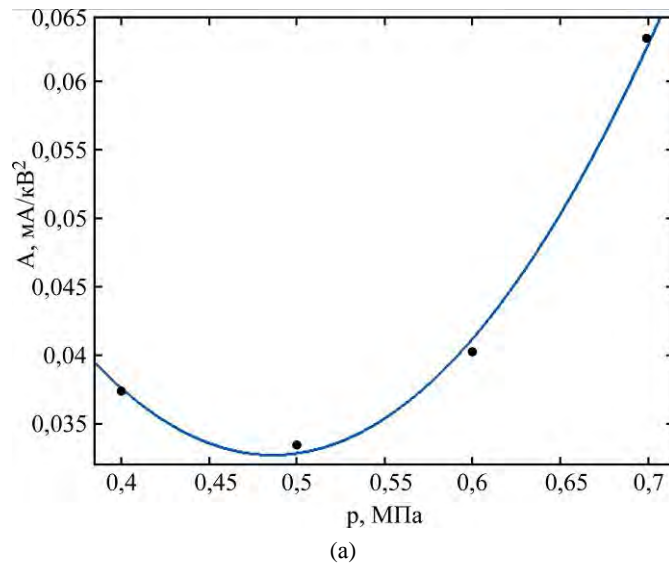
Рис. 1. Зависимость параметра A от давления p для гелия: точки – эксперимент; сплошная линия – расчет по формуле (7).Рис. 2. Зависимость параметра A от давления p для азота по параболическому закону (а): точки – эксперимент; сплошная линия – расчет по формуле (8); по гиперболическому закону (б): точки – эксперимент; сплошная линия – расчет по формуле (10).

Таблица 2. Расчет ВАХ при температуре $T = 473$ К для азота

№ кривой	p , МПа	A , мА/кВ ²	U_c , кВ	$I(U)$, мА
1	0,4	0,0375	7,3	$0,0375 \cdot U \cdot (U-7,3)$
2	0,5	0,0335	8,2	$0,0335 \cdot U \cdot (U-8,2)$
3	0,6	0,0403	9,9	$0,0403 \cdot U \cdot (U-9,9)$
4	0,7	0,0632	10,1	$0,0632 \cdot U \cdot (U-10,1)$

азота, согласно табл. 2, уравнение (9) с учетом числовых коэффициентов имеет вид:

$$A = \frac{221,2p^2 - 214,2p + 63,25}{p + 346,2}. \quad (10)$$

Соответствующий график представлен на рис. 2б. Кривые на рис. 2а и рис. 2б практически совпадают. Однако среднеквадратичное отклонение гиперболической зависимости (10) несколько меньше и составляет $0,51 \cdot 10^{-3}$ по сравнению с $1,2 \cdot 10^{-3}$ в случае регрессии по параболе (8), что означает более адекватное описание экспериментальных данных в первом случае.

Для гелия вместо формулы (7) можно использовать формулу (9). Согласно расчетным данным зависимость (9) для A имеет вид:

$$A = \frac{-5,286 \cdot 10^{-5} p^2 - 0,0001091p + 0,005864}{p + 0,01193} \quad (11)$$

и проходит практически через все экспериментальные точки (рис. 3). Это показывает, что общая гиперболическая зависимость типа (9) адекватнее отражает влияние давления на параметр A . Если в уравнении (11) пренебречь малыми слагаемыми, то получим формулу (7). Учитывая, что закономерность (9) охватывает столь сильно различающиеся случаи для газов типа гелия и азота, то можно предположить, что гиперболическая зависимость типа (9) может носить обобщающий характер.

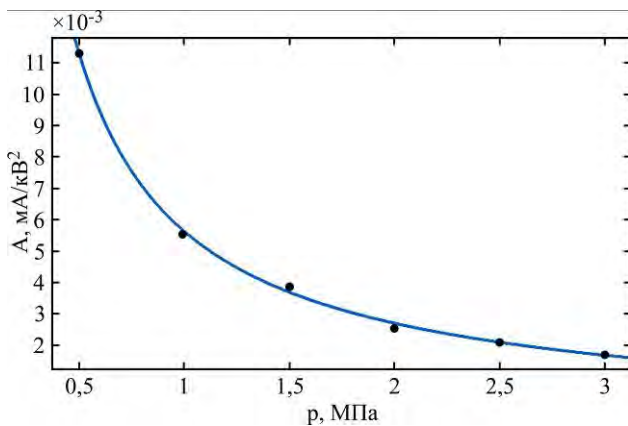


Рис. 3. Зависимость параметра A от давления p для гелия, согласно общей гиперболической формуле (9) в виде (11).

2. Параметр U_c . Зависимость начального напряжения зажигания коронного разряда от давления газа качественно можно объяснить на

основе формулы Пика, которая с точностью до числовых коэффициентов соблюдается не только для ЦСЭ, но и для других случаев [6]. Полагаем:

$$U_c \sim E_c \sim \delta \cdot \left(b + \frac{c}{\sqrt{\delta}} \right) = b \cdot \delta + c \cdot \sqrt{\delta}, \quad (12)$$

где b и c – числовые коэффициенты, зависящие от геометрии электродной системы,

$$\delta \equiv \frac{\gamma}{\gamma_0}; \quad p = \frac{\gamma RT}{M} \Rightarrow \delta = \frac{p_*}{T_*}, \quad (13)$$

где γ – массовая плотность газа; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура газа; M – молярная масса газа. По аналогии с формулой (6) введена безразмерная температура:

$$T_* \equiv T / T_0, \quad (14)$$

где $T_0 = 273$ К.

В результате с точностью до постоянных коэффициентов получим зависимость начального напряжения от давления и температуры:

$$U_c = b \cdot (p_* / T_*) + c \cdot \sqrt{(p_* / T_*)}. \quad (15)$$

При постоянной температуре это зависимость от размерного давления p :

$$U_c = b_1 \cdot p + c_1 \cdot \sqrt{p}, \quad (16)$$

где коэффициенты b и c из (15) переобозначены как b_1 и c_1 . Соответствующая кривая (16) является выпуклой, что подтверждается экспериментальными данными для гелия. На рис. 4 приведен график кривой, построенной согласно табл. 1 по уравнению регрессии:

$$U_c = 0,12 \cdot p + 4,48 \cdot \sqrt{p}. \quad (17)$$

Как видно из рис. 4 и уравнения (17), для гелия теоретически предсказанные на основе формулы Пика (12) зависимости для начального напряжения от давления экспериментально оправдываются.

Аналогичные исследования для азота показывают, что кривая является менее выпуклой по сравнению со случаем гелия (рис. 5), где график построен по уравнению регрессии:

$$U_c = 4,036 \cdot p + 9,008 \cdot \sqrt{p}. \quad (18)$$

Разброс экспериментальных данных возле линии регрессии в азоте больше, что свидетель-

ствует о менее устойчивом характере коронного разряда в этом газе по сравнению с гелием.

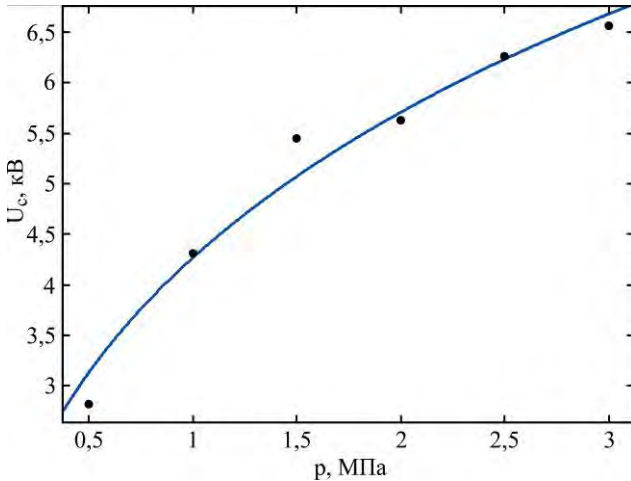


Рис. 4. Зависимость начального напряжения U_c от давления p в гелии.

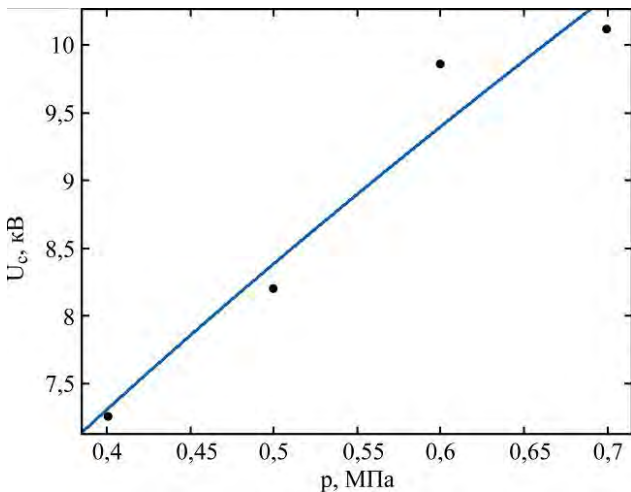


Рис. 5. Зависимость начального напряжения U_c от давления p в азоте.

На основе анализа экспериментальных данных показано влияние давления на параметры ВАХ $A(p)$ и $U_c(p)$ для гелия и азота. В случае гелия с достаточной для практических целей точностью подтверждены теоретически ожидаемые результаты, в то время как для азота обратная пропорциональность параметра $A(p)$ от давления, то есть частный случай гиперболической зависимости, не оправдывается. Однако правомерен более сложный случай гиперболы типа (9). Следовательно, в рамках проведенных исследований представляется установленной универсальная гиперболическая зависимость подвижности ионов от давления газа. Наличие минимума кривой в случае азота подлежит дальнейшему изучению.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Если влияние давления на ВАХ через параметр U_c на физическом уровне в определенной степени ясно [6] как для гелия, так и для азота, то

физически остается невыясненным минимум в зависимости $A(p)$ в случае азота, хотя сама закономерность – общая гиперболическая. Попробуем объяснить особенность зависимости (10), отказавшись от предположения о постоянстве диэлектрической проницаемости газа – приближения, хорошо оправданного для гелия. Для этого газа формула (7), будучи эмпирической, одновременно с точностью до несущественной постоянной (при $\epsilon \approx \epsilon_0$) является фактически и теоретически предсказанной (5).

В случае азота примем для подвижности ионов формулу (5). Что касается диэлектрической проницаемости, то по оценкам в пределах варьируемых давлений (см. табл. 2) удовлетворительную зависимость от давления можно ожидать, если использовать формулу Клаузиуса-Мосотти для расчета диэлектрической проницаемости:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\gamma} = \frac{4\pi}{3} \cdot N_A \cdot \left(\alpha_e + \frac{p_e^2}{3kT} \right), \quad (19)$$

где обозначения общепринятые. С точностью до константы

$$b \equiv \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{N_A}{RT} \cdot \left(\alpha_e + \frac{p_e^2}{3kT} \right), \quad (20)$$

$$\epsilon = \frac{1 + 2b \cdot p}{1 - b \cdot p}, \quad (21)$$

где принято во внимание уравнение Клапейрона-Менделеева. Учитывая (5), в соответствии с формулами (21) и (2) для параметра $A(p)$ имеем:

$$A(p) = \frac{B}{p} \cdot \frac{1 + 2bp}{1 - bp}, \quad (22)$$

где B – константа ($B \equiv a \kappa_0 p_0$, см. (5)). Таким образом, первая дробь в правой части (22) отражает влияние давления на подвижность ионов, а вторая дробь – влияние давления на диэлектрическую проницаемость. Как видно из (22), параметр $A(p)$ как функция давления p имеет минимум при

$$pb = (\sqrt{3} - 1) / 2 \approx 0,366. \quad (23)$$

Подставляя значение (23) в формулу (21) для диэлектрической проницаемости, получим $\epsilon \approx 2,6$, что фактически во столько же раз превышает общепринятое значение $\epsilon \sim 1$ для газов.

Формула (22), полученная на основе закона обратной пропорциональности подвижности ионов от давления ($\kappa \sim 1/p$) и уравнения Клаузиуса-Мосотти (19), оправдывается качественно, но не количественно. По-видимому, в случае азота следует учесть отличную от нуля полярность молекул и уделить внимание нали-

чию объемных зарядов, существенно влияющих на напряженность внешнего электрического поля. Рассматриваемый минимум на кривой для азота объясним при допущении искусственного (не менее чем двукратного) увеличения диэлектрической проницаемости газа, то есть при таком же уменьшении напряженности внешнего электрического поля.

Работа выполнена при финансовой поддержке по двустороннему проекту АŞМ–ВМБФ: АŞМ: 13.823.15.09/GA, Институциональному проекту: 11.817.05.04A и ВМБФ:FKZ-Nr. 01DK13014.

ЛИТЕРАТУРА

1. Басов А.М., Быков В.Г., Лаптев А.В., Файн В.Б. *Электротехнология*. М.: Агропромиздат, 1985. 256 с.
2. Tanasescu F., Bologa M., Cramariuc R., Bologa Al., Cramariuc B. *Electrotehnoologii. Protecția mediului, procesarea de materiale și control nedistructiv*. Bucurest: A.G.I.R., 2011. 764 p.
3. Верещагин И.П., Левитов В.И., Мирзабекян Г.З., Пашин М. *Основы электродинамики дисперсных систем*. М.: Энергия, 1974. 420 с.
4. Рубашов И.Б., Бортников Н.С. *Электрогазодинамика*. М.: Атомиздат, 1971. 219 с.
5. Денисов А.А., Нагорный В.С. *Электрогидро- и электрогазодинамические устройства автоматики*. Ленинград: Машиностроение, 1979. 288 с.
6. Райзер Ю.П. *Физика газового разряда*. М.: Наука, 1992. 536 с.
7. Голубев В.С., Пашкин С.В. *Тлеющий разряд повышенного давления*. М.: Наука, 1990. 335 с.
8. Zhang J., Adamiak K., Castle G.S.P. Numerical Modeling of Negative-corona Discharge in Oxygen under Different Pressures. *J Electrostat.* 2007, **65**, 174–181.
9. Fulyful F.K. High Temperature-High Pressure Effect on Performance of an Electrostatic Precipitator. *J of Kerbala University*. 2008, **6**(2), 84–92.
10. Stano M., Safonov E., Kučera M., Matejčík Št. Ion Mobility Spectrometry Study of Negative Corona Discharge in Oxygen/Nitrogen Mixtures. *Chemické listy*. 2008, **102**, 1414–1417.
11. Grosu F.P., Bologa An.M., Bologa M.K., Motorin O.V. On the Simulation of a Corona Discharge by the Similarity Theory Methods. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2014, **50**(2), 141–148.
12. Grosu F.P., Bologa An.M., Paur H.-R., Bologa M.K., Motorin O.V. Generalization of the Townsend Current-voltage Characteristics of a Corona Discharge. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2014, **50**(4), 306–310.
13. Bologa An., Paur H.-R. Corona Discharge in Gaseous Phase—study and Applications. *Abstracts of the 6th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics*. 11–14 September 2012, Chisinau, Moldova, p. 258.
14. Liu L., Zhang Z., Peng Z., Ouyang J. Comparison of Point-to-plane Corona in Different Gases. *J Phys: Conference Series*. 2013, **418**, 012092. doi:10.1088/1742-6596/418/1/012092.
15. Wais S.I., Giliyana D.D. Sphere-to-plane Electrodes Configuration of Positive and Negative Plasma Corona Discharge. *American J of Modern Physics*. 2013, **2**(2), 46–52. doi: 10.11648/j.ajmp.20130202.12.
16. Самусенко А.В., Стишков Ю.К. *Электрофизические процессы в газах при воздействии сильных электрических полей*. Санкт-Петербург: Изд-во СПбУ, 2011. 567 с.
17. Meng X., Zhang H., Zhu J. A General Empirical Formula of Current–voltage Characteristics for Point-to-plane Geometry Corona Discharges. *J Phys D: Appl Phys*. 2008, **41**, 065209. doi:10.1088/0022-3727/41/6/065209.

Поступила 18.02.15

Summary

Semi-empirical dependencies of parameters $A(p)$ and $U_c(p)$ of the current-voltage characteristics of corona discharge on pressure in the range 0.5–2.0 MPa at $T = 293$ K for helium and 0.4–0.7 MPa at $T = 473$ K for nitrogen are obtained on the base of statistical treatment of experimental data and theoretical presumptions. The parameter $A(p)$ decreases inversely with pressure for helium while the similar dependence for nitrogen has a minimum. Its physical nature is a subject for future investigations.

Keywords: corona discharge, current-voltage characteristic, interelectrode voltage, electric field intensity, pressure, space charge, ion mobility, dielectric permittivity.

Anode Plasma Electrolytic Boronitrocarburising of Low-Carbon Steel

S. A. Kusmanov, I. V. Tambovskiy, A. R. Naumov, I. G. Dyakov, P. N. Belkin

*Nekrasov Kostroma State University,
1 May str., 14, Kostroma, 156961, Russia, e-mail: sakusmanov@yandex.ru*

Multicomponent saturation of low-carbon steel with carbon, nitrogen, and boron was investigated under the anode plasma electrolytic treatment. Optical and scanning electron microscopes with an energy dispersive attachment were used to characterize the composition of the modified layer and its surface morphology. Surface roughness and microhardness were studied with a profilometer–profilograph and a microhardness tester; tribological properties were evaluated using a pin-on-disc tribometer at lubricated testing conditions. It has been established that the thickness of the oxide layer slowed down the diffusion of carbon, nitrogen, and boron as determined by the anode dissolution and high temperature oxidation, which are dependent on the processing temperature. Dissolution prevails over oxidation up to 850°C that results in the sample weight loss. At 900°C, the sample weight increases owing to oxidation which prevails over dissolution. The maximal boronitrocarburising layer thickness (0.11 mm) is observed at 850°C. The maximal microhardness of this layer is 880 HV after saturation at 850°C for 5 min. The friction coefficient and the wear rate of the samples treated at 850°C decrease by a factor of 2 in comparison with those of an untreated sample.

Keywords: plasma electrolytic boronitrocarburising, oxide layer, anode dissolution, high-temperature oxidation, roughness, friction coefficient.

УДК 621.785.53; 621 3.035.183

INTRODUCTION

Plasma electrolytic saturation (PES) of metals and alloys with light elements has some advantages in comparison with conventional thermally activated saturation processes. PES is easily combined with hardening by disconnecting voltage and cooling in the same electrolyte without reheating. Continuous motion of the medium in the vapour-gas envelope (VGE) provides rapid supply of saturating components to workpieces and removal of reaction products. A high heating rate of workpieces (up to 100 deg/s) because of small VGE thickness allows avoiding the grain growth and the associated deterioration of the material properties. In addition, small VGE thickness contributes to rapid stabilization of conditions: the equilibrium concentration of adsorbed diffusant is achieved in several seconds. As a result, the processing time is decreased up to several minutes.

Most widely spread saturating components for PES are carbon, nitrogen, and boron. Moreover, complex diffusion processes were developed with new technological opportunities. In this article, we consider the steel saturation with boron and other elements, in parallel. Iron borides have high hardness, wear and abrasion resistance, heat resistance or corrosion resistance [1]. The main disadvantage of boronising processes is brittleness of the boriding layer, especially of FeB boride. Plasma electrolytic borocarburing process in the borax electrolyte with an additive result in the increase in the content of

Fe₂B phase and decrease of FeB, iron oxides, and iron carbide phases, respectively [2]. Cathode borocarburing leads to increase in roughness because of the electrical discharges action. However, the formation of a layer with high hardness provides for a decrease of the friction coefficient and wear rate.

Decrease of FeB content can be achieved by means of steel saturation with boron, carbon, or nitrogen. The authors in [3] studied four cathode processes of the medium carbon steel modification, namely, boronitriding, borocarburing, borocarbonitriding, and nitrocarburing. The maximal surface microhardening and minimal wear rate were established to be observed after boronitriding of samples. Borocarburing and borocarbonitriding were characterized by a lower wear resistance. The minimal microhardness and maximal wear rate were obtained after nitrocarburing.

All observed structures are characterized by the different nanocrystalline grains, which contributes to wear resistance. It is also established that the simultaneous saturation of high-speed steel with boron, sulfur, carbon, and nitrogen allows to increase the tool endurance [4].

In most cases, electrolytes for PES are aqueous solutions. The first component provides a sufficiently high electrical conductivity of the solution. Other components are sources of saturating atoms. Known electrolyte compositions for the steel saturation with several elements and results obtained are shown in Table.

Table. Examples of PEC. Nomenclature: U – voltage; T – sample temperature; δ – layer thickness; t – treatment time; R_a – roughness (in brackets – initial roughness).

Electrolyte composition	U , V	T , °C	Material and sizes sample, mm	δ , mm	t , min	HV	R_a , μm	Research group
Cathode process								
Borax + sodium hydroxide	233	960	H13 $\varnothing 25 \times 3$	0.18	10	1930		Taheri et al. [1]
15% borax + sodium hydroxide	600		1020 $\varnothing 8 \times 50$	–	15	1600		Bejar et al. [5]
10–15% sodium thiosulfate + 14–16% ammonium chloride + 10–15% carbamide + 10–15% borax + 8–10% sodium carbonate	150	950	R6M5	0.1	1.6	1350		Ivanov et al [4]
30% borax + carbon-containing organic additive	330	950	Q235 $55 \times 16 \times 1.5$	0.064	30	1800	1.7 (0.17)	Wang et al [2]
8% potassium carbonate + 41% glycerol + 10% boron carbide	200	900	40X	0.05	5			Terent'ev [6]
8% potassium carbonate + 41% glycerol + 10% boron carbide	200	900	40	0.12	10			Terent'ev [6]
8% potassium carbonate + 41% glycerol + 10% boron carbide	200	850	Fe	0.04	5			Terent'ev [6]
Borax + sodium nitrite	500	900	H13 $\varnothing 25 \times 3$	0.16	15	2100		Taheri et al. [3]
Borax + calcium carbonate	500	900	H13 $\varnothing 25 \times 3$	0.16	15	1900		Taheri et al. [3]
Borax + carbamide	500	900	H13 $\varnothing 25 \times 3$	0.16	15	1890		Taheri et al. [3]
Anode process								
3% borax + 10% sodium hydroxide	225	1250	45 $\varnothing 10 \times 3$	–	12	450	5.5 (6)	Kuzenkov et al. [7]
15% carbamide + 15% ammonia chloride + 10% boric acid + 10% sodium thiosulphate	230	800	20 $\varnothing 10 \times 15$	0.06	5	600		Kusmanov et al. [8]

A feature of anode PES is oxide layer formation. This fact is in detail investigated in carburizing [9, 10], nitrocarburising [11], and nitroquenching [12]. A porous oxide layer is found to slow down carbon and nitrogen diffusion; this layer thickness is determined by oxidation and anode dissolution processes. Multicomponent saturation of steel is also accompanied by the formation of an oxide layer; all diffusing elements are found below the oxide layer [8]. Carbon concentration reaches 0.8% that is consistent with pearlite structure and indicates a sufficiently high carbon potential in VGE of carbamide electrolyte. Concentrations of boron, nitrogen, and sulfur are 0.3–0.4%, therefore, their components are in the form of a solid solution.

The goal of this paper is to study saturation of low-carbon steel with carbon, nitrogen, and boron in PES using aqueous electrolyte.

EXPERIMENTAL

Cylindrical samples ($\varnothing 12 \times 15$ mm) of low-carbon steel (wt.-%: 0.2 C; 0.38 Mn; 0.21 Si;

0.014 P; 0.013 S; 0.17 Cr; 0.09 Ni; 0.17 Cu; 0.01 As) were under anode treatment in a cylindrical working chamber with an axially symmetric electrolyte flow supplied through a nozzle located at the bottom of the chamber, as in our earlier work [13]. In the upper part of the chamber, the electrolyte overflows into the sump and is further pumped through a heat exchanger at a rate of 3 l/min. The volume flow rate was measured with a RMF-0.16 GUZ flowmeter (with an accuracy of $\pm 2.5\%$). The electrolyte temperature was measured by an MS-6501 digital thermometer and rapid response thermocouples (with an accuracy of $\pm 3\%$) and was maintained at $20 \pm 1^\circ\text{C}$. The samples were connected as the positive output and the chamber was connected as the negative output of the power supply.

An aqueous solution of ammonium chloride (15 wt.-%), of carbamide (15 wt.-%) and of boric acid (5 wt.-%) was used as the working electrolyte.

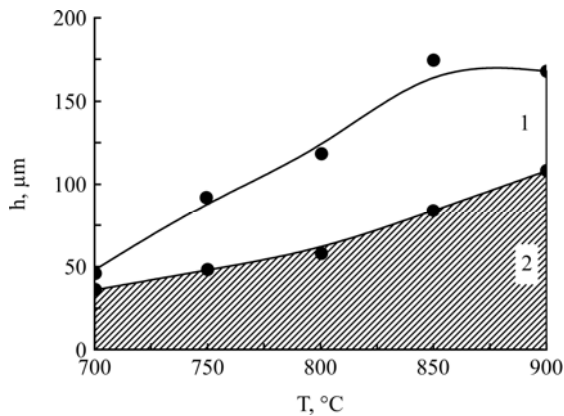


Fig. 1. Thicknesses of modified layer (1) and oxide layer (2) vs treatment temperature.

After switching the voltage, the samples were immersed in the electrolyte to a depth equal to their height. The voltage was measured with an LM-1 voltmeter (with an accuracy of $\pm 0.5\%$). The current was probed with an MS8221 multimeter. The sample temperature was measured with a second MS8221 multimeter and the M89-K1 thermocouple was inserted into the sample approximately 1 mm to the low surface by drilling a hole (accuracy to within $\pm 2.0\%$).

The treatment temperature was varied from 700 to 900°C.

The structure of the surface layer of the samples was examined by an EU METAM CM 21 optical microscope after polishing and etching with a 4% nitric acid solution in ethanol for 5–10 s.

A scanning electron microscope (SEM) with an energy dispersive attachment with a silicon drift detector was used to observe the surface morphology after nitrohardening and for the subsequent elemental microanalysis.

The microhardness of the sample surface layer was measured on a PMT-3M apparatus at a loading of 50 g.

The surface roughness before and after PET was investigated with the use of the 130-model profilometer–profilograph.

Sliding wear is made at the friction machine UMT-01 with schema “pin-on-disk”. A counterbody is a disk made of steel 45 (50 HRC). The Industrial facility “LITOL” is used as lubricant. The value of the normal force is equal to 315 N. A linear velocity of sliding was 0.47 m/s. The sliding distance is equal to 1000–1200 m. The sample weight loss is determined by measuring the difference of mass before and after test.

RESULTS AND DISCUSSION

Optical microscope and SEM examinations of treated samples revealed oxide and diffusive layers. The oxide layer thickness increases with the saturation temperature in the range of 700–900°C (Fig. 1)

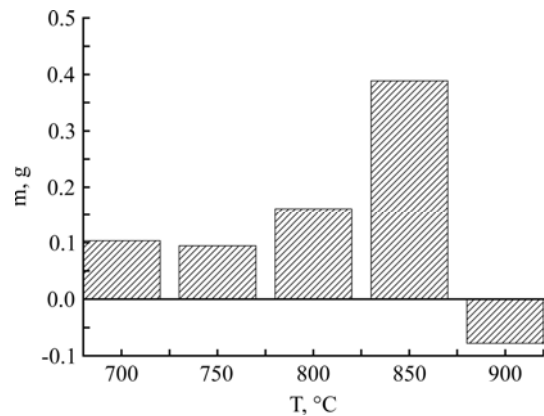


Fig. 2. Weight loss of anode at different treatment temperatures.

that is explained by the increase of the sample weight via high-temperature steel surface oxidation [14]. Nonetheless, the sample weight decreases up to the saturation temperature 850°C due to the predominant effect of anode dissolution (Fig. 2). The modified layer thickness is determined by competition of the inhibitory effect of the growing oxide layer and the light element diffusion which increased with temperature. As a result, the diffusion layer thickness was maximal, i.e. 0.11 mm, after treatment at 850°C.

An elemental microanalysis shows that nitrogen concentration in the surface layer reaches 0.65 wt.% after treatment at 850°C. The total concentration of carbon and boron is 1.5 wt.% at the same temperature (separate identification of their elements is difficult because of peaks imposition at the EDX-analysis). Low accuracy of the light elements determination of this method does not give grounds for quantitative conclusions, still it does not contradict the well-known results according to which the anode saturation leads to the formation of iron boride Fe_2B [7] and cementite Fe_3C [15]. Fig. 3 shows the cross-sections of samples treated at different temperature. A sharp increase of the oxide layer thickness at 900°C, in comparison with other measurements, confirms that the oxidation prevails over dissolution with the sample weight increment.

The maximal surface microhardness up to 880 HV is obtained after saturation of steel with carbon, nitrogen, and boron at 850°C (Fig. 4). Significant decrease in hardness after treatment at 900°C probably is associated with areas enriched by iron oxides which penetrate to a depth of 70 μm.

Surface roughness is minimal at 750°C (Fig. 5). The rise of the processing temperature from 750 to 900°C results in an increase in the surface roughness owing to intensification of the sample oxidizing and formation of an uneven oxide layer on the surface. The increase in roughness after treatment at 700°C may be associated with a lower rate of anodic dissolution.

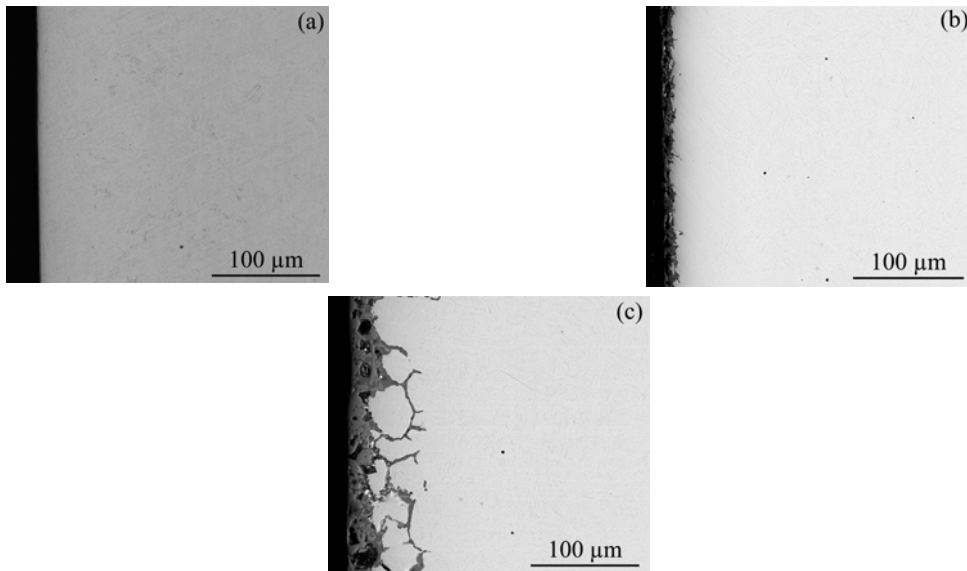


Fig. 3. SEM image of cross-section of steel surface after PES for different treatment temperatures: (a) 800°C; (b) 850°C; (c) 900°C.

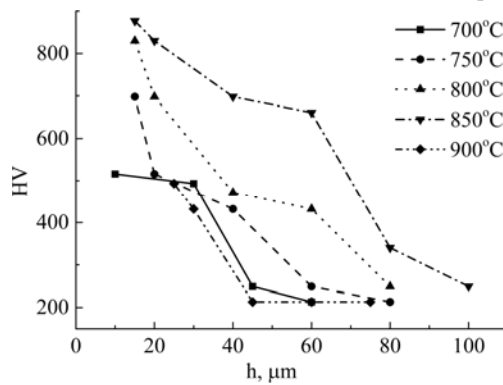


Fig. 4. Microhardness distribution in the surface layer after PES at different treatment temperatures.

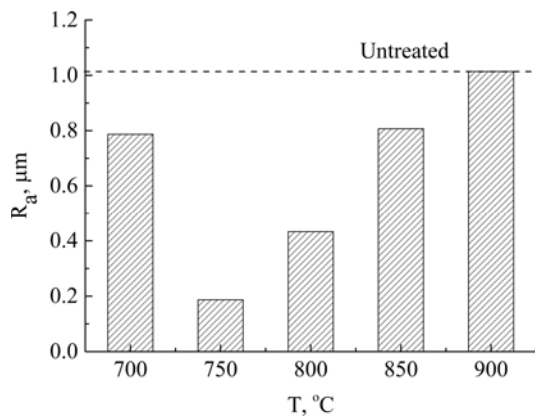


Fig. 5. Surface roughness (R_a) of untreated and treated samples at different treatment temperatures.

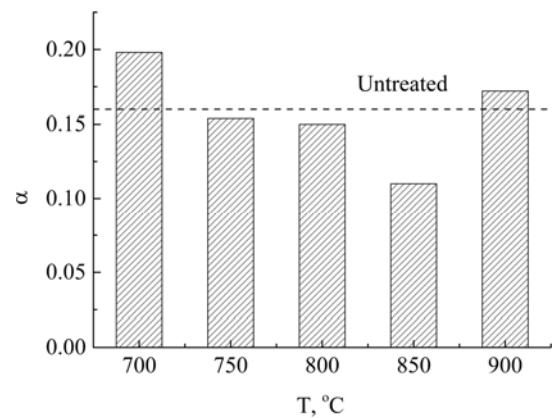


Fig. 6. Average friction coefficient (α) of the untreated and treated samples at different treatment temperatures.

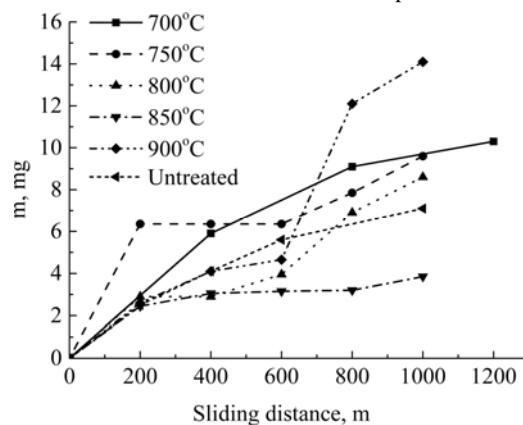


Fig. 7. Weight loss of the samples treated at different temperatures or untreated after sliding test.

The rise of the processing temperature from 700 to 850°C results in the microhardness increase and friction coefficient decrease (Fig. 4 and Fig. 6). The treatment at 900°C leads to an increase of the friction coefficient up to 0.17 which is higher than that of the untreated sample. This fact may be associated with deep penetration of oxides destroying the metal structure during friction.

The minimal wear rate is observed after treatment at 850°C (Fig. 7). A high wear rate is observed at the beginning of the sliding test because of the adjustment of a soft oxide layer on the sample treated at 850°C. After that, the weight loss of the samples is almost unchanged during the sliding test. The maximal wear rate of the samples treated at 900°C may be associated with the destruction of the surface layer that is weakened by oxides.

CONCLUSIONS

1. Simultaneous diffusion of carbon and boron in the anode PES is significantly dependent on the oxide layer thickness which is determined by oxidation and anode dissolution processes similar to carburizing. The effect of the anode dissolution on the samples weight prevails over the oxidation one at the temperature below 850°C according to data measuring.

2. The carbon and boron diffusion through the oxide layer is retarded. The rise of the treatment temperature results in not only diffusion acceleration but also in the growth of the oxide layer thickness that inhibits diffusion. As a result, the maximal thickness of a boronitrocarburising layer (0.11 mm) is observed at 850°C.

3. The maximal microhardness of a boronitrocarburising layer is 880 HV after saturation at 850°C during 5 min. The minimal friction coefficient and wear rate are obtained under these conditions. The iron oxide penetration increases with the processing temperature, which leads to reduced microhardness and a higher friction coefficient.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the research program of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

Electron microscopic studies were performed at the Facilities Sharing Centre "Diagnostics of Micro- and Nanostructures" (Yaroslavl) with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation.

REFERENCES

1. Taheri P., Dehghanian Ch., Aliofkhaezrai M., Rouhaghdam A.S. Evaluation of Nanocrystalline Microstructure, Abrasion, and Corrosion Properties of Carbon Steel Treated by Plasma Electrolytic Boriding. *Plasma Process Polym.* 2007, **4**, S711–S716.
2. Wang B., Jin X., Xue W., Wu Z., Du J., Wu J. High Temperature Tribological Behaviors of Plasma Electrolytic Borocarbured Q235 Low-Carbon Steel. *Surf Coat Technol.* 2013, **232**, 142–149.
3. Taheri P., Dehghanian Ch., Aliofkhaezrai M., Rouhaghdam A.S. Nanocrystalline Structure Produced by Complex Surface Treatments: Plasma Electrolytic Nitrocarburizing, Boronitriding, Borocarburing, and Borocarbonitriding. *Plasma Process Polym.* 2007, **4**, S721–S727.
4. Ivanov S.V., Salmanov N.S., Salmanov M.N. Borosulfocarbonitriding of Cutting Tools in Electrolyte Plasma. *Met Sci Heat Treat.* 2002, **44**(9–10), 405–406.
5. Bejar M.A., Henriquez R. Surface Hardening of Steel by Plasma-Electrolysis Boronizing. *Mater Design.* 2009, **30**, 1726–1728.
6. Терентьев С.Д. Интенсификация химико-термической обработки металлов. *ЭОМ.* 1982, (2), 83–84.
7. Kuzenkov S.E., Saushkin B.P. Borating of Steel 45 in Electrolyte Plasma. *Surf Eng Appl Electrochem.* 1996, (6), 10–15.
8. Кусманов С.А., Наумов А.Р., Тамбовский И.В., Белкин П.Н. Анодное электролитно-плазменное насыщение малоуглеродистой стали углеродом, азотом, бором и серой. *Письма о материалах.* 2015, **5**(1), 35–38.
9. Kusmanov S.A., Belkin P.N., D'yakov I.G., Zhironov A.V., Mukhacheva T.L., Naumov A.R. Influence of Oxide Layer on Carbon Diffusion during Anode Plasma Electrolytic Carburizing. *Prot Met Phys Chem.* 2014, **50**(2), 223–229.
10. Kusmanov S.A., Shadrin S.Yu., Belkin P.N. Carbon Transfer from Aqueous Electrolytes to Steel by Anode Plasma Electrolytic Carburizing. *Surf Coat Technol.* 2014, **258**, 727–733.
11. Smirnov A.A., Mironova O.A., Barashkov V.N., Kusmanov S.A. Features of Anode Plasma Nitrohardening of Steel. *Abstracts 7th International conference on material science and condensed matter physics.* 16–19 September 2014. Chisinau, 2014, P. 280.
12. Кусманов С.А., Наумов А.Р., Паркаева Ю.В., Белкин П.Н. Анодное электролитно-плазменное насыщение малоуглеродистых сталей азотом и углеродом. *Физика и химия обработки материалов.* 2013, (6), 47–53.
13. Belkin P.N., Dyakov I.G., Zhironov A.V., Kusmanov S.A., Mukhacheva T.L. Effect of Compositions of Active Electrolytes on Properties of Anodic Carburization. *Prot Met Phys Chem Surf.* 2010, **46**(6), 715–720.
14. Жиров А.В., Дьяков И.Г., Белкин П.Н. Растворение и окисление углеродистых сталей при анодном нагреве в водных электролитах. *Известия вузов. Химия и химическая технология.* 2010, **53**(2), 89–93.
15. Шкурпело А.И., Белкин П.Н., Пасинковский Е.А. Фазовый состав и структура поверхностного слоя

армко-железа и аустенитной нержавеющей Cr-Ni-стали 12X18H10T после нитроцементации при анодном электролитном нагреве. *Физика и химия обработки материалов*. 1993, (2), 116–125.

Поступила 30.10.14

После доработки 24.03.15

Реферат

Исследовано многокомпонентное насыщение малоуглеродистой стали углеродом, бором и азотом в условиях анодной электролитно-плазменной обработки. Для изучения состава и морфологии поверхностного слоя использовались оптический и электронный микроскопы с приставкой для элементного микроанализа. Поверхностная шероховатость и микротвердость измерялись с помощью профилографа-профилометра и твердомера, трибологические свойства образцов изучались на машине трения по схеме «палец по диску» со смазкой. Установлено, что при насыщении стали толщина оксидного слоя, тормозящего диффу-

зию углерода и бора, определяется процессами анодного растворения и высокотемпературного окисления, зависящих от температуры обработки. Преобладание растворения над окислением наблюдается до 850°C, что приводит к убыли массы образца. При температуре 900°C масса образца увеличивается за счет окисления, более интенсивного, чем растворения. Максимальная толщина боронитроцементованного слоя (0,11 мм) наблюдается при температуре 850°C. Максимальная микротвердость этого слоя составляет 880 HV после насыщения при 850°C в течение 5 мин. Коэффициент трения и скорость износа образцов, обработанных при температуре 850°C, снижается в два раза относительно необработанного образца.

Ключевые слова: электролитно-плазменная боронитроцементация, оксидный слой, анодное растворение, высокотемпературное окисление, шероховатость, коэффициент трения.

A Mathematical Interpretation Model of Ti Alloy Micro-Arc Oxidation (MAO) Process and its Experimental Study

Maolin Shi, Hongyou Li

College of Mechanical Engineering and Automation,
Huaqiao University, 668 Jimei rev., Xiamen, Fujian, China, e-mail: shl5985336@126.com

A mathematical interpretation model of micro-arc oxidation process parameters and ceramic coating properties in Ca/P electrolyte system was attempted to establish. The model includes micro-arc oxidation process parameters (power supply voltage U_m , current density J , duty ratio η , electrolyte conductivity and dielectric constant of anodic oxide gas), and the properties of ceramic coating (surface morphology, thickness, pores density, porosity, the average size of pores). The response of current during the process was studied. The properties of ceramic coating (morphologies, thickness and surface statistics) were measured by scanning electron microscopy (SEM), 3-D HIROX video microscope, TT230 coating and layer thickness measuring instrument and image analysis software ImageJx2.0. The current was measured by AC galvanometer GPM-8212. The molar conductivity of NaOH is the highest among the four electrolyte system components, and its concentration has the greatest impact on ceramic coating surface morphology. The analysis agrees with the experimental results in lower concentration (under 0.30 mol/L) extremely. However, there is a discrepancy at higher concentration (0.40 mol/L) since the much more molten metal during the reaction of MAO in higher conductivity electrolyte. Pores density is the major factor in determining the porosity. Current results show that ceramic coating had been generated at 40s under the constant voltage system. The model provides a theoretical base for the interpretation of Ti alloy MAO process and determining the appropriate concentration of NaOH in Ca/P electrolyte system.

Keywords: micro-arc oxidation, Ti alloy, mathematical model, Ca/P electrolyte.

УДК 544.5+544.6

INTRODUCTION

Titanium and its alloys have been widely used for aeronautics, astronautics and dental implants due to their higher strength-to-weight ratio, lower density and superior bio-mechanics compatibility. However, the tribological properties of their surface, corrosion resistance and bio-inert restrict their wider applications. To meet the demand for the properties of industrial and medical applications, micro-arc oxidation (MAO), also commonly called plasma electrolytic oxidation (PEO) [1–3], has been extensively developed to improve the mechanical characters and bioactivity by incorporating SiO₂, Al₂O₃, calcium and phosphorus into TiO₂-based ceramic coating using particular electrolyte systems including particular elements such as Si, Al, Ca or P in the past 40 years from 1970s [4–7]. The TiO₂-based coatings formed on titanium alloys in silicate electrolyte can reduce the friction coefficient significantly, and the ceramic coating in aluminum electrolyte would increase the surface hardness with the promotion of friction performance [7–9]. It is noticed that MAO TiO₂-based coating containing Ca and P which is fabricated in the electrolyte composed of calcium salts such as calcium acetate and calcium dihydrogen phosphate could improve the bioactivity, and its biomedical applications have already received verification and success [10]. That area is likewise the focus area in recent years [11–14].

In the published papers [3–16], researchers have invested in the relationship between the properties of MAO ceramic coating and the process parameters such as species of titanium alloys, electrical parameters and electrolyte components and characters. However, it only forecasts, indicates and demonstrates the “output” (coating properties) based on the “input” (process parameters). The mechanism and reactions (physical, chemical and plasma reactions) during MAO process were concluded as a special word “black box” since the conditions that there are no theoretical models could illuminate the reasons, interpretation and mechanism of the phenomenon and results of MAO process.

Unfortunately, the studies of the establishment of MAO process mechanism depending on the basic theories and statistics of process parameters and its experimental studies were rarely reported. S. Ikonopisov first putted forward a theoretical physical model [17], and Albella proposed the theory of the coating thickness quantitative theory with only a parameter-voltage based on S. Ikonopisov’s model [18]. In recent years, some researchers analyzed the coating structure and its electrical characterization through EIS model, and the simulation results with the current response of experimental samples [19–20].

This paper attempted to establish an electrical mathematical interpretation model to analyze the impact of electrolyte concentration on the MAO

ceramic coating surface morphology, structure, and current response depending on electrochemistry and thermochemistry. In addition, this paper concentrated on the establishment and verification of MAO mathematical electrical interpretation model through MAO experiments in Ca and P electrolyte to explain micro-arc oxidation process and provides references to the related researchers.

1. THE DERIVATION AND ESTABLISHMENT OF MAO PROCESS MODEL

1.1. Original establishment of MAO process model

According to the micro-arc oxidation theories from the published references [1–3], [11–15], [19–20], MAO belongs to the category of low temperature plasma in liquid. Electrochemistry and thermalchemistry act a major role in the phase transformation during the whole process [2], [20]. It can be concluded that the sample after MAO is composed of Ti alloy substrate and MAO ceramic coating, which is easily seen in the cross-section morphologies. The main component phases of MAO ceramic coating are anatase and rutile TiO₂ [2], [9–11] Mansfeld [21–22] proposed an equivalent electrical model which specializes in the system of metallic substrate and coating. Y.M. Wang [19] applied EIS model to analyze and simulate the electrical properties of MAO coating, and the results of tests were ideal. Although the coating is composed of porous ceramic coating and dense ceramic coating, after reading other papers about MAO under voltage model and observing our samples, we found that the structure differentiation of MAO coating of voltage model is not as obvious as that of current voltage and even completely indistinct. Therefore, the MAO coating was considered as a whole. Combining Mansfeld model and the actual situation of MAO sample, a promoted model was established after simplifying the experimental conditions as shown in and Fig. 1 and Fig. 2: R_0 : resistance of Ti alloy substrate; R_1 : resistance of MAO coating; C_1 : capacitance of MAO coating. In the process of micro-arc oxidation, a layer of gas generated on the sample surface with obvious capacitance effect. Therefore, C_2 was set to represent the layer of gas. R_s was equivalent resistance of the electrolyte. Figure 2 is the model diagram for micro-arc oxidation process.

Based on the equivalent circuit model shown in Fig. 2, complex impedance Z of ceramic coating could be decided by the equation as below:

$$\frac{1}{Z_1} = \frac{1}{R_1} + j\omega C_1, \quad (1)$$

$$R_1 = \frac{\rho_1(t)d}{A}, \quad (2)$$

$$C_1 = \frac{\varepsilon_1(t)\varepsilon'_0 A}{d} \quad (3)$$

j is imaginary unit, ω is input frequency, $\rho_1(t)$ is equivalent resistivity of ceramic coating, and $\varepsilon_1(t)$ is equivalent dielectric constant of ceramic coating, ε'_0 is absolute dielectric constant. A and d are sample area and the ceramic coating thickness respectively. It was known that from the published papers:

$$\varepsilon_1(t) = (1-p)\varepsilon_1^{g_1}\varepsilon_2^{g_2} \quad (4)$$

p is porosity, ε_1 and ε_2 are rutile and anatase TiO₂ dielectric constants respectively, g_1 and g_2 are the contents of rutile and anatase TiO₂ $g_1 + g_2 = 1$.

From the electrolyte electrochemical theories and gas capacitance theories, electrolyte resistance and gas capacitance are calculated by formula below:

$$R_2 = \frac{d_e}{c\Lambda_m A}, \quad (5)$$

$$C_2 = \frac{\varepsilon_2(t)\varepsilon''_0 A}{d_{gas}} \quad (6)$$

d_e and d_{gas} are the thicknesses of electrolyte and anode gas; c is electrolyte concentration; Λ_m molar electrolyte conductivity; $\varepsilon_2(t)$ is relative gas dielectric constant; ε''_0 is absolute dielectric constant.

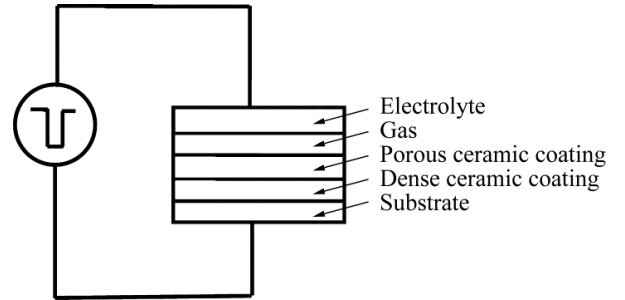


Fig. 1. Model of anodic interface in the process of micro-arc oxidation.

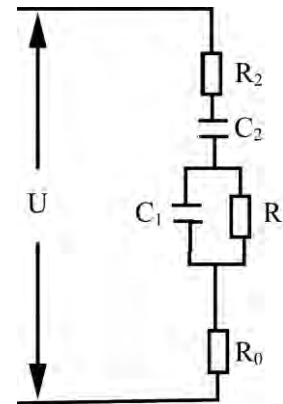


Fig. 2. Electrical model of MAO process.

1.2. Parameter selection

Researchers and scholars who laid the foundation of micro-arc oxidation theories and studied the

experiments and industrial applications share a consensus view that micro-arc oxidation process includes thermal chemical, electrochemical, plasma and other physical or chemical reactions, and TiO₂-based ceramic coating is fabricated on the surface of Ti alloy substrate [2], [7], [21–22]. At the beginning of the whole process, a layer of uneven oxidation with a layer of thin gas on the surface is generated. With time extending, weak thinned area of oxidation layer is breakdown, and the discharge channels form originally. Around the channels, a sharp drop of voltage in an extremely short distance which results in considerable increasing of electrical field strength, and a variety of physical and chemical reactions and ceramic coating is generated. In the process, the electrical properties of the electrolyte and oxidizing gas have important influence, and analyzing the relationship and effect between process parameters and ceramic coating properties is necessary. Combing with equations 1 ~ 5, the parameters selected as below: electrolyte: molar electrolyte conductivity Λ_m ; electrolyte concentration c ; anode sample: sample area A ; coating thickness d ; power: dielectric constant; current I ; voltage U .

1.3. Equivalent mathematical model

Depending on the Eq. 1 ~ 5 and complex impedance circuit theories with simplifying and reduction, it can be concluded that the mathematical equivalent electrical model containing the factors with higher influence as follows:

$$|Z| = \frac{\omega R_1^2 C_1}{C_2 (1 + \omega^2 C_1^2 R_1^2)} \quad (7)$$

$$\sqrt{2C_1^2 + C_2^2 + 4C_1 C_2 + C_1^2 R_0^2 + 4R_2^2 C_1^2 + 4R_0 R_2 C_1^2}$$

Eq. 1, 2, 3, 5 & 6 were taken into Eq. 7 (R_0 is almost 0 relatively):

$$|Z| = \frac{\omega p_1(t) C_1}{C_2 (1 + \omega^2 C_1^2 R_1^2)} \quad (8)$$

$$\sqrt{2(1-p)^2 \varepsilon_1^{\varepsilon_1} \varepsilon_2^{\varepsilon_2} + \varepsilon_2^2(t) (\varepsilon_0'')^2 + 4(1-p) \varepsilon_1^{\varepsilon_1} \varepsilon_2^{\varepsilon_2}(t) \varepsilon_0' \varepsilon_0'' + 4 \frac{\varepsilon_2^2(t) (\varepsilon_0'')^2 d^2}{c^2 \Lambda_m^2 A^2}}$$

From the Eq. 8 as above, it is found that most parameters selected in 2.2 are included. However, current I and voltage U are not. Though the authors' study and some published papers, it is a common view that in voltage system, current response experiences significant change initially and keeps a steady state in the later stage. From the below equations:

$$|Z| = \frac{U}{I}, \quad (9)$$

$$U(t) = \sqrt{\eta} U_m \quad (10)$$

η duty ratio, U_m : voltage amplitude. Eq. 8 is changed as follows:

$$\frac{\sqrt{\eta} U_m}{I} = \frac{\omega p_1(t) C_1}{C_2 (1 + \omega^2 C_1^2 R_1^2)} \quad (11)$$

$$\sqrt{2\varepsilon_1^2(t) \varepsilon_0' + \varepsilon_2^2(t) (\varepsilon_0'')^2 + 4\varepsilon_1(t) \varepsilon_2(t) \varepsilon_0' \varepsilon_0'' + 4 \frac{\varepsilon_2^2(t) (\varepsilon_0'')^2 d^2}{c^2 \Lambda_m^2 A^2}}$$

It is seen that micro-arc oxidation process current I , voltage U_m and duty ratio η have an effect on the structure and phase composition. However, most recent studies focus on the phase composition concerning the promoting bioactivity of Ti alloy through MAO, and less attention was paid into the properties and parameters of surface morphologies of MAO coating and their relationship with the process parameters. In this paper, MAO experiments in calcium and phosphorus electrolyte system were operated, and the model above was used to predict and interpret the results of the experiments to verify the feasibility of the mathematical interpretation model. The surface morphologies and surface statistics of MAO ceramic coatings were analyzed specially.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1. Materials and pre-treatment

In the present work, industrial titanium alloy TB9 with a chemical composition of Ti-3.5Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr(at.%) was used as the substrate. The TB9 alloy substrate was machined into rectangular samples with dimension 15 mm × 10 mm × 0.5 mm for MAO process. The samples were polished using 600#, 800#, 1000# and 1200# abrasive paper orderly, and cleaned in distilled water followed by acetone.

2.2. Coating preparation

Micro-arc oxidation coatings were prepared in the electrolyte dissolving reagent-grade chemicals of Ca(CH₃COO)₂, NaH₂PO₄, EDTA-2Na and NaOH (the concentration of each component was shown in Table 1) into distilled water. A home-made micro-arc oxidation device (45 Kw) provides the voltages, and the main pulse parameters, such as pulse duration, voltage amplitude and duty cycle were adjusted independently. The electrical parameters were fixed as follows: voltage 250 V, frequency 200 Hz and time 120 s.

Table 1. Electrolyte formula (Unit: mol/L)

No.	Ca(CH ₃ COO) ₂	NaH ₂ PO ₄	EDTA-2Na	NaOH
1	0.060	0.040	0.045	0.05
2	0.060	0.040	0.045	0.10
3	0.060	0.040	0.045	0.20
4	0.060	0.040	0.045	0.30
5	0.060	0.040	0.045	0.40

2.3. Coating characterization

The surface and cross-section morphologies were observed by a FEI PHENOM scanning electron mi-

scopy (SEM) (magnification:2000×&5800×). 3-D images were taken by HIROX video microscope with magnification 2500×. The surface roughness was recorded during the former 3-D testing process. The thickness of MAO coating was determined by TT230 coating and layer thickness measuring instrument.

2.4. Analysis of image

The image from SEM was analyzed by image professional software ImageJx2.0 to achieve porosity, pores density and the average size of pores on MAO coating. Ten positions were selected to collect the statistics about the pores of typical MAO porous structure and calculate the average value in order to keep the data accurate and objective, and so did the thickness.

2.5. Current response measurement

Current response was measured by an AC meter GPM-8212 made in Xiamen China (range: 2.560A; current sensitivity: $\pm 0.1\%$ at 25 \square ; input resistance: 0.01 Ω) during the experiment. The anode current and cathode current were measured first, and the effective working current was calculated as the final data. After getting the data, Original 8.0 was used to draw the current response curve. The current measurement above was repeated five times and the average value was calculated as the final results.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Properties of ceramic coating morphologies

p (porosity) $\square c$ (concentration) can be achieved from Eq. 3, 4&8. In calcium and phosphorus electrolyte system, NaOH concentration acts foremost influence on the electrical characterization and properties of electrolyte among the four components (calcium source salt, phosphorus source salt, complex agent and pH modifier). Therefore, p was predicted to increase with concentration c increasing, and the surface morphology was more poriferous. The experimental results are as follows (Figs. 3 and 4):

From Fig. 3a–e 3-D morphology images, it can be observed that pores are crater shape with lower NaOH concentrations (Fig. 4d and c). When NaOH concentration reaches a certain value, pores are mostly sintered by the melt, and the thickness increases considerably. The first increasing of roughness is a result of the crater shape structure which is the remnant of discharge channels (Fig. 3a to Fig. 3d, Table 2). However, the surface becomes smooth with NaOH concentration continuously increasing, which could be attributed to the mass metallic melt which stacked and coated on the Ti alloy substrate (Table 2). When NaOH concentration are 0.05 mol/L and 0.10 mol/L, the samples morpholo-

gies are smooth which is mostly coated by once breakdown melt and appears various micro porous structure; With NaOH concentration increasing until 0.30 mol/L, pores are almost round crater shape with thicker walls, and the amount of pores declines. The pores are repeated breakdown channels. The sample surface changes to be relatively smoother with NaOH 0.40 mol/L, and its porous structure includes round pores and irregular shape ones which were fabricated by coating and discharging during the whole process. Morphologies have no obvious changes in relatively higher concentrations (Fig. 4d and e).

It could be seen that Fig. 4a–c accordance with the model which is established above. Fig. 4d and e with higher concentration have differences and distinctions compared with the deduction conclusion of the established equation. It is mostly because that the amount of melt increased significantly, and it coated and refrigerated on the Ti alloy substrate. The porous structure was fabricated by coating and refrigeration instead of breakdown discharge channels, and its pores' shape is irregular. Thus, the results of higher concentrations shows inconformity with the predicted relationship p (porosity) $\square c$ (concentration).

3.2. Thickness of MAO coatings

Figure 5 shows the curve of the thickness of MAO coatings depending on NaOH concentration. With NaOH concentration increasing from 0.05 mol/L to 0.40 mol/L, the thickness experiences an upward trend from 4.632 μm to 23.267 μm . However, the thickness curve indicates similar linear variation from 4.632 μm to 9.871 μm under concentration 0.30 mol/L, which is accompanied with the established model in this paper. Related to Figs. 4 and 5, the thickness increasing is ascribed to the effect of melt coating and accumulation. Lower concentration, ceramic coating surface is uneven and rough, and the increasing coating material was mostly brought by the discharges and arcs. Concentration continuously increases until a certain concentration 0.40 mol/L, the material brought by the reactions during the oxidation was enough to coat and accumulate on the original oxidation coating repeatedly. Therefore, the thickness grows up rapidly, and the surface is much smoother.

Combining with Eq. 8&11, concentration c and coating thickness d are directly proportional under the conditions of reacting completely and other parameters keeping stable. From the experimental results as shown above (Figs. 3–5), the curve of the thickness of MAO coatings depending on NaOH concentration reflects better goodness when NaOH concentration is under 0.30 mol/L, which the major of the coating surfaces is mostly composed of the

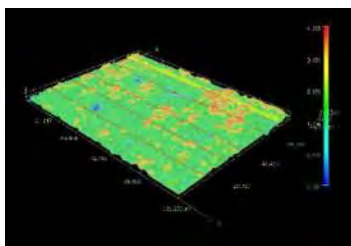


Fig. 3a. Effect of the NaOH concentration on the 3-D morphology (NaOH concentration 0.05 mol/L).

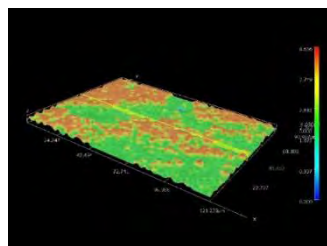


Fig. 3b. Effect of the NaOH concentration on the 3-D morphology (NaOH concentration 0.10 mol/L).

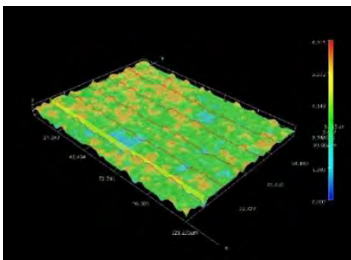


Fig. 3c. Effect of the NaOH concentration on the 3-D morphology (NaOH concentration 0.20 mol/L).

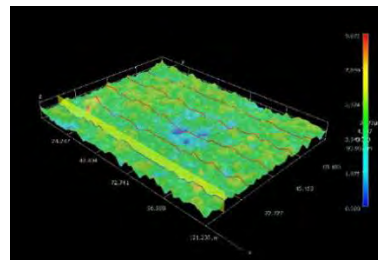


Fig. 3d. Effect of the NaOH concentration on the 3-D morphology (NaOH concentration 0.30 mol/L).

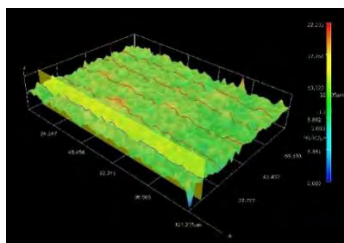


Fig. 3e. Effect of the NaOH concentration on the 3-D morphology (NaOH concentration 0.40 mol/L).

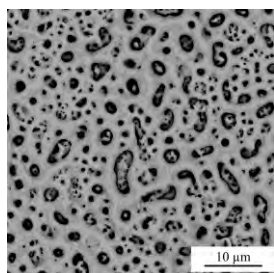


Fig. 4a. Surface morphology of MAO films in electrolytes of different NaOH concentration (NaOH concentration 0.05 mol/L).

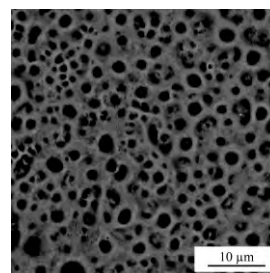


Fig. 4b. Surface morphology of MAO films in electrolytes of different NaOH concentration (NaOH concentration 0.10 mol/L).

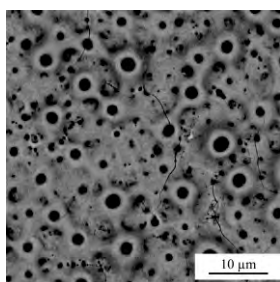


Fig. 4c. Surface morphology of MAO films in electrolytes of different NaOH concentration (NaOH concentration 0.20 mol/L).

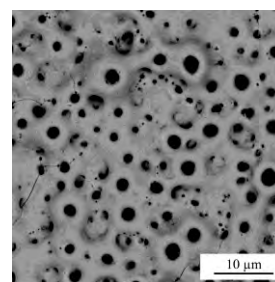


Fig. 4d. Surface morphology of MAO films in electrolytes of different NaOH concentration (NaOH concentration 0.30 mol/L).

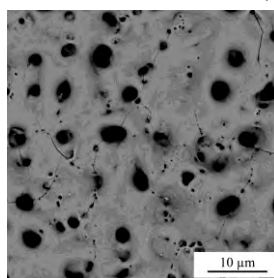


Fig. 4e. Surface morphology of MAO films in electrolytes of different NaOH concentration (NaOH concentration 0.40 mol/L).

crater pores (ruins of the discharge channels). Higher concentration means higher conductivity, which would result in more obvious effect of coating and accumulation as shown in Fig. 4e.

Table 2. The surface roughness of different NaOH concentration

NaOH concentration/mol/L	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40
R_z (μm)	0.567	1.225	2.486	1.047	1.776

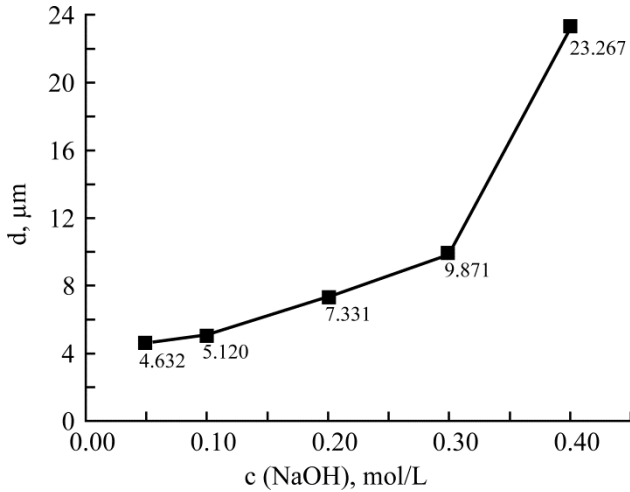


Fig. 5. Dependence of the NaOH concentration on the thickness.

Statistics of MAO coating surface parameters (porosity, pores density & pores size)

After threshold value processing of SEM images (5800 \times) by digital image software ImageJx2.0, porosity of micro-arc oxidation coating surface was measured according to threshold segmentation principle. The relationship between porosities (PR) and NaOH concentration is shown in Fig. 6. With NaOH concentration increasing, the porosity of micro-arc coating increases, and then decreases. Under 0.10 mol/L, porosity grows up and peaks at 0.10 mol/L with 33.02%; after 0.30 mol/L, the decreasing trend of porosity stops and reaches at 0.40 mol/L with 17.22%. As Eq. 10&11 shown above in section 1.3, when impedance Z keeps stable, electrolyte concentration c and molar conductivity Λ_m have significant correlation with porosity p under the condition that processing time is long enough. When NaOH concentration is under a certain value, the its increasing would promote electrical field that means higher conductivity, which arouses breakdown area's increasing and finally results in higher porosity (Fig. 6). At higher concentration than a certain value, the discharge channels are wider increasingly, and the size of breakdown area increases with the rising of concentration. The metallic melt increased dramatically, accumulated and coated on the surface of substrate, and finally formed the ceramic coating. The coating structures of higher concentrations are irregular, which are not the "fossil" of discharge channels as lower concen-

tration (Fig. 3e and 4c), but are fabricated by the coating and accumulation of massive metallic melt. Thus, in the figure, porosity shows a relatively steady trend with a little decreasing when the concentration is higher than 0.30 mol/L.

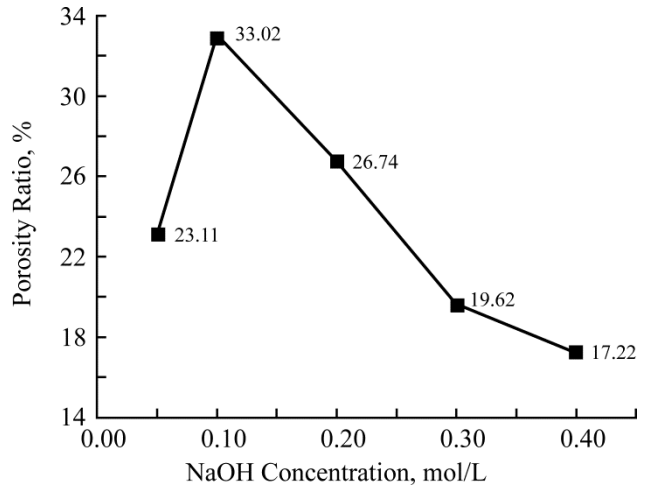


Fig. 6. Effect of different NaOH concentration on porosity ratio.

The dependence of NaOH concentration on pores density (abbreviation is PD, the number of pores per unit area) and the radius of pores (r) were measured which are given in Fig. 7. The two curve lines illustrate that PD decreases, and r rises with NaOH increasing. According to the derivation and analysis of the electrical mathematical interpretation model of MAO process, it is known that this kind of phenomenon in Fig. 7 above can be ascribed to the sharp rise of electrolyte conductivity with NaOH concentration increasing. However, it also indicates that the lack of correlation exists in the field of lower concentration of NaOH between Figs. 6 and 7a. It can be ascribed to the reason as follows: with NaOH concentration increasing, r increases (Fig. 7b), and the PD decreases. From the Eq. 12, the change of r will bring quadratic effect on the porosity compared with the linear effect of PD. On the other hand, r at 0.10 mol/L is about 1.5 times 0.05 mol/L, and the decrease of PD is only about 33%. Therefore, porosity increases and shows irrelevance with PD in lower NaOH concentration. In the higher concentration, the effect of the decrease of PD is much higher than the increase of r , and PD shows correlation with PR.

$$\text{PR} = \text{Porous area/Whole area} = \text{PD} \times (\pi r^2). \quad (12)$$

As shown in Fig. 7a, pore density plays a leading role in deciding the porosity which is current common evaluation standard of Ti alloy biomedical applications such as dental implant. Porosity is the ratio of the area of pores to the whole surface areas as the illustration of Eq. 12. However, appropriate irregular "roughening" of implant surface can enhance the adhesion of implant-bone significantly. Thus, the amount of pores per unit area has important significance in the adhesive strength between

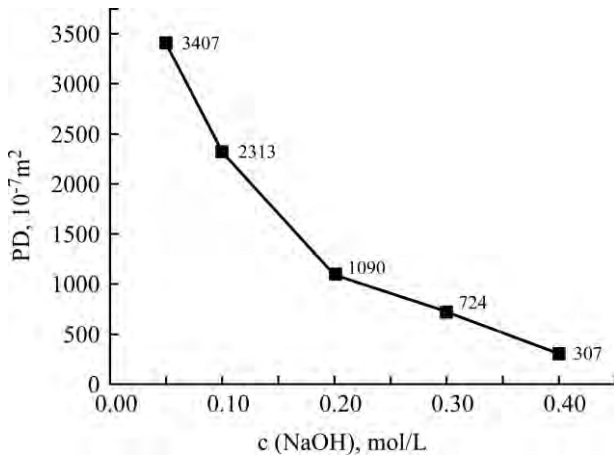


Fig. 7a. Effect of different NaOH concentration on pores density.

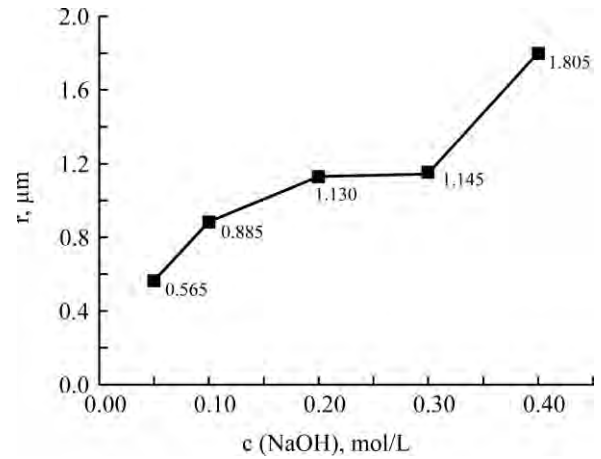


Fig. 7b. Effect of different NaOH concentration on pores size.

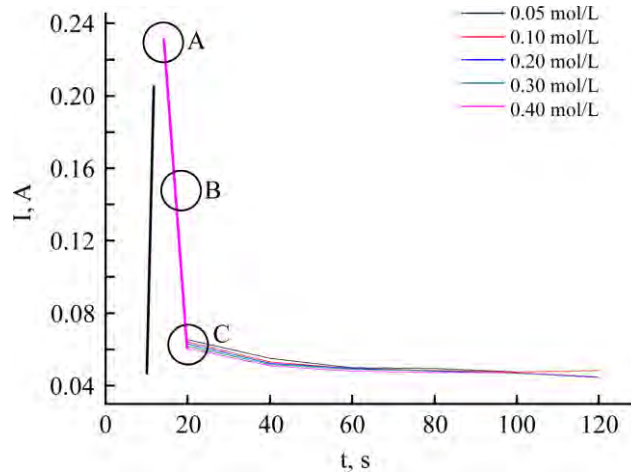


Fig. 8. Relationship between electric current and time.

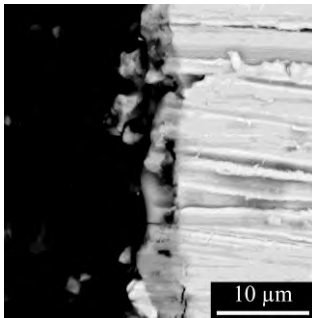


Fig. 9a. The cross-section of MAO coating after treatment 22 s (NaOH: 0.01 mol/L).

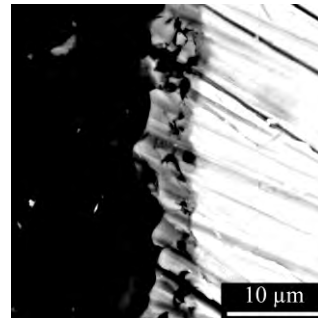


Fig. 9b. The cross-section of MAO coating after treatment 90 s (NaOH: 0.01 mol/L).

Ti alloy and bone issue, and studies and explorations of this aspect were rarely reported unfortunately. How to obtain suitable pores density with conditions that certain porosity is an innovative new direction whose purpose is improving biomedical performance of MAO ceramic coating.

Current response

The current response of MAO process depending on time was shown in Fig. 8. From the diagram, it can be found that current responses of different NaOH concentration have similar trends during the whole process, and the higher concentration current

value is higher slightly. Current first increases slowly. After that, it jumps until reaches a peak stage which locates between 12 and 18 s. Then, it decreases significantly to a certain value and keeps around 0.47 A steadily. According to our previous studies, the coating formation process mainly concentrates in the former 40 s from the beginning in power voltage mode which was used in this paper. When time is after 40 s, the thickness and microstructure of MAO coating have no obvious differences and changes (Figure 9).

About the interpretation and explanation of the phenomenon which current keeps stable during the



Fig. 10a. The surface morphology of MAO coating after treatment 5 s (NaOH: 0.02 mol/L).



Fig. 10b. The surface morphology of MAO coating after treatment 14 s (NaOH: 0.02 mol/L).



Fig. 10c. The surface morphology of MAO coating after treatment 17 s (NaOH: 0.02 mol/L).

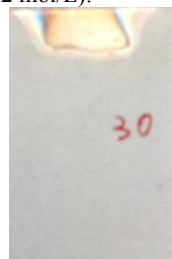


Fig. 10d. The surface morphology of MAO coating after treatment 30 s (NaOH: 0.02 mol/L).

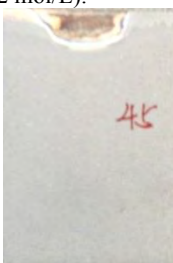


Fig. 10e. The surface morphology of MAO coating after treatment 45 s (NaOH: 0.02 mol/L).

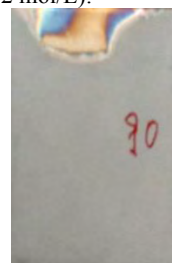


Fig. 10f. The surface morphology of MAO coating after treatment 90 s (NaOH: 0.02 mol/L).

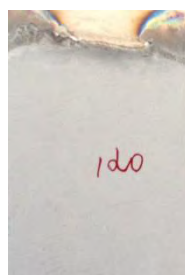


Fig. 10g. The surface morphology of MAO coating after treatment 120 s (NaOH: 0.02 mol/L).

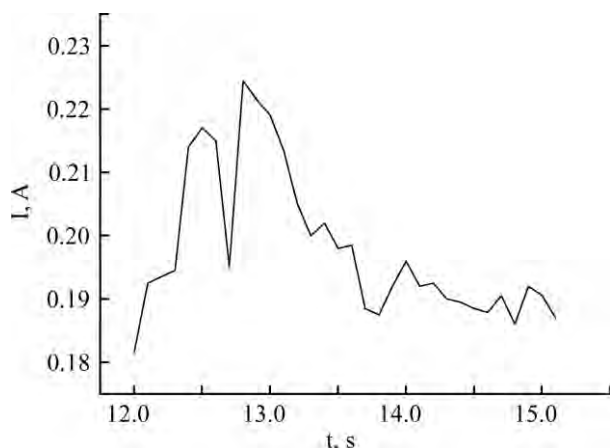


Fig. 11a. The current respond (NaOH concentration: 0.30 mol/L) at point A.

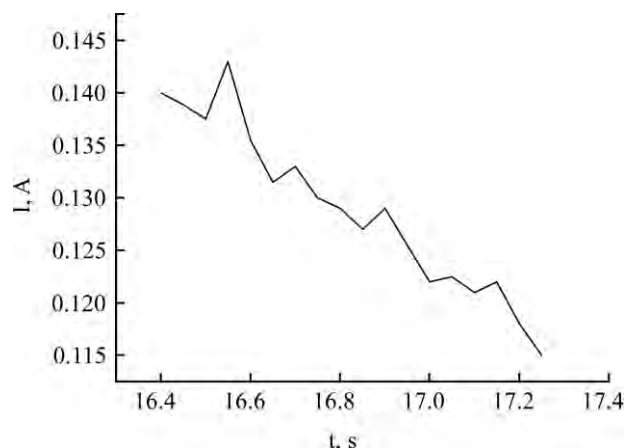


Fig. 11b. The current respond (NaOH concentration: 0.30 mol/L) at point B.

latter process, published paper has carried out the detailed elaboration, and current response of AC as shown in the figure was also analyzed in this paper. The maximums of the current response of different NaOH concentration and the AC time lengths were

shown in Table 3, it can be seen that the maximum of current response becomes higher increasingly, and the duration of AC is longer with the concentration increasing. Higher electrolyte concentration could increase electrolyte conductivity, which result in the

intense current response. The sample of treatment time 5 s is found that its surface is a layer of anodic oxidation film after observation (Figure 10). However, the sample of 90 s when the current is steady has already been generated MAO coating (Figure 10). Therefore, it can be concluded that the formation of MAO coating was mainly in the process before *A* in Fig. 8. In order to clearly analyzing the current response curves, choosing the 0.30 mol/L curve to be measured particularly, and selecting two significant meaningful curve parts *A* and *B* (Fig. 8) to zoom in as shown in Fig. 11a and 11b.

Table 3. The maximum and length of AC of current respond in different NaOH concentration

NaOH concentration/mol/L	Maximum current/ 10^{-1} A	Length of time/s
0.05	2.056	6.8
0.10	2.703	7.0
0.20	2.186	7.3
0.30	2.235	7.2
0.40	2.317	7.7

The current response near the maximum (point *A* in Fig. 8) is stable with widespread peaks. Declining curve near point *B* is almost plummeting, and widespread peaks are still existing. There were micro-arcs on the surface of the sample during the whole duration of the experiment process no matter the reaction was intense or not. The speculated reasons are as follows: the generation of micro-arc created the discharge channels and improved the electric field environment, which means that current rose; when the melt generated by micro-arc coated and accumulated on the surface of sample, the discharge channels were blocked, which resulted in the decreasing of current. However, the generation of micro-arc was uncontrollable and irregular. Therefore, irregular spikes appeared in the Figure 9. According to the Eq. 8 & 11, it can be seen that coating thickness is related to electrolyte impedance, voltage and current. In the case with other parameters stable (constant voltage mode), current decreased with the thickness of coating increasing. After the breakdown of oxidation film that the beginning of MAO, the current response was nearly linearity (AC in the figure). The current prediction of the mathematics electrical model established in this paper is accorded with the results of experiment above. In addition, the current response is also influenced by the properties and performance of the supply power so that researchers observed different current response in different papers.

4. CONCLUSIONS

The Ti alloy MAO mathematics electrical model was established in this paper, which includes process parameters (voltage, duty ratio, electrolyte concentration, molar conductivity) and the properties of

MAO coating (porosity, pores density, thickness and current response). In the case of the voltage power, NaOH concentration has significant influence on the morphology of the coating surface. When concentration was under 0.30 mol/L, the pores structure of MAO coating was crater shape, and the thickness was linear variation (from 4.632 μm to 9.871 μm). Higher concentration coating was formed by the effect of coating and accumulation, whose thickness was much higher 23.367 μm . Pores density has absolute impact on the porosity, which is also a new pregnant researching area. Current response reached a peak at around 12 ~ 18 s (2.150 A), and there were various spikes during the whole current curve. The formation of MAO coating was before 40 s. The experiment results accords ideally with the model established in this paper under certain NaOH concentration (0.30 mol/L), which provides references to the researchers who focus on micro-arc oxidation.

REFERENCES

1. Wu H.H., Lu X.Y., Long B.H. The Effects of Cathodic and Anodic Voltages on the Characteristics of Porous Nanocrystalline Titania Film Fabricated by Micro-arc Oxidation. *Mater Lett.* 2005, **59**, 370–375.
2. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A. Plasma Electrolysis for Surface Engineering. *Surf Coat Tech.* 1999, **122** (2–3), 73–93.
3. Anusavice K.J., Philips R.W. *Philips' Science of Dental Materials*. 11th ed. St Louis: Elsevier, 2003. pp. 743–53.
4. Yuan-Hong Wang, Zhan-guo Liu, Jia-Hu Ouyang, et al. Preparation and High Temperature Oxidation Resistance of Micro-arc Oxidation Ceramic Coatings Formed on Ti_2AlNb Alloy. *Appl Surf Sci.* 2012, **258**(22), 8946–8952.
5. McKee D.W., Savage R.H., Gunnoe G. Chemical Factors in Carbon Brush Wear. *Wear.* 1972, **22**(2), 193–214.
6. Krishna L.R., Somaraju K.R.C., Sundararajan G. The Tribological Performance of Ultra-hard Ceramic Composite Coatings Obtained Through Micro-arc Oxidation. *Surf Coat Tech.* 2003, **163–164**, 484–490.
7. Yerokhin A.L., Leyland A., Matthews A. Kinetic Aspects of Aluminium Titanate Layer Formation on Titanium Alloys by Plasma Electrolytic Oxidation. *Appl Surf Sci.* 2002, **200**(1–4), 172–184.
8. Dearnley P.A., Dahm K.L., Murakami R. Hard Engineering Surfaces for Aluminium Alloys. *Tribology Series.* 2002, **40**, 1373–1377.
9. Wenbin Xue, Chao Wang, Ruyi Chen, et al. Structure and Properties Characterization of Ceramic Coatings Produced on Ti–6Al–4V Alloy by Micro-arc Oxidation in Aluminate Solution. *Mater Lett.* 2002, **52**(6), 435–441.
10. Tao Zhang, Xiaona Wu, Huayang Huang, et al. The Beneficial Influence of Micro-arc Oxidation-coated Magnesium Alloy on the Adhesion, Proliferation and

- Osteogenic Differentiation of Bone Marrow Stromal Cells. *Mater Lett.* 2014, **137**, 362–365.
11. Yonghao Gao, Aleksey Yerokhin, Evgeny Parfenov, et al. Application of Voltage Pulse Transient Analysis during Plasma Electrolytic Oxidation for Assessment of Characteristics and Corrosion Behaviour of Ca- and P-containing Coatings on Magnesium. *Electrochim Acta.* 2014, **149**, 218–230.
 12. Khalajabadi S.Z., Kadir M.R.A., Izman S., et al. Effect of Mechanical Alloying on the Phase Evolution, Microstructure and Bio-corrosion Properties of a Mg/HA/TiO₂/MgO Nanocomposite. *Ceram Int.* 2014, **40**(10), 16743–16759.
 13. Gu X.N., Li N., Zhou W.R., et al. Corrosion Resistance and Surface Biocompatibility of a Micro-arc Oxidation Coating on a Mg–Ca Alloy. *Acta Biomaterialia.* 2011, **7**(4), 1880–1889.
 14. Ho-Jun Song, Kyung-Ha Shin, Min-Suk Kook, et al. Effects of the Electric Conditions of AC-type Micro-arc Oxidation and Hydrothermal Treatment Solution on the Characteristics of Hydroxyapatite Formed on Titanium. *Surf Coat Tech.* 2010, **204**(14), 2273–2278.
 15. Malyshev V.N., Zorin K.M. Features of Micro-arc Oxidation Coatings Formation Technology in Slurry Electrolytes. *Appl Surf Sci.* 2007, **254**(5), 1511–1516.
 16. Wang Y.M., Wang F.H., Xu M.J., et al. Microstructure and Corrosion Behavior of Coated AZ91 Alloy by Micro-arc Oxidation for Biomedical Application. *Appl Surf Sci.* 2009, **255**(22), 9124–9131.
 17. Ikonopisov S. Theory of Electrical Breakdown during Formation of Barrier Anodic Films. *Electrochim Acta.* 1977, **22**(10), 1077–1082.
 18. Alebella J.M., Montero I., et al. Electron Injection and Avalanche during the Anodic Oxidation of Tantalum. *J Electrochem Soc.* 1984, **131**(5), 1101–1108.
 19. Wen L., Wang Y.M., Zhou Y., et al. Iron-rich Layer Introduced by SMAT and its Effect on Corrosion Resistance and Wear Behavior of 2024 Al Alloy. *Mater Chem Phys.* 2011, **126**(1–20), 301–309.
 20. Lee Y.K., Lee K., Jung T. Study on Micro-arc Oxidation of AZ31B Magnesium Alloy in Alkaline Metal Silicate Solution. *Electrochem Commun.* 2006, **10**(1), 1716–1719.
 21. Li Hanru. *Introduction to Dielectric Physics.* Chengdu: Chengdu University of Science and Technology Press, 1990. 451 p.
 22. Sun Bing. *Discharge Plasma in Liquid and Its Application.* Science Press Beijing, 2013. 251 p.

Received 17.11.14

Accepted 30.12.14

Реферат

Предпринята попытка создания математической модели интерпретации параметров процесса микродугового оксидирования и свойств керамического покрытия в электролитной системе Ca/P. Модель включает в себя параметры процесса микродугового оксидирования (напряжение питания U_m , плотность тока J , скважность η , проводимость электролита и диэлектрическую константу анодного оксида) и свойства керамического покрытия (морфология поверхности, толщина, плотность пор, пористость, средний размер поры). Изучали отклик тока во время процесса. Свойства керамического покрытия (морфология, толщина и статистика поверхности) были определены с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM), видео микроскопа 3-D HIROX, прибора TT230 для измерения покрытия и толщины слоя и программы ImageJx2.0 для анализа изображений. Ток измерялся с помощью гальванометра переменного тока GPM-8212. Молярная проводимость NaOH является самой высокой среди четырех компонентов электролитной системы, и его концентрация имеет наибольшее влияние на морфологию поверхности керамического покрытия. В наибольшей степени анализ согласуется с экспериментальными результатами при его низкой концентрации (до 0,30 моль/л). Тем не менее, есть несоответствие при более высокой концентрации (0,40 моль/л), так как значительно больше образуется расплавленного металла во время реакции МДО в электролите с более высокой проводимостью. Плотность пор является основным фактором, определяющим пористость. Полученные данные показывают, что керамическое покрытие может быть создано в течение 40 секунд в системе с постоянным напряжением. Модель обеспечивает теоретическую базу для интерпретации процесса MAO Ti сплава и определения соответствующей концентрации NaOH в электролитной системе Ca/P.

Ключевые слова: микродуговое оксидирование, сплав титана, математическая модель, Ca/P электролит.

Melting Effects of High-Current Relativistic Electron Beam on Aluminum Alloy 1933

A. G. Kobets^{a,b}, P.R. Horodek^{a,c}, V. V. Lytvynenko^b, U. F. Lonin^d,
A. G. Ponomarev^d, O. A. Startsev^{b*}, V. T. Uvarov^d

^a Joint Institute of Nuclear Research,
6, Joliot-Curie, str., Dubna, 141980, Moscow, Russia

^b Institute of Electrophysics and Radiation Technologies, NAS of Ukraine, Kharkiv, Ukraine
28, Chernyshevsky, str., Kharkiv, 61002, Ukraine

^c Institute of Nuclear Physics,
152, Radzikowskiego, str., Kraków, 31-342, Poland

^d National Science Center Kharkiv Institute of Physics and Technology, NAS of Ukraine, Ukraine
1, Akademicheskaya, str., Kharkov, 61108, Ukraine

e-mail: startsev-alex@ukr.net

Melting effects of the irradiation by the intense microsecond relativistic hollow electron beam on the wrought aluminum alloy 1933 were studied. The fracture mechanisms for both irradiated and non-irradiated samples and changes in their structure and chemical composition were investigated. The thermal model describing the beam-metal interaction was developed based on the hyperbolic relaxation heat transfer equation, the weakly coupled theory of thermoelasticity, and the Stefan problem. The finite difference method was used to perform calculations according to this model. The areas of modified and non-irradiated material were determined both experimentally and numerically; the quenched, heat-affected and shock-wave-affected zones were localized.

Keywords: aluminum alloy 1933, electron beam, ablation, fracture mechanism.

УДК 621.9.048.7

INTRODUCTION

The effects observed during the interaction of high-current electron beams (HCEB) with metals and alloys are considered to be a good base to develop new radiation nanotechnologies for surface modification through enhancement of physical and mechanical characteristics [1]. The modifying effect is achieved due to a great variety of differently combined processes in the target: fast heating, melting, evaporation, elastic and shock wave formation and propagation, formation and expansion of gas plasma torch, etc. The main feature of e-beam technologies, which distinguishes them from the treatment methods based on the impact of other concentrated energy flows (lasers and plasma), is the maximum of energy deposition, which is released more deeply in the material bulk than others.

Industrial aluminum alloy 1933 of Al-Zn-Mg-Cu system was selected for this study as classified in [2], also considered by us in [3]. Nowadays, it is widely used because of its light density and high durability; typically it operates under cyclic loads [4]. Alloy 1933 has found numerous applications in the aircraft production of An-148, SSSJ-100, as well as military aircraft and missile technology, significantly reducing the weight, fuel consumption, increasing the weight efficiency of equipment, its durability, and service life. Alloys of the Al-Zn-Mg-Cu system are wrought alloys that are commonly

used in quenched and artificially aged conditions. These high-strength alloys have high vibration resistance and fatigue strength, which favorably differs them from other series of aluminum alloys [2]. On the other hand, these high strength alloys have bad weldability, ductility, malleability; it is also required to improve their crack and corrosion resistance. E-beam processing is one of the possible ways to improve the physical and mechanical properties of alloy 1933. Moreover, to optimize the process of technological HCEB-processing, it is important to study the physical peculiarities of modifying mechanisms in more detail and develop a simple model describing the modification processes.

MATERIALS AND METHODS

The irradiated sample was a square plate of aluminum alloy 1933 (6.35% Zn; 1.6% Mg; 1% Cu; 0.1% Mn; 0.2% Fe; 0.1% Si; 0.06% Ti; 0.05% Cr; 0.1% Zr; 0.0001% Be; the balance Al, % wt.) with thickness ~ 2 mm and side length ~ 10 mm [2, 3]. One-impulse irradiation was conducted under the pressure of about 10^{-5} Tor at the MIG-1 accelerator provided by the NSC Kharkiv Institute of Physics and Technology, with the following parameters: electron energy ~ 0.35 MeV, beam current ~ 2 kA, $5 \mu\text{s}$ beam pulse in the intensity range up to 10^{12} W/m². The pulse duration τ_{imp} was much longer than the electron-phonon relaxation time τ_r (10^{-11} s).

The Gaussian-shaped hollow beam had the inner radius of 15 mm; the outer radius of 23 mm. The energy density released on the surface of the irradiated target was not more than 5 MJ/m². The linear dimensions of the plate were larger than the typical size of the interaction region.

Preliminary visual and morphological analysis of the irradiated sample was performed using the optical microscope Bresser BioLux NV. The SEM, fractographic analysis and X-ray microanalysis were conducted using JEOL JSM-840. The Young's modulus, nanohardness were estimated on the polished cross section by Berkovich nanoindentation testing using MSSl's Agilent Nano Indenter G200. We also employed the method of positron annihilation spectroscopy at LEPTA (JINR, Dubna, Russia) [5] to analyze the changes in the defect substructure. To conduct numerical calculations upon the stated below problem, the smoothing coefficients method was used. A numerical model based on the Crank–Nicolson method was implemented in CodeTyphon 4.80, 64-bit Ubuntu 14.04 LTS.

THERMAL MODEL OF E-BEAM ABLATION

In order to describe a physically plausible propagation of the thermal front with a finite velocity, we developed a mathematical model (described by us earlier in [3]) of the evolution of the thermal field in alloy using the relaxation model of the heat flux \vec{q} and the temperature gradient ∇T (1). We use the energy conservation equation (2) and the power of the internal heat source w as defined in Eq.(3). After substitution of (1) into (2) we obtain the hyperbolic heat conduction equation (4):

$$\vec{q}(\vec{r}, t) = -\lambda \nabla T(\vec{r}, t) - \tau_r \frac{\partial \vec{q}(\vec{r}, t)}{\partial t} - \lambda \tau_r \nabla \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{1}{\rho c} \operatorname{div}(\vec{q}) + \frac{w}{\rho c}, \quad (2)$$

$$w(\vec{r}, t) = \zeta \int j(\vec{r}, t) S(\vec{r}, t) d\vec{r} dt, \quad (3)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \tau_r \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = \frac{\lambda}{\rho c} \left(\nabla^2 T + \tau_r \nabla^2 \frac{\partial T}{\partial t} \right) + \frac{w}{\rho c} + \frac{\tau_r}{\rho c} \frac{\partial w}{\partial t}, \quad (4)$$

where λ is the coefficient of thermal conductivity, c is the thermal capacity, ρ is the material density, j is the beam current density, S is the energy-deposition profile [3, 6], and the dimensional coefficient $\zeta = 1 \cdot 10^6$ J/(MeV C).

Thereafter, we discretize our problem into two separate parts: finding the temperature field and the thermo-mechanical part. We can apply the weakly coupled dynamic theory of thermoelasticity, taking into account the impact of the deformation rate $\dot{\epsilon}$ on the temperature increment \dot{T} , if conditions (5) and (6) are fulfilled [3, 7]:

$$\delta_0 = \frac{(3\lambda' + 2\mu')^2 \alpha_T^2 T_0}{c \rho^2 \sqrt{\frac{\lambda' + 2\mu'}{\rho}}} \ll 1, \quad (5)$$

$$\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{T}} \ll \frac{\alpha_T}{\delta_0} \frac{\lambda' + 2\mu' / 3}{\lambda' + 2\mu'}, \quad (6)$$

where λ' , μ' are the Lamé coefficients and α_T is the linear coefficient of thermal expansion. While the energy deposition S has a maximum at a depth of about 120 μm , melting begins earlier within the body than on the surface (we do not consider the sublimation processes). The surface layer irradiated with a dose that is not enough to melt it prevents the evaporation and ejection of the melted material at the mentioned depth under the surface. Therefore, it leads to the formation of the metastable phase in the volume (e.g. superheated liquid melt). The thermo-mechanical part considers the destruction of the aforementioned layer. It happens when the local ultimate strength Ω is equal to a jump of the mechanical tension $|\Xi|$. According to [3, 7], we may simply estimate an upper bound of $|\Xi|$ using its normal-to-surface component σ_{zz} , which defines a tensile jump at the front of the thermoelastic wave (7):

$$|\Xi| \sim \max(\sigma_{zz}) = (3\lambda' + 2\mu') \alpha_T (T(z, t) - T_0(z, 0)). \quad (7)$$

The initial temperature is T_0 . The boundary conditions are based on assumptions that the surface temperature at a remote, non-irradiated side is constant and equals T_0 (8), but the incident surface is exposed to the intense irradiation, which results in the multiphase transitions, melting, evaporation, thermal radiation and partial backward condensation of ejected material onto the target (9):

$$T|_{z \rightarrow \infty} = T_0, \quad (8)$$

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{z=0} + \beta T \Big|_{z=0} + n^2 \sigma \varepsilon_R T^4 \Big|_{z=0} = q_{surf}^{beam} + q^{cond}, \quad (9)$$

where β is the heat transfer coefficient, ε_R is the integral emissivity and n is the refractive index of the environment ($n \approx 1$). q_{surf}^{beam} denotes the heat flux per unit area absorbed by the target (10) and q^{cond} describes the amount of heat released during the backward condensation of ablation products onto the surface (11, 12):

$$q_{surf}^{beam} \approx \zeta \int j(r, t) S(r) dz dt, \quad (10)$$

$$m_{abl} \approx \int \rho dV \Big|_{T > T_{melt}}, \quad (11)$$

$$q^{cond} \approx \theta m_{abl} (c(T_{melt} - T_0) + \sum_k L_k) j(t) e^{-\frac{(t-\varphi)^2}{2D}}, \quad (12)$$

where m_{abl} is the ablated mass, T_{melt} is the melting temperature, θ is the condensation coefficient ($\theta \sim 1/6$), L_k is the latent heat per unit of volume and $D = 1 \text{ s}^{-2}$, φ is the parameter, which denotes a

delay time of the condensation on the target surface relatively to the beginning of irradiation ($\varphi \sim \tau_{imp}/2$). At moving the boundary of the phase transition, we also set the next conditions (13, 14):

$$T_{j-1}(\xi - 0, t) - T_j(\xi + 0, t) = T_{tran,k}, \quad (13)$$

$$\lambda_{j-1} \frac{\partial T_{j-1}}{\partial r} - \lambda_j \frac{\partial T_j}{\partial r} = L_k \rho \frac{d\xi}{dt}, \quad (14)$$

where ξ is the front of k -phase transition that occurs at the transition temperature $T_{tran,k}$.

EXPERIMENTAL AND NUMERICAL RESULTS

Experimental results showed that e-beam irradiation has caused significant erosion to sample and melting of its surface (Fig. 1). The depth of the crater was 0.4 mm at the irradiation epicenter. The sample damage occurred in the combined regime (Fig. 2) with the elements of both the thermal and hydrodynamic regimes [8], which was indicated by the generation of a great amount of a liquid phase as well as of gaseous products. At the beginning of treatment, after the exceeding of a characteristic threshold of the beam power, which defines the transition from the surface desorption to the surface erosion, the ablation of the sample passes in the thermal regime. The ablation products are predominantly gaseous. Further, at high fluxes, there is a certain critical energy density ε^* that depends on the shape, duration of the impulse, and the thermophysical parameters of the processing material, then intensive target melting with an explosive behavior in the hydrodynamic regime occurs. The specific damage energy ε_{dam} ($\varepsilon_{dam} = IU\tau_{imp}/m_{abl}$: a ratio of the total effective energy of the incident beam to the mass of ejected material) determines the damage regime. If ε_{dam} is less than the specific energy of melting Q_{melt} , then the damage occurs in the thermal regime, but if ε_{dam} is larger than the specific energy of evaporation is Q_{evap} , then we are dealing with the hydrodynamic regime. Thus, based on these simple calculations, we concluded that the HCEB-modification yielded a combined (or mixed) regime because its specific damage energy was larger than Q_{melt} , but less than Q_{evap} . This mechanism of damage and modification became the main reason of the formation of the unique and complicated structure of the irradiated volume.

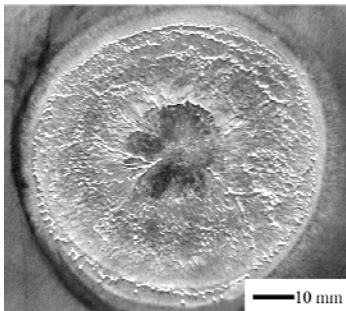


Fig. 1. Surface of aluminum alloy 1933 irradiated by the high-current e-beam.

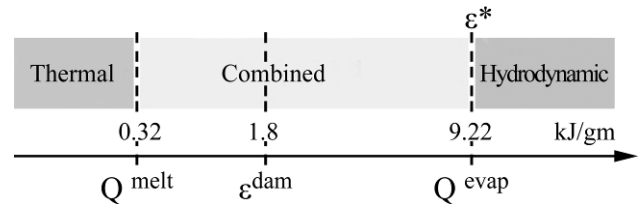


Fig. 2. Comparative scale of energy values corresponding to the fracture mechanisms: thermal, combined and hydrodynamic.

The nature of the sample cross-fractures was investigated (Fig. 3). It was found that the modified volume consists of the quenched zone (QZ), heat-affected (HAZ), and shock-wave-affected zones (SWZ), which differed from each other by their microstructure, chemical composition, fracture mechanisms, concentration, and kinds of defects. However, we have not observed any considerable difference between the HAZ and the SWZ due to the annealing effect of the e-beam processing; thus, we considered those two zones as one. The QZ has a closely packed, fine-grained nonporous structure, which consists of misoriented grains with linear dimensions in the range of 1–3 μm , and its fracture is dimpled and quasi-fibrous (Fig. 3a). The QZ with a thickness of about 200 μm was formed as a result of a high-speed cooling and the backward condensation of ablated material. Both the HAZ and the SWZ with a thickness up to 400 μm were formed due to the influence of the rapid thermal fixation of the shock-wave effect on the melt (Fig. 3b). It is characterized by the micro-ductile fracture mechanism and nonporous fine structure of highly melted facets with a linear size 1 μm without any specific orientation. In contrast, a non-modified alloy (Fig. 3c) is characterized by the well-organized structure of quasi-cleavage crack facets within a size interval of 0.6–1.5 μm . So, the e-beam processing provides a substantial increase of micro-ductile properties.

The results obtained numerically according to the developed thermal model are in good agreement with the experimental data. We calculated the welding penetration depth of such e-beams into the sample: it is not more than 0.8 mm at the irradiation epicenter (peak flux density of up to $10^9 \text{ W}/\text{m}^2$). The microstructure of the modified alloy depends on the heating and cooling rates (R_{hb} , R_{cl}), on the corresponding temperature gradients (G_{hb} , G_{cl}), that, in turn, depend on the heat and mass transfer in the system, which finally influences the alloy composition. The computed heating rate is $R_{ht} \sim 10^8$ – $10^9 \text{ K}/\text{s}$ and the heating gradient is $G_{ht} \sim 10^6$ – $10^8 \text{ K}/\text{m}$ in the near-surface region (less than 200 μm). The thickness of the quenched layer does not exceed 300 μm in the peripheral regions (flux densities up to $10^6 \text{ W}/\text{m}^2$) and 100–200 μm at the irradiation epicenter, the cooling rate and the temperature gradient $R_{cl} \sim 10^7$ – $10^8 \text{ K}/\text{s}$ and $G_{cl} \sim 10^7$ – $10^8 \text{ K}/\text{m}$, respective-

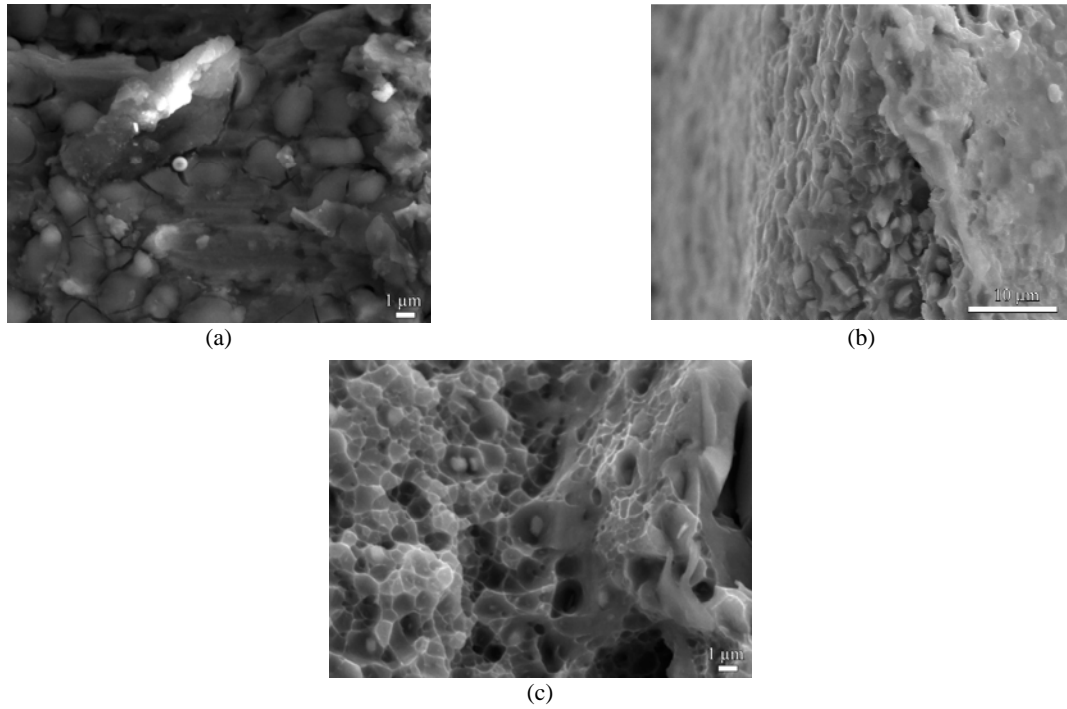


Fig. 3. Fractures of sample in: (a) the quenched zone QZ; (b) melted and chock-wave-affected zone HAZ&SWZ; (c) non-irradiated material.

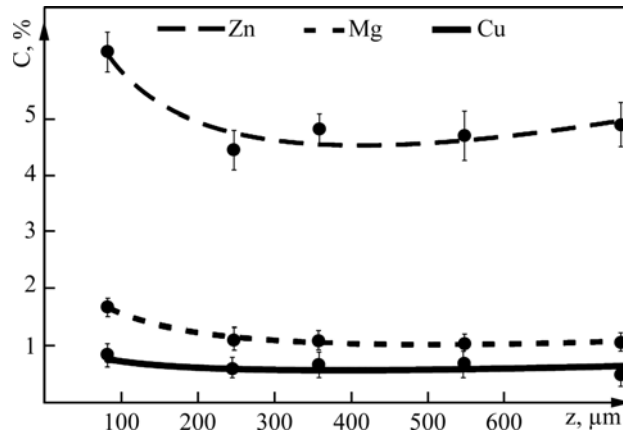


Fig. 4. Chemical composition profile of irradiated sample.

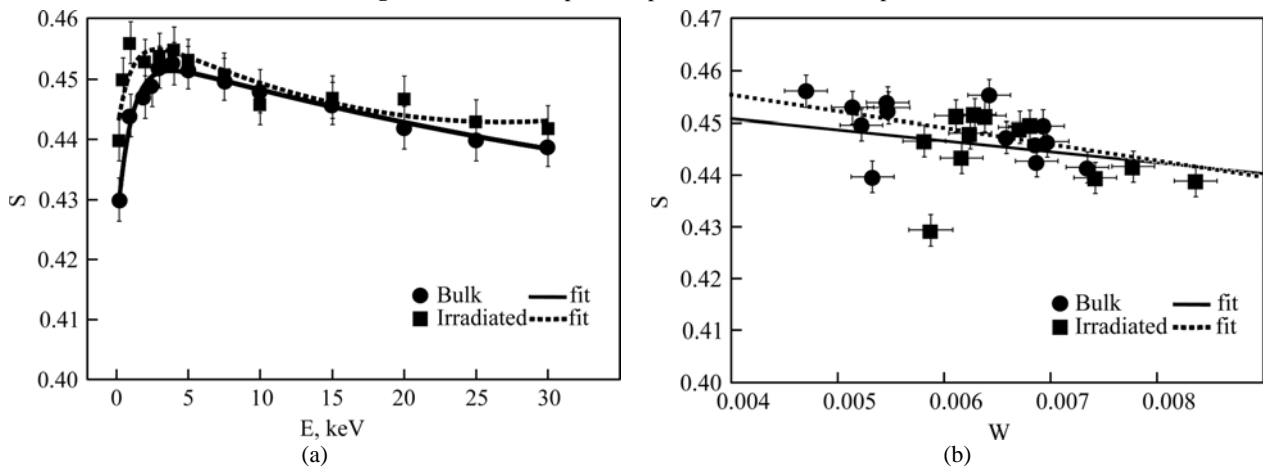


Fig. 5. Dependences of s -parameter: (a) on E positron energy, and (b) on w -parameter, for unmodified bulk and irradiated (in HAZ and SWZ areas) alloy 1933.

ly. The thickness of the melting and of the SWZ is up to 500 μm at the depth of 600–800 μm relatively to the surface, $R_{cl} \sim 10^4\text{--}10^6$ K/s and $G_{cl} \sim 10^3\text{--}10^5$ K/m. Evolution of the ablation interface during the modification process is impulsive

due to the inhomogeneous volumetric heat dissipation and localization of stresses. The temperature maximum in the bulk eventually disappears and the crater is broadened. After 2–3 μs , the temperature maximum goes almost to the surface, and the veloci-

ty of the interface between the modified and non-treated material goes into a stationary mode of 100 m/s.

The nanohardness testing revealed an increase in the hardness from 1.5 GPa in the non-modified area to 1.65 GPa, together with an decrease in the Young's modulus from 82 GPa to 79 GPa in the QZ. A decrease in the hardness to 1.36 GPa and an increase in the Young's modulus to 91 GPa were noticed in the HAZ.

Electron probe microanalysis of the sample showed a substantial enrichment (20%) by the major alloying elements Zn, Mg and Cu in the quenched zone at the depth of 120 μm , with the maximal concentrations at the surface (Fig. 4). Probably, this effect occurred due to the diffusion of fusible compounds at the surface. We also conducted the E positron energy (EPA) analysis of our samples (Fig. 5). At the beginning, the Doppler parameter s increases linearly with E (i.e. with depth, Fig. 5a), describing a presence of the oxide layer on the surface. The large peak in the interval 2–10 keV showed a decline in the degree of crystallinity (little amorphization), which might be caused by the accumulation of any kind of defects, redistribution of alloying elements, or relaxation of high residual stresses near the surface. It should be noted that such a phenomenon could not be caused by the influence of the elastic shock waves, since all investigated volume was formed during the fast crystallization of the melt after irradiation. Recrystallization occurred in the modified volume as evidenced by a small change of s -parameter. The e-beam irradiation affected the type of defects towards increasing the number of vacancy defects as indicated by the change in slopes of the straight lines (Fig. 5b).

CONCLUSIONS

The modification of the industrial aluminum alloy 1933 by the high-current electron beam was studied. The e-beam irradiation resulted in a significant enrichment of alloying elements such as Mg, Zn, Cu in the subsurface quenched zone, compared to a non-irradiated sample. The obtained data indicate that the topological behavior of the fracture changes from the quasi-cleavage crack facets to tearing dimples in the unmodified area, to highly melted facets in the transition zone, and to dimpled, dull, quasi-fibrous fracture in the quenched zone. It was proven that e-beam treatment may be efficiently applied to increase the proportion of the micro-ductile fracture in aluminum alloy 1933.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported by the National Academy of Sciences of Ukraine (grant of the Pre-sidium of NAS of Ukraine № ЦО – 16-2/2014).

REFERENCES

1. Boiko V.I., Valyaev A.N., Pogrebnyak A.D. Metal Modification by High-power Pulsed Particle Beams. *Physics-Uspekhi (Advances in Physical Sciences)*. 1999, **42**(11), 1139–1166.
2. Алюминиевые сплавы : справочник в 6 т. / под ред. И. Н. Фридляндера. М. : Металлургия, 1983–1985.
3. Kobets A.G., Horodek P.R., Lytvynenko V.V., Lonin U.F., Ponomarev A.G., Startsev O.A., Uvarov V.T. Modification of Aluminum Alloy 1933 by the High-Current Electron Beam Irradiation. *Proceedings of the International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties"*, 2014, **3**(2), 02MAN11(3pp). <http://nap.sumdu.edu.ua/index.php/nap/nap2014/paper/view/1535>.
4. Poida V.P., Pedun D.E., Bryukhovetskii V.V., Poida A.V., Sukhov R.V., Samsonik A.L., Litvinenko V.V. Structural Changes during Superplastic Deformation of High-strength Alloy 1933 of the Al–Mg–Zn–Cu–Zr System. *The Physics of Metals and Metallography*. 2013, **114**(9), 779–788.
5. Horodek P., Kobets A., Meshkov I., Pavlov V., Rudakov A., Sidorin A., Yakovenko S. Positron Annihilation Spectroscopy at LEPTA Facility. *Proceeding of the 23rd Russian Particle Accelerator Conference (RuPAC 2012)*. Saint-Petersburg, Russia, 2012, WEPPC044, 532–534.
6. Gann V., den Hartog H., Sugonyako A., Vainshtein D. The Energy Deposition Profile of 0.1–3.0 MeV Electrons in NaCl. *Proceedings of EPAC-2004*. Lucerne, Switzerland, 5–9 July 2004, 2756–2758.
7. Карташов Э.М., Ожерелкова Л.М. Новые модельные представления в проблеме теплового удара. *Математическое моделирование*. 2002, **14**(2), 95–108.
8. Anisimov S.I., Imas Ya.A., Romanov G.S. and Khodyko Yu.V. Action of High-power Radiation on Metals. *Springfield, VA: National Technical Information Service*, 1971, 272 p.

Received 02.09.14

Реферат

Изучены эффекты переплава деформированного алюминиевого сплава 1933 воздействием интенсивным микросекундным релятивистским электронным пучком. Исследованы механизмы разрушения, изменения в структуре и элементном составе облученных и необработанных образцов. Построена тепловая модель описывающая взаимодействие пучка с металлом на основе гиперболического уравнения релаксации теплового потока, слабо связанной теории термоупругости и проблемы Стефана. При проведении численных расчетов согласно разработанной модели использован метод конечных разностей. Экспериментально и численно определены области модифицированного и необлученного материала, локализованы зоны закалки, теплового и ударно-волнового воздействия.

Ключевые слова: алюминиевый сплав 1933, электронный пучок, абляция, механизм разрушения.

Гальваностатические характеристики природного пирита при циклировании в электролитах ДМК-LiAn

Н. И. Глоба, В. А. Сирош, **В. Д. Присяжный**

Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины,
бул. Вернадского, 38а, г. Киев, 03680, Украина, e-mail: gnl-n@ukr.net; gnl-n@mail.ru

Методом гальваностатического циклирования исследованы удельные характеристики природного пирита (FeS_2) в электролитах, состоящих из диметилкарбоната (ДМК) и одной из солей лития (LiBF_4 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$). Величина удельной емкости FeS_2 и ее стабильность при циклировании определяются концентрацией и природой аниона соли лития. Гальваностатическое циклирование FeS_2 проходит с максимальной эффективностью в растворах ДМК – LiClO_4 и ДМК – $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ в интервале концентрации соли 0,1–0,2 мольных доли.

Ключевые слова: удельная емкость пирита, электролиты, удельная электропроводность, диметилкарбонат, циклирование.

УДК 541.135.3+541.135

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что удельная емкость дисульфида железа (FeS_2) в процессе заряда-разряда в источниках тока с литиевым анодом (ЛИТ) является нестабильной и при циклировании достаточно быстро снижается. Это тормозит широкое использование FeS_2 как электродного материала [1, 2]. Состав электролита – один из факторов, способных повлиять на изменение удельной емкости (FeS_2) в литиевых системах с апротонным растворителем. Эффект влияния состава электролита на снижение удельной емкости пирита обусловлен взаимодействием между компонентами, входящими в раствор электролита, и продуктами, образующимися в процессах заряда-разряда, в частности сульфидами и полисульфидами лития. Именно свойства последних в максимальной степени зависят от состава электролита. В связи с этим исследования зависимостей между устойчивостью удельной емкости FeS_2 в условиях циклирования и составом электролита являются актуальными.

В молекуле дисульфида железа (FeS_2) ионы серы находятся в S-S парах и непосредственно принимают участие в процессах разряда и заряда. Продуктами разряда являются сульфидные соединения лития, металлическое железо или сульфид железа (если разрядная емкость не соответствует коэффициенту использования FeS_2 близкому к теоретическому) [3]. Разрушение кристаллической структуры и образование металлического железа и сульфидных соединений лития являются одной из особенностей разряда FeS_2 на первом цикле. Окисление полученных в процессе разряда продуктов не приводит к образованию первоначальной кристаллической структуры пирита и носит достаточно сложный характер. В результате процессы, протекающие

при дальнейшем циклировании электрохимической пары Li- FeS_2 , будут зависеть от взаимодействия в системе электролит – сульфидные соединения лития.

Несмотря на проблемы, которые возникают при циклировании пирита, интерес к системе Li- FeS_2 остается значительным. Это является следствием ее высокой удельной емкости (894 мА·ч/г) и удельной энергии (1304 Вт·ч/кг) [4, 5]. Следует также учитывать, что FeS_2 – это экологически безопасный и относительно дешевый электродный материал, что также повышает интерес к его применению как эффективного материала катода.

Электролиты, которые используются в источниках с Li- FeS_2 , включают апротонный растворитель (или смесь растворителей) и одну из известных солей лития: перхлорат (LiClO_4), фтороборат (LiBF_4), бис(трифторметан)сульфонимид ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$), трифторметансульфонат (LiSO_3CF_3), гексафторфосфат (LiPF_6) или др. Концентрация соли, как правило, соответствует максимальному значению электропроводности и находится в интервале 1–2 моль/л. Анализ литературных источников [6–8] показывает, что на значение удельной емкости FeS_2 при циклировании оказывает влияние состав электролита (как растворителя, так и используемой соли лития). Несмотря на значительное количество материалов, опубликованных в литературе и касающихся влияния состава электролита на изменение удельной емкости при циклировании, стабильные удельные характеристики для FeS_2 получены только в полимерных электролитах. Последние способны работать при относительно высоких температурах (120–140)°С, что обусловлено их низкой удельной электропроводностью [9–15].

Ранее мы показали, что в соль-сольватных электролитах на основе растворов, состоящих из

соли лития и глимового растворителя, величина удельной емкости FeS_2 на первом цикле и в процессе циклирования зависит от природы аниона соли лития и молекулярной массы растворителя [16]. Так, в растворах 0,5 м.д. $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ с тетраглимом, 0,44 м.д. $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ с диглимом или полиэтиленгликолем (молекулярная масса 200) удельная емкость FeS_2 при комнатных температурах и плотности тока разряда 0,1 мА/см² составляла от 20 до 200 мА·ч/г. Увеличение температуры с 25°C до 50–60°C приводило к росту удельной емкости FeS_2 до 500–550 мА·ч/г. Удельная емкость FeS_2 на первом цикле в электролитах, содержащих соли лития, такие как LiClO_4 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , была выше, и ее увеличение соответствовало степени ассоциации соли лития. Однако устойчивость удельной емкости в электролитах с перечисленными солями при циклировании является достаточно низкой.

В разбавленных растворах сольватированными в основном являются катионы лития. Однако в концентрированных анион соли лития также принимает участие в процессах сольватации. При значительной концентрации соли в составе электролита образуются структуры, которые определяют вязкость, электропроводность, числа переноса. В зависимости от природы аниона соли лития, ее концентрации, а также свойств растворителя могут образовываться структуры, отвечающие сольвато-разделенным ионным парам, контактными ионными парам или агрегатам [17–22]. При этом ряд электролитов способен образовывать растворы, склонные к переохлаждению (стеклованию), что позволяет им оставаться жидкостями и иметь относительно высокую удельную электропроводность даже в области сравнительно низких температур. Это делает их использование в литий-ионных аккумуляторах в качестве электролитных систем привлекательным. Циклические характеристики дисульфида железа как катода литиевых аккумуляторов в соль-сольватных электролитах являются мало исследуемыми объектами, что не дает возможности объективно проследить за влиянием как природы растворителя, так и природы соли и ее концентрации на устойчивость заряд-разрядных характеристик FeS_2 .

В предлагаемой работе приведены данные зависимости удельной электропроводности растворов ДМК – соль лития от температуры, а также рассмотрено влияние концентрации и природы аниона соли лития на величину удельной емкости FeS_2 при гальваностатическом циклировании в интервале температур от 25 до 50°C.

ДМК относится к одному из наиболее широко используемых растворителей в электролитах для

литий-ионных источников тока. Донорное число ДМК – 15,1; диэлектрическая проницаемость – 3,1; температура кипения – 90°C, температура плавления – 2÷4°C.

Растворимость литиевых солей в ДМК ниже, чем в глимовых растворителях, что обусловлено значениями их донорного числа и величиной диэлектрической проницаемости. Данные о физико-химических и электрохимических характеристиках электролитов на основе растворов ДМК и солей лития являются ограниченными. В основном в электролитах для литиевых и литий-ионных источников тока ДМК используется совместно с другими растворителями. Вместе с тем электрохимическая стабильность 1М раствора LiPF_6 в ДМК составляет в анодной области потенциалов более 6,0 В, а его удельная электропроводность при 0°C равна 6,5 мСм/см [23, 24]. Это позволяет предполагать, что такие электролиты могут быть эффективными для некоторых электродных систем.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В исследованиях использован порошок природного дисульфида железа (FeS_2) с размером частиц менее 40 мкм, который получали путем механического измельчения кристаллов природного пирита в шаровой мельнице. Перед изготовлением катода порошок дисульфида железа промывали подогретой дистиллированной водой, фильтровали и сушили при температуре примерно 60–70°C на воздухе. Катодную композицию готовили на основе смеси, состоящей из порошка дисульфида железа, графитизированной сажи и связующего (Ф42Л). Компоненты были взяты в массовом соотношении 50:35:15%, соответственно.

Электрохимические исследования были проведены в макетных образцах элементов дисковой конструкции в габаритах 2016. Масса активного электродного материала в составе катодной композиции составляла 1,8–2,2 мг/см².

При сборке макетных образцов катодную массу и сепаратор (пленка УФМ толщиной 30 мкм) предварительно пропитывали электролитом под вакуумом. Металлический литий применяли как противоэлектрод, а его толщина обеспечивала габариты, необходимые для герметизации элементов.

Электролиты готовили, используя соли лития: фтороборат лития – LiBF_4 (99,9%, Aldrich), перхлорат лития – LiClO_4 и бис(трифторметан)сульфонимид лития – $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (99,9%, Aldrich). Концентрация соли в электролитах составляла 0,1, 0,2 и 0,33 мольных доли (м.д.). Все соли перед изготовлением электроли-

тов сушили при температуре 120°C в течение 7–8 часов в вакууме. Электролиты готовили в сухих перчаточных боксах и хранили в плотно упакованной стеклянной таре.

Сухие боксы также были использованы при сборке макетных образцов и изготовлении ячеек для определения электропроводности.

Удельная электропроводность была измерена методом электродного импеданса (импедансметр Z-2000) с использованием ячеек с плоскопараллельными платиновыми электродами. Константы ячеек были определены по 0,1 н раствору KCl.

Для циклирования в гальваностатическом режиме использовали модули УЗР-0,03-10 (компания Бустер, Россия). Температуру в процессе циклирования поддерживали, используя хладотермостат ХТ – 80 А (Украина). Диапазон потенциалов циклирования составлял 1,1–2,7 В относительно литиевого электрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведен состав электролитов, которые были использованы в настоящих исследованиях.

Состав используемых соль-сольватных электролитов

Номер электролита	Соль лития	Концентрация соли лития, м.д.
1	LiBF ₄	0,2
2	LiClO ₄	0,2
3	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	0,2
4	LiBF ₄	0,33
5	LiClO ₄	0,33
6	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	0,33
7	LiClO ₄	0,1
8	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	0,1

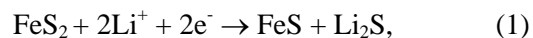
На рис. 1 представлены политермы удельной электропроводности растворов электролитов, отвечающие составам 1, 2, 3 (а) и 4, 5, 6 (б) соответственно.

Удельная электропроводность электролитов 1, 2, 3 определяется концентрацией и природой аниона соли лития и в соответствии с константой её диссоциации увеличивается в ряду LiBF₄ < LiClO₄ < LiN(CF₃SO₂)₂. Такая тенденция роста удельной электропроводности сохраняется для всего исследуемого интервала температур.

В растворах электролитов 4, 5, 6 (с концентрацией соли 0,33 м.д.) природа аниона соли лития и степень ее диссоциации не оказывают такого существенного влияния на величину удельной электропроводности, как в менее концентрированных электролитах. В таких растворах увеличение электропроводности связано в основном с ростом температуры.

В соответствии с результатами, представленными в литературных источниках, разряд ди-

сульфида железа в апротонных растворителях протекает в две стадии [25]. Значение равновесных потенциалов в соответствии с данными термодинамического расчета для первой и второй стадий разряда составляет 1,93 В и 1,64 В соответственно.



Однако разрядные кривые, полученные на пористых электродах при комнатных температурах [1], как правило, показывают наличие только одного горизонтального участка. Наличие двух площадок разрядного напряжения было, тем не менее, получено в условиях разряда при повышенных температурах [14]. Перегиб на кривой разряда первого цикла также наблюдали при разряде синтетического FeS₂ [3]. Отсутствие двух площадок на разрядной кривой в литературе объясняется наличием пористой структуры электрода, что повышает перенапряжение электрохимической стадии восстановления.

Теоретическое значение удельной емкости FeS₂ при условии разряда с участием 4 электронов составляет 894 мА·ч/г. Однако на практике величина удельной емкости ниже и не превышает 800–820 мА·ч/г. При этом величина разрядного напряжения и напряжение в конце разряда зависят от плотности тока, электропроводности электролитов и температуры. В некоторых случаях эти факторы могут в значительной степени определять величину разрядной емкости. В традиционно используемых электролитах, в которых концентрация соли лития соответствует максимальной удельной электропроводности, а раствор электролита включает два и более растворителя, природа аниона соли лития не оказывает существенного влияния на величину разрядной емкости дисульфида железа. Однако потеря удельной емкости от номера цикла в таких электролитах является значительной и зависит от его состава. В литературе приведено значительное число публикаций, посвященных циклированию FeS₂ в различных растворах электролитов, однако полученные данные не носят системного характера.

Влияние состава электролита на величину удельной емкости FeS₂ может быть объяснено образованием в процессе его разряда труднорастворимого сульфида лития (Li₂S), свойства которого (толщина, пористость, растворимость) зависят от компонентов, входящих в раствор электролита. Кроме того, при заряде соединение в виде исходного дисульфида железа не образуется, а электрохимические процессы заряда протекают в две стадии с участием сульфидов лития.

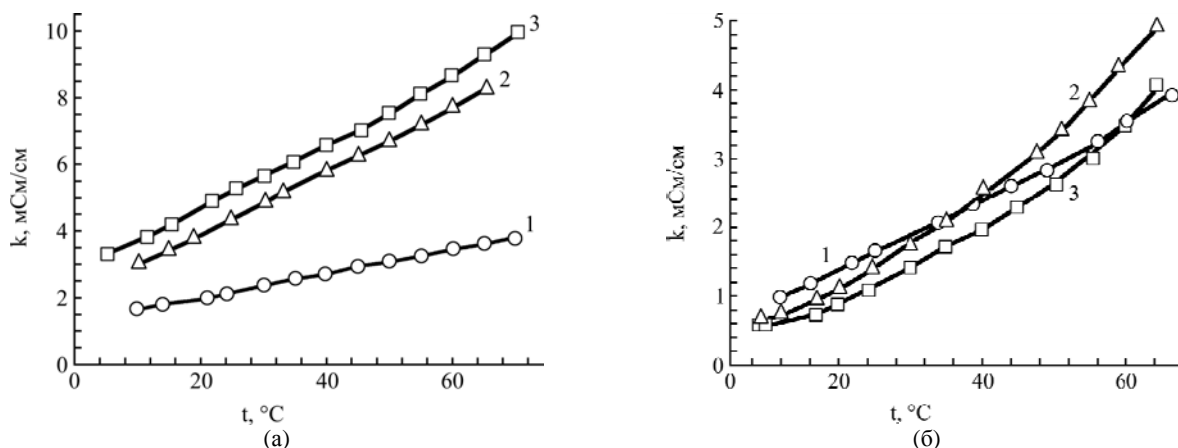


Рис. 1. Политермы удельной электропроводности растворов ДМК – соль лития. Концентрация соли лития: (а) – 0,2 м.д., (б) – 0,33 м.д. Цифры при кривых соответствуют следующим электролитам: 1 – ДМК – LiBF_4 ; 2 – ДМК – LiClO_4 ; 3 – ДМК – $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$.

На рис. 2 показаны кривые для первого цикла разряда-заряда ячеек Li-FeS_2 с электролитами 4, 5, 6, полученные в условиях комнатных температур при плотности тока 200 мкА/см^2 . В соответствии с приведенными данными природа аниона соли лития влияет на величину разрядной емкости, которая с ростом константы диссоциации литиевой соли уменьшается.

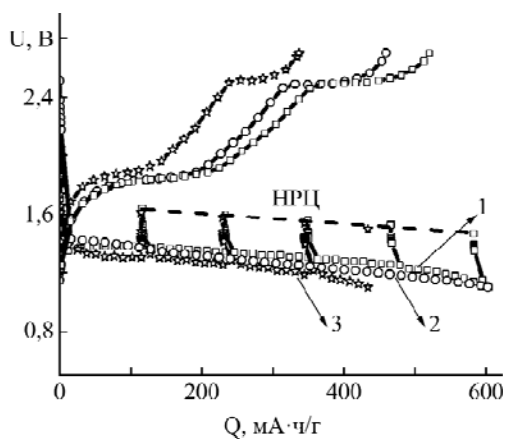


Рис. 2. Разряд-зарядные кривые FeS_2 первого цикла. Цифрам возле кривых отвечают следующие составы электролитов: 1 – № 4; 2 – № 5; 3 – № 6. Плотность тока – 200 мкА/см^2 , температура – 25°C .

Максимальное значение удельной емкости $610 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ получено в растворе 4, минимальное значение емкости $420 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ – в растворе 6. Приведенные на рис. 2 кривые изменения НРЦ не зависят от состава электролита и характеризуются одним наклонным участком в интервале напряжений $1,62\text{--}1,46 \text{ В}$. При этом достижение напряжения разряда $1,1 \text{ В}$ (кривая 3) не соответствует аналогичному снижению НРЦ. В этом случае полученное относительно не высокое значение удельной емкости может быть вызвано несколькими факторами: наличием поляризационной составляющей, обусловленной ростом сопротивления или внутри пористой структуры FeS_2 катода, увеличением сопротивления на по-

верхности раздела электрод-электролит. Однако природа этих явлений не является предметом обсуждения в данной статье.

Представленные зарядные кривые отвечают типичным кривым, свойственным для FeS_2 , и имеют две площадки напряжения, которое отвечает двум различным процессам, хорошо известным и описанным в литературе [3].

На рис. 3 представлена зависимость изменения удельной емкости от номера цикла. Минимальное снижение удельной емкости за один цикл (1,2%) получено в растворе 6. При использовании электролитов 4 и 5 снижение удельной емкости составляло соответственно 9 и 2,1%.

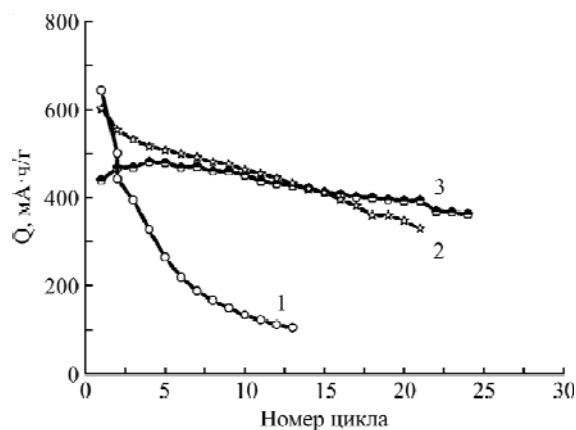


Рис. 3. Зависимость удельной емкости FeS_2 от номера цикла. Цифрами обозначены следующие составы электролитов: 1 – № 4; 2 – № 5; 3 – № 6. Ток циклирования – 200 мкА/см^2 , температура 25°C .

В работе [16], используя метод электронного микроанализа, мы показали, что одной из причин, которые могут объяснить потерю удельной емкости FeS_2 при циклировании, является уменьшение концентрации серосодержащих продуктов в составе электрода (скорее всего в виде полисульфидов лития). Такое предположение подтверждает изменение хода кривых НРЦ-Q, полученных на втором и третьем циклах разряда в электролитах 4 и 6 (рис. 4).

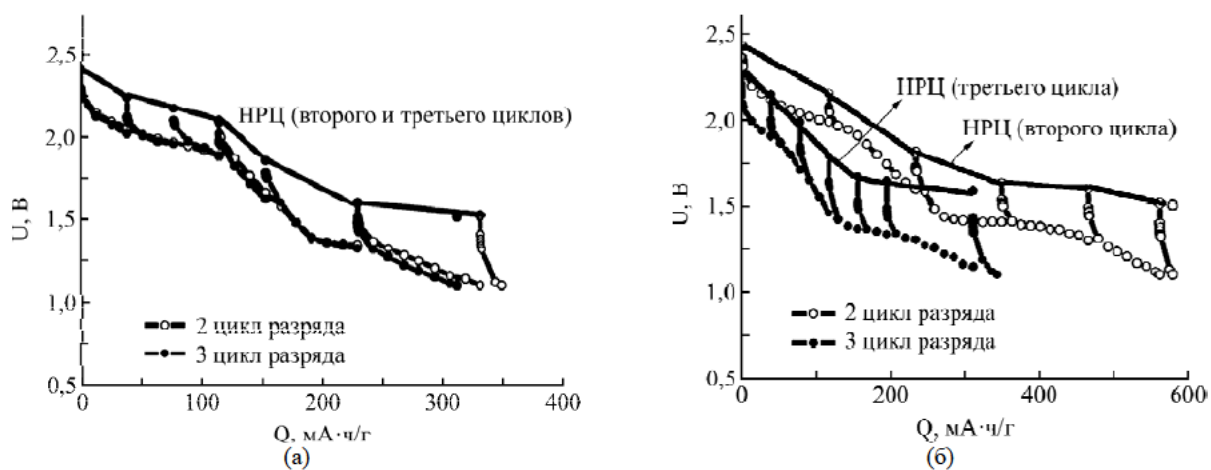


Рис. 4. Разрядные кривые и кривые НРЦ для второго и третьего циклов разряда FeS_2 . (а) – электролит 6; (б) – электролит 4. Ток разряда 200 мкА/см^2 , температура 25°C .

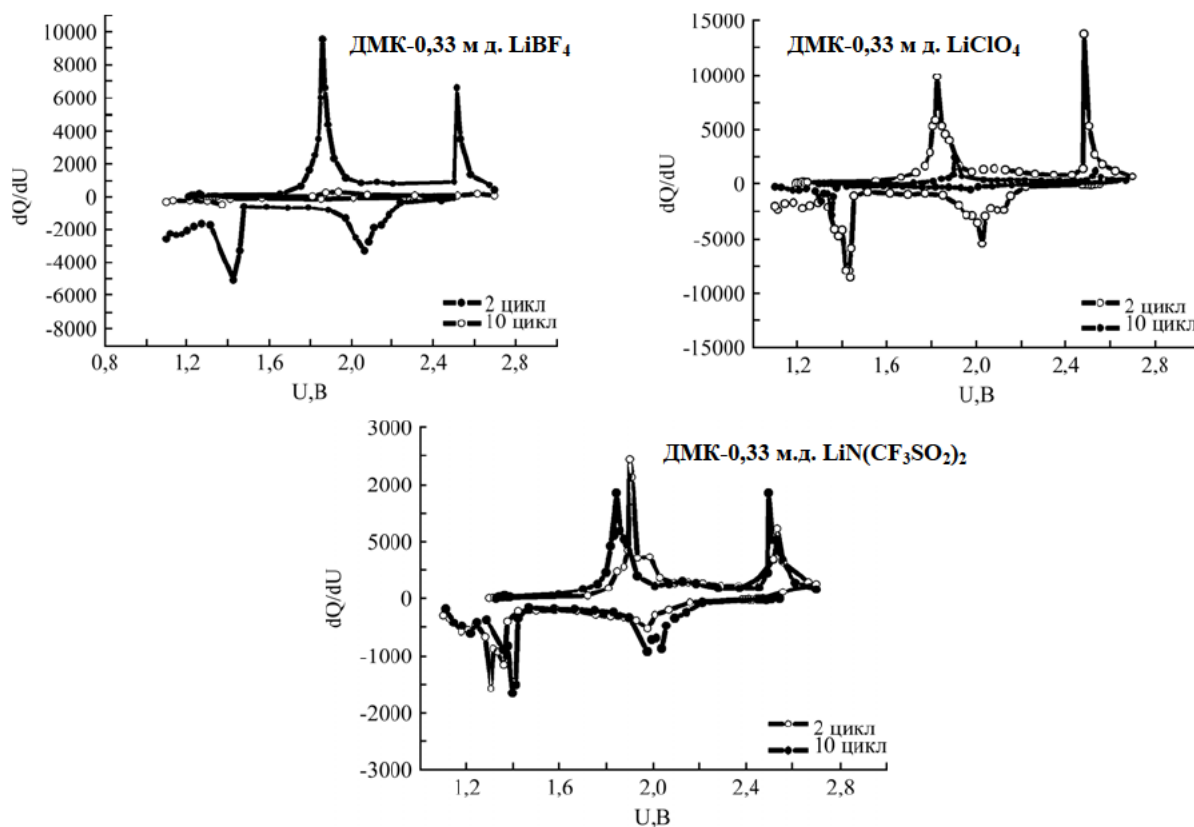


Рис. 5. Кривые дифференциальной емкости FeS_2 для второго и десятого циклов. Температура 25°C , ток циклирования – $0,2 \text{ мА/см}^2$.

Кривые изменения НРЦ при разряде были получены путем периодического отключения тока разряда примерно через каждые $50 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$. Ячейку выдерживали без наложения тока примерно в течение двух часов, когда изменение НРЦ практически не наблюдалось. Полученное значение напряжения фиксировали как соответствующее данной величине удельной емкости. Представленные зависимости показывают, что разрядные кривые ячейки Li-FeS_2 и кривые изменения НРЦ с электролитом 6 на втором и третьем циклах остаются практически неизменными. Для них характерно наличие двух площадок разрядного напряжения при $2,2\text{--}2,1 \text{ В}$ и при $1,65\text{--}1,55 \text{ В}$.

Разрядные кривые и кривые НРЦ-Q для второго и третьего циклов в растворе 4 существенно отличаются. Площадка при напряжении $2,2\text{--}2,1 \text{ В}$, которая присутствует на кривой для второго цикла разряда, на кривой третьего цикла сокращается и носит характер наклонной кривой. При этом величина разрядной емкости снижается с $600 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ до $400 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$.

Изменения, происходящие в составе катода при циклировании ячеек Li-FeS_2 (электролиты 4, 5, 6), отражаются на характере кривых дифференциальной емкости (рис. 5).

Незначительные величины плотностей тока, которые реализуются при гальваностатическом

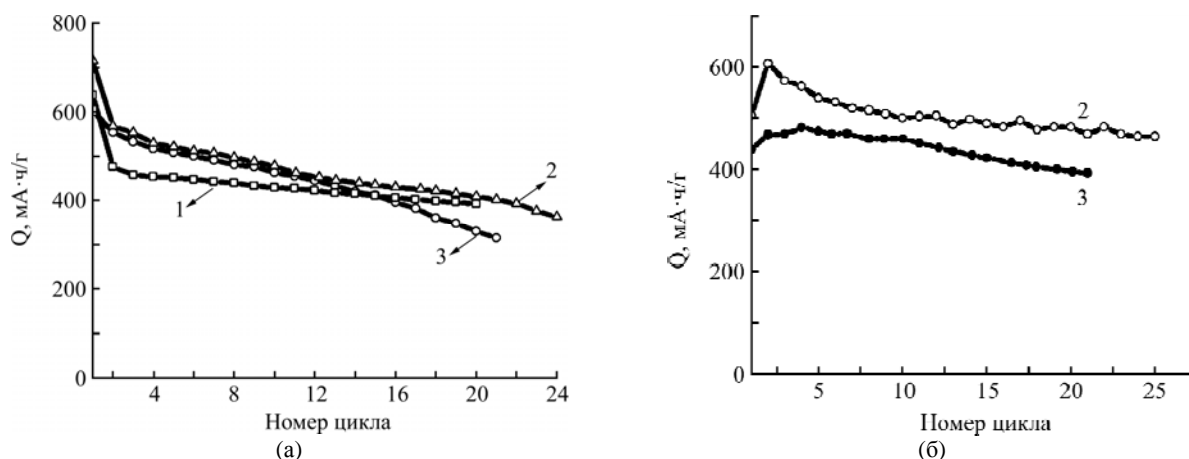


Рис. 6. Зависимость удельной емкости FeS_2 от номера цикла. Электролиты ДМК – LiClO_4 (а) и ДМК – $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (б). Цифрам на кривых соответствуют концентрации соли: 1 – 0,1 м.д.; 2 – 0,2 м.д.; 3 – 0,33 м.д. Ток циклирования – 0,2 мА/см², температура 25°C.

режиме разряда, позволяют приблизить величину удельной емкости к ее теоретическому значению. Поэтому, используя кривые дифференциальной емкости, можно определить потенциалы, отвечающие наиболее полному превращению вещества при его окислении или восстановлении. При малых плотностях тока эти величины будут близкими к стационарным потенциалам электродов.

Для кривых, соответствующих второму циклу разряда-заряда, характерным является наличие двух хорошо выраженных пиков при напряжении 2,03 и 1,32 В в катодной области и двух пиков при напряжении 1,7 и 2,5 В в анодной области. Эти напряжения соответствуют двум различным процессам разряда: восстановлению серы до полисульфидов и восстановлению Li_xFeS_y . При заряде первый пик на кривых дифференциальной емкости обусловлен взаимодействием элементарного железа и сульфида лития, а второй связан с последующим окислением образовавшихся продуктов до сульфида железа (FeS_y) и элементарной серы [26]. Характер кривых, полученных на втором цикле, во всех исследуемых электролитах является достаточно близким. Кривые дифференциальной емкости, характерные для десятого цикла заряда-разряда в электролитах 4 и 6, существенно отличаются от кривых, полученных для второго цикла. Так, кривая, полученная на десятом цикле в электролите 4, практически не имеет пиков в катодной и в анодной областях. Меньшие изменения в характере кривых дифференциальной емкости получены в электролитах 5 и 6. Наблюдаемые отличия в характере кривых дифференциальной емкости между вторым и десятым циклом могут быть обусловлены изменениями в количественном и качественном составе продуктов, образующихся в процессе циклирования, которые определяют состав электролита. Происходящие изменения приводят к изменению величины удельной емкости при циклировании.

На ход гальваностатических зависимостей при циклировании электрохимической пары Li-FeS_2 оказывает влияние не только природа аниона литиевой соли и константа ее диссоциации, но и концентрация соли. При этом уменьшение концентрации соли может приводить как к увеличению, так и снижению стабильности удельной емкости.

Как следует из представленных на рис. 6 зависимостей, снижение концентрации соли лития с 0,33 м.д. до 0,2 м.д. ведет к повышению удельной электропроводности для всех исследуемых составов электролитов. Это дает возможность предположить, что при разряде на первом цикле удельная емкость FeS_2 в менее концентрированных растворах будет выше. Результаты, полученные с использованием глимоных растворителей [16], свидетельствуют, что уменьшение концентрации соли хотя и повышает удельную емкость на первом цикле, однако приводит к снижению ее устойчивости при циклировании FeS_2 . Поэтому использование концентрированных растворов показывало преимущества в обеспечении стабильного циклирования FeS_2 , хотя реализуемая удельная емкость в условиях комнатных температур была низкой.

Зависимость удельной емкости FeS_2 от номера цикла, полученная в растворах ДМК с концентрацией соли 0,1; 0,2 и 0,33 м.д., показана на рис. 6.

Представленные зависимости показывают, что снижение концентрации соли в растворах ДМК повышает как удельную емкость пирита на первом цикле разряда, так и ее устойчивость при циклировании FeS_2 . Минимальное снижение емкости получено в электролите, содержащем $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ при концентрации 0,1 м.д. (электролит 8).

В электролитах ДМК – LiClO_4 при концентрации соли 0,33 м.д. уменьшение удельной емкости FeS_2 за один цикл составляет примерно 2,1% и снижается до 1,2% и 0,9%, когда концентрация соли становится равной 0,2 м.д. и 0,1 м.д.

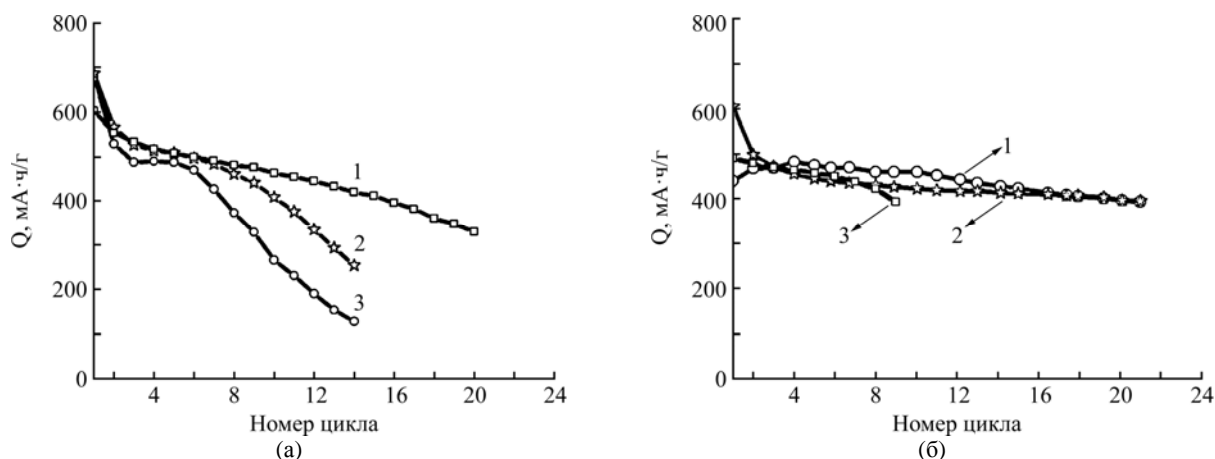


Рис. 7. Зависимость удельной емкости FeS_2 при циклировании от температуры. (а) – электролит ДМК – LiClO_4 ; (б) – ДМК – $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$. Концентрация соли 0,33 м.д. Цифры на кривых соответствуют температуре 1 – 25°C; 2 – 35°C; 3 – 50°C, ток циклирования – 0,2 мА/см².

соответственно. В электролитах ДМК – $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ снижение удельной емкости соответствует примерно 1,2 при концентрации соли 0,33 м.д. и 0,9% при концентрации соли 0,2 м.д.

Таким образом, устойчивые характеристики при циклировании природного дисульфида железа могут быть получены в электролитах с концентрацией соли 0,1÷0,2 мольных долей на основе смесей ДМК – LiClO_4 и ДМК – $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$. При этом более предпочтительным является использование электролита, включающего ДМК – $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$. Такой выбор обусловлен сохранением устойчивого циклирования дисульфида железа при повышенных температурах, что отражено на рис. 7.

Полученные результаты дают возможность корректировать состав электролитов, используемых с катодами на основе дисульфида железа, как по природе аниона соли лития и ее концентрации, так и по составу апротонного растворителя.

Полученные нами результаты показали, что в электролитах на основе смесей ДМК – $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ в выбранном интервале концентраций соли катоды на основе дисульфида железа склонны к сохранению стабильной удельной емкости при циклировании в условиях комнатных и повышенных температур.

ВЫВОДЫ

Методом гальваностатического циклирования исследованы заряд-разрядные характеристики катодов, включающих природный дисульфид железа в соль-сольватных электролитах ДМК – LiAn .

Определена величина удельной электропроводности электролитов в зависимости от температуры и концентрации соли. Показано, что в растворах с концентрацией соли 0,2 м.д. величина удельной электропроводности определяется

концентрацией соли и температурой и увеличивается в ряду $\text{LiBF}_4 < \text{LiClO}_4 < \text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$. При концентрации соли 0,33 м.д. удельная электропроводность электролитов в основном зависит от температуры. Показано, что дисульфид железа может эффективно циклироваться в растворах на основе смесей ДМК – соль лития в широком диапазоне температур. Устойчивость удельной емкости зависит от концентрации соли, степени ее ассоциации и является максимальной в электролитах на основе LiClO_4 и $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ в интервале концентраций соли 0,1÷0,2 м.д.

Работа выполнена в Межведомственном отделе электрохимической энергетики НАН Украины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fong R., Dahn J.R., Jones C.H.W. Electrochemistry of Pyrite-based Cathodes for Ambient Temperature Lithium Batteries. *J Electrochem Soc.* 1989, **136**(11), 3206–3210.
2. Montoro L.A., Rosolen J.M. Gelatin/DMSO: a New Approach to Enhancing the Performance of a Pyrite Electrode in a Lithium Battery. *Solid State Ionics.* 2003, **159**, 233–240.
3. Shao-Horn Y., Osmialowski S., Horn Q.C. Reinvestigation of Lithium Reaction Mechanisms in FeS_2 Pyrite at Ambient Temperature. *J Electrochem Soc.* 2002, **149**(12), A1547–A1555.
4. Takada K., Kitami Y., Inada T., Kajiyama A., Kouguchi M., Kondo S., Watanabe M., Tabuchi M. Electrochemical Reduction Li_2FeS_2 in Solid Electrolyte. *J Electrochem Soc.* 2001, **148**(10), A1085–A1090.
5. Полищук Ю.В., Максютя И.М., Шембель Е.М., Рейзнер Д. Дисульфид железа – перспективный материал положительного электрода для литиевого источника тока. *Электрохимическая энергетика.* 2008, **8**(1), 12–19.
6. Choi J.-W., Cheruvally G., Ahn H.-J., Kim K.-W., Ahn J.-H. Electrochemical Characteristics of Room Tem-

- perature Li/FeS₂ Batteries with Natural Pyrite Cathode. *J Power Sources*. 2006, **163**, 158–165.
7. Апостолова Р.Д., Коломоец О.В., Шембель Е.М. Электролитические сульфиды железа в системе литиевого аккумулятора с электролитом на основе поливинилхлорида. *Электрохимическая энергетика*. 2008, **8**(4), 237–240.
 8. Choi J.-W., Cheruvally G., Shin Y.-J., Ahn H.J., Kim K.W., Ahn J.H. Effect of Various Lithium Salts in TEGDME Based Electrolyte for Li/Pyrite Battery. *Solid State Phenom.* 2007, **124–126**, 971–974.
 9. Peled E., Golodnitsky D., Ardel G., Lang J., Lavi Y. Development and Characterization of Bipolar Lithium Composite Polymer Electrolyte (CPE)–FeS₂ Battery for Applications in Electric Vehicles. *J Power Sources*. 1995, **54**, 496–500.
 10. Peled E., Golodnitsky D., Strauss E., Lang J., Lavi Y. Li/CPE/FeS₂ Rechargeable Battery. *Electrochim Acta*. 1998, **43**(10–11), 1593–1599.
 11. Golodnitsky D., Peled E. Pyrite as Cathode Insertion Material in Rechargeable Lithium/Composite Polymer Electrolyte Batteries. *Electrochim Acta*. 1999, **45**, 335–350.
 12. Strauss E., Golodnitsky D., Peled E. Study of Phase Changes during 500 Full Cycles of Li/Composite Polymer Electrolyte/FeS₂ Battery. *Electrochim Acta*. 2000, **45**, 1519–1525.
 13. Ardel G., Golodnitsky D., Freedman K., Peled E., Appetecchi G.B., Romagnoli P., Scrosati B. Rechargeable Lithium/Hybrid-electrolyte/Pyrite Battery. *J Power Sources*. 2002, **110**, 152–162.
 14. Strauss E., Golodnitsky D., Peled E. Elucidation of the Charge-discharge Mechanism of Lithium/Polymer Electrolyte/Pyrite Batteries. *J Solid State Electrochem*. 2002, **6**, 468–474.
 15. Strauss E., Golodnitsky D., Freedman K., Milner A., Peled E. To the Electrochemistry of Pyrite in Li/Solid Composite-polymer-electrolyte Battery. *J Power Sources*. 2003, **115**, 323–331.
 16. Присяжный В.Д., Глоба Н.И., Сирош В.А. Состав соль-сольватных электролитов и удельная емкость природного пирита. *Украинский химический журнал*. 2013, **79**(9), 31–37.
 17. Grondin J., Talaga D., Lassegues J.-C., Henderson W.A. Raman Study of Crystalline Solvates between Glymes CH₃(OCH₂CH₂)_nOCH₃ (*n* = 1, 2 and 3) and LiClO₄. *Phys Chem Chem Phys*. 2004, **6**, 938–944.
 18. Grondin J., Lassegues J.-C., Chami M., Servant L., Talaga D., Henderson W.A. Raman Study of Tetraglyme–LiClO₄ Solvate Structures. *Phys Chem Chem Phys*. 2004, **6**, 4260–4267.
 19. Foley M.P., Seo D.M., Boyle P.D., Henderson W.A., De Long H.C., Trulove P.C. Phase Behavior and Solvation of Lithium Triflate in γ -butyrolactone. *ECS Transactions*. 2011, **35**(29), 3–8.
 20. Foley M.P., Seo D.M., Worosz C.J., Boyle P.D., Henderson W.A., De Long H.C., Trulove P.C. Phase Behavior and Solvation of Lithium Triflate in Ethylene Carbonate. *ECS Transactions*. 2012, **41**(27), 99–105.
 21. Seo D.M., Borodin O., Han S.-D., Ly Q., Boyle P.D., Henderson W.A. Electrolyte Solvation and Ionic Association. I. Acetonitrile-lithium Salt Mixtures: Intermediate and Highly Associated Salts. *J Electrochem Soc*. 2012, **159**(5), A553–A565.
 22. Seo D.M., Borodin O., Han S.-D., Boyle P.D., Henderson W.A. Electrolyte Solvation and Ionic Association. II. Acetonitrile-lithium Salt Mixtures: Highly Dissociated Salts. *J Electrochem Soc*. 2012, **159**(9), A1489–A1500.
 23. Yamaki J.-i. Liquid Electrolytes. In book: *Advances in Lithium-Ion Batteries*. van Schalkwijk W.A. Scrosati B. – New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002, p. 155–183.
 24. Ehrlich G.M. Lithium-ion Batteries. In book: *Handbook of Batteries*. Linden D., Reddy T.B. – New York, McGraw-Hill, 2002, p. 35.1–35.94.
 25. Caiola A., Guy H., Sohm J.C. Thermodynamic Study of Lithium-electrode Generators (Positive Electrode Materials for High Energy Density Batteries with Li Negative Electrode, Calculating Discharge emf for Various Salts). *Entropie*. 1971, **40**, 24–34.
 26. Montoro L.A., Rosolen J.M., Shin J.H., Passerini S. Investigations of Natural Pyrite in Solvent-free Polymer Electrolyte, Lithium Metal Batteries. *Electrochim Acta*. 2004, **49**, 3419–3427.

Поступила 17.06.14

После доработки 01.11.14

Summary

The specific capacitance of the natural pyrite FeS₂ was investigated by the galvanostatic cycling method. The investigation was carried out in electrolytes consisting of dimethylcarbonate (DMC) and a lithium salt (LiBF₄, LiClO₄, or LiN(CF₃SO₂)₂). It was shown that the specific capacitance of FeS₂ and its stability during cycling depend on the concentration and the nature of the lithium salt anion. The best efficiency of FeS₂ during cycling is achieved in the electrolytes of DMC – LiClO₄ and DMC – LiN(CF₃SO₂)₂, at the salt concentration in the range of 0.1–0.2 molar proportion.

Keywords: specific capacitance of pyrite, electrolytes, specific conductivity, dimethylcarbonate, cycling.

Corrosion Behavior of Carbon Steel in HCl Solution by Fe and Cr Complexes with a Schiff-Base Ligand Derived from Salicylaldehyde and 2-(2-aminoethylamino)ethanol

Loghman Kord^a, Mojtaba Nasr-Esfahani^{*,b}

Department of Materials, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Isfahan, Iran

Department of Chemistry, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Isfahan, Iran

**e-mail: m-nasresfahani@iaun.ac.ir*

A comparative study of Fe and Cr complexes with a Schiff-base ligand (1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-(salicylideneamino)ethane) as inhibitors for carbon steel corrosion in 0.5M HCl solution at 25°C was carried out. Corrosion measurements based on the weight loss method, potentiodynamic polarization curves, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) indicate that Fe complex, in most cases, accelerates carbon steel corrosion in HCl while Cr complex act as moderately inhibitor. The UV-visible and the attenuated total reflectance–Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) studies of the electrode surface confirmed existence of an adsorbed film of the complexes on the electrode surface. Adsorption of Cr complex obeys the Langmuir adsorption isotherm with a very low value of free energy of adsorption ΔG° (physisorption). Cr complex acts as mixed type inhibitor, with the dominating effect on the anodic dissolution of iron. The mechanism of adsorption is discussed and it is concluded that the adsorbed chloride ions on the metal surface could be stabilized in their anionic form by hydrogen bonding of oxygen and nitrogen atoms in the tail of the complexes, like a crab-claw. The accelerating properties of Fe complex could be due to the formation of non adherent and/or soluble complex that is readily removed from the metal surface.

Keywords: acid corrosion inhibitors, adsorption isotherms, Schiff-base complex, carbon steel.

УДК 621.35

INTRODUCTION

Recently, researchers attentions have been often focused on inter-disciplinary areas. This has been partially the result of reports concerning interaction of various chemicals, including molecules and their properties. These properties can be important in understanding some activities or efficiency on molecule structure. In the last decade, various hetero atom substances were studied extensively, among them a good number of Schiff bases [1–3]. As is known, nitrogen and oxygen containing ligands and their complexes have a number of potential technological applications as catalysts of chemical reactions [4], as well as with the account of their biological [5], antifungal [6], anti tumor and anti HIV activities [7]. The main results showed that some mechanical properties depend on the electronic and structural properties of the inhibitor molecule such as aromatic and functional groups, electron density on donor atoms and π orbital character of donor electrons [8, 9].

Inhibitor is a keyword in the case of corrosion prevention by changing the chemistry of corrosive media. The use of inhibitors is one of the most practical methods for protection against corrosion especially in acidic conditions [10, 11]. A Schiff base is an organic compound having general formula $R-C=N-R'$ where R and R' are aryl, alkyl or cycloalkyl, or heterocyclic groups formed by the condensa-

tion of an amine and a carbonyl group; it is a potential inhibitor for different metallic surfaces. Several Schiff bases were reported as effective corrosion inhibitors for carbon steel in HCl media [12–14]. The existing data show that those inhibitors act by adsorption on the metal/solution interface. This phenomenon could take place via: (i) electrostatic attraction between the charged metal and the charged inhibitor molecules, (ii) dipole-type interaction between unshared electron pairs in the inhibitor with the metal, (iii) π electron interaction with the metal, and (iv) combination of all of the above [15]. On the other hand, some organic inhibitors could react with metal ions resulting from corrosion process to form analogous complexes spontaneously that may decrease the corrosion rate. However, studies about metal complexes as corrosion inhibitors for carbon steel in acid solutions are extremely limited in literature [16, 17]. Abdel-Gaber et al. [18] proposed corrosion inhibition through a bulky Co(III) Schiff-base complex molecule that could cover more than one active site where carbon steel was immersed in HCl solution. Some metal complexes of a Schiff base are suggested as effective corrosion inhibitors for Cu and Al [19, 20].

In continuation of our ongoing programme to develop the inhibitive properties of metal complexes in acidic media [21, 22], we present here the inhibitive properties of two Schiff-base complexes, namely, Bis(N-(2-(2-hydroxyethylamino)ethyl)-sali-

cylideneimine)chromium(III) chloride (Cr complex) and Bis(N-(2-(2-hydroxyethylamino)ethyl)-salicylideneimine)iron(III) chloride (Fe complex) on CK10 carbon steel in HCl solution studied by gravimetric and electrochemical techniques. It is worth mentioning that these compounds are quite stable in aerated HCl solutions where no change in color or no precipitation was observed during the run of the experiments.

EXPERIMENTAL

Synthesis of Schiff-base metal complexes

The Schiff-base Fe complex was synthesized by the reaction of the precursor compound N-(2-(2-hydroxyethylamino)ethyl)salicylideneimine (L) with $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The precursor compound L was synthesized by the reaction of equimolar salicylaldehyde (0.84 mmol, 103 mg) and 2-(2-aminoethylamino)ethanol (1.2 mmol, 122 mg) in anhydrous ethanol (5 ml). Also, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.12 mmol, 33 mg) in anhydrous ethanol (5 ml) was added to the previous solution. After keeping the solution in air to evaporate about half of the solvent, dark brown prisms of the complex compound were formed. The crystals were isolated, washed with ethanol three times and dried in a vacuum desiccator using silica gel. The Schiff-base Cr complex was synthesized in the same procedure [23]. All chemicals chosen for our study were of analytical grade, double distilled water was used throughout the experiment. The chemical structure of synthesized inhibitors is shown in Figure 1.

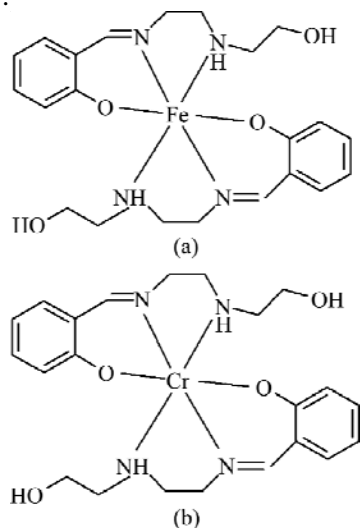


Fig. 1. Chemical structures of Schiff-base metal complexes: (a) Fe complex and (b) Cr complex.

Electrodes

Prior to all measurements, the carbon steel specimens, having the composition (in wt%) 0.099 C, 0.166 Si, 0.346 Mn, 0.131 Cr, 0.040 Mo and the remainder iron, were abraded successively with fine grade emery papers (600–1200 grade). The speci-

mens were washed thoroughly with double distilled water and finally degreased with acetone and then dried at room temperature. For weight loss measurements, carbon steel specimens with dimensions: 26 mm in diameter and 2 mm thickness, were used. For polarization and electrochemical impedance studies, the metal was embedded in epoxy resin so as to expose a geometrical surface area of 1 cm^2 to the electrolyte. The aggressive solution 0.5M HCl was prepared by dilution of analytical grade HCl (37%) with double distilled water and all experiments were carried out in unstirred solutions.

Weight loss measurements

Gravimetric corrosion measurements were carried out according to the standard procedure described in the Annual Book of the American Society for Testing and Materials [24]. In brief, carbon steel specimens in triplicate were immersed for a period of 4 h in 50 ml HCl 0.5M containing various concentrations of studied inhibitors. After immersion, the surface of the specimen was cleaned by double distilled water followed by rinsing with acetone. The mass of the specimens before and after immersion was determined using an analytical balanced accurate to 0.1 mg. In the present study, for the specified experimental conditions, relative differences between replicate experiments were found to be less than 6% indicating good reproducibility. For further data processing, the average of the three replicate values was used. For each experiment, a freshly prepared solution was used and the solution temperature was controlled thermostatically at a desired value.

Electrochemical techniques

Electrochemical impedance (EIS) measurements and potentiodynamic polarization studies were carried out using an electrochemical unit (model PARstat 2273). A three electrode setup was employed using graphite of a convenient area as counter electrode and a saturated calomel electrode (SCE) as reference electrode. The working electrode carbon steel (7.5 cm long stem) with the exposed surface of 1.0 cm^2 was immersed into aggressive solutions with and without an inhibitor; the open circuit potential was measured after 30 min, (the stable potential time). EIS measurements were performed at corrosion potentials, E_{corr} , over a frequency range of 100 kHz to 10 mHz, with an AC signal amplitude perturbation of 10 mV peak to peak. Potentiodynamic polarization studies were performed with a scan rate of 1 mVs^{-1} in the potential range from 250 mV below the corrosion potential to 250 mV above the corrosion potential. All potentials were recorded with respect to the SCE. All measurements were done at $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Impedance fitting was performed using Z-View software.

Surface examination

The attenuated total reflectance–Fourier transform infrared spectroscopy (ATR–FTIR) was used to investigate the coupon surface after 24 h immersion in the test solutions. A JASCO, V-570, Rev. 1.00 FTIR fitted with an ATR stage was used for surface infrared measurements. Spectrophotometer technique was employed in this study to investigate the stability and adsorption of the complexes under study. Spectra were achieved using a UV–visible double beam ratio recording, spectrophotometer JASCO model V-670.

RESULTS AND DISCUSSION

Weight loss measurements

The weight loss method of monitoring corrosion rate is useful because of its simple application and reliability [25]. Therefore, a series of weight loss measurements were carried out with and without changes in of the complexes. The behavior of corrosion inhibition for carbon steel by both Cr and Fe complexes was investigated by the corrosion weight loss measurements in 0.5M HCl solution and is summarized in Table 1.

The weight loss, surface coverage (θ), and inhibition efficiency ($IE_w(\%)$) for different Cr and Fe complexes concentrations were reported. The inhibition efficiency ($\%IE_w$) was calculated from the equation:

$$IE_w \% = \frac{W_u - W_i}{W_i} \times 100,$$

where W_u and W_i are the corrosion rates of iron without and with inhibitors, respectively. It is indicated that the inhibition efficiency of carbon steel increases with the increase of Cr complex concentration up to 60% at 25°C. However, the inhibition efficiency decreased with rise in concentration, suggesting that an increase in concentration resulted in desorption of some Cr complex molecules adsorbed from the metal surface.

A comparison of the corrosion inhibition effect afforded by Cr and Fe complexes revealed that Cr complex is a much better inhibitor than Fe complex for the acid-induced corrosion of carbon steel. The corrosion rates in different concentrations of inhibitors are shown in Table 1. An average corrosion rate of steel in 0.5M HCl is 30.2 mpy but, in the presence of 50 ppm of Cr complex, the corrosion rate goes down to 12.1 mpy.

Polarization measurements

The effect of concentrations of Cr and Fe complexes on the values of E_{corr} obtained in HCl solution is depicted in Figure 2. It shows that a value of E_{corr} obtained in HCl solution is shifted in the noble

(positive) direction. This behavior indicates that this compound is mainly adsorbed on the anodic sites of the surface. On the other hand, Fe complex does not shift E_{corr} in HCl solution. No shift of E_{corr} indicates that this compound is not mainly adsorbed on the cathod and anodic sites of the steel surface.

Both anodic and cathod polarization curves for carbon steel in 0.5M HCl at various concentrations of Cr and Fe complexes are shown in Fig. 3a,b.

The respective kinetic parameters, including the corrosion current density (i_{corr}), corrosion potential (E_{corr}), cathodic Tafel slope (β_c) and anodic Tafel slope (β_a), are listed in Table 2.

The degree of the surface coverage (θ) and the percentage of the inhibition efficiency ($IE\%$) were calculated using the following equations [26]:

$$\theta = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0},$$

$$IE\% = \theta \times 100,$$

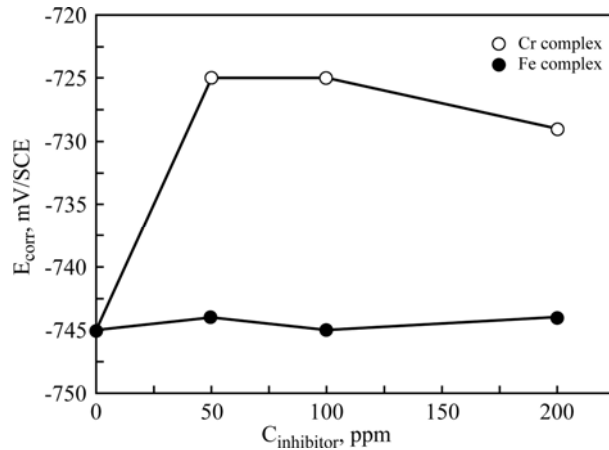
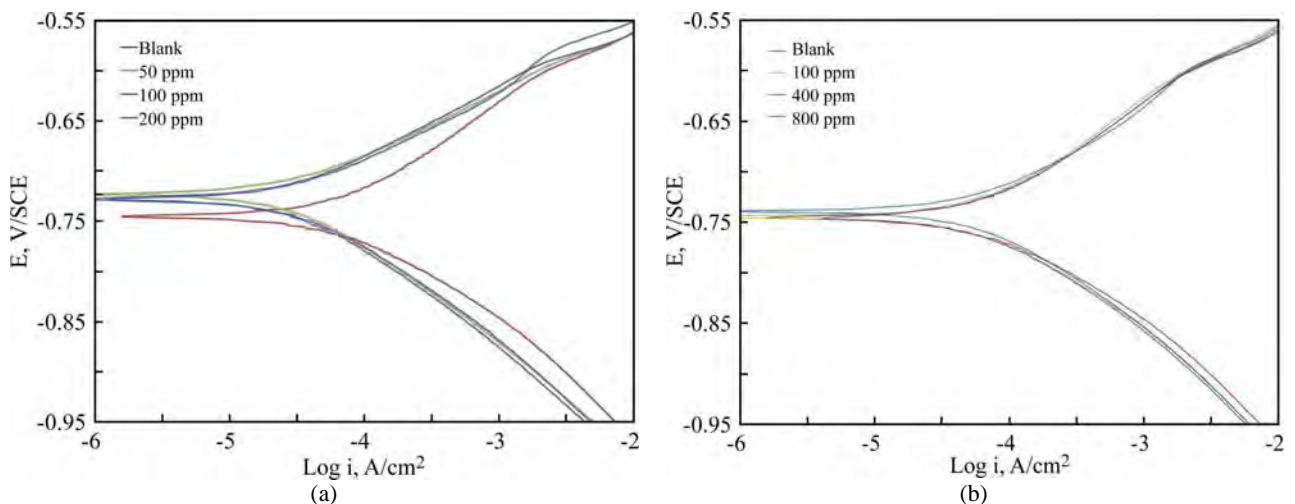
where i_{corr}^0 and i_{corr} are corrosion current densities in the absence and presence of inhibitors, respectively. Values of β_a and β_c obtained in the additive-free medium were found to be 96.2 and -88.9 mV/decade, respectively. Comparison of curves showed that with respect to the blank, increasing the concentration of Cr complex gave rise to a consistent increase in the cathod current density but addition of Cr complex did not modify the mechanism of this process [27]. Cr complex acts as a mixed-type inhibitor with the predominant effect on the anodic reaction. The value of i_{corr} obtained in pure HCl solution was found to be 63.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. This value decreases by 54–56% in the presence of 50–200 ppm of Cr complex. At the lowest examined concentration (50 ppm), Cr complex inhibits the anodic reaction (Fe dissolution) and accelerates the cathod reaction (hydrogen evolution). The overall corrosion process is slightly retarded. Further addition of Cr complex results in the displacement of the anodic branches to a low corrosion current density, while the cathod branch remains approximately unaffected. The values of the maximum inhibitor efficiency are lower than in the gravimetric tests because they are recorded at a much shorter time interval and reflect the corrosion behavior at the initial stage. The results obtained for Fe complex indicated the acceleration effect of these additives towards the corrosion of carbon steel in HCl solution. The potentiodynamic data confirm the conclusions of the gravimetric tests, giving some additional information about the type of inhibition.

Electrochemical impedance measurements

EIS measurements of a steel electrode at its open circuit potential after 0.5 h of immersion in 0.5M HCl solution alone and in the presence of various inhibitor concentrations were performed over the frequency range from 100 KHz to 10 MHz. The

Table 1. Weight loss results of carbon steel corrosion in 0.5M HCl with various concentrations of inhibitor at 25°C

C/ (mg/L)	Cr Schiff- base complex				Fe Schiff- base complex			
	Weight loss ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	θ	IE_W (%)	Corrosion Rate (mpy)	Weight loss ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	Θ	IE_W (%)	Corrosion Rate (mpy)
0	8.8	–	–	30.2	8.8	–	–	30.2
50	3.5	0.6	60.0	12.1	8.6	0.02	2.3	29.6
100	3.9	0.55	55.3	13.6	8.4	0.04	4.3	29.1
200	4.0	0.54	54.2	13.9	8.7	0.02	1.5	29.9

**Fig. 2.** Variations of corrosion potential with concentrations of Cr and Fe complexed in 0.5M HCl solution.**Fig. 3.** Polarization curves of carbon steel in 0.5M HCl with and without changes in concentrations of inhibitors: (a) Cr complex and (b) Fe complex.**Table 2.** Kinetic parameters of carbon steel in 0.5M HCl at $25 \pm 1^\circ\text{C}$ containing different concentrations of Fe complex and Cr complex

Inhibitor	C/(mg/L)	$-E_{corr}/\text{mV}$	$I_{corr}/\mu\text{Acm}^{-2}$	$-\beta_c/\text{mV}$	β_a/mV	θ	IE (%)	mpy
Blank	0	-745	63.8	85.9	93.8	–	–	29.4
Cr complex	50	-725	28.2	91.8	67.5	0.56	55.8	13.0
	100	-725	28.3	90	70.5	0.56	55.6	13.0
	200	-729	29.6	92.8	70.3	0.54	53.6	13.6
Fe complex	100	-744	65.4	94.2	98.3	0.02	1.9	30.1
	400	-745	70.7	98.5	99.5	-0.06	-6.0	32.5
	800	-739	67.8	99.2	90.0	-0.07	-1.6	31.2

recorded EIS spectrum for steel in 0.5M HCl, Fig. 4, shows one depressed capacitive loop at higher frequency range (*HF*) followed by an inductive loop that is observed in the lower frequency region (*LF*). The equivalent circuit of Fig. 5 fits well our experi-

mental results; simulated points originated from the fitting process are also given in Figure 4.

The intersection of the capacitive loop with the real axis represents the ohmic resistance of the corrosion product films and the solution enclosed

between the working electrode and the reference electrode, R_s [28, 29]. R_{ct} represents the charge-transfer resistance whose value is a measure of electron transfer across the surface and is inversely proportional to corrosion rate [30]. The constant phase element (*CPE*) is introduced in the circuit instead of a pure double layer capacitor to give a more accurate fit [31]. The impedance of the *CPE* is expressed as:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n},$$

where Y_0 is the magnitude of the *CPE*, $-1 \leq n \leq 1$. The *HF* loops have depressed semicircular appearance, $0.5 \leq n \leq 1$, which is often referred to as frequency dispersion as a result of the non-homogeneity or the roughness [32] of the solid surface. The *HF* capacitive loop, R_{ct} -*CPE*, can be attributed to the charge-transfer reaction. The presence of the *LF* inductive R_L -*L* loop may be attributed to the relaxation process obtained by adsorption species like Cl_{ads}^- and H_{ads}^+ on the electrode surface [33]. It may be also attributed to the re-dissolution of the passivated surface at *LF* [34].

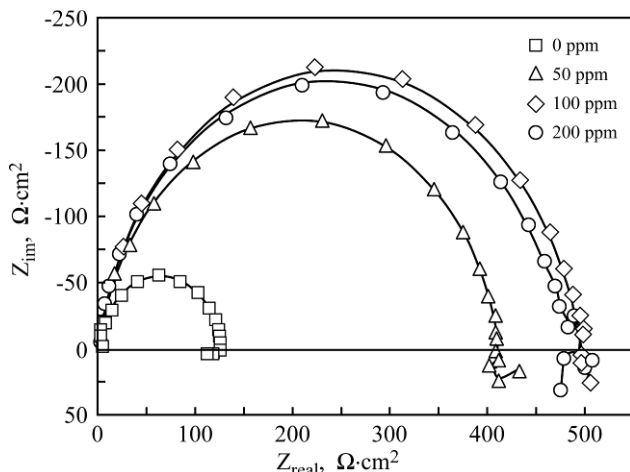


Fig. 4. Nyquist plot of the steel electrode in 0.5M HCl without and with changes of concentrations of Cr complex after immersing the electrode in working solutions for 1 h under open circuit conditions.

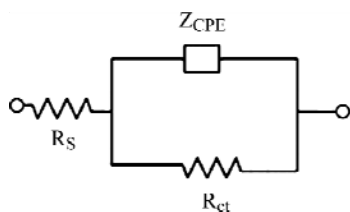


Fig. 5. Equivalent circuits used to fit EIS data of steel in 0.5M HCl + xM inhibitor.

The effect of addition of increasing concentrations of Cr complex on the EIS of steel in 0.5M HCl solution has been studied at the respective open circuit potentials; some of the obtained results are shown in Figure 4. The electrochemical parameters obtained from fitting the recorded EIS data using

equivalent circuit of Fig. 4 are listed in Table 3. The inhibition efficiencies, $IE\%$, of the tested inhibitors were calculated from the R_{ct} values at different concentrations using the following equation [35]:

$$IE\% = \left[\frac{R_{ct(free)}^{-1} - R_{ct(inh)}^{-1}}{R_{ct(free)}^{-1}} \right] \times 100,$$

where $R_{ct(free)}$ and $R_{ct(inh)}$ are the charge-transfer resistance values in the absence and presence of inhibitor, respectively. Increasing the concentration of Cr complex increases the corresponding $IE\%$ values till $C_{inh} = 100$ ppm, Fig. 4 above and Table 3.

We can note from Fig. 4 that the characteristic frequencies of the inductive loop diminish with increasing the magnitude of the electrode impedance whatever the inhibitor concentration is. In the high impedance Nyquist plots, the growing up inhibiting film delays the charge transfer processes to lower frequencies. The high impedance EIS curves were fitted to the one time constant equivalent circuit shown in Fig. 5 where the induction loops shifted below the studied *LF* limit. The protection layer resistance and the diffuse charge capacitance in it are not separated in this approximation rather they are conceived to be included in the elements of the used circuits.

Inspection of the data reveals that addition of the inhibitors increases the capacitive loop diameter of the Nyquist plots without affecting their characteristic features. This means that the inhibition action of the inhibitor in Fig. 5 above is due to its adsorption on the metal surface without altering the corrosion mechanism. In addition, the double layer capacitances, C_{dl} , for a circuit including a *CPE* were calculated from the following equation [36, 37]:

$$C_{dl} = Y_0(\omega_{max})^{n-1},$$

where $\omega_{max} = 2\pi f_{max}$, f_{max} is the frequency at which the imaginary component of the impedance is maximal. The data in Table 3 show that the magnitude of C_{dl} decreases with increasing C_{inh} . The decrease in C_{dl} could be attributed to the adsorption of the inhibitors forming protective adsorption layers [38]. The thickness of the protective layer (d) is related to C_{dl} according to the following equation [39]:

$$C_{dl} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d},$$

where ϵ is the dielectric constant of the protective layer and ϵ_0 is the permittivity of free space ($8.854 \times 10^{-14} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Adsorption isotherms

Adsorption isotherms provide information about the interaction of the adsorbed molecules with the electrode surface [40, 41]. The adsorption of an

Table 3. Electrochemical impedance parameters for carbon steel corrosion in 5.0M HCl solution with and without changes in concentrations of inhibitor

Inhibitor	C_{inh} (ppm)	CPE-T ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	IE%
Blank	0	104.5	2.56	119.2	–
Cr complex	50	72.4	2.23	384.1	68.9
	100	80.1	2.13	465.1	74.4
	200	87.3	1.78	454.2	73.8

organic adsorbate at the metal–solution interface can be presented as a substitution adsorption process between the organic molecules in aqueous solution ($Org_{(sol)}$) and water molecules on a metallic surface ($H_2O_{(ads)}$) [13]:



where $Org_{(sol)}$ and $Org_{(ads)}$ are the organic species dissolved in an aqueous solution and adsorbed onto the metallic surface, respectively; $H_2O_{(ads)}$ is the water molecule adsorbed on the metallic surface; and x is the size ratio representing the number of water molecules replaced by one organic adsorbate.

In an attempt to find the most suitable adsorption isotherm (s), the fraction of the surface coverage (θ) was calculated from the equation:

$$\theta = [1 - (i_{corr}/i_{corr}^0)]$$

and was subjected to various adsorption isotherms. For Cr complex, the experimental results were found to fit the Langmuir adsorption isotherm where θ and C (inhibitor's concentration in the bulk of the solution) are related to each other via the equation:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_{ads} \cdot C.$$

Rearranging gives:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C,$$

where K is the equilibrium constant of the adsorption process. Figure 6 shows plots of C/θ against C for Cr complex.

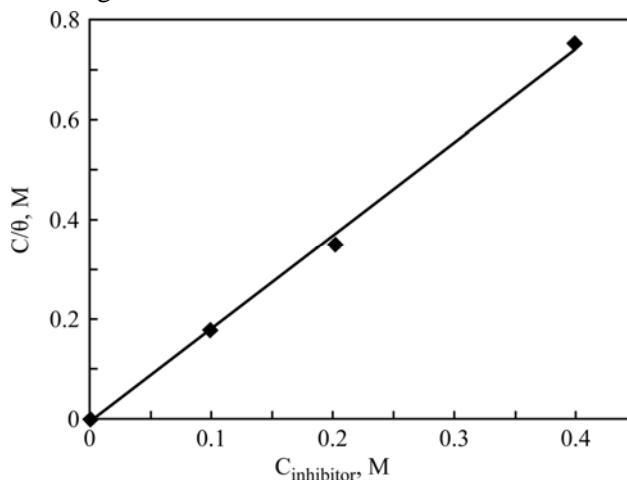
The data fit straight lines of slopes more than unity, thus indicating that this inhibitor is adsorbed according to the Langmuir isotherm. A deviation from unity of the slope of the line in Fig. 4 can be explained in terms of mutual repulsion or attraction of adsorbed species adjacent to each other, a fact which was ignored during the derivation of the Langmuir isotherm [42]. Similar results were obtained by many authors [43, 44].

The constant K is related to the standard free energy of adsorption (ΔG°) by the equation:

$$K = (1/55.5)\exp(-\Delta G^\circ / RT).$$

For Cr complex, values of K and ΔG° were found to be 200 M^{-1} and $-23.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. The negative sign of

ΔG_{ads}^0 indicates that the inhibitors are spontaneously adsorbed onto the metal surface [45]. Generally, the magnitude of ΔG_{ads}^0 around -20 kJ/mol or a less negative value make it possible to suppose that there is an electrostatic interaction between the inhibitor and the charged metal surface (i.e., physisorption). Those around -40 kJ/mol or more negative values indicate that the charge sharing or transferring from organic species to the metal surface to form a coordinate type of a metal bond (i.e., chemisorption) [45]. In the same work, the author interpreted the reported values of ΔG_{ads}^0 (less negative than -40 kJ/mol , for physical adsorption) as indicators of the formation of an adsorptive film with an electrostatic character. In our experiments, the calculated ΔG_{ads}^0 values for Cr complex show that an electrostatic interaction, i.e., physisorption, is presented between the inhibitor and the charged metal surface, as in Figure 6.

**Fig. 6.** Langmuir adsorption isotherm of Cr complex in 0.5M HCl solution at 25°C.

It is worth investigating the stability and absorbability of the entitled complexes in the test solution in the presence of carbon steel samples. The stability of Cr and Fe complexes at 25°C was studied using spectrophotometry technique in which the UV–visible absorption spectra were measured for the complexes in the test solution before and after carbon steel immersion (Fig. 7a and 7b).

Cr and Fe complexes are of a similar trend before and after carbon steel immersion in HCl acid solution. Therefore, it should be concluded that the

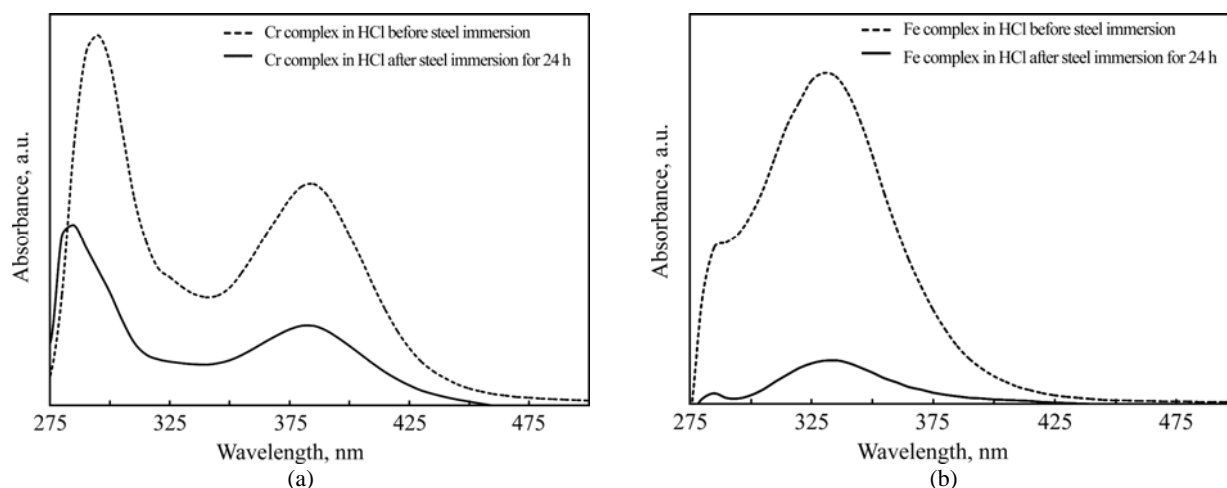


Fig. 7. UV-visible absorption spectra for synthesized complexes: (a) Cr complex and (b) Fe complex in HCl solution before and after carbon steel immersion for 24 h.

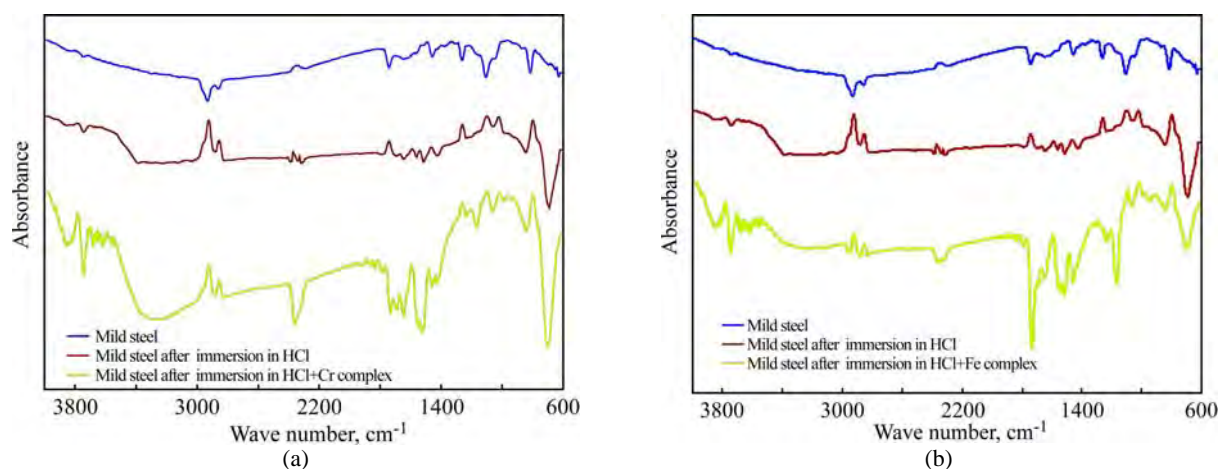


Fig. 8. FTIR reflectance spectra of carbon steel before and after immersion in 0.5M HCl solution without inhibitors and after immersion for 24 h in 0.5M HCl solution containing inhibitors: (a) Cr complex and (b) Fe complex.

Schiff-base ligand could stabilize higher oxidation states of Cr(III) and Fe(III). Hence, the reduction of Cr(III) and Fe(III) on the steel surface could be affected by the ligands surrounding them and these complexes are thermodynamically stable. The complex-acid solution bands after carbon steel immersion have lower intensity than the complex-acid solution bands before carbon steel immersion, which may be attributed to absorbance of the complex in such media. This shows that the interaction of Cr and Fe complexes with the carbon steel surface is due to physical adsorption.

Attenuated total reflection (ATR) is a sampling technique used in conjunction with infrared spectroscopy, which enables samples to be examined directly in the solid state without further preparation [46]. Corrosion inhibition of Cr and Fe complexes on the metal steel is evaluated in the present research by the ATR-FTIR method. Fig. 8a and 8b shows the FTIR reflection of the pure carbon steel and carbon steel samples in the HCl solution with and without corrosion inhibitors. The ATR-FTIR curve of the carbon steel sample after 1 day aging in HCl solution shows the corrosion products stretching modes

but the samples, which are aged in the presence of Cr and Fe complexes, show stretching modes of the Schiff-base complexes. The O–H and N–H bending FT-IR peaks appeared in 1020 cm^{-1} to 1200 cm^{-1} wave numbers. Also, O–H stretching modes appeared in $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Both modes are directly related to displacements of the hydrogen atoms in the crab-claw site, which are bonded by hydrogen bonding with chloride ion. Another important FTIR peak, which appears in 1400 cm^{-1} , is related to C=N stretching of the imine bonds.

Mechanism of inhibition or acceleration by the Schiff base complexes

It is well known that the first step in the inhibition of acid corrosion is the adsorption of inhibitor molecules onto the metal surface. To elucidate the adsorption mechanism, it is necessary to reveal the mode of adsorption of compounds: whether it is physisorption (ionic) or chemisorption (molecular). The predominating mode of adsorption depends on several factors, such as the molecular structure of the inhibitor, type of the surface charge, i.e. position of

E_{corr} with respect to the potential of point of zero charge (pzc) and the type of an acid anion.

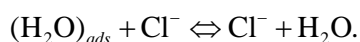
The surface charge of a metal, which is due to an electric field existing at the metal solution interface, is defined by the position of E_{corr} with respect to the pzc according to:

$$\varphi_c = E_{corr} - E_{q=0},$$

where φ_c is referred to as the Antropov's "rational" corrosion potential or potential on the correlative scale [47], and $E_{q=0}$ is the potential of zero charge. If φ_c is negative, then the electrode surface has net negative charge and adsorption of cationic species is favoured. On the contrary, adsorption of anions is favored when φ_c becomes positive.

According to Benerijee and Mahotra [48], the carbon steel surface in HCl is positively charged at the corrosion potential. Therefore, the adsorption of the cationic Cr complex does not take place. Instead, adsorption of Cl^- ions occurs and the surface becomes negatively charged. Due to the electrostatic attraction, the cationic Cr complex molecules are adsorbed (physical adsorption) and a high inhibition effect is expected. Low values of $IE\%$ of Cr complex (Tables 1 and 2) and a low value of ΔG_{ads} indicate the physical nature of adsorption.

In the presence of Cl^- ions, the following rapid reaction proceeds on the iron surface:



The substitution of water molecules with Cl^- ions leads to the probability of the formation of adsorbed ion pairs and neutral molecules formed by the adsorbed Cl^- ions and Cr and Fe complex cations [13]. The molecular structures of these complexes were determined by the single-crystal X-ray structure analysis by Mikuriya et al. [23]. They showed that those two complexes are mononuclear with an octahedral metal (III) ion, and that two Schiff-base ligands act as meridional tridentate chelate forming hydrogen bonds with the chloride anion. Therefore, the adsorbed chloride ions on the metal surface could be stabilized in their anionic form by hydrogen bonding of oxygen and nitrogen atoms in the tail of the complexes, like a crab-claw. This molecular self-assembling not only stabilized the corrosive chloride ions but also improved the surface coverage by four medium-strength hydrogen bonding.

The accelerating properties of Fe complex in 0.5M hydrochloric acid could be due to the formation of non adherent and/or soluble complex that is readily removed from the metal surface. This removal of a soluble complex is clearly detrimental to the protection of the surface from continued corrosion.

CONCLUSIONS

- Fe complex is a weak inhibitor or an accelerator for carbon steel corrosion in HCl solution, while Cr complex acts as moderate inhibitor.

- Adsorption of Cr complex obeys the Langmuir adsorption isotherm with a very low value of free energy of adsorption ΔG° (physisorption).

- Cr complex acts as mixed type inhibitor, with the predominant effect on the anodic dissolution of iron.

- The mechanism of adsorption is discussed and it is concluded that the adsorbed chloride ions on the metal surface could be stabilized in their anionic form by hydrogen bonding of oxygen and nitrogen atoms in the tail of the complexes, like a crab-claw.

ACKNOWLEDGMENTS

This research has been supported financially by Najafabad Branch, Islamic Azad University.

REFERENCES

1. Sari N., Gürkan P. Synthesis, Potentiometric and Antimicrobial Activity Studies on 2-pyridinilidene-DL-amino Acids and their Complexes. *Transition Met Chem.* 2003, **28**, 468–474.
2. Ehteshamzadeh M., Shahrabi T., Hosseini M. Innovation in Acid Pickling Treatments of Copper by Characterizations of a New Series of Schiff Bases as Corrosion Inhibitors. *Anti-Corros Method M.* 2006, **53**, 296–302.
3. Kustu C., Emregul K.C., Atakol O. Schiff Bases of Increasing Complexity as Mild Steel Corrosion Inhibitors in 2M HCl. *Corros Sci.* 2007, **49**, 2800–2814.
4. Youssef S.N., El-Zahany E., El-Seidy A.M.A., Caselli A., Cenin S. Synthesis and Characterization of Some Transition Metal Complexes with a Novel Schiff Base Ligand and their Use as Catalysts for Olefin Cyclopropanation. *J Mol Catal A-Chem.* 2009, **308**, 159–165.
5. Patil A.S., Naika H.V., Kulkarnia D.A., Badami S.P. DNA Cleavage, Antimicrobial, Spectroscopic and Fluorescence Studies of Co(II), Ni(II) and Cu(II) Complexes with SNO Donor Coumarin Schiff Bases. *Spectrochim Acta A.* 2010, **75**, 347–354.
6. Devi I.G., Parameswaran G., Veena V. Synthesis and Characterization of Lanthanide(III) Perchlorate Complexes of Some Schiff Base Ligands. *Asian J Chem.* 2004, **16**, 493–500.
7. Sheng X., Guo X., Lu M.X., Lu Y.G., Shao Y., Liu F., Xu Q. DNA Binding, Cleavage, and Cytotoxic Activity of the Preorganized Dinuclear Zinc(II) Complex of Triazacyclononane Derivatives. *Bioconjugate Chem.* 2008, **19**, 490–498.
8. Valentovic M.A., Ball J.G. 2-Aminophenol and 4-Aminophenol Toxicity in Renal Slices from Sprague-Dawley and Fischer 344 Rats. *J Toxicol Env Heal A.* 1998, **55**, 225–240.
9. Song H., Chen T.S. p-Aminophenol-induced Liver Toxicity: Tentative Evidence of a Role for Acetaminophen. *J Biochem Mol Toxicol.* 2001, **15**(1), 34–40.

10. Issaadi S., Douadi T., Zouaoui A., Chafaa S., Khan M.A., Boue G. Novel Thiophene Symmetrical Schiff Base Compounds as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic Media. *Corros Sci.* 2011, **53**, 1484–1488.
11. Nathan C.C. *Organic Inhibitors*. NACE, Houston, TX, 1977. p. 7.
12. Behpour M., Ghoreishi S.M., Soltani N., Salavati-Niasari M. The Inhibitive Effect of Some bis-N,S-bidentate Schiff Bases on Corrosion Behaviour of 304 Stainless Steel in Hydrochloric Acid Solution. *Corros Sci.* 2009, **51**, 1073–1082.
13. Naderi E., Jafari A.H., Ehteshamzadeh M., Hoseini M.G. Effect of Carbon Steel Microstructures and Molecular Structure of Two New Schiff Base Compounds on Inhibition Performance in 1M HCl Solution by EIS. *Mater Chem Phys.* 2009, **115**, 852–858.
14. Behpor M., Ghoreishi S.M., Soltani N., Salavati-Niasari M., Hamadani M., Gandomi A. Electrochemical and Theoretical Investigation on the Corrosion Inhibition of Mild Steel by Thiosalicylaldehyde Derivatives in Hydrochloric Acid Solution. *Corros Sci.* 2008, **50**, 2172–2181.
15. Aramaki K., Node Y., Nishihara H. Adsorption and Corrosion Inhibition Effect of Polar Organic Compounds on Iron in 1M HClO₄ Containing SH. *J Electrochem Soc.* 1990, **137**, 1354–1358.
16. Rangelov S., Mircheva V. The Influence of Metal Complexes of Tetramethyldithio-oxamide on the Rate of Acid Corrosion of Steel. *Corros Sci.* 1996, **38**, 301–306.
17. Khaled K.F., Babic-Samardzija K., Hackerman N. Cobalt(III) Complexes of Macrocyclic-bidentate Type as a New Group of Corrosion Inhibitors for Iron in Perchloric Acid. *Corros Sci.* 2006, **48**, 3014–3034.
18. Abdel-Gaber A.M., Masoud M.S., Khalil E.A., Shehata E.E. Electrochemical Study on the Effect of Schiff Base and its Cobalt Complex on the Acid Corrosion of Steel. *Corros Sci.* 2009, **51**, 3021–3024.
19. Sari N., Aytac A. Mechanistic Study of Ir(III) Catalyzed Oxidation of Amines by Acidic Solution of Potassium Bromate. *Asian J Chem.* 2009, **21**, 839–848.
20. Ouf A.E.-F.M., Ali M.S., Soliman M.S., El-Defrawy A.M., Mostafa S.I. Synthesis and Characterization of New Transition Metal Complexes of Schiff-base Derived from 2-Aminopyrimidine and 2,4-Dihydroxybenzaldehyde and Its Applications in Corrosion Inhibition. *J Korean Chem Soc.* 2010, **54**, 402–418.
21. Nasr-Esfahani M., Zendehei M., Jafari B. Electrochemical and X-ray Structural Study of Corrosion Inhibition and Adsorption Behavior for Mild Steel by a New Schiff Base Cobalt Complex in HCl. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* 2015, **51**, 285–294.
22. Pourriahi, M., Nasr-Esfahani M., Motalebi A. Effect of Henna and Rosemary Extracts on the Corrosion of 304L Stainless Steel in 3.5% NaCl Solution. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2014, **50**, 525–533.
23. Mikuriya M., Matsunami K. Synthesis and Structural Characterization of a Series of Transition Metal Complexes with a Tetradentate Schiff-base Ligand Derived from Salicylaldehyde and 2-(2-aminoethylamino) Ethanol. *Materials Science-Poland.* 2005, **23**(3), 773–792.
24. ASTM (1990) *Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals.* 3.02, G 31–72. Annual Book of Standards.
25. Obot I.B., Obi-Egbedi N.O., Umoren S.A. Antifungal Drugs as Corrosion Inhibitors for Aluminium in 0.1M HCl. *Corros Sci.* 2009, **51**, 1868–1875.
26. Migahed M.A., Nassar I.F. Corrosion Inhibition of Tubing Steel during Acidization of Oil and Gas Wells. *Electrochim Acta.* 2008, **53**, 2877–2882.
27. Bentiss F., Gassama F., Barbary D., Gengembre L., Vezin H., Laggrenee M., Traisnel M. *Appl Surf Sci.* 2006, **252**, 2684–2691.
28. Quraishi M.A., Rawat J. Corrosion Inhibiting Action of Tetramethyl-dithia-octaaza-cyclotetradeca-hexaene (MTAH) on Corrosion of Mild Steel in hot 20% Sulfuric Acid. *Mater Chem Phys.* 2003, **77**, 43–47.
29. Lopez D.A., Simison S.N., de Sanchez S.R. The Influence of Steel Microstructure on CO₂ Corrosion. EIS Studies on the Inhibition Efficiency of Benzimidazole. *Electrochim Acta.* 2003, **48**, 845–854.
30. Abdel-Gabar A.M., Abd-El-Nabey B.A., Sidahmed I.M., El-Zayady A.M., Saadawy M. Inhibitive Action of Some Plant Extracts on the Corrosion of Steel in Acidic Media. *Corros Sci.* 2006, **48**, 2765–2779.
31. Macdonald J.R., Johanson W.B. *Theory in Impedance Spectroscopy*. New York: John Wiley & Sons, 1987. P. 45.
32. Mansfeld F., Kendig M.W., Tsai S. Recording and Analysis of AC Impedance Data for Corrosion Studies. *Corrosion.* 1982, **38**, 570.
33. Lenderrink H.J.W., Linden M.V.D., De Wit J.H.W. Corrosion of Aluminium in Acidic and Neutral Solutions. *Electrochim Acta.* 1993, **38**, 1989–1992.
34. Sherif E.M., Park S.-M. Effects of 1,4-naphthoquinone on Aluminum Corrosion in 0.50M Sodium Chloride Solutions. *Electrochim Acta.* 2006, **51**, 1313–1321.
35. Abd El-Maksoud S.A., Hassan H.H. Electrochemical Studies on the Effect of (2E)-3-amino-2-phenylazobut-2-enitrile and its Derivative on the Behaviour of Copper in Nitric Acid. *Mater Corros.* 2007, **58**, 369–375.
36. Hsu C.H., Mansfeld F. Technical Note: Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y₀ into a Capacitance. *Corrosion.* 2001, **57**, 747.
37. Migahed M.A. Electrochemical Investigation of the Corrosion Behaviour of Mild Steel in 2M HCl Solution in Presence of 1-dodecyl-4-methoxy Pyridinium Bromide. *Mater Chem Phys.* 2005, **93**, 48–53.
38. Hassan H., Abdelghani E., Amin M. Inhibition of Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solution

by Triazole Derivatives: Part I. Polarization and EIS Studies. *Electrochim Acta*. 2007, **52**, 6359–6366.

39. Hassan H.H. Perchlorate and Oxygen Reduction during Zn Corrosion in a Neutral Medium. *Electrochim Acta*. 2006, **51**, 5966.
40. Noor E.A., Al-Moubaraki A.H. Thermodynamic Study of Metal Corrosion and Inhibitor Adsorption Processes in Mild Steel/1-methyl-4[4'(-X)-styryl Pyridinium Iodides/Hydrochloric Acid Systems. *Mater Chem Phys*. 2008, **110**, 145–154.
41. Avci G. Corrosion Inhibition of Indole-3-acetic Acid on Mild Steel in 0.5M HCl. *Colloid Surfaces A*. 2008, **317**(1–3), 730–736.
42. Langmuir I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. *J Am Chem Soc*. 1916, **38**, 2221–2295.
43. Morad M.S. Inhibition of Phosphoric Acid Corrosion of Zinc by Organic Onium Compounds and their Adsorption Characteristics. *J Appl Electrochem*. 1999, **29**, 619–626.
44. Morad M.S., Sarhan A.A. Application of Some Ferrocene Derivatives in the Field of Corrosion Inhibition. *Corros Sci*. 2008, **50**, 744–753.
45. Avci G. Corrosion Inhibition of Indole-3-acetic Acid on Mild Steel in 0.5M HCl. *Colloid Surface A*. 2008, **317**, 730–736.
46. Pandey A., Murty N.S.S., Patel S.M. Application of Infrared Spectroscopy in the Study of Corrosion Products. *Process Contr Qual*. 1999, **11**, 363.
47. Popova A., Sokolova E., Raicheva S., Christova M. AC and DC Study of the Temperature Effect on Mild Steel Corrosion in Acid Media in the Presence of Benzimidazole Derivatives. *Corros Sci*. 2003, **45**, 33–58.
48. Benerijee G., Malhotra S.N. Contribution to Adsorption of Aromatic Amines on Mild Steel Surface from

HCl Solutions by Impedance, UV, and Raman Spectroscopy. *Corrosion*. 1992, **48**, 10–15.

Received 16.10.14

Реферат

Выполнено сравнительное исследование Fe и Cr комплексов с лигандом Шифф-основания (1 - [(2-гидроксиэтил) амино]-2-(салицилденеимин)этан) в качестве ингибиторов коррозии углеродистой стали в 0,5M растворе HCl при 25°C. Измерения коррозии, основанные на методе потери веса, на потенциодинамических поляризационных кривых и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС), показывают, что Fe комплекс, в большинстве случаев, ускоряет коррозию углеродистой стали в то время как в HCl Cr комплекс действует как умеренный ингибитор. Исследования поверхности электрода в УФ-видимом и при ослабленном отражении методом инфракрасной спектроскопии на основе преобразования Фурье подтвердили существование адсорбированной пленки комплексов на поверхности электрода. Адсорбция Cr комплекса подчиняется изотерме адсорбции Лэнгмюра с очень низким значением свободной энергии адсорбции ΔG° (физической адсорбции). Cr комплекс действует как ингибитор смешанного типа, с доминирующим влиянием на анодное растворение железа. Обсуждается механизм адсорбции и делается вывод о том, что ионы хлора адсорбированные на поверхности металла могут быть стабилизированы в их анионной форме водородной связью с атомами кислорода и азота в хвосте комплексов, как крабовой клешней. Ускоряющие свойства Fe комплекса могут быть связаны с образованием не сцепленного с субстратом и/или растворимого комплекса, который легко удаляется с поверхности металла.

Ключевые слова: ингибиторы кислотной коррозии, изотермы адсорбции, Шифф-основные комплексы, углеродистая сталь.

Композиция «нанопористый углерод – термически расширенный графит» как эффективный электродный материал для суперконденсаторов

Б. И. Рачий^а, И. М. Будзуляк^а, Е. А. Иваненко^б, С. Л. Рево^б

^аПрикарпатский национальный университет имени Василя Стефаника,
ул. Шевченко, 57, г. Ивано-Франковск, 76025, Украина

^бКиевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 64/13, г. Киев, 01601, ГСП, Украина, e-mail: revo@univ.kiev.ua

Представлены результаты исследований структуры и свойств наноконпозиционного материала (НКМ), компонентами которого являются нанопористый углерод (НПУ) и термически расширенный графит (ТРГ). НКМ предназначен для использования в качестве электродного материала для суперконденсаторов (СК) с двойным электрическим слоем. НПУ получали из сырья растительного происхождения методом гидротермальной карбонизации, ТРГ – из окисленного природного графита путем термического расширения. Для исследований микроструктуры образцов использовали электронный микроскоп JSM-6490LV, JEOL Ltd (Япония), для анализа пористой структуры изучили изотермы адсорбции/десорбции азота на приборе Quantachrome Autosorb, для определения площади удельной поверхности электродов применили метод многоточечного BET (Brunauer-Emmett-Teller). Электрохимические свойства анализировали методами гальваностатического циклирования и электрохимической импедансной спектроскопии с помощью измерительного комплекса AUTOLAB PGSTAT12 фирмы “ЕСО СНЕМЕ” (Нидерланды). Показано, что использование ТРГ в данном НКМ уменьшает внутреннее сопротивление суперконденсаторов. За счет этого их удельная электрическая емкость увеличивается. По результатам электрохимических исследований установлено, что емкость изготовленных на базе указанных НКМ СК составляет 155–160 Ф/г. Предложена эквивалентная электрическая схема, позволяющая моделировать спектры импеданса в диапазоне частот 10^{-3} – 10^5 Гц. Представлена физическая интерпретация каждого элемента электрической схемы.

Ключевые слова: наноконпозиционные материалы, нанопористый углерод, термически расширенный графит, суперконденсатор, удельная емкость.

УДК 538.971

ВВЕДЕНИЕ

Одним из современных направлений в сфере разработок аккумулирующих источников электроэнергии является создание высокоэффективных электрохимических конденсаторов или суперконденсаторов, использующих процессы заряда/разряда двойного электрического слоя (ДЭС) на поляризованных электродах с большой удельной поверхностью. Механизм заряда/разряда ДЭС обратим и воспроизводит до сотни тысяч циклов, каждый из которых может происходить за доли секунды [1, 2]. Большая удельная мощность СК, длительный срок службы, экологически чистые технологии производства, простота адаптации и легкость использования в технике расширяют сферы их применения. В электро- и гибридных автомобилях СК применяют в качестве дополнения к существующим аккумуляторам, что обусловлено их способностью принимать на себя большие пиковые нагрузки. Кроме того, эти конденсаторы используются для запуска дизелей и других двигателей внутреннего сгорания, в системах рекуперации энергии электроподъемников, в городском электротранспорте и т.п. Они являются стратегическим продуктом для улучшения эффективности потребления электрической энергии [3].

Они являются стратегическим продуктом для улучшения эффективности потребления электрической энергии [3].

Величина удельной электрической емкости конденсаторных систем зависит от типа электролита, вида и структурных характеристик материала электрода. Выбор электролита влияет на внутреннее сопротивление СК и рабочее напряжение, которое не должно превышать величину потенциала разложения растворителя [4].

При построении СК с ДЭС особое внимание исследователи уделяют нанопористому углероду (НПУ). Такой углерод обладает развитой пористой поверхностью, достаточно большим потенциальным интервалом химической инертности. Он экологически чистый и имеет относительно дешевую технологию получения [5]. Electrodes, изготовленные из НКМ, разделенные сепаратором и погруженные в электролит, являются основной составляющей СК. Они работают на заряд ДЭС на границе раздела НПУ || электролит. Соответствующий электрохимический процесс в таких конденсаторах можно представить как



где E_s – поверхность пористой структуры композиционного материала, K^+ и A^- – катионы и анионы электролита, \parallel – ДЭС, в котором аккумулируется заряд по механизму физической адсорбции.

Максимальная плотность тока и удельная мощность СК ограничены его внутренним электрическим сопротивлением (R), которое состоит из сопротивлений электролита и материала электрода, то есть из электросопротивления НКМ, включающего в себя электросопротивление НПУ и ТРГ. Ионное сопротивление системы электрод/электролит зависит от ионной проводимости электролита, пористости электрода, вида и структуры материала сепаратора, толщины электрода и сепаратора [7]. Электрическое сопротивление электрода определяется главным образом его составом, а также включает массовое и контактное сопротивление между частичками. Туда же входит сопротивление контакта между тоководом и электродом. Контактное сопротивление между углеродными частичками зависит от их размеров, морфологии, вида и степени легирования [8]. Для его уменьшения легирование частиц углерода осуществляют, как правило, металлами [9], проводят дополнительные химические обработки [10] или используют токопроводящие материалы [11]. В нашем случае для решения данной проблемы был использован НКМ, состоящий из смесей порошков НПУ и ТРГ. Схему такого композиционного материала (КМ) НПУ–ТРГ можно представить как смесь шариков ТРГ и НПУ. При этом диаметр шариков ТРГ практически в три раза будет превышать диаметр шариков НПУ.

Использование ТРГ [12] в роли токопроводящей добавки обеспечивает увеличение концентрации свободных носителей заряда. Однако нужно найти оптимальный размер частиц ТРГ, существенно не влияющий на площадь удельной поверхности электродного материала и позволяющий оптимизировать электросопротивление НКМ.

Цель работы – установить влияние дисперсности частиц ТРГ на емкостные характеристики НКМ в 30% водном растворе КОН.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследований использовали НКМ из НПУ+ТРГ. НПУ получали из абрикосовых косточек методом их гидротермальной карбонизации при давлении водяного пара $(12-15) \cdot 10^5$ Па. Полученный НПУ механически измельчали и химически отмывали от минеральных добавок и золы в концентрированной соляной кислоте, промывали в дистиллированной воде до нейтрального pH, затем отмывали в 30% азотной кислоте и промывали в дистиллированной воде

до нейтрального pH. Подготовленный таким образом активированный углерод высушивали и проводили его термическую активацию в потоке воздуха при температуре (673 ± 3) К на протяжении 4 часов для раскрытия внутренней пористости и образования новых пор [13]. ТРГ получали путем термического расширения окисленного графита. Для установления влияния дисперсности ТРГ на электрохимические свойства СК его диспергировали в механической мельнице. В результате были выделены шесть образцов НКМ с разным размером поперечного сечения частиц ТРГ ($d_{ТРГ}$) (табл. 1).

Образцы композиций получали тщательным перемешиванием порошков НПУ и ТРГ.

Микроструктуру НПУ изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6490LV производства компании JEOL Ltd (Япония). Ускоряющее напряжение составляло 15 и 30 кВ, ток пучка 7 нА.

Характеристики пористой структуры (площадь поверхности и общий объем пор) КМ определяли по изотермам адсорбции/десорбции азота при температуре его кипения (77 К) на приборе Quantachrome Autosorb. Перед измерениями образцы дегазировали при 180°C на протяжении 18 часов. Площадь удельной поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) определяли методом многоточечного ВЕТ (Brunauer-Emmett-Teller) в области изотермы, ограниченной диапазоном относительного давления $P/P_0 = 0,050-0,035$. Общий объем пор (V_{total} , $\text{см}^3/\text{г}$) рассчитывали по количеству адсорбированного азота при $P/P_0 \sim 1,0$. Объем микропор (V_{micro} , $\text{см}^3/\text{г}$), величины удельных поверхностей микро- (S_{micro} , $\text{м}^2/\text{г}$) и мезопор (S_{mezo} , $\text{м}^2/\text{г}$) находили по t -методу [14].

Смеси порошков НПУ и ТРГ брали в соотношении 85:15. Как показали предыдущие исследования, это обеспечивает максимальные значения удельной емкости СК [15]. Electroды формировали из спрессованного НКМ, размещенного в никелевой сетке в форме ламелей. Сформированные electroды разделяли сепаратором и помещали в двухэлектродную ячейку типоразмера «2525», которую после заливки электролитом герметично закрывали. В качестве электролита использовали 30% водный раствор КОН.

Исследования электрохимических свойств проводили следующими методами: гальваностатическим циклированием, потенциодинамическим циклированием и электрохимической импедансной спектроскопией (ЭИС) в диапазоне частот 10^3-10^5 Гц. Измерения проводили с помощью комплекса AUTOLAB PGSTAT12 фирмы «ECO CHEMIE» (Нидерланды), укомплектованного программами GPES и FRA-2.

В первом случае с помощью гальваностатического метода вычисляли удельную емкость угле-

Таблица 1. Маркировка образцов композитного материала

d_{TRG} , мкм	$d < 60$	60–100	100–160	160–200	200–315	$d > 315$
Образец	C1	C2	C3	C4	C5	C6

родного материала в зависимости от разрядного тока, который находится в пределах от 1 до 100 мА. Удельную емкость C_{yd} и внутреннее сопротивление R рассчитывали по формулам:

$$C_{yd} = \frac{2 \cdot I_p \cdot t_p}{(U - \Delta U) \cdot m} \text{ и } R = \frac{\Delta U}{2 \cdot I_p},$$

где I_p – разрядный ток; t_p – время разряда; U – максимальное напряжение заряда; ΔU – падение напряжения после закрытия разрядной цепи; m – масса КМ [16].

Второй случай – потенциодинамический метод – является одним из основных динамических методов изучения электродных процессов. С его помощью получают информацию о емкости заряда и разряда, потенциале и степени обратности токообразующих реакций и их кинетике [17]. С помощью этого метода исследовали циклические зависимости тока от приложенного потенциала при его линейном изменении со скоростью $s = dU/dt$. В данном случае ток конденсатора связан с емкостью уравнением $I = C \cdot s$, где C – емкость СК [17], а удельная емкость КМ определяется из выражения $C_{yd} = \frac{2I}{sm}$, где I – ток анодной или катодной ветки вольтамперограммы.

Для третьего случая были проведены расчеты по методу ЭИС. Согласно полученным данным, удельную емкость электрохимического конденсатора, приведенную к единице активной массы электрода, рассчитывали по формуле:

$$C_{yd} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot m \cdot f \cdot ImZ}, \quad (2)$$

где f – частота; ImZ – мнимая составляющая импеданса [16]. Для построения вольт-фарадных зависимостей брали значения емкостей, отвечающие частоте 10^{-2} Гц. Данные ЭИС моделировали на типичных эквивалентных электрических схемах с помощью компьютерной программы ZView2.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Накопление электрического заряда в СК на основе НПУ и ТРГ в водном электролите происходит главным образом за счет формирования ДЭС на границе электрод||электролит. В нашем случае площадь поверхности материала электрода определяется его пористой структурой. Эта

структура включает поры различного размера: макро- (> 50 нм), мезо- (от 50 до 2 нм) и микропоры (< 2 нм), что и определяет в конце концов величину удельной емкости СК. Кроме того, электропроводность КМ является еще одним важным фактором, определяющим его емкостные характеристики. Введение ТРГ в материал электрода увеличивает число свободных носителей заряда материала в целом [15], а значит, повышает его электропроводность, что должно влиять на емкость СК.

На рис. 1 приведены изображения микроструктуры поверхности НПУ при разных увеличениях. Четкую каркасную структуру имеют частицы углеродного материала, средний размер которых составляет 160–240 мкм (рис. 1а). Размер транспортных пор, наблюдаемых на изображении, составляет 4–20 нм. На всей поверхности образца видны светлые включения, которые, вероятно, являются остатками сажи и продуктов взаимодействия кислоты с углеродным материалом. При анализе структуры внутренней поверхности углерода установлено, что она пронизана большим количеством пор, размеры которых колеблются в среднем в пределах 0,2–2 нм (рис. 1б).

Типичные изотермы адсорбции/десорбции азота при 77 К для НПУ и НКМ представлены на рис. 2. Они принадлежат к изотермам, характерным для многослойной адсорбции в мезопорах материалов органического происхождения. Заметно, что здесь для всех образцов существует петля гистерезиса типа H4 по классификации IUPAC [18], которую связывают с сорбционными процессами в узких порах.

Анализ изотерм сорбции дает возможность определить параметры пористой структуры образцов (табл. 2). Так, максимальную удельную поверхность имеет НПУ – 772 м²/г. Использование ТРГ с целью повышения электропроводности НКМ приводит к уменьшению удельной поверхности активного материала на 8%. При этом 90% общей площади поверхности занимают микропоры (рис. 3). Уменьшение площади поверхности в этом случае происходит в связи с закрытием микропор частицами ТРГ. Данное явление наиболее выражено в образцах С1 и С6. В образцах С1 количество частиц ТРГ больше, чем в других, и их размер позволяет им равномерно распределиться по поверхности углерода, заполняя все его неровности. В образцах НКМ С6 частицы ТРГ достаточно большие, чтобы блокировать поры частиц НПУ. В образцах С2

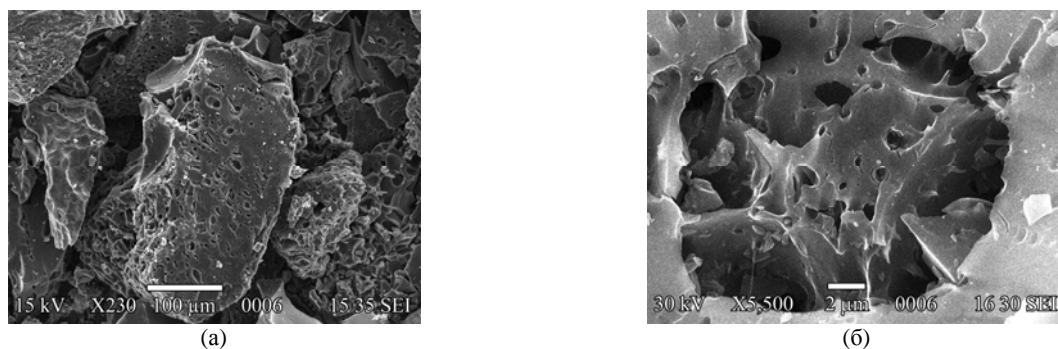


Рис. 1. Микроструктура поверхности НПУ при увеличениях: (а) $\times 230$; (б) $\times 5500$.

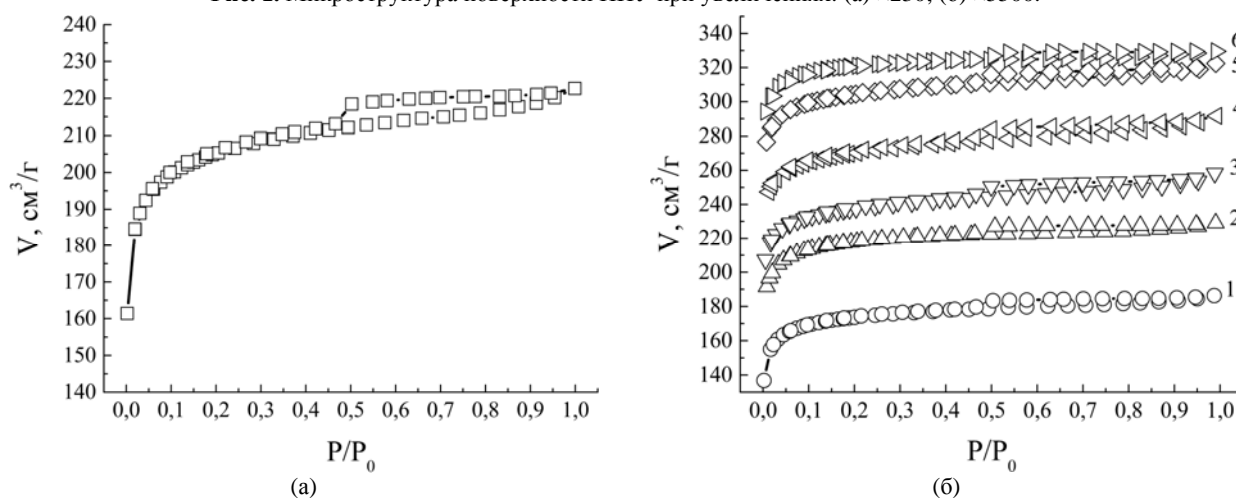


Рис. 2. Изотермы адсорбции/десорбции азота при температуре 77 К: (а) НПУ; (б) образцы С1 (1), С2 (2), С3 (3), С4 (4), С5 (5), С6 (6). Каждая последующая изотерма относительно первой смещена на 30, 60, 90, 120 и 150 единиц.

Таблица 2. Структурно-адсорбционные характеристики НКМ НПУ–ТРГ

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{M}^2/\text{Г}$	S_{micro} , $\text{M}^2/\text{Г}$	V_{micro} , $\text{CM}^3/\text{Г}$	S_{meso} , $\text{M}^2/\text{Г}$	V_{total} , $\text{CM}^3/\text{Г}$
НПУ	772	705	0,283	67	0,344
С1	655	604	0,242	51	0,288
С2	708	662	0,266	46	0,308
С3	668	602	0,242	66	0,307
С4	678	611	0,246	67	0,312
С5	694	632	0,254	62	0,313
С6	645	604	0,242	41	0,278

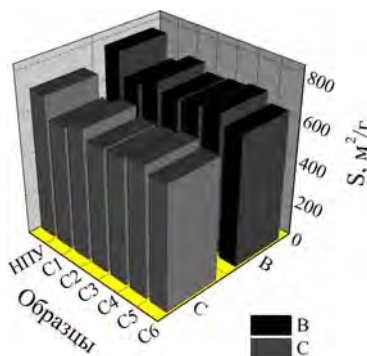


Рис. 3. Удельные поверхности образцов (В) и удельная площадь их микропор (С).

взаимное размещение частиц ТРГ и НПУ таково, что образуются наноразмерные пустоты на их межконтактных границах. В этих пустотах происходит сорбция азота, что соответствует адсорбционно-десорбционным процессам в микропорах. Другую ситуацию наблюдали для образцов С3-С5. Величина удельной площади этих образцов растет с увеличением размера частиц,

поскольку уменьшаются их количество и соответственно количество контактов между частицами ТРГ и НПУ. Стоит отметить, что значения удельной поверхности мезопор для НКМ и НПУ близки по своим величинам.

По результатам гальваностатических исследований была получена зависимость удельной электрической емкости СК на основе НКМ с

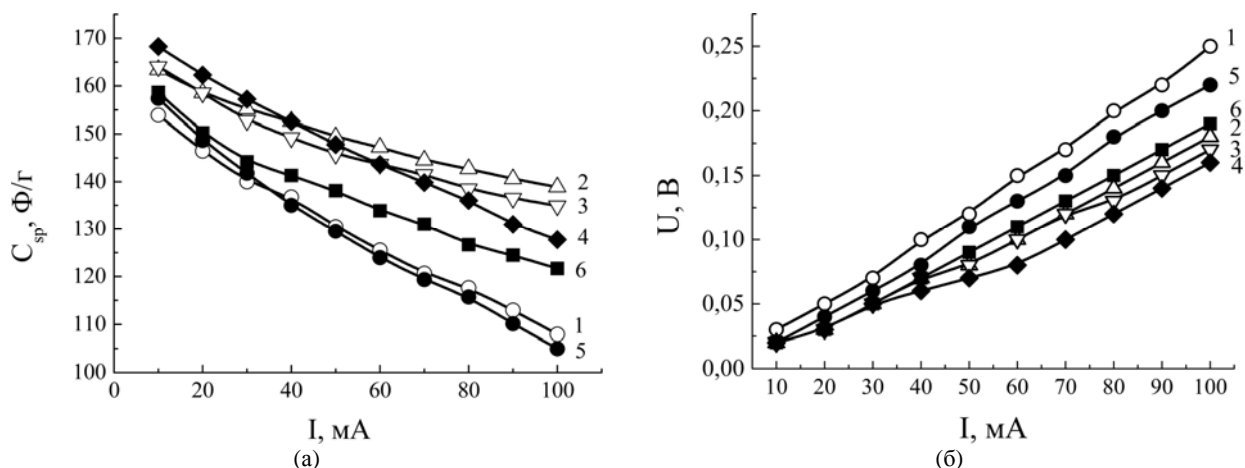


Рис. 4. Зависимости удельной емкости (а) и падения напряжения (б) СК от величины разрядного тока для образцов: С1 (1), С2 (2), С3 (3), С4 (4), С5 (5), С6 (6).

различными размерами поперечного сечения частиц ТРГ от тока разряда (рис. 4а). Видно, что емкость монотонно падает с возрастанием тока разряда. Данная зависимость характерна для большинства реальных конденсаторов. В углеродных материалах это, как правило, вызвано увеличением омического сопротивления, связанным с наличием микропор, которые ограничивают доступ к внутренней поверхности материала. Максимальный разрядный ток для них составляет 100 мА. Данное обстоятельство объясняется тем, что при дальнейшем увеличении величины тока падение напряжения при разряде превышает 20%, а это много. Самое большое падение емкости наблюдали для образцов С1, С5 и С6. Оно составляет 30, 35 и 20% соответственно. В первом случае зерна ТРГ перекрывают доступ к микропорам. В связи с этим ионы электролита не успевают при больших токах быстро сформировать ДЭС, из-за чего происходит возрастание сопротивления (рис. 4б).

Известно, что ТРГ имеет хорошие пластические характеристики [16]. Вследствие этого происходит блокирование пор и возрастают потенциальные барьеры между близко расположенными агрегациями. Другими словами, в результате действий этих процессов происходит уменьшение емкости СК и возрастает его сопротивление. Самый лучший результат получен для образца С2: изменение его емкости при возрастании тока разряда не превышает 15%.

Зависимость падения напряжения на СК после закрытия разрядной цепи от тока изображена на рис. 4б. Для образцов С1 и С5 происходит значительное увеличение сопротивления, обусловленное не только блокированием некоторых транспортных пор (образцы С1), но и уменьшением величины контактной поверхности между активным материалом и электролитом (образцы С5). Падение напряжения для всех других СК на базе исследованных НКМ не превышало 20%

при максимальном токе разряда 100 мА. Следует отметить, что для всех образцов в пределах 10–40 мА падение напряжения почти одинаково, что указывает на одинаковую концентрацию свободных носителей заряда, которые формируют ДЭС.

Разрядные кривые, характеризующие емкостное поведение СК, изготовленного из НКМ С2, представлены на рис. 5а. В табл. 3 приведены полученные по результатам гальваностатических исследований значения удельной емкости СК. Они рассчитаны по формуле (2) для тока разряда 20 мА. При малых токах разряда самая большая удельная емкость соответствовала образцу С2 с площадью удельной поверхности электрода $772 \text{ м}^2/\text{г}$. Однако при увеличении тока его удельная емкость уменьшается, поскольку для него характерно малое количество мезопор. Другую ситуацию наблюдали для образца С4. Емкость конденсатора, изготовленного из этого НКМ, при малых токах меньше, чем для конденсатора, изготовленного из НКМ С2, так как площадь его удельной поверхности меньше и составляет $678 \text{ м}^2/\text{г}$. При этом у НКМ содержится большее количество мезопор. Данный факт определяет возрастание емкости при больших токах.

Для анализа процессов протекания возможных химических реакций, обуславливающих наряду с формированием емкости ДЭС псевдоемкость, вызванную окислительно-восстановительными реакциями, были проведены потенциодинамические исследования в области потенциалов 0–1 В для КМ с различными размерами частиц ТРГ в 30% водном растворе КОН. Были получены циклические вольтамперограммы СК на основе НКМ НПУ–ТРГ (рис. 5б). На зависимостях наблюдали, что все образцы проявляли практически идеальную поляризацию при малых скоростях сканирования ($< 10 \text{ мВ/с}$). При больших скоростях сканирования видны хорошо выраженные эффекты искривления вольтамперо-

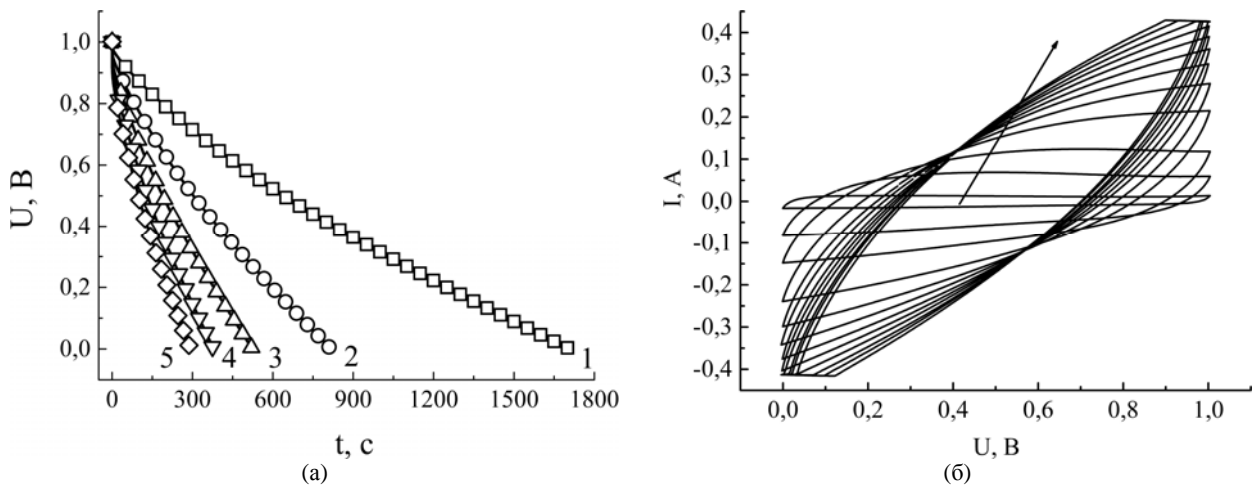


Рис. 5. Разрядные кривые СК, изготовленного на основе композиционного материала C2 при токах разряда I_p (мА) = 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 (5) (а). Циклические вольтамперограммы СК (б). Скорость сканирования соответственно составляла 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 мВ/с; стрелка показывает направление увеличения скорости сканирования.

Таблица 3. Удельная емкость исследуемых СК, Ф/г

Образец	Методика исследования		
	Хронопотенциометрия	Вольтамперометрия	Импедансная спектроскопия
C1	154	155	153
C2	163	159	162
C3	163	158	163
C4	168	162	167
C5	157	159	156
C6	157	157	157

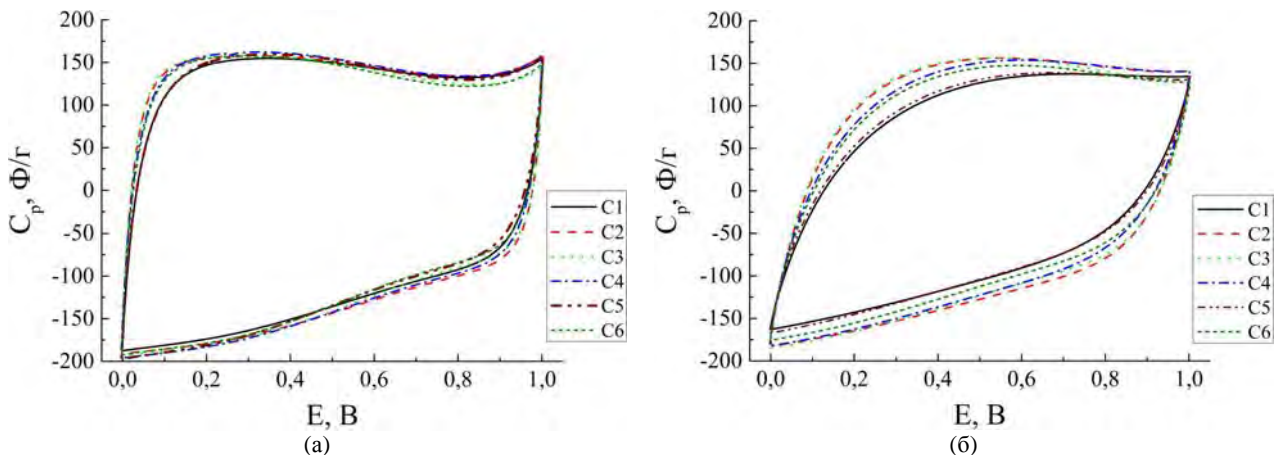


Рис. 6. Вольт-фарадные зависимости, полученные из потенциодинамических характеристик исследуемых образцов, снятых при разных скоростях сканирования: (а) $s = 1$ мВ/с; (б) $s = 5$ мВ/с.

грамм и отклонение их от прямоугольной формы. Это связано с возрастанием внутреннего сопротивления электрохимического конденсатора и с эффектом «голодовки электролита», который обусловлен обеднением на границе раздела концентрации ионов электролита [17]. Кроме того, следует учитывать, что при больших скоростях сканирования узкие микропоры практически не доступны для электролита. Они вызывают большое внутреннее сопротивление для движения в них электролита. Это приводит к увеличению времени разряда, связанного с уменьшением подвижности ионов в порах при заряде/разряде. Поэтому вклад этих пор в общую емкость СК

при больших скоростях перезарядки незначителен.

С помощью вольтамперометрии были сняты вольт-фарадные зависимости (рис. 6). Как видно из этих зависимостей, в диапазоне потенциалов (0,1–0,5) В при скоростях сканирования 1 мВ/с наблюдается незначительный рост удельной емкости (рис. 6а). Можно утверждать, что причиной такого явления стало наличие редокс-реакций на поверхности активного материала. Однако уже при скоростях сканирования 5 мВ/с роста емкости не наблюдается (рис. 6б). Это связано с тем, что скорость протекания химических реакций в данном случае меньше, чем скорость

формирования ДЭС на границе раздела электрод||электролит. Незначительный пик на зависимостях, изображенных на рис. 6а, при приближении потенциала к 1 В объясняется выделением немолекулярного кислорода как из электролита, так и из объема активного материала [19].

С использованием циклических вольтамперограмм для КМ были рассчитаны значения удельной электрической емкости ($C_{уд}$) исследуемых образцов СК при скорости изменения приложенного потенциала 5 мВ/с (табл. 3). Значения $C_{уд}$ конденсаторов с ДЭС, полученных данным методом, в пределах ошибки совпадают с результатами, полученными гальваностатическим методом. Видно, что самая большая емкость соответствует образцам с размерами частиц ТРГ 160–200 мкм.

На рис. 7 приведены годографы импеданса исследуемых образцов в диапазоне частот 10^{-3} – 10^5 Гц. Видно, что формы годографов исследуемых СК похожи между собой. Условно ход этих кривых можно разделить на три основные части. При частоте $f \leq 0,1$ Гц композиция из НПУ и ТРГ ведет себя как типичный пористый материал, а низкочастотный сигнал указывает на наличие доступных пор в объеме активного электрода. Низкочастотный участок годографа сигнализирует о процессе переноса электронов в объеме пор НКМ и образования ДЭС. Вторая часть лежит в диапазоне частот $10 \text{ Гц} < f < 0,1$ Гц, где годограф свидетельствует о наличии менее пористого материала и о процессе диффузии ионов электролита в поры материала (угол наклона кривой – $\alpha \approx 45^\circ$). Характеристика этого линейного участка зависит от многих факторов: свойств сепаратора и электролита, температуры и т.д. [20]. Высокочастотный участок годографов исследуемых электрохимических конденсаторов с ДЭС имеет вид полукруга. Опираясь на это, можно говорить о наличии фарадеевских и редокс-реакций на поверхности активного материала.

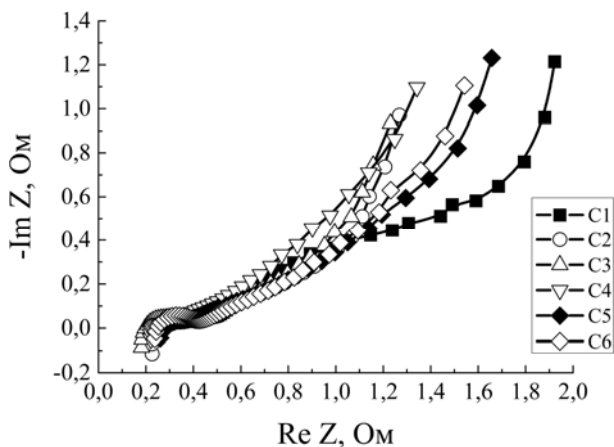


Рис. 7. Диаграммы Найквиста СК на основе НПУ–ТРГ.

Для всех образцов форма высокочастотного участка диаграмм Найквиста указывает на наличие окислительно-восстановительных реакций на поверхности углерода при участии ОН-групп и катионов K^+ . В результате этих реакций происходит дополнительное накопление энергии. В диапазоне средних частот также не наблюдали существенных различий, поэтому можно утверждать, что диффузия ионов электролита для всех образцов происходит практически одинаково и не зависит от размера частиц ТРГ. В низкочастотном диапазоне значения электрического сопротивления для образцов НКМ С2, С3 и С4 практически одинаковы. То есть размер частиц ТРГ в данном случае не влияет на их электропроводимость. Значительный рост сопротивления наблюдали для образца С1. Такой рост, скорее всего, обусловлен блокированием частицами ТРГ пор НПУ, что, в свою очередь, приводит к уменьшению емкости конденсатора. Похожее поведение электросопротивления наблюдали и для образцов С5 и С6. Правда, для этих образцов рост сопротивления связан уже с увеличением расстояния между частицами углерода.

По результатам ЭИС в соответствии с формулой (2) были рассчитаны значения удельной емкости (табл. 3). Для более детального анализа пористой структуры композиционного материала и ее поведения в водном 30% растворе КОН разработали эквивалентную электрическую схему (рис. 8), учитывающую процессы внутренней релаксации пористой структуры в процессе заряда/разряда. Это позволяет учитывать изменения внутреннего сопротивления материала, емкости и сопротивления переносу заряда на электродах.

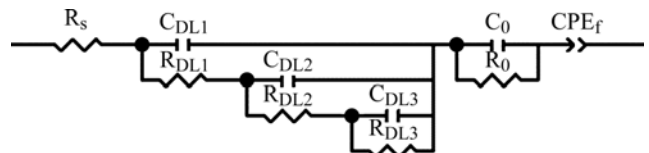


Рис. 8. Эквивалентная электрическая схема для системы НКМ || электролит.

Порам определенного размера ставили в соответствие RC-цепь, характеризующуюся своей постоянной времени. Следует отметить, что поры с одинаковой постоянной времени в пористой структуре КМ ведут себя одинаково. Физическая интерпретация элементов эквивалентной электрической схемы следующая:

- R_s – электрическое сопротивление электролита и материалов электрода, а также сопротивление подводящих элементов;
- C_0 – емкость межзеренных границ;
- R_0 – сопротивление перенесению заряда через потенциальный барьер;
- C_{DLi} и R_{DLi} – емкость и сопротивление двойного электрического слоя в порах разного разме-

ра: $i = 1$ – для макропор, $i = 2$ – для мезопор, $i = 3$ – для микропор;

- CPE_f – элемент постоянной фазы, учитывающий неоднородность емкости, обусловленной фарадеевскими процессами.

Приведенная схема наилучшим образом описывает процесс накопления электрического заряда: сначала электроны вынуждены преодолеть потенциальный барьер и попасть на поверхность композиционного материала. Потом происходит формирование ДЭС на границе раздела электрод||электролит. Одновременно на поверхности углеродного материала возникают фарадеевские процессы накопления электрической энергии за счет протекания окислительно-восстановительных реакций. В результате этого возникают свободные электроны, которые, в свою очередь, также принимают участие в формировании ДЭС.

ВЫВОДЫ

1. Применение наноконпозиционного материала (НКМ) из нанопористого углерода и термо-расширенного графита (ТРГ) для изготовления электродов суперконденсаторов (СК) позволяет:

- в случае оптимизации дисперсности частиц ТРГ и их концентрации в НКМ уменьшить электросопротивление электродного материала СК и увеличить его удельную электрическую емкость ($C_{уд}$);
- при дисперсности частиц ТРГ – 160–200 мкм и его концентрации в НКМ порядка 15 об.% максимальная электрическая емкость изготовленных на их основе СК составляет $C_{уд} = (155–160)$ Ф/г.

2. Установлено, что наряду с формированием электрической емкости СК за счет двойного электрического слоя в них может формироваться псевдоемкость, появление которой связано с окислительно-восстановительными реакциями на поверхности электрода СК при участии поверхностных функциональных групп и ионов OH^- . Вклад псевдоемкости в общую емкость конденсатора имеет место при малых скоростях сканирования ($S = 1$ мВ/с) и не существен при увеличении скорости сканирования до 5 мВ/с.

3. Эквивалентная электрическая схема, предложенная для описания поведения системы НКМ || электролит, хорошо согласуется с результатами импедансной спектроскопии и удовлетворительно описывает электрохимические процессы, протекающие в данной системе. Каждому элементу схемы дана его физическая интерпретация.

ЛИТЕРАТУРА

1. Conway B.E. *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*. N. Y.: Kluwer Academic. Plenum Publ., 1999. 698 p.

2. Frackowiak E., Béguin F. Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in Capacitors. *Carbon*. 2001, **39**(6), 937–950.

3. Michio Inagaki, Hidetaka Konno, Osamu Tanaike. Carbon Materials for Electrochemical Capacitors. *J Power Sources*. 2010, **195**, 7880–7903.

4. Lozano-Castelló D., Cazorla-Amorósa D., Linares-Solano A. Influence of Pore Structure and Surface Chemistry on Electric Double Layer Capacitance in Non-aqueous Electrolyte. *Carbon*. 2003, **41**(9), 1765–1775.

5. Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F. Carbon Properties and their Role in Supercapacitors. *J Power Sources*. 2006, **157**, 11–27.

6. Zheng J.P., Huang J., Jow T.R. The Limitations of Energy Density for Electrochemical Capacitors. *J Electrochem Soc*. 1997, **144**(6), 2026–2031.

7. Salitra G., Soffer A., Eliad L. Carbon Electrodes for Double-layer Capacitors. I. Relations between Ion and Pore Dimensions. *J Electrochem Soc*. 2000, **147**(7), 2486–2493.

8. Radeke K.H., Backhaus K.O., Swiatkowski A. Electrical Conductivity of Activated Carbons. *Carbon*. 1991, **29**(1), 122–123.

9. Будзуляк І.М., Мандзюк В.І., Лісовський Р.П. Електрохімічні характеристики конденсаторних систем на основі хемічно модифікованого вуглецю. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2006, **4**(2), 569–583.

10. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Рачій Б.І. Вплив хімічної обробки на властивості активованих вуглецевих матеріалів. *ФХТТ*. 2008, **9**(3), 609–612.

11. Будзуляк І.М., Григорчак І.І., Миронюк І.Ф., Остафійчук Б.К. *Молекулярний накопичувач енергії*. Україна пат. 45576 А. Україна. 2002. Бюл. № 4. 8 с.

12. Черниш І.Г., Нікітін Ю.О., Черниш С.І., Лобода П.І. Про вплив методів диспергування на мікроструктуру і морфологію дисперсних частинок природного графіту та термографеніту. *Науковий вісник НТУУ “КПІ”*. 2008, **1**, 76–80.

13. Рачій Б.І. *Морфологія та електрохімічні властивості термічно модифікованого нанопористого вуглецю*. Автореф. дис. канд. фіз.-мат. наук. Івано-Франківськ, 2010. 20 с.

14. Грег С., Синг К. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.

15. Revo S.L., Budzulyak M.I., Rachiy B.I., Kuzishin M.M. Electrode Material for Supercapacitors Based on Nanostructured Carbon. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2013, **49**(1), 68–72. DOI: 10.3103/S1068375513010122

16. Рево С.Л., Лозовий Ф.В., Іваненко К.О., Авраменко Т.Г. Вплив умов формування композиційних сумішей полімер-вуглець на їх електроопір. *ФХТТ*. 2010, **11**(4), 1029–1033.

17. Бухаров В.А. Нові електродні матеріали для суперконденсаторів. *Науковий вісник Ужгород-*

- ського університету. Серія Фізика. 2007, **21**, 25–28.
18. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting Phisorption Data for Gas/Solid Systems. *Pure Appl Chem.* 1985, **57**(4), 603–619.
 19. Ковалюк З.Д., Боднаршек В.М., Микитюк І.П., Юрценюк Н.С., Юрценюк С.П. Електродний компонент суперконденсаторів – пористий вуглецевий матеріал з органічної сировини рослинного походження. *Фізична інженерія поверхні.* 2011, **9**(2), 176–181.
 20. Бахматюк Б.П., Курепа А.С., Григорчак І.І. Імпедансна спектроскопія суперконденсатори на основі нанопористого активованого вуглецевого матеріалу. *Вісник Національного університету “Львівська політехніка”:* Фізико-математичні науки. 2010, **687**, 188–193.

Поступила 18.08.14

После доработки 03.11.14

Summary

This work presents results of our research of the structure and properties of a nanocomposite material (NCM), the components of which include nanoporous carbon (NPC) and thermally exfoliated graphite (TEG). The NCM is to be used as electrode material for supercapaci-

tors (SC) with a double electric layer. The NPC was obtained from a phytogenic raw material using hydrothermal carbonization. The TEG was produced from oxidized natural graphite by thermal exfoliation. A JSM-6490LV electronic microscope was used to study the samples microstructure; a Quantachrome Autosorb instrument was used to analyse the isotherm adsorption/desorption of nitrogen, that is, to analyse the porous structure; and a multipoint BET (Brunauer-Emmett-Teller) method was used to determine the electrode specific surface area. Both galvanostatic cycling and electrochemical impedance spectroscopy methods on AUTOLAB PGSTAT12 measuring instrument were used to analyze electrochemical properties of the samples. Our study shows that employment of TEG in this NCM makes the internal resistance of supercapacitors to decrease, thus causing an increase in their specific internal capacitance. The results of electrochemical studies show that the capacity of supercapacitors based on the above NCM is 155–160 F/g. An equivalent circuit is proposed, which allows modelling impedance spectra in the frequency range of 10^{-3} – 10^5 Hz. A physical interpretation of each element of the electric circuit is presented.

Keywords: nanocomposite materials, nanoporous carbon, thermally exfoliated graphite, supercapacitor, specific capacitance.

Высоковольтная электроимпульсная обработка водосодержащих пищевых продуктов

Э. Д. Гурбанов

ОАО "Азерсу",
Московский проспект, 67, г. Баку, AZ 1012, Азербайджанская Республика,
e-mail: KurbanovEJ_mpei@mail.ru

Исследованы энергоэффективные и экологически чистые методы электронной обработки водосодержащих пищевых продуктов с целью продления срока их хранения, не изменяя при этом их исходную пищевую и биологическую ценность. Показано, что высоковольтная электроимпульсная обработка текучих пищевых продуктов взамен тепловой пастеризации и стерилизации наименее энергоемка как по времени действия, так и по температуре нагрева среды. Выявлено, что для полной инактивации микроорганизмов в обрабатываемой жидкой среде требуется соблюдение следующих условий: достижения температуры нагрева среды выше критической в пределах 70°C, высокой напряженности поля, не приводящей к пробою среды, максимальной амплитуды импульсов, минимального фронта (не более 20 нс), оптимальной длительности импульсов (не менее 100 нс). Исследовано, что высоковольтная импульсная обработка с данными параметрами приводит к улучшению свойств обрабатываемых напитков, приобретению ими новых целительных свойств и продлению сроков их хранения.

Ключевые слова: электроимпульсная обработка, водосодержащая среда, сырое молоко, экстракты соков, красное вино, фронт импульса, длительность импульса, высоковольтная установка, инактивация микроорганизмов, напряженность электрического поля, температура нагрева.

УДК 537.528

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия наблюдаются ускоренное развитие современных, экологически чистых и менее энергозатратных технологий и внедрение их в различных отраслях народного хозяйства [1–3]. Много работ посвящено разработке методов и устройств по обеспечению охраны окружающей среды от различного рода токсичных выбросов, очистке водных ресурсов, сточных вод, их повторному использованию и т.д. [4, 5]. Кроме экологических аспектов в разрабатываемых технологиях важную роль играет их энергоэффективность. В этом смысле переход от обычных электрофизических установок с использованием электромагнитной энергии промышленной частоты к импульсным, с максимальным приложением электрической энергии на нагрузку, вызывает огромный интерес. В данном направлении опубликовано множество работ касательно обеззараживания питьевой и сточных вод от болезнетворных микроорганизмов [6–8], инактивации патогенов в пищевых продуктах с помощью сильных электрических импульсных полей. Последнее вызывает огромный интерес у исследователей с точки зрения более эффективного воздействия на патогены и обеспечения длительного хранения пищевых продуктов без изменений их пищевой и биологической ценности.

В работах [9–20] наиболее полно представлены известные теории по инактивации микроор-

ганизмов в пищевых продуктах. Существующие методы обработки, такие как тепловая пастеризация, высокотемпературная стерилизация и др., известны давно. Несмотря на то что данные технологии обеспечивают безопасность в применении пищевых продуктов, в технологическом процессе они очень энергоемки. В этой связи поиск, разработка и создание менее энергозатратных установок по обработке пищевых продуктов с целью продления сроков их хранения являются актуальной задачей для всей пищевой промышленности.

Наиболее распространенной теорией инактивации является теория электропорации, приводящая при внешнем электрическом воздействии на клетку микроорганизма к увеличению ее трансмембранного потенциала (напряжения на мембране клетки) – очень важного параметра для любой клеточной структуры [14]. Известно также [13, 21], что импульсная обработка значительно лучше сохраняет пищевую и биологическую ценность свежих пищевых продуктов по сравнению с традиционной тепловой пастеризацией, а тем более высокотемпературной стерилизацией.

Данная статья посвящена разработке высоковольтных установок по электроимпульсному воздействию на микроорганизмы в водосодержащих пищевых продуктах с целью улучшения их качественных показателей и продления сроков хранения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальная установка включает в себя: высоковольтный трансформатор с выходным номинальным напряжением 140 кВ, выпрямитель переменного напряжения, генератор импульсных напряжений и разрядную камеру с обрабатываемым продуктом. Генератор импульсных напряжений собран по схеме Аркадьева-Маркса на основе емкостных накопителей энергии с напряжением на выходе 100 кВ, фронтом импульса ~ 18 нс, длительностью импульса на полувысоте ~ 350 нс и частотой следования импульсов ~ 1000 Гц. Средняя мощность, выделяемая в рабочей камере, составляла $\sim P_{cp} = 10$ кВт. Для предотвращения искрового пробоя промежутка была выбрана однородная система электродов – «пластина – пластина» (рис. 1).

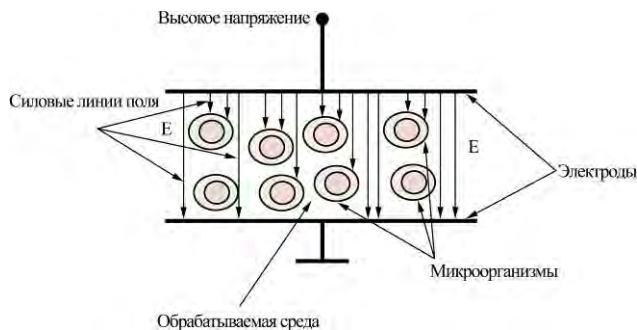


Рис. 1. Электродная система «пластина – пластина».

В качестве объектов исследования были выбраны текучие пищевые продукты – образцы различных соковых экстрактов, полусухого красного вина и сырого молока с содержащимися в них микроорганизмами. Каждая из обрабатываемых сред и их компонентов характеризовалась соответствующими параметрами: относительной диэлектрической проницаемостью – $\epsilon_{отн}$ и удельной электропроводностью – γ .

Отметим, что при электронной обработке текучих пищевых продуктов недопустимы искровые разряды в промежутке и обработка каждого элементарного объема жидкой среды должна стать максимально однородной, в связи с чем и предложили однородную модель из геометрически идентичных плоских электродов размером 40 x 40 мм, обеспечивающих однородное распределение силовых линий поля на межэлектродном расстоянии ~ 10 мм. Причиной недопустимости разрядов в текучих пищевых продуктах является необратимое ухудшение их органолептических свойств и пищевой ценности из-за продуктов разряда.

В рассматриваемой технологии обрабатываемый объект и система электродов представляют собой нагрузку для генератора электромагнитных импульсов, который в зависимости от

назначения и цели применения может иметь свои особенности. Следует отметить, что во всех вариантах воздействия высоковольтных импульсов на объект происходит его кратковременный нагрев (меньший, чем при тепловой пастеризации и стерилизации) за счет выделяемой в ней энергии электромагнитного поля.

Пищевая и биологическая ценность обработанных пищевых продуктов сильно зависит от технологических параметров тепловой обработки, в частности, от ее максимальной температуры в обрабатываемых продуктах, времени нарастания температуры до максимального значения, времени нахождения температуры на максимуме и времени ее спада до безопасных значений для пищевой ценности.

Биологический эффект (инактивирующий) определяется электрическими параметрами установки: мощностью генератора импульсов, амплитудой и длительностью импульсов, напряженностью поля, временем обработки и характеристиками биологического объекта. В зависимости от этих параметров определяются мера воздействия сильных электрических импульсных полей на микроорганизмы и степень их инактивации.

В проводимых экспериментах напряженность электрического поля в межэлектродном промежутке составляла порядка ~ 100 кВ/см. Образцы с микроорганизмами делились на 2 вида: контрольный, не подвергающийся воздействию электрических полей, и опытный (обработанный).

Отметим, что в практике экспериментальных исследований инактивирующего действия импульсной обработки различными учеными иногда допускается следующая ошибка. Степень инактивации, представляющая собой отношение исходного количества микроорганизмов к минимальному, оставшемуся в живых их количеству после обработки, определяется стандартным способом с помощью однократных посевов соответствующих разведений (в физиологическом растворе или дистиллированной воде) суспензий микроорганизмов на питательные среды в чашках Петри. Такие однократные посева, параметры роста которых по стандартной методике определяются через 1–3 суток, могут дать прекрасные результаты, показав высокую степень инактивации. Однако на примере некоторых микроорганизмов низкая их численность после обработки может сохраняться и 4 суток, после чего может начинаться их бурный рост, если не соблюдены условия полной, необратимой инактивации. Даже при степени инактивации микроорганизмов 10^6 , когда после электроимпульсной обработки микроорганизмов при напряженно-

стях поля до 120 кВ/см из 10^6 выживает один, через несколько суток возможен рост численности выживших микроорганизмов. Этот рост может быть и взрывным, быстрым (биологический взрыв). Чтобы избежать этого процесса и обеспечить необратимость инактивации при обработке, должна быть преодолена критическая температура в среде с микроорганизмами, которая в любом случае ниже температуры традиционной тепловой пастеризации, нагревает среду временно и способствует сохранению пищевой и биологической ценности в обработанных пищевых продуктах. Критическая температура обеспечивает необратимость инактивации (не происходит вторичного обсеменения среды теми или иными микроорганизмами). С ростом напряженностей поля следует ожидать уменьшения критических температур. Для большинства видов микроорганизмов при импульсной обработке с напряженностью $E \leq 100$ кВ/см в водосодержащих средах $t_c^\circ = 55-65^\circ\text{C}$. Поэтому для полной инактивации обрабатываемой среды, без повторного ее обсеменения, желателен доводить температуру обработки до значения, немного превышающего критическое для данного микроорганизма. В наших экспериментах температура обрабатываемой среды составляла: для образцов сока и вина $\sim 65^\circ\text{C}$, образцов молока $\sim 70^\circ\text{C}$.

Для исключения возможности вторичного обсеменения обработанной среды необходимо проводить по меньшей мере два посева: сразу после импульсной обработки и через 5 дней после нее, если требуется увеличить срок хранения того или иного продукта без роста в нем микроорганизмов более чем до 5 суток.

Следует отметить, что процесс импульсного электрического воздействия на биологическую клетку, ее реакция на это и математическое описание самого процесса очень сложны. До сих пор не имеется четкого описания процесса такого воздействия [6]. Рассматриваемые в пищевых продуктах микроорганизмы имеют в основном двухслойную диэлектрическую структуру. Для построения такой модели и описания процессов воздействия на нее сильных электрических полей необходим учет всех важных параметров электрического поля, обрабатываемой среды и полученных экспериментальных данных. Модель двухслойной биологической клетки приведена на рис. 2.

Как видно из рис. 2, клетка состоит из центрального ядра 4, наружной диэлектрической мембраны 2, внутри и снаружи которой находится поляризуемая среда: текучий пищевой продукт 1 и цитоплазма клетки 3 [8]. Величины ϵ_{omn} и γ внутри объектов могут сильно изменяться и

составлять: ϵ_{omn} – от 1 для газов до > 100 для молока или тканей человеческого организма; γ – от 10^{-10} Ом $^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ для сухого воздуха до 10 Ом $^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ для водосодержащих пищевых жидкостей. Величины ϵ_{omn} и γ для основных элементов клеток взяты из работ [22, 23] и приведены в табл. 1.

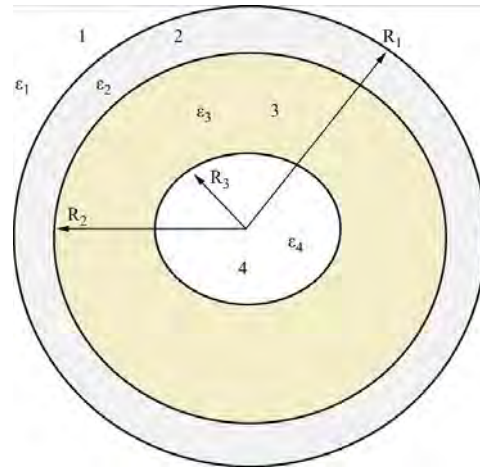


Рис. 2. Структура двухслойной биологической клетки: 1 – наружная среда клетки (обрабатываемая водная среда); 2 – мембрана клетки; 3 – цитоплазма клетки; 4 – ядро клетки.

Отметим, что ядро присутствует в эукариотических клетках (сложных), в прокариотических (простейших) клетках роль ядра играет прокариотическая хромосома. Ядра клеток ϵ_{omn} и γ следует рассматривать как ориентировочные. Из литературы известно [23], что гибкость биомолекул подтверждает их диэлектрическую природу, не совместимую с высокой удельной электропроводностью, а внутреннее содержимое ядра, или прокариотические хромосомы, имеют малое количество воды, из чего следует вывод о низкой электропроводности ядра клетки (или прокариотической хромосомы). Биомолекулы как белковые, так и ДНК имеют много полярных групп, поэтому их относительная диэлектрическая проницаемость должна быть существенно выше, чем в липидах, но заметно меньше, чем у воды. Плотность биомолекул в ядре велика, а прокариотическая хромосома представляет собой молекулу ДНК, несущую наследственную информацию о прокариотической клетке, поэтому ориентировочно диэлектрическую проницаемость ядра можно принять равной характерной диэлектрической проницаемости биомолекулы.

Помимо того что пищевые продукты являются питательной средой для микроорганизмов, усложняющей особенностью их обработки является наличие в продуктах не одного, а многих видов микроорганизмов с различной концентрацией и чувствительностью к электроимпульсной обработке. Кроме того, здесь имеются микроорганизмы, находящиеся в разных фазах разви-

Таблица 1. Электрические характеристики основных элементов биологической клетки

Наименование элемента клетки	Относительная диэлектрическая проницаемость, $\epsilon_{отн}$	Удельная электропроводность, γ $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$
Мембрана	2–5	$\sim 10^{-7}$
Цитоплазма	~ 81	$\sim 10^{-1}$
Ядро	~ 10	$\sim 10^{-7}$

Таблица 2. Результаты исследований пищевой и биологической ценности сырого молока

Наименование показателя	Фактически полученные результаты	
	Контрольный образец	Опытный образец
Белки, г/100 г	3,35	3,28
Жиры, г/100 г	7	6,4
Углеводы (лактоза), г/100 г	4,8	4,7
Калорийность, ккал/100 г	104,6	99,7
Витамины, мг/100 г		
Витамин В ₁	0,018	0,01
Витамин В ₂	0,170	0,145
Витамин С	0,45	0,34
Аминокислоты, мг/100 г:		
Валин	152	130
Изолейцин	148	123
Лейцин	207	203
Лизин	232	200
Метионин	70	64
Трионин	141	119
Триптофан	25	18
Фенилаланин	100	94
Цистеин	29	27
Тиразин	165	133
Пероксидаза	Есть	Нет
Макроэлементы, мг/100 г:		
Фосфор	86,5	86,5
Калий	118	117,8
Кальций	105,8	102,6
Магний	10,1	10,5
Микроэлементы, мкг/100 г:		
Железо	37,0	34,0

тия, что также усложняет достижение требуемой степени инактивации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Анализ результатов обработанных образцов свидетельствует об эффективности (экономичности) высоковольтной электроимпульсной обработки текучих продуктов как по степени инактивации микроорганизмов и срокам хранения продуктов, не уступающим традиционной тепловой пастеризации, так и по удельным энергозатратам, поскольку обработка велась при меньших температурах, чем при тепловой пастеризации, и без всякой выдержки на максимальной температуре. Эффект энергосбережения при одинаковой степени инактивации достигается за счет комплексности воздействия синхронно действующих факторов электроимпульсной обработки: напряженности электрического поля, напряжения, тока (проводимости и смещения), быстро нарастающей температуры до максимальных

значений, меньших, чем при тепловой пастеризации. Однако основным преимуществом электроимпульсной обработки, по нашему мнению, следует считать максимальное сохранение, а в некоторых случаях и улучшение исходной биологической и пищевой ценности продуктов после нее. В результате высоковольтной импульсной обработки степень инактивации микроорганизмов в пищевых продуктах составляла 10^5 – 10^6 , а максимальный срок хранения достигал: для различных соков ~ 2 года, вина ~ 6 лет при их хранении на свету при комнатной температуре, для молока ~ 15 суток при температуре хранения $+5^\circ\text{C}$.

Результаты исследования по влиянию высоковольтных электрических импульсных полей на пищевую и биологическую ценность обработанных образцов сырого молока, яблочного сока и красного вина приведены в табл. 2–5.

Из табл. 2 видно, что высоковольтная электроимпульсная обработка образцов сырого молока не снижает его пищевой, биологической

Таблица 3. Результаты исследований пищевой и биологической ценности яблочного сока до и после электроимпульсной обработки

Наименование показателя	Полученные результаты	
	Контрольный образец	Опытный образец
Углеводы (лактоза), г/100 г	10,3	11,2
В т.ч.; глюкоза	1,35	1,42
Витамин РР (ниацин), мг/100 г	0,095	0,082
Витамин С, мг/100 г	3,1	1,7
Макроэлементы, мг/100 г:		
Фосфор	4,32	4,51
Калий	101,6	99,5
Кальций	9,8	10,8
Магний	4,5	4,7
Микроэлементы, мкг/100 г:		
Железо	1135	1090

Таблица 4. Результаты органолептического анализа образцов красных полусухих вин, обработанных сильными электрическими импульсными полями

Органолептические показатели	Контрольный образец	Опытный образец
Цвет	Темно-красный	Темно-красный, более интенсивный
Прозрачность	Прозрачный	Прозрачный
Осадок	Отсутствует	Отсутствует
Букет (запах)	Чистый, цветочный	Чистый, цветочный, развитый
Вкус	Легкий, гармоничный	Легкий, гармоничный, мягкий

Таблица 5. Результаты анализа основных физико-химических показателей красных полусухих вин, обработанных сильными электрическими импульсными полями

Основные физико-химические показатели	Контрольный образец	Опытный образец
Этиловый спирт, % об.	8,9	8,9
Редуцирующие сахара, г/дм ³	1,8	1,8
Титруемые кислоты, г/ дм ³	5,8	5,8
Летучие кислоты, г/дм ³	0,35	0,37
РН	2,8	3,0
Сернистая кислота, мг/дм ³ :		
Свободная	15	17
Общая	97	97
Железо, мг/дм ³	3	4
Факультативные показатели:		
Фенольные вещества, мг/дм ³	1100	1100
Антоцианы, мг/дм ³	78	69
D ₄₂₀	0,10	0,10
D ₅₂₀	0,14	0,12
Интенсивность (I = D ₄₂₀ + D ₅₂₀)	0,24	0,22
Оттенок (T = 0420/0520)	0,71	0,83
Диглюкозид мальвидина, мг/дм ³	6,8	7,0
Яблочно-молочное брожение	Не прошло	Не прошло
Общее число живых микроорганизмов, кл/см ³	Более 38000	280

ценности и вкусовых качеств. Содержание углеводов, микро- и макроэлементов в опытном образце почти сохранилось на уровне контроля. Пищевая и биологическая ценность опытного образца соответствует санитарным нормам качества.

Из табл. 3 видно, что высоковольтная электроимпульсная обработка образцов яблочного

сока не влияет на его пищевую и биологическую ценность, не ухудшает органолептических свойств.

Из табл. 4 видно, что в результате электроимпульсной обработки красное вино не только сохраняет исходные свойства, но и обретает новые целительные свойства биорегуляторов, которые

ми обладают коньяки высококачественных марок.

По результатам исследований, приведенных в табл. 4 и 5, можно заключить следующее:

- в опытном образце, по сравнению с контрольным, наблюдается улучшение букета вина: букет чистый, более развитый, полный, с цветочными тонами;

- необработанный (контрольный) виноматериал по показателям разливостойкости относится к категории удовлетворительного качества: риск появления микробиальных (биологических) помутнений (срок стабильности) – не более 1 месяца;

- обработанный (опытный) виноматериал по показателям разливостойкости относится к категории хорошего качества: срок стабильности к микробиальным помутнениям – более 6 месяцев;

- электроимпульсная обработка не оказывает существенного влияния на физико-химические показатели качества вин.

В работе также исследовалось влияние воздействия высоковольтных импульсов на сохранение полифенольных соединений в сливовом и вишневом соках.

При исследовании из каждого вида плодов было приготовлено по 3 образца: образец 1 – контрольный, который не подвергался никакой обработке; образец 2 – подвергался тепловой стерилизации; образец 3 – подвергался электроимпульсной обработке. Исследования проведены методом измерения оптической плотности – D этаноловых экстрактов соков (сливового и вишневого) на спектрофотометре с последующим построением спектральных кривых (рис. 3, 4).

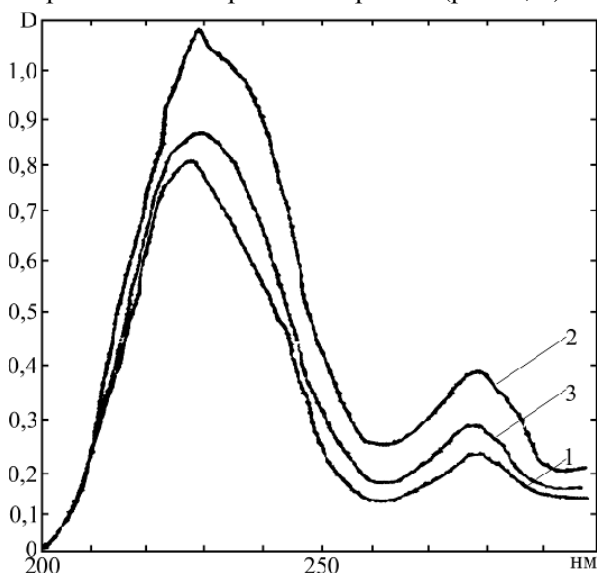


Рис. 3. Спектры поглощения экстракта сливового сока в зависимости от длины волны.

Во всех образцах определялись наличие и количество окисленных форм полифенолов, которые являются смесью карбоновых кислот,

незначительного количества хинонов в интервале длин волн 200–250 нм.

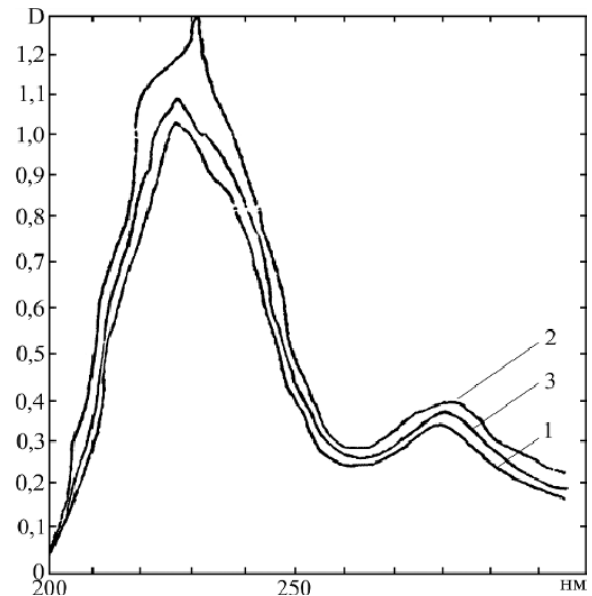


Рис. 4. Спектры поглощения экстракта вишневого сока в зависимости от длины волны.

Приведенные графики спектральной плотности свидетельствуют о том, что наибольшее количество окисленных форм $D = 1,09$ на рис. 3 (кривая 2) и $D = 1,30$ на рис. 4 (кривая 2) находится в образцах сливового и вишневого соков, подвергнутых тепловой стерилизации. Существенно меньшее количество карбоновых кислот, приближающееся к их количеству в контрольных образцах, содержится в образцах, которые обработаны высоковольтными электрическими импульсными полями (рис. 3, кривая 3 и рис. 4, кривая 3). Это подтверждает эффективность электроимпульсного метода обработки по сохранению полифенольных комплексов плодов по сравнению с тепловой стерилизацией (пастеризацией).

ВЫВОДЫ

Результаты экспериментальных исследований по инактивации микроорганизмов в водосодержащих пищевых продуктах позволили предложить следующую концепцию рационального действия (с минимальными удельными энергозатратами) импульсного электрического поля при обеззараживающей высоковольтной электроимпульсной обработке.

1. Электроимпульсная обработка должна вестись импульсами, обеспечивающими наибольшее проникновение поля внутрь клетки. Таким требованиям отвечают импульсы: а) с коротким фронтом ($t \leq 20$ нс, где t_f – длительность фронта импульса для характерной диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности цитоплазмы и внешней мембраны живой

клетки (табл. 1)) или б) с частотным спектром, содержащим частоты $f \geq 1,75 \cdot 10^7$ Гц [24]. Кроме того, эти импульсы должны оказывать максимальное инактивирующее действие на цитоплазматическую мембрану клеток.

2. Длительность импульсов t_i должна быть $t_i \geq 10^{-7}$ с = 100 нс. Отметим, что оптимальная длительность импульсов t_i связана с размерами клеток, подлежащих инактивации. Она тем дольше, чем больше характерный размер клеток. При этом амплитуда напряженности внешнего импульсного электрического поля ограничена сверху пробивной напряженностью обрабатываемой среды, в которой находятся инактивируемые микроорганизмы, при длительности импульсов t_i , следующих с данной частотой. Слишком длинные импульсы приводят к увеличению удельных энергозатрат при одинаковом инактивирующем эффекте [25, 26]. Импульсы поля с длинным фронтом ($t_f \geq 20$ нс) хуже проникают или совсем не проникают внутрь клетки, что приводит к уменьшению или отсутствию воздействия электроимпульсной обработки на внутреннее содержимое клетки [6].

3. Для достижения максимального инактивирующего эффекта нужно осуществлять обработку водосодержащей среды импульсами с минимально возможными фронтами и с оптимальной длительностью (для микроорганизмов с характерным размером $r \sim 1$ мкм, $t_{i\text{opt}} \sim 0,1-1$ мкс) при максимально возможной амплитуде напряженности, еще не приводящей к пробое среды. При этом наибольшая температура среды, растущая вследствие действия внешнего электрического поля, должна несколько превышать критическую, после которой инактивирующий эффект резко возрастает и становится необратимым. Следует отметить, что критическая температура ниже минимальной температуры тепловой пастеризации, а время ее сохранения в обрабатываемом продукте существенно меньше, чем время тепловой пастеризации.

4. К высоковольтным импульсным установкам по электронно-ионной обработке водосодержащих пищевых продуктов должны предъявляться следующие требования:

а) высоковольтные генераторы импульсных напряжений должны обеспечивать получение на низкоомной (10–100 Ом) нагрузке импульсов с амплитудой ≥ 100 кВ, фронтом (≤ 20 нс), частотой следования импульсов ≥ 100 Гц и средней мощностью в нагрузке от 50 кВт и более. При этом генераторы должны быть технологичными, то есть:

- обеспечивать высокую производительность – 1000 кг/ч и более;
- иметь низкие удельные энергозатраты ≤ 10 кВт/м³;

– иметь простую, надежную и ремонтно-пригодную конструкцию и быть безопасными в работе;

– быть электромагнитно-стойкими и совместимыми в работе с другими устройствами;

– иметь высокий ресурс – $10^{10}-10^{11}$ импульсов;

б) рабочая камера (система рабочих камер) как наиболее критичный элемент из целого ряда устройств и систем высоковольтной импульсной установки должна сочетать в технологическом варианте трудно совместимые характеристики, то есть:

– иметь предельно высокие, но меньше пробивных рабочие напряженности (≥ 100 кВ/см и более) электрического поля, близкого к однородному;

– выдерживать высокие напряжения (≥ 100 кВ);

– иметь высокий ресурс ($\sim 10^{10}$ импульсов и более);

– пропускать большие импульсные токи (~ 10 кА и более);

– выдерживать большие средние мощности (от 50 кВт и более).

Рабочие камеры могут выполняться проточными или стационарными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов В.Г., Гашимов А.М., Курбанов Э.Д. Исследование структуры наносекундного стримерного разряда методом электрографии. *Техническая электродинамика*. 2009, (6), 17–22.
2. Kuzmenko M.E., Mitichkin O.V., Bezlepkin A.I., Kostyuchenko S.V., Kudryavtsev N.N., Pecherkin V.Ya. Experimental Exploration of the Low Pressure Amalgam Lamp at the Increased Power of the Discharge. *High Temperature*. 2000, **38**(3), 487–488.
3. Mammadov N.A., Davudov B.B., Dashdamirov K.M., Sadikhzadeh G.M., Alekberov Sh.Sh. Using of Ozone Technology during Biological and Chemical Processes and Polluted Water Purification. *IJTPE*. 2013, Issue 17, Vol. 5, No. 4, 184–189.
4. Курбанов Э.Д. Комплексное исследование характеристик наносекундного стримерного разряда в резко неоднородном поле при наличии в промежутке диэлектрических пластин. *Известия НАН Азербайджана*. 2009, **29**(5), 20.
5. Кужекин И.П., Курбанов Э.Д. Сильные электрические поля и импульсные разряды в воде. *Вестник МЭИ*. 2008, (2), 33–36.
6. Gashimov A.M., Kurbanov E.D. The Influence of High-voltage Impulse Treatments on Biological Cells. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2009, **45**(5), 411–414.
7. Gurbanov E.J. Environmentally Clear Methods of Water Disinfection. *IJTPE*. 2014, Issue 18, Vol. 6, No. 1, 34–38.
8. Gurbanov E.J. Plasma Processes in Water under Effect of Short Duration Pulse Discharges. *The 66-th Annual*

- Gaseous Electronics Conference GEC-2013, Bulletin of the APS*. Princeton (USA), September-October 2013, **58**(8), p. 47.
9. Голубев В.Н., Жиганов И.Н. *Пищевая биотехнология*. М.: ДеЛи Принт, 2001. 123 с.
 10. Лейстнер Л. Значение барьерной технологии при сохранении качества пищевых продуктов. *Мясная индустрия*. 1998, (2), 23–25.
 11. Флауменбаум Б.Л. *Основы консервирования пищевой продукции*. М.: Легк. пищ. пром-сть, 1982. 272 с.
 12. Работнова И.Л. *Роль физико-химических условий среды в жизнедеятельности микроорганизмов*. М.: АН СССР, 1957. 275 с.
 13. Barbosa-Canovas G.V., Gongora-Nieto M.M., Pothakamury U.R., Swansson B.G. *Preservation of Foods with Pulsed Electric Fields*. Washington, San Diego: Academic Press, 1999. 200 p.
 14. Tsong T.Y. Review: On Electroporation of Cell Membranes and Some Related Phenomena. *Bioelectroch Bioener*. 1990, **24**, 271–295.
 15. Coster H.G., Zimmerman U. The Mechanism of Electrical Breakdown in the Membranes of *Valonia Untricularis*. *J Membrane Biol*. 1975, **22**, 73–90.
 16. Dimitrov D.S. Electric Field – Induced Breakdown of Lipid Bilayers and Cell Membranes: A thin Viscoelastic Model. *J Membrane Biol*. 1984, **78**, 53–60.
 17. Jayaram S., Castle G.S. and Margaritis A. Kinetics of Sterilizations of *Lactobacillus Brevis* by the Application of High Voltage Pulses. *Biotechnol Bioeng*. 1992, **40**(11), 1412–1420.
 18. Palaniappan S., Sastry S.K. and Richter E.R. Effects of Electricity on Microorganisms: A Review. *J Food Proc. Pres*. 1990, **14**, 393–414.
 19. Harrison S.L. *High Intensity Pulsed Electric Field and High Hydrostatic Pressure Processing of Apple Juice*. Ph. D. Dissertation. Washington State University. Pullman, Washington, 1996. 49 p.
 20. Harrison S.L., Barbosa-Canovas G.V. and Swanson B.G. *Sacchromyces Cerevisiae* Structural Changes Induced by Pulsed Electric Field Treatment. *Lebensm Wiss Technol*. 1997, **30**, 236–240.
 21. Quass D.W. *Pulsed Electric Field Processing in the Food Industry (A Status Report on PEF CR-109742)*. Toledo, OH: Food Technology Alliance, 1997. 50 p.
 22. Angersbach A., Heinz V. and Knorr D. Effects of Pulsed Electric Fields on Cell Membranes in Real Food Systems. *Innov. Food Sci. & Emerg. Technol*. 2000, **1**, 135–149.
 23. Волькенштейн М.В. *Биофизика*. М.: Наука, 1988. 592 с.
 24. Шваб А. *Измерения на высоком напряжении: Измерительные приборы и способы измерения*. М.: Энергоатомиздат, 1983. 264 с.
 25. Schoenbach K.H., Peterkin F.E., Alden R.W. and Beebe S.J. The Effect of Pulsed Electric Fields on Biological Cells: Experiments and Applications. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 1997, **25**(2), 284–292.
 26. Blank M. Coupling of AC Electric Fields to Cellular Processes. *First International Symposium on Non-thermal Medical/Biological Treatments Using Electromagnetic Fields and Ionized Gases. Electromed 99. Symposium Record Abstracts*. Norfolk, Virginia, USA. Norfolk VA, USA, 12–14 April 1999, p. 23.

Поступила 03.07.15

После доработки 24.07.15

Summary

The present article is devoted to the energy efficient and environmentally safe methods of electronic treatment of water-containing foodstuffs in order to extend their shelf life without changing their initial nutrition and biological properties. It is shown that high-voltage electric pulse treatment, instead of thermal pasteurization and sterilization, of fluid foodstuffs, is the least power-intensive in both the processing time and the temperature of heating the medium. It is revealed that the complete inactivation of microorganisms in the treated liquid medium is reached when the high-voltage installation meets the following requirements: temperature of heating the medium in the discharge chamber is higher than the critical one and is ~ 70°C; the high electric field intensity between the electrodes does not cause breakdown of the medium; the pulse amplitude is maximal; the pulse front is minimal (not over 20 ns) and the pulse duration is optimally long (not less than 100 ns). It is specified that the high-voltage pulse treatment with these parameters leads to the improvement of properties of the treated drinks, acquisition of new healthy properties, and extension of their shelf life.

Keywords: electric pulse treatment, water-containing medium, crude milk, extracts of juices, red wine, pulse front, pulse duration, high-voltage installation, inactivation of microorganisms, electric field intensity, heating temperature.

Особенности получения молочной кислоты из частично депротеинизированной сыворотки

И. И. Вуткарева, М. К. Болога

Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: irinavutkareva@yahoo.com

Обосновывается целесообразность совмещения ферментации молочной сыворотки и электролизного выделения молочной кислоты, что обеспечивает высокую степень утилизации лактозы. Разработана схема ферментирования лактозы обработанной сыворотки штаммами термоустойчивых молочнокислых бактерий *L. acidophilus* и дрожжевым экстрактом с последующим получением молочной кислоты в диафрагменном электролизере. При малых токах, позволяющих поддерживать необходимую температуру и продолжительность электролиза, создаются благоприятные условия для получения молочной кислоты. Ферментативный гидролиз и электрофизическое выделение молочной кислоты перспективны для утилизации лактозы и экологической безопасности.

Ключевые слова: молочная кислота, ферментация, электролизер.

УДК 579.663

ВВЕДЕНИЕ

Молочная кислота используется в качестве регулятора кислотности в производстве продуктов переработки плодов и овощей, пива, безалкогольных напитков, хлебобулочных изделий, кожевенной, парфюмерной промышленности благодаря высоким диффузионным свойствам, сильному антимикробному действию. Мировой рынок молочной кислоты характеризуется ежегодными значительными объемами и неизменным увеличением спроса [1], необходимостью решения проблемы полной переработки молочной сыворотки, обусловленной также ужесточением требований к охране окружающей среды [2]. Молочная сыворотка – универсальная среда для культивирования молочнокислых микроорганизмов при получении молочной кислоты.

Молочнокислое брожение во многом сходно со спиртовым, отличие заключается в том, что при нем пировиноградная кислота не декарбонизируется, как при гликолизе в животных тканях, а восстанавливается с участием лактатдегидрогеназы за счет водорода НАДН₂ [3]. Таким образом, при молочнокислом брожении пировиноградная кислота (пируват) под действием фермента лактатдегидрогеназы восстанавливается в молочную кислоту (рис. 1). Оптимум pH реакции зависит от температуры, концентрации субстрата. Кроме того, для протекания реакции необходимо наличие в среде ионов магния, с которыми комплексно связывается молекула аденозинтрифосфорной кислоты в качестве кофермента.

Пировиноградная кислота образует комплекс фермент-субстрат, который в дальнейшем легко распадается с образованием уксусного альдегида, тиаминпирофосфата и углекислоты.

Скорость всей ферментативной реакции зависит непосредственно от кислотности среды и способности СС-оксигруппы отдавать свой протон. Большое значение имеет состав раствора, особенно pH и температура.

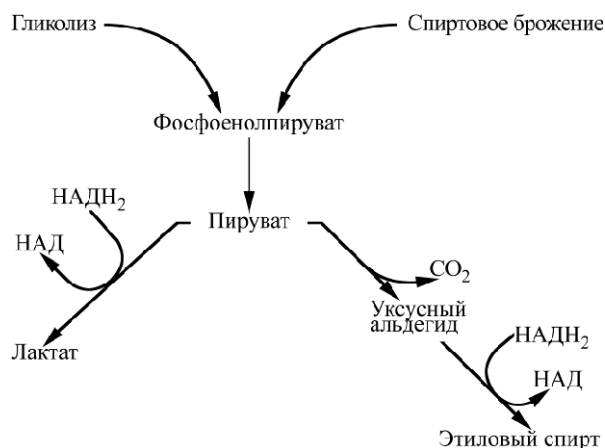


Рис. 1. Схема процесса молочнокислого (гомоферментативного) и спиртового брожения НАД, НАДН₂ – кофермент никотинамидадениндинуклеотид.

Важными в части оптимизации выделения молочной кислоты из сыворотки являются процесс молочнокислого брожения, применение оптимальных условий для роста культур микроорганизмов – продуцентов молочной кислоты и эффективность кислотообразования. В настоящее время применяются современные технические средства и способы разделения фаз при выделении, очистке и концентрировании растворов, что определяет получение целевого продукта более высокого качества [4].

Представляется целесообразным обоснование электрохимического способа получения молочной кислоты из вторичного сырья молочной промышленности – сыворотки, совмещающего

ее ферментацию молочнокислыми микроорганизмами и электролизное выделение образующейся кислоты, молекулы которой приобретают отрицательный заряд вследствие отщепления атома водорода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Посредством таких факторов, как источники азота и углерода, pH, температура, способом предварительной обработки сыворотки с целью частичной депротеинизации можно влиять на жизнедеятельность культуры – продуцента молочной кислоты. В работе использованы штаммы *L. acidophilus*, среда культивирования – частично депротеинизованная, пастеризованная молочная сыворотка. Источник углерода в среде – лактоза сыворотки, источник азота – дрожжевой экстракт. Для приготовления дрожжевого экстракта дрожжи *Saccharomyces cerevisiae* смешивали с дистиллированной водой в соотношении 3:1 и полученную суспензию с содержанием 600 г дрожжевых клеток в 1 литре воды разогревали при помешивании до 45°C и выдерживали 18–24 часа. Для остановки процесса суспензию пастеризовали 5 минут при 93°C, охлаждали, затем смешивали с закваской молочнокислых бактерий *L. acidophilus*. Закваска готовилась на пастеризованной, частично депротеинизованной сыворотке ферментированием ее суспензией в соотношении 1:5 и культивированием более суток в термостате при 37°C без аэрации. Посевная доза – 5% 18–24-часовой культуры.

Тепловая обработка молочной сыворотки меняет биологическую ценность среды, делая ее более благоприятной для роста микроорганизмов, так как происходит частичный гидролиз лактозы и сывороточных белков с высвобождением более легкоусвояемых продуктов полураспада. Через 24, 48 и 72 часа измеряли количество ферментированной молочной кислоты.

Количество жизнеспособных клеток (КОЕ/мл) определяли методом 10-кратных разведений пробы и высевом на агаризованную среду MRS.

Количество кислоты (титруемую кислотность) определяли титрованием 0,1N гидроксидом натрия (количество молочной кислоты рассчитано в °Т – градусах Тернера). Идентификацию органических кислот проводили ядерно-магнитно-резонансной спектроскопией, определялось содержание молочной, уксусной, янтарной кислот, этанола [5]. Для дальнейшего получения молочной кислоты применяли обработку в электролизном устройстве. Предварительно для частичного осаждения белковых фракций сыворотки и предотвращения закупорки мембран применяли тепловую обработку: нагрев до 93°C

и выдержка 15 минут, центрифугирование.

Процесс электрообработки осуществляли в диафрагменном электролизере, разделенном ионоселективной мембраной, со стальным катодом и графитовым анодом. Электролиз проводили при начальных pH от 3,6 до 4,3. Величину тока контролировали в процессе эксперимента при постоянном напряжении 29 В. Отбор проб осуществляли из катодной камеры электролизера в процессе электрообработки. Так как расстояние между катодом и анодом составляет около 3 см, а катодное и анодное пространства разделяются диафрагмой, перемешивание и отбор электролита из отдаленных от катода зон исключаются. Отбор электролита из прилегающего к катоду слоя, исходя из толщины диффузионного слоя (около 0,1 см), проводился через равные промежутки времени после начала электролиза. Продолжительность опыта – 50 минут. Анодную камеру, камеру концентрирования заполняли слабым раствором электролита – 0,1% раствором NaHCO_3 . Кроме того, проводились эксперименты по влиянию электрообработки на осветленную с добавлением гидрофосфатов кальция ферментируемую сыворотку с целью дальнейшей ферментации в катодной камере. Для этого сыворотку обрабатывали кислотой солью фосфата Ca – $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CaCl_2 , увеличивая исходную концентрацию гидрофосфатов кальция на 10–15 ммоль/л [6].

Параллельно использовались предварительное термическое осаждение белка и ферментация сброживаемой сыворотки в катодной камере электролизера с последующим получением молочной кислоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе обработки сыворотки и исследования влияния pH при разных видах брожения в первые 10 минут можно отметить резкое увеличение активной кислотности, обусловленное прежде всего миграцией ионов (рис. 2, 3). Затем рост активной кислотности замедляется, что связано с высокой титруемой кислотностью среды в катодной камере.

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод о преимуществе образцов с более ферментированной (кислой) сывороткой, при которой происходит полная диффузия молочной кислоты из катодной камеры в камеру концентрирования. Кривые кислотосодержания неферментированной и слабоферментированной сыворотки схожи и указывают на идентичность процессов кислотонакопления в сыворотке при pH 3,9–4,75.

Оптимальные результаты по концентрированию молочной кислоты получены в случае, когда

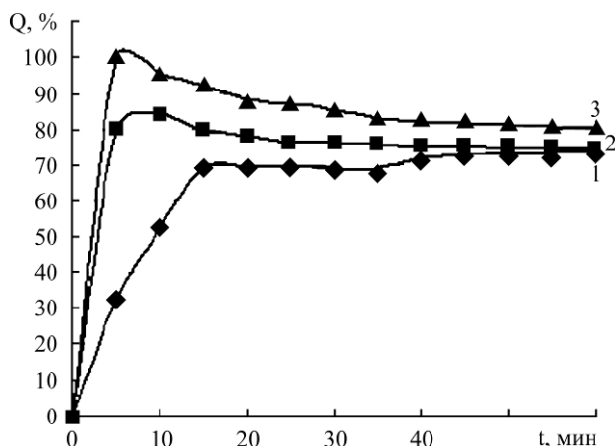


Рис. 2. Кислотонакопление в камере концентрирования электролизера: сыворотка неферментирована, pH исходной сыворотки 4,7 – 1; сыворотка ферментирована до: pH 3,6 – 2; pH 3,7 – 3.

сыворотка сброжена до pH 3,7. Основной объем молочной кислоты, имеющейся в сыворотке, мигрирует в камеру концентрирования в первые 10 минут. Но сыворотка в катодной камере остается кислой, что указывает на возможность совмещения ферментации и электролизного получения молочной кислоты в ее чистом виде, а не лактата кальция с последующей обработкой серной кислотой, как принято в современном производстве.

Следует указать на максимально допустимую температуру процесса. Сильное нагревание сыворотки в течение длительного времени может привести к термической денатурации белковых фракций, нарушению структурных свойств среды и разрушению кислот. Исключение необратимых изменений составных частей сыворотки при температурном воздействии в процессе электрообработки обеспечивается подбором температурного режима и продолжительности концентрирования. В зависимости от условий – силы тока, кислотности среды – температура при электрообработке колеблется от 20 до 45°C. Такие факторы, как вязкость продукта, структура белковых фракций, кристаллизация лактозы, определяют целесообразный предел – около 45°C. Этим обеспечивается наиболее полное сохранение исходных свойств сыворотки.

При постоянном напряжении 29 В наблюдается рост температуры до 45°C в случае сыворотки, сброженной до pH 3,7 (рис. 4).

Поскольку температура предопределяется силой тока в системе, сбраживание сыворотки в электролизере возможно при I ниже 1–1,2 А (рис. 5).

Параллельно, вместо предварительного теплового осаждения белка, для интенсификации коагуляции белковых соединений проводили опыты по выделению β -лактоглобулина, увеличивая исходную концентрацию гидрофосфатов кальция на 10–15 ммоль/л. Сыворотку обрабаты-

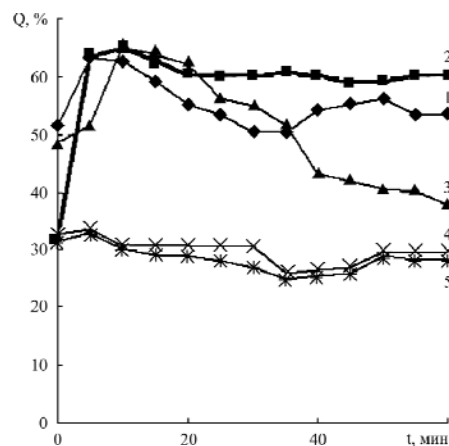
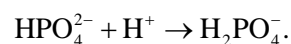


Рис. 3. Зависимость кислотосодержания от продолжительности электрообработки. Катодная камера: сыворотка ферментирована до: pH 3,9 – 1; pH 4,3 (спиртовое брожение) – 2; pH 3,7 – 3; сыворотка неферментирована, pH 4,7 и 4,75 – 4 и 5.

вали кислой солью фосфата Ca – $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CaCl_2 . Выделение белка с использованием гидрофосфатов кальция достигает насыщения при pH 6,6–7 [6]. Далее в осветленную таким методом сыворотку вносили лактосбраживающую культуру микроорганизмов и после 16-часовой ферментации при 37°C сыворотку подвергали электрообработке при малой силе тока (1–0,2 А) в течение 7 часов. Результаты представлены в табл. 1.

Токи малой величины (табл. 1) действуют несколько угнетающе на развитие молочнокислых бактерий, но стимулируют развитие дрожжевой микрофлоры. В ходе опыта (контроля) наблюдается пониженное количество микроорганизмов по сравнению с пробой, прошедшей электрообработку. То есть микроорганизмы в камере продолжали сбраживание сыворотки (титруемая кислотность в камере довольно высока), несмотря на то, что основной объем молочной кислоты мигрировал в камеру концентрирования.

Буферные свойства фосфатов проявляются во взаимном переходе гидрофосфатов в дигидрофосфаты и обратно. При образовании кислоты часть гидрофосфатов переходит в более кислые дигидрофосфаты:



Так как анион H_2PO_4^- слабо диссоциирует на H^+ и HPO_4^{2-} , то pH сыворотки почти не изменяется, а титруемая кислотность возрастает. Это объясняется тем, что при определении активной кислотности учитывают только ионы водорода, находящиеся в растворе. При определении титруемой кислотности в реакцию со щелочью вступают не только свободные, но и связанные H-ионы.

Несовпадение активной и титруемой кислотности объясняется буферностью сыворотки, которая обусловлена содержанием белков и смеси фосфа-

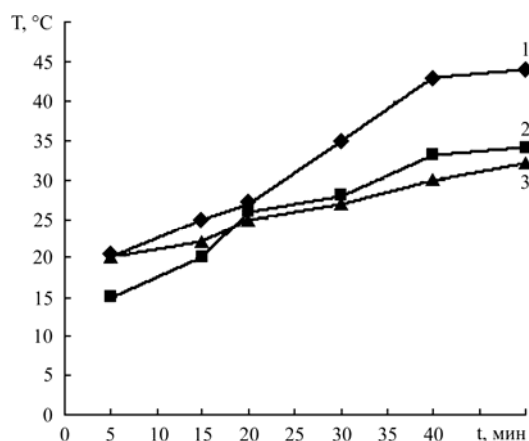


Рис. 4. Изменение температуры сыворотки при электрообработке: сыворотка ферментирована до: pH 3,7 – 1; pH 4,3 – 2; неферментированная сыворотка – 3.

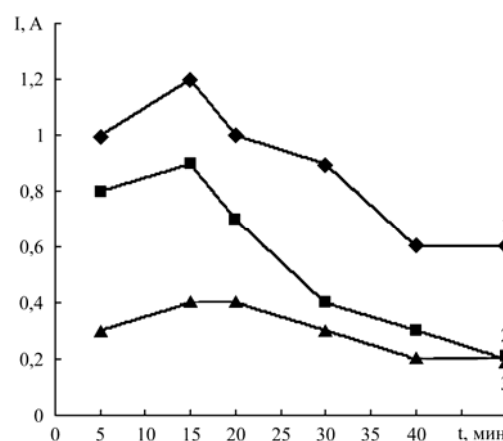


Рис. 5. Изменение силы тока при электрообработке: сыворотка сброжена до: pH 3,7 – 1; pH 4,3 – 2; сыворотка неферментирована – 3.

Таблица 1. Показатели исходной, осветленной сыворотки до и после ферментации и электрообработки. Сбраживание в катодной камере

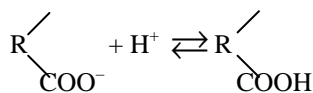
Опыт	τ , час	pH	$^{\circ}\text{T}$	КОЕ
ИМС		4,80	48	
ОС		7,05		
Культура	24	3,62	118	10^6
ОС+К до ферментации		5,08		
ОС+К после ферментации	40	3,60	118	5000
КК после опыта	47	4,18	84	3200
ОС+К контроль		3,60	120	320

Условные обозначения: ИМС – исходная молочная сыворотка; ОС – осветленная сыворотка; К – культура молочнокислых бактерий; КОЕ – количество колоний микроорганизмов в 1 мл раствора, $^{\circ}\text{T}$ – градусы Тернера.

Таблица 2. Сбраживание в катодной камере при $I = 0,2 \text{ A}$

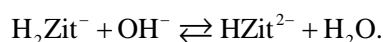
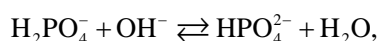
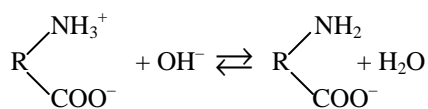
T , мин	pH, катодная камера	$V_{\text{титр}}$, катодная камера, $^{\circ}\text{T}$	pH, анодная камера	$V_{\text{титр}}$, анодная камера, $^{\circ}\text{T}$
	3,60		7,7	
	3,62	118		
60	3,90	98	3,45	26
150	4,15	90	3,15	42
210	3,75	84	2,65	54
420	4,18	74	2,25	104

тов. Буферные свойства белков сыворотки объясняются наличием аминных и карбоксильных групп. Карбоксильные группы вступают в реакцию с образующейся молочной кислотой:



Кислотная диссоциация белков незначительна, поэтому активная кислотность остается почти прежней, а титруемая повышается.

При добавлении к сыворотке щелочи белки и соли реагируют следующим образом:



При добавлении кислоты или щелочи pH сыворотки изменится, если будет превышена бу-

ферная емкость. Следовательно, чем больше в сыворотке содержится буферных веществ, тем больше потребуется кислоты для изменения pH.

Результаты применения только термического осаждения белка представлены в табл. 2.

Буферность биологических жидкостей имеет большое значение для живого организма, это своего рода защита от возможного резкого изменения pH, влияющего неблагоприятно (или губительно). Буферные свойства составных частей молока и сыворотки играют большую роль и при изготовлении кисломолочных продуктов и сыра. Так, pH кефира при титруемой кислотности 80°T равен 4,76, что характерно для спиртового брожения. Аналогично в сыре при высокой титруемой кислотности pH составляет лишь 5,3–5,5, что объясняется буферными свойствами белков сырной массы.

При такой активной кислотности в продуктах и ферментируемых растворах возможно развитие

молочнокислых микроорганизмов, что и используется при сбраживании в катодной камере электролизера при малых токах. Лучший результат получен при предварительной ферментации сыворотки до pH 3,7 (рис. 6). Последние три пика на спектрограмме соответствуют содержанию уксусной, молочной кислот и этанола. Из данных спектроскопии видно, что культура *L. acidophilus* и дрожжи *Saccharomyces cerevisiae* являются возбудителями гомоферментативного молочнокислого брожения, так как более 90% всех выделяемых органических кислот составляет молочная кислота.

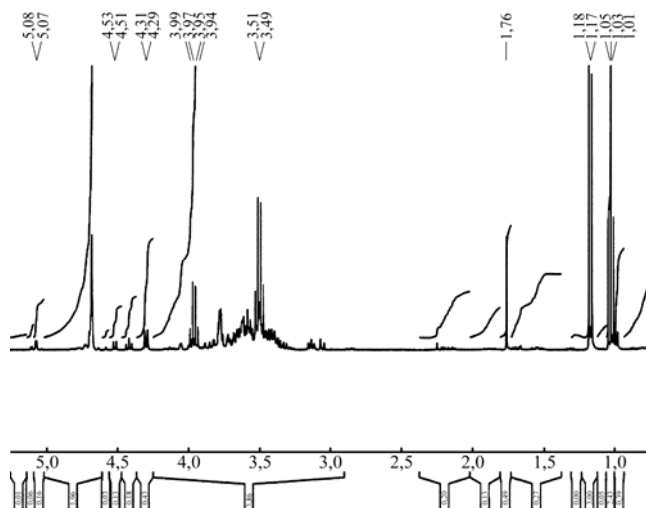


Рис. 6. Спектроскопия сыворотки из катодной камеры, сброженной до pH 3,7.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ферментация и последующая электрообработка с целью выделения молочной кислоты обусловлены высокой титруемой кислотностью раствора. Сдвиг pH среды в щелочную сторону сопровождается уменьшением биосинтеза лактатдегидрогеназы.

Применение предварительного термического осаждения белковых фракций сыворотки, без внесения дополнительных фосфатов, обеспечивает чистоту полученной молочной кислоты.

Основной объем молочной кислоты переходит в анодную камеру в первые 10–15 минут (в опытах с предварительной ферментацией), далее молочная кислота частично окисляется до уксусной, и для получения молочной кислоты в чистом виде необходим электролизер с дополнительной мембраной в прианодной зоне.

Данный способ получения молочной кислоты позволяет сократить продолжительность обработки ферментированной сыворотки без перегрева и выделить молочную кислоту в чистом виде, а не лактаты, получать L(+)-форму молочной кислоты при оптимальных режимах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свириденко Ю.Я., Волкова Т.А. Эффективный подход к переработке молочной сыворотки. *Молочная промышленность*. 2012, (7), 44–46.
2. Евелева В.В. Технологические инновации в производстве пищевой молочной кислоты. *Пищевая промышленность*. 2014, (4), 26–28.
3. Илушка И.В., Доценко С.П. Влияние основных факторов процесса культивирования на кислотообразующую способность продуцента молочной кислоты *Lactococcus lactis* CH5. *Научный журнал Кубанского государственного аграрного университета*. 2012, **82**(8), 1–10.
4. Патент РФ №2469548 С1 Легарт Еис Хеффнер (ДК). *Гомоферментированные продукты*. Опубликовано: 2010.08.27.
5. William A. Bubb. NMR Spectroscopy in the Study of Carbohydrates: Characterizing the Structural Complexity. *Concept Magn Reson A*. 2003, **19A**(1), 1–19.
6. Патент РФ № 2065703 С1 Болога М.К., Пыргару Ю.М., Наконечная Л.А. *Способ изоэлектрической коагуляции белков молочной сыворотки и электролизер для его осуществления*. Опубликовано: 1996.08.27.

Поступила 14.07.15

Summary

The expediency of combining fermentation of whey and electrophoretic isolation of the formed lactic acid, which ensuring a high degree of lactose utilization, is substantiated. The scheme of the treated whey lactose fermentation by *L. acidophilus* thermo-resistant lactic acid bacteria and the yeast extract was worked out. Further production of lactic acid takes place in the diaphragm electrolyzer chamber. So, at a low current density, which allows maintaining the necessary temperature and duration of electrolysis, favorable conditions are created for the formation of lactic acid. The fermentative hydrolysis and electro-physical isolation of lactic acid are promising in solving the problems of utilization of lactose in an ecologically friendly way.

Keywords: lactic acid, fermentation, electrolyzer.

Павлу Николаевичу Белкину – 70 лет



Известному ученому в области электрофизических (электрохимических) методов обработки материалов, профессору Костромского государственного университета им. Н.А. Некрасова, доктору технических наук Павлу Николаевичу Белкину 11 августа исполнилось 70 лет. Родился в г. Днепропетровске в семье научного работника. Впоследствии отец, Николай Иванович Белкин, стал доктором биологических наук, профессором, проректором по науке Кишиневского государственного университета. В Кишиневе же Павел оканчивает с отличием среднюю школу и в 1963 году поступает на физический факультет Московского государственного университета. Возвратившись в Кишинев, Павел Николаевич начинает исследовательскую деятельность в Институте прикладной физики АН Молдавской ССР под руководством академика Б.Р. Лазаренко, его основателя и первого директора. Проблемами, над которыми работал в этот период Павел Николаевич и решение которых было положено в основу кандидатской (Исследование процесса нагрева анода и поверхностного насыщения сталей азотом и углеродом в электролитной плазме, 1979), а затем и докторской диссертации (Химико-термическое упрочнение стальных изделий при анодном электролитном нагреве, 1991), были создание теоретических основ, технологий анодной электрохимико-термической обработки поверхности и оборудования для нее. Начало формирования ныне широко известной школы профессора П.Н. Белкина в области управления процессами электрохимико-термической обработки поверхности связано с Институтом прикладной физики, где им были разработаны основы теплофизической модели процесса и его применения для скоростной нитрозакалки среднеуглеродистых и цементации малоуглеродистых сталей.

После переезда в 1991 году в Кострому Павел Николаевич преподает на кафедре общей физики Костромского госуниверситета, где возглавляет группу молодых исследователей электрохимико-термической обработки поверхности. Особенно-

стью костромской школы исследователей и разработчиков является комплексность подхода к проблеме, включая решение теплофизических, материаловедческих, электрохимических, химических и электрофизических задач, а также проблем, связанных с созданием оборудования. Проф. П.Н. Белкин – автор трех монографий, в том числе двухтомного издания «Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов» (М.: «Техносфера», 2011), около 300 научных и методических работ, изобретений; под его руководством защищено 8 диссертаций на соискание ученой степени кандидата технических наук. Благодаря научной активности Павла Николаевича Кострома стала центром проведения ряда международных конференций по электрохимическим и электролитно-плазменным методам модификации металлических поверхностей. Проведены четыре и в 2016 году планируется пятая конференция. Павел Николаевич – член редколлегии журнала «Электронная обработка материалов» (“Surface Engineering and Applied Electrochemistry”) и рецензент ряда журналов издательства “Elsevier”. Значительная часть его работ опубликована в журнале «Электронная обработка материалов», основанном Б.Р. Лазаренко, достойным продолжателем дела которого является Павел Николаевич.

Будучи прирожденным исследователем и педагогом, профессор П.Н. Белкин стал известным специалистом не только в области его непосредственной профессиональной деятельности. В частности, он является автором широко известного в России вузовского учебника «Концепции современного естествознания» (М.: «Высшая школа», 2004). Совершенно очевидно, что влияние Павла Николаевича на развитие науки и образования трудно переоценить.

Профессор П.Н. Белкин встретил свое 70-летие в расцвете творческих сил. Редколлегия журнала «Электронная обработка материалов» желает юбиляру здоровья, новых творческих успехов, исполнения надежд и ожиданий!

Коллеги