

# Влияние структуры и морфологических особенностей нанокремнистого компонента на электрофизические свойства фторопластовых композиционных материалов

Т. Г. Авраменко<sup>а</sup>, Г. А. Максимова<sup>б</sup>, Е. А. Иваненко<sup>а</sup>,  
В. В. Михайлов<sup>с</sup>, И. П. Шевченко<sup>а</sup>, С. Л. Рево<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,

ул. Владимирская, 64/13, г. Киев, 01601, Украина, e-mail: [revo@univ.kiev.ua](mailto:revo@univ.kiev.ua)

<sup>б</sup>Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины,

ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03680, Украина,

<sup>с</sup>Институт прикладной физики АН Молдовы,

ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова

Рассмотрены особенности укладки и контактирования частиц термически расширенного графита (ТРГ) разной дисперсности при его сжатии и проанализировано влияние морфологии углеродного наполнителя на электрофизические свойства наноконпозиционных материалов (НКМ) с фторопластом. С помощью четырех-, трех- и двухэлектродных схем измерений изучены электросопротивление и диэлектрическая проницаемость НКМ. Экспериментально установлено, что при увеличении среднего размера поперечного сечения частиц ТРГ от 40 до 500 мкм порог перколяции, определенный по концентрационным зависимостям электросопротивления, смещается в область меньших концентраций наполнителя с 12,5 до 5,2 об.%. По этим данным были найдены критические индексы  $t$  для наноконпозиций и установлены закономерности образования электропроводящего кластера в полимерной матрице. Также показано, что уменьшение дисперсности углеродного компонента в НКМ влияет на процессы поляризации его частиц и приводит к увеличению его диэлектрической проницаемости.

*Ключевые слова:* термически расширенный графит, фторопласт, наноконпозиционный материал, удельное электросопротивление, диэлектрическая проницаемость.

УДК 539.21;537.312.7

## ВВЕДЕНИЕ

Создание наполненных углеродом полимерных композиционных материалов (ПКМ) дает возможность расширить сферу применения полимеров за счет формирования заданных характеристик, в частности их электропроводности. Первые из созданных электропроводящих ПКМ были наполнены сажей, природным графитом или техническим углеродом и использовались для изготовления резисторов [1]. В настоящее время для получения ПКМ с особыми электрофизическими свойствами используют целую гамму углеродных наполнителей, в том числе наноразмерных, а области их применения постоянно расширяются [2]. Низкий удельный вес, высокая коррозионная стойкость таких материалов дают им преимущества по сравнению с композициями, содержащими металлические наполнители. При этом форма, размеры частиц углеродного компонента, особенности его распределения в полимерной матрице существенно влияют на электропроводность материала. Так, экспериментальные значения порога перколяции ПКМ (критической концентрации электропроводящего наполнителя ( $C_0$ ), выше которой возникает электрическая проводимость материала), наполненных углеродными нанотрубками, может

колебаться в широких пределах от долей процента до нескольких процентов [3]. Это обусловлено различным соотношением длины и диаметра нанотрубок, их распределением в матрице и особенностями контактирования.

Сейчас много научных исследований сосредоточено на создании ряда углеродных нанонаполнителей с доступной ценой, именуемых в литературе как «graphite nanoplatelets» (графитовые наночешуйки) [4, 5]. Одним из перспективных представителей этого ряда является термически расширенный графит (ТРГ). В отличие от природного графита, который имеет типичную столбчатую структуру гексагональных плоскостей, где отдельные графеновые слои объединены в 3D кристалл, некоторые фрагменты частиц ТРГ разделены воздушными прослойками. Благодаря структурным особенностям частицы обладают пластичностью, поэтому исходный ТРГ легко прессуется и имеет достаточно высокую анизотропию электропроводности, которая может достигать 365 единиц [6].

Несмотря на множество работ, посвященных исследованию физических свойств ПКМ с графитовыми чешуйками, подробного описания влияния морфологии частиц измельченного ТРГ на особенности их контактирования и укладки в

матрице практически нет. В частности, не встречается информация о влиянии дисперсности ТРГ на порог перколяции и диэлектрическую проницаемость композиционного материала на основе фторопласта. Поэтому цель нашей работы – установить закономерности изменения электрофизических характеристик наноконпозиционного материала (НКМ) фторопласт 3 марки В (ФП) (матрица) – ТРГ (наполнитель) при изменении морфологии и дисперсности частиц наполнителя.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для изготовления образцов ПКМ использовали порошки ФП и диспергированного ТРГ. При расчетах принимали плотность ФП – 2,23 г/см<sup>3</sup>, плотность графита – 2 г/см<sup>3</sup>. Удельная поверхность исходного ТРГ составляет ~ 50 м<sup>2</sup>/г [7]. Диспергированный ТРГ получали путем его механического измельчения и последующего сепарирования на фракции (40–260 мкм). После тщательного перемешивания заданных пропорций порошков ФП и ТРГ смеси спекали в цилиндрической пресс-форме при температуре (488 ± 5) К и давлении ~ 40 МПа. Структуру поверхности образцов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии на приборах GSM – 840 и JEOL JSM-6490 при увеличении × 50, × 100, × 500, в отдельных случаях – × 1000 и × 3000. Измерение электросопротивления порошков ТРГ проводили в специальной ячейке двухэлектродным методом, а образцов ПКМ – с помощью стандартной четырехэлектродной схемы. Диэлектрическую проницаемость измеряли согласно ГОСТу 22372-77 на микрометрической ячейке, используя трехэлектродную схему измерения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

До измельчения исходные частицы ТРГ имеют свойственную им червеобразную форму (рис. 1а). Ранее проведенные экспериментальные исследования [7] показали, что вермикулярные частицы ТРГ представляют собой слоистый пакет графитовых пластин, толщина которых изменяется от единицы до сотен нанометров, при этом расстояние между ними варьируется в пределах от 10 нм до 10 мкм.

После диспергирования морфология частиц ТРГ меняется. В результате механического измельчения разрушается каркас червячков ТРГ, происходит фрагментация частиц на чешуйки. При этом частицы большего размера (260 мкм) представляют собой их отдельные элементы или же бесформенные пластинки с рваными краями, в то время как частицы большей дисперсности (~ 40 мкм) похожи на микродиски, форма которых стремится к равноосной (рис. 1б,в).

В работе [8] показано, что с уменьшением поперечного сечения дисперсных частиц ( $s$ ) < 10 мкм плотность их упаковки и насыпной вес ( $D$ ) увеличиваются. Это связано с изменением морфологии частиц и с образованием из них агрегатов. В случае исходного ТРГ с  $s$  > 260 мкм наблюдали обратный эффект. Здесь отдельные частицы уже можно рассматривать как агломераты графитовых наночешуек. При свободной насыпке исходный порошок ТРГ занимает значительный объем. Его насыпной вес составляет 0,015 г/см<sup>3</sup>. С уменьшением среднего размера частиц насыпной вес увеличивается (рис. 2). Так, для частиц ТРГ с  $s$  = 40 мкм он уже составляет  $D$  = 0,19 г/см<sup>3</sup>, что связано с изменением морфологии его частиц и уменьшением пористости.

Важной характеристикой порошка, которая определяется формой его частиц, гранулометрическим составом и распределением в объеме ячейки, является коэффициент заполнения, или packing factor ( $F$ ) [9]. Packing factor (коэффициент заполнения) определяет предел наполнения системы. Для монодисперсных сферических частиц при их статистически равномерном распределении  $F$  = 0,64 [9]. Если форма частиц отличается от сферической или же формируется структура из частиц наполнителя с их распределением, отличным от статистически равномерного, например каркасная структура, величина  $F$  уменьшается в результате роста объема пор, а полидисперсный состав частиц увеличивает  $F$ , так как частицы малых размеров распределяются между большими, то есть заполняют воздушное пространство. Таким образом, величина коэффициента заполнения характеризует как форму частиц, так и их пространственное распределение, то есть топологию фазы наполнителя в композиции.

Для частиц ТРГ различной дисперсности методом вибрационного уплотнения в воздушной среде были определены значения  $F$  (рис. 2). Интересным является то, что величина  $F$  для частиц исходного ТРГ составляет всего 0,0076, что обусловлено анизометричностью формы его частиц. С уменьшением среднего размера частиц до 40 мкм графитовые чешуйки лучше заполняют пористое пространство. При этом величина  $F$  порошка растет и составляет 0,085.

**Таблица 1.** Коэффициент заполнения частиц в образцах из порошка ТРГ различной дисперсности, скомпактированных под давлением 7 МПа

$s$ , мкм	80	120	180	260	500
$F$	0,41	0,42	0,45	0,47	0,61

При сжатии порошка ТРГ разной дисперсности  $F$ -фактор существенно увеличивается. При этом для частиц большей дисперсности ( $s$  = 80 мкм) величина  $F$  уже меньше, чем для

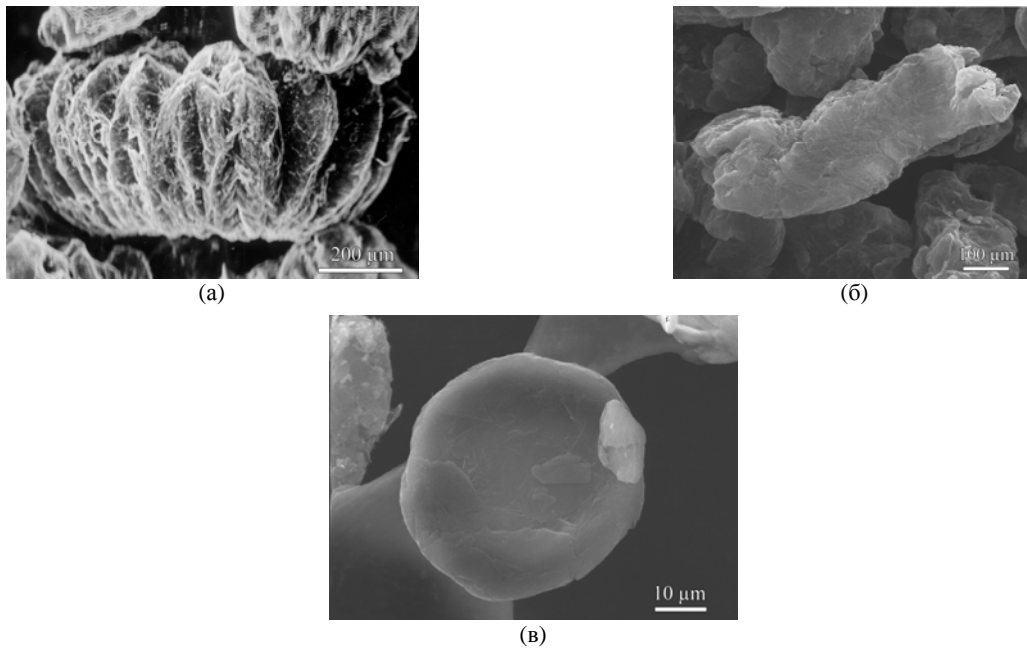


Рис. 1. Микроструктура ТРГ: (а) – исходного; (б), (в) – со средними размерами частиц 260 и 40 мкм.

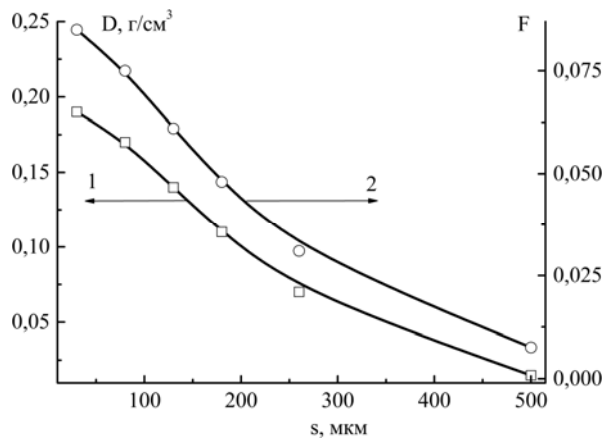


Рис. 2. Зависимость насыпного веса (1) и фактора упаковки (2) от среднего размера частиц ТРГ.

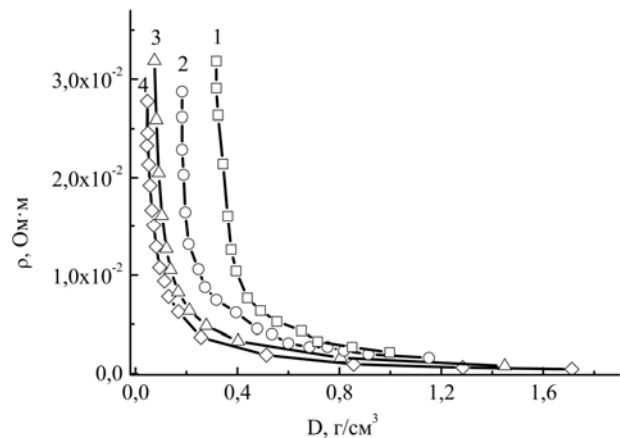
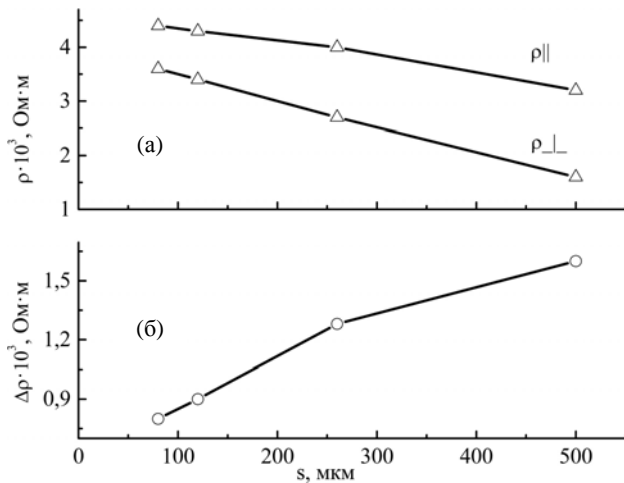


Рис. 3. Зависимости удельного электросопротивления ячейки с порошками ТРГ различной дисперсности  $s = 40$  (1), 120 (2), 260 (3), 500 (4) (мкм) от их плотности при сжатии.

частиц с  $s = 500$  мкм (см. табл. 1).

Определенную корреляцию изменений величины  $F$  можно наблюдать в связи с изменением электросопротивления. Больше уменьшается удельное электросопротивление ячейки ( $\rho$ ) при сжатии в ней менее дисперсного порошка ТРГ (рис. 3). Важным фактором, связанным с дисперсностью порошка и влияющим на электрическую проводимость системы, является наличие контактного сопротивления между частицами [10]. Проводимость контактов влияет на условия переноса заряда от одной частицы к другой и определяет электропроводность всей ячейки с порошком. Понятно, что реальные частицы ТРГ, благодаря своей морфологии, имеют шероховатую поверхность с микровыступами и углублениями, и контакт между двумя частицами происходит в основном точечно по отдельным микровыступам. При сжатии порошка частицы деформируются и контактные точки превращаются в

контактные пятна. При этом растет электропроводность ячейки. Таким образом, ниспадающие зависимости (рис. 3) характеризуют процессы упаковки и контактирования частиц ТРГ при их сжатии. На начальных стадиях сжатия исходного ТРГ происходят уплотнение каркаса пористой структуры и уменьшение размера воздушных прослоек. При этом червеобразные частицы ТРГ в основном хаотично распределены в объеме ячейки и контактируют между собой по микровыступам поверхностей частиц. При увеличении степени сжатия червеобразные частицы ТРГ начинают расслаиваться на чешуйки, плоскости которых выстраиваются перпендикулярно направлению сжатия. Материал уплотняется, что в целом способствует уменьшению его электросопротивления и росту плотности. С увеличением дисперсности ТРГ и приближением формы частиц к равноосной уменьшается вероятность их возможного расслоения при сжатии. Уплот-



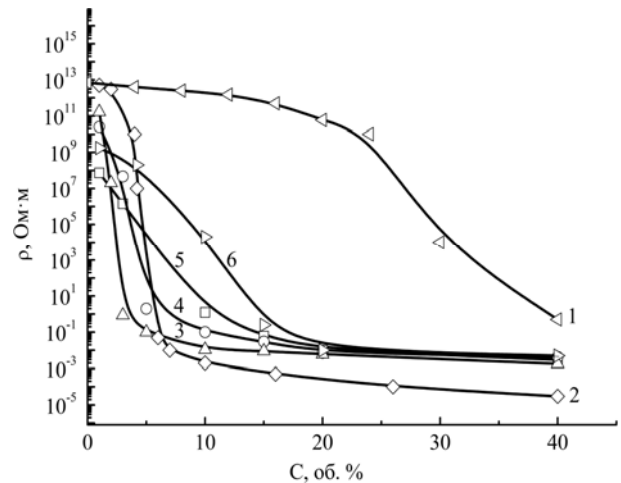
**Рис. 4.** Зависимости удельного электросопротивления ячейки с порошком ТРГ, измеренного вдоль ( $\rho_{\parallel}$ ) и поперек ( $\rho_{\perp}$ ) направления прессования (а), а также разницы ( $\Delta\rho$ ) этих удельных электросопротивлений (б) от дисперсности порошка.

нение пористой структуры плавно заканчивается процессом укладки и ориентации отдельных чешуек в плоскостях, перпендикулярных направлению действия давления. Так, плотность скомпактированных образцов исходного ТРГ составляет  $1,4 \text{ г/см}^3$ , в то время как для образцов ТРГ со средним размером частиц  $40 \text{ мкм}$  ее величина  $\approx 0,94 \text{ г/см}^3$ . Как известно, электросопротивление вдоль слоев графита небольшое (до  $10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ), а перпендикулярно слоям возрастает на несколько порядков. Отношение этих электросопротивлений для природного графита составляет  $\sim 10^4$ , для искусственного пиролитического  $\sim 10^3$ . На рис. 4 представлены зависимости изменения разности электросопротивления ячеек с диспергированным и исходным ТРГ, спрессованным до плотности  $1,4 \text{ г/см}^3$ , измеренного в двух взаимно перпендикулярных направлениях относительно направления сжатия, от дисперсности частиц.

Очевидно, что с увеличением дисперсности и приближением морфологии частиц к равноосной анизотропия сжатого ТРГ уменьшается на  $\sim 30\%$ . Кроме того, характерно, что основные изменения анизотропии происходят в диапазоне увеличения плотности сжимаемого порошка до величины  $\sim (0,3-0,5) \text{ г/см}^3$  (рис. 3), где удельное электросопротивление ячейки с порошком меняется практически на порядок (рис. 4).

#### УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ФП-ТРГ

Согласно теории перколяции [3, 7], при малых концентрациях наполнителя электропроводность композиции мало отличается от электропроводности матрицы. Структура КМ при этом представляет собой полимер с изолированными между собой частицами наполнителя или же их агре-

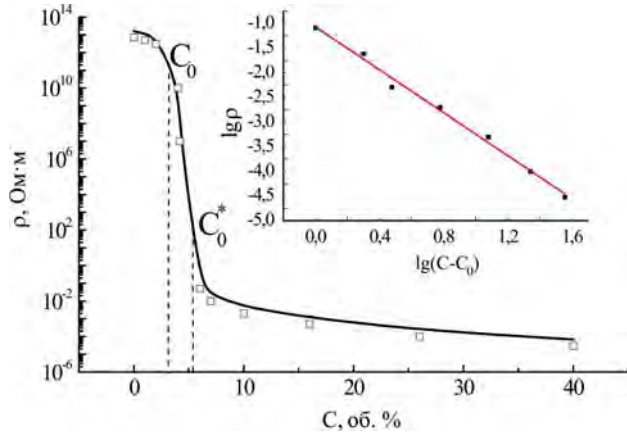


**Рис. 5.** Концентрационные зависимости удельного электросопротивления ПКМ ФП-спектрально чистый графит (1); НКМ ФП-исходный ТРГ (2) и ФП-дТРГ со средними размерами частиц ТРГ  $s = 260$  (3);  $180$  (4);  $80$  (5);  $40$  (6) (мкм).

гаций. При дальнейшем увеличении концентрации наполнителя ( $C$ ) и достижении ею порога перколяции  $C \approx C_0$  проводимость системы скачкообразно возрастает, материал становится электропроводным. Резкий переход из непроводящего в проводящее состояние происходит вследствие образования бесконечного кластера из частиц наполнителя. Образование бесконечного кластера интерпретируют как формирование в ПКМ электропроводящих путей в фазе наполнителя. Поэтому дальнейшее увеличение концентрации электропроводного компонента сопровождается плавным ростом проводимости композиции. На рис. 5 представлены зависимости величины удельного электросопротивления для образцов ФП-спектрально чистый графит (СЧГ) и ФП-диспергированный ТРГ (дТРГ) от концентрации наполнителя.

Представленные экспериментальные зависимости (рис. 5) имеют пороговый характер и могут быть описаны в рамках теории перколяции. В идеале, согласно теории решетчатых моделей узлов [11], проводимость должна изменяться скачком (на несколько порядков). В реальности же, как это видно из полученных кривых, падение электросопротивления происходит в некоторой узкой области концентраций, которая называется областью размазки [12] или шириной перколяционного перехода. Для таких систем можно выделить два перколяционных перехода  $C_0$  и  $C_0^*$  (рис. 6). Ахарони [13] в своей модели показал, что возникновение  $C_0$  и  $C_0^*$  можно связать с числом контактов, приходящихся на одну частицу наполнителя (проводящей фазы). Согласно этой модели, при  $C = C_0$  на одну частицу приходится один контакт, и композиция является непроводящей. Увеличение числа частиц ведет к росту количества контактов, и при  $C = C_0^*$  на одну

частицу приходится как минимум два контакта, частицы могут образовывать проводящие цепочки, и система становится проводящей. То есть в области перколяционного перехода происходит рост бесконечного кластера, который считается сформированным при  $C = C_0^*$ . Дальнейшее уменьшение электросопротивления связано с ростом проводящих ветвей бесконечного кластера при увеличении содержания проводящей фазы в материале.



**Рис. 6.** Концентрационная зависимость удельного электросопротивления КМ ФП-ТРГ. Вставка: логарифмическая зависимость  $\rho$  от  $\lg(C - C_0)$ .

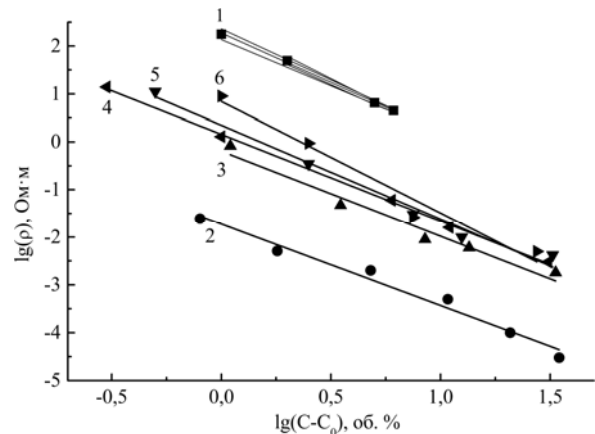
Зависимости  $\rho(C)$  для КМ ФП-дТРГ и ФП-СЧГ можно разделить на три участка: высокоомный, где удельное электросопротивление системы изменяется слабо, участок максимального изменения  $\rho(C)$  и промежуток минимального электросопротивления, что полностью соответствует теории перколяции и позволяет проанализировать процесс образования перколяционного кластера в рассматриваемых системах. В свою очередь, на экспериментальных зависимостях  $\rho(C)$  для КМ ФП-дТРГ высокоомный участок отсутствует, наблюдается падение удельного электросопротивления с последующим его минимальным изменением на низкоомном участке кривой. Это, а также различная ширина перколяционного перехода рассматриваемых систем связаны с различной площадью контактов между частицами углеродного компонента [14] и, как следствие, разной способностью частиц наполнителя образовывать проводящие цепочки в композиционной системе.

Пороговые зависимости удельного электросопротивления (рис. 5) можно описать в рамках теории перколяции скейлинговой зависимостью [15]:

$$\rho(C) \sim \rho_0 (C - C_0)^t, \quad (1)$$

где  $\rho_0$  – удельное электросопротивление электропроводной компоненты;  $C$  и  $C_0$  – произвольная и критическая концентрации электропроводной фазы;  $t$  – критический индекс.

По зависимостям  $\rho(C)$  для композиций ФП-СЧГ и ФП-ТРГ определили величину перколяционного перехода  $C_0$  как точку пересечения прямых линий, аппроксимирующих убывающий участок характеристики  $\rho(C)$  и низкоомную ветвь экспериментальной кривой [14]. Затем, используя приближенное значение порога перколяции, построили зависимости логарифма удельного электросопротивления от логарифма разницы  $(C - C_0)$  (рис. 7). Значение  $\rho$  брали в концентрационной области  $C > C_0$ .



**Рис. 7.** Зависимости логарифма удельного электросопротивления ( $\lg\rho$ ) от логарифма концентрации ( $\lg(C - C_0)$ ) для образцов КМ ФП-спектрально чистый графит (1), ФП-исходный ТРГ (2) и НКМ ФП-дТРГ со средними размерами частиц ТРГ  $s = 260$  (3); 180 (4); 80 (5); 40 (6) (мкм).

Используя метод наименьших квадратов, с помощью линейной аппроксимации зависимостей  $\lg\rho = f(\lg(C - C_0))$  (рис. 7) определили критический индекс  $t$ . Результаты расчетов перколяционных параметров для композиционных систем ФП-СЧГ и ФП-дТРГ приведены в табл. 2.

**Таблица 2.** Порог перколяции и критический индекс КМ ФП-графит и ФП-диспергированный ТРГ

Название ПКМ	Порог перколяции, $C_0$ , об.%	Критический индекс, $t$
ФП-графит	32	2,6
ФП-ТРГ (исходный)	5,2	1,76
ФП-ТРГ (260 мкм)	6,5	1,78
ФП-ТРГ (180 мкм)	7,5	1,96
ФП-ТРГ (80 мкм)	9	1,81
ФП-ТРГ (40 мкм)	12,5	2,3

Значение критического индекса для КМ ФП-исходный ТРГ равно 1,76, что соответствует модели трехмерной сетки с электропроводящими узлами из частиц ТРГ и заблокированными узлами из частиц фторопласта. При увеличении дисперсности ТРГ наблюдали рост значений как порога перколяции, так и критического индекса композиций. Это можно объяснить ухудшением непосредственного электрического контакта между электропроводящими частицами напол-

нителя и, в свою очередь, искажением трехмерной электропроводной сетки наполнителя.

Так как в результате диспергирования изменяется морфология частиц ТРГ, их форма приближается к равноосной (показано выше), то при этом нарушается равномерность распределения электропроводного компонента в матрице ПКМ, что связано с агломерацией мелких частиц наполнителя и образованием изоляционных областей из фторопласта. Смещение порога протекания в область больших концентраций для ПКМ ФП-ТРГ при уменьшении среднего размера частиц наполнителя связано с ухудшением способности частиц большей дисперсности образовывать непрерывные электропроводящие кластеры. Для решетчатых моделей, где перенос заряда в бесконечном кластере можно рассматривать как задачу протекания потока по узлам решетки, Г. Шером и Р. Залленом [16] было предложено соотношение, позволяющее связать долю объема, заполненного сферами, при которой возникает проводимость, с параметрами решетки [17]:

$$C_0 = X_C \cdot F, \quad (2)$$

где  $X_C$  – критический параметр, характеризующий тип распределения проводящей фазы. Экспериментальная зависимость между  $F$  и  $C_0$  представлена на рис. 8.

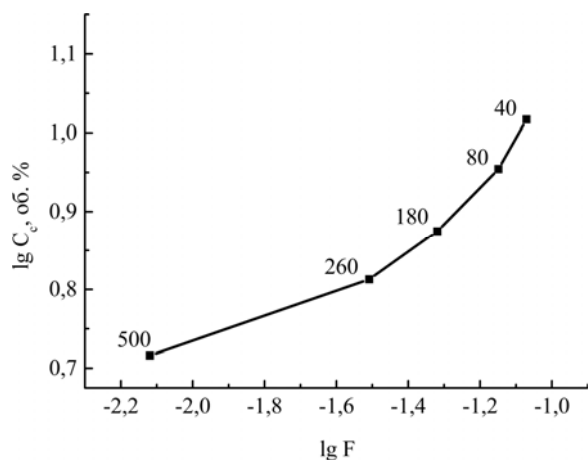


Рис. 8. Зависимость порога перколяции от коэффициента уплотнения частиц углеродного компонента. Цифры у точек соответствуют дисперсности (мкм) ТРГ.

Как видно, в логарифмических координатах величина  $C_0$  растет с увеличением значения  $F$ . Коэффициент пропорциональности при этом с уменьшением дисперсности ТРГ от 40 до 500 мкм увеличивается  $\approx$  от 1,4 до 6. Это значение намного превышает величину  $X_C = 0,25$ , характерную для моделей объемных решеток, и соответствует статистическому распределению сфер [16]. Нарушение уравнения (2) объясняется тем, что величина  $F$  для ТРГ существенно зависит от формы частиц и, в силу развитой морфологии ТРГ,  $F$  принимает малые значения. В про-

цессе изготовления образцов НКМ происходят деформация и фрагментация частиц наполнителя, их коэффициент заполнения значительно увеличивается. Именно поэтому при учете величины  $F$  для описания процессов протекания в НКМ с исходным ТРГ некорректно пользоваться моделями, связывающими проводимость с параметрами решетки.

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

Электропроводящие полимерные композиционные материалы обладают частотно-зависимой комплексной диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon(f)$ , которая состоит из действительной части  $\varepsilon'(f)$ , представляющей собой относительную диэлектрическую проницаемость материала, и мнимой части  $\varepsilon''(f)$ , приходящейся на потери [18]:

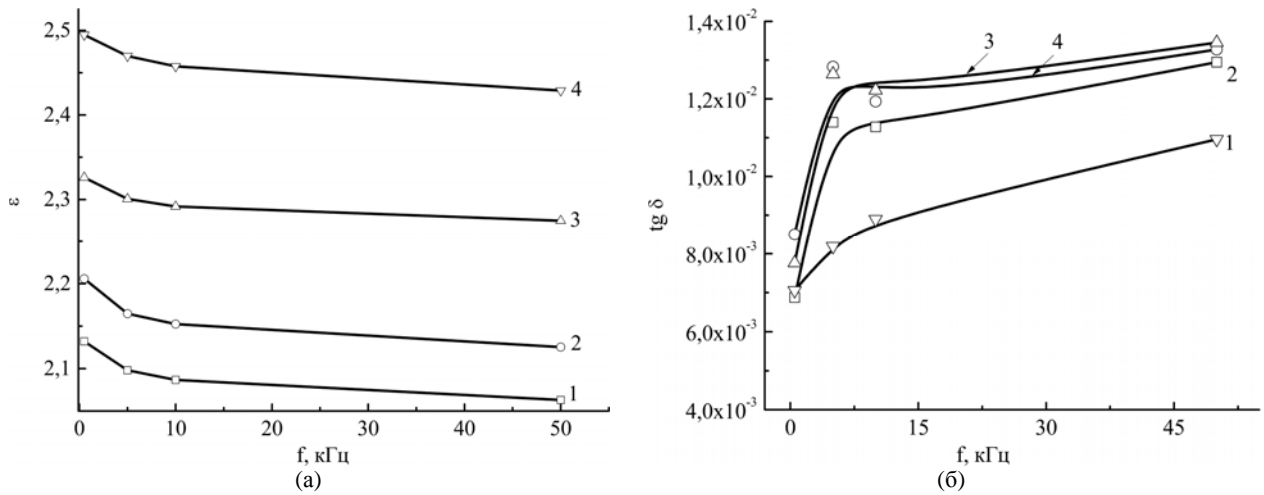
$$\varepsilon(f) = \varepsilon'(f) + i\varepsilon''(f).$$

Отношение  $\varepsilon''/\varepsilon' = \operatorname{tg} \delta$  является тангенсом угла диэлектрических потерь, или коэффициентом потерь, который характеризует степень поглощения энергии переменного электрического поля в диэлектрике, обусловленного наличием разности фаз  $\delta$  между колебаниями электрического смещения и внешнего поля  $E$ .

В случае наполненных полимеров диэлектрические свойства композиций определяются не только механизмами поляризации в диэлектрике, но и взаимодействием локальных электрических полей, существующих вокруг каждой частицы наполнителя, и наличием индуцированного заряда на поверхности проводящей фазы.

Частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенс угла диэлектрических потерь НКМ ФП-дТРГ, которые были измерены при комнатной температуре, представлены на рис. 9. Значение диэлектрической проницаемости уменьшается с ростом частоты. Так, для НКМ ФП-дТРГ с концентрацией ТРГ  $C = 3$  об.% и  $s(\text{ТРГ}) = 40$  мкм (кривая 1) при частоте  $f = 0,5$  кГц диэлектрическая проницаемость составляет 2,13, а при  $f = 50$  кГц  $\varepsilon = 2,06$ .

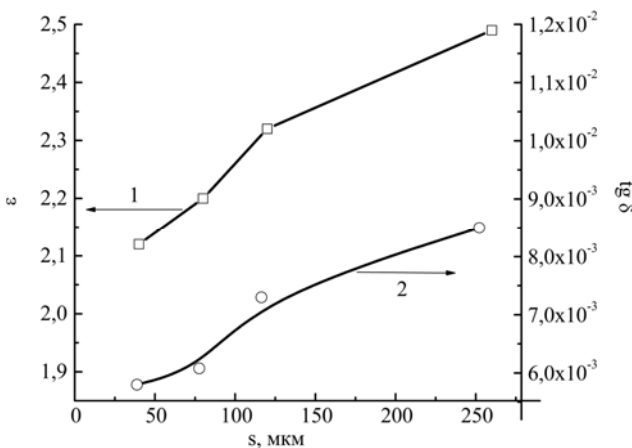
В НКМ ФП-ТРГ частицы проводящей фазы в результате воздействия внешнего электрического тока становятся макродиполями, приведенный (индуцированный) дипольный момент которых изменяется в зависимости от частоты переменного тока. При этом вследствие возникновения микротоков в частицах происходит миграционная поляризация [18]. Физической причиной появления миграционной поляризации является наличие в неоднородных материалах объемных фаз с различной электропроводностью. Это приводит к стягиванию свободных носителей заряда на границах более проводящей фазы и созданию



**Рис. 9.** Частотная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для НКМ ФП-дТРГ с концентрацией ТРГ  $C = 3$  об.% и дисперсностью его частиц  $s = 40$  (1), 80 (2), 120 (3), 260 (4) (мкм).

соответствующих макродиполей. При внесении неоднородных материалов в электрическое поле свободные электроны начинают перемещаться в пределах каждого включения, образуя поляризованные области. В НКМ ФП-дТРГ с ростом среднего размера частиц ТРГ (40–260 мкм) количество контактов между частицами ТРГ увеличивается в результате изменения морфологии частиц и их расслоения в объеме полимера. При этом длина макродиполей увеличивается. А так как диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь зависят от частоты переменного тока, можно утверждать, что процесс поляризации частиц отстает от изменения частоты внешнего поля, при этом большие затраты энергии идут на поляризацию больших частиц ТРГ.

Анализ зависимостей (рис. 9) дает возможность оценить влияние морфологии ТРГ на диэлектрические характеристики НКМ (рис. 10).



**Рис. 10.** Зависимость диэлектрической проницаемости (1) и тангенса угла диэлектрических потерь (2) от дисперсности частиц ТРГ для НКМ ФП-ТРГ с концентрацией ТРГ 3 об.% ( $f = 0,5$  кГц).

Для образцов НКМ ФП-ТРГ с концентрацией наполнителя 3 об.% (частота испытаний

$f = 0,5$  кГц), при росте среднего размера частиц ТРГ от 40 до 260 мкм  $\epsilon$  возрастает от 2,1 до 2,5 (рис. 10). При этом тангенс угла диэлектрических потерь изменяется от  $5,5 \cdot 10^{-3}$  до  $8,5 \cdot 10^{-3}$ . То есть и  $\epsilon$ , и  $\text{tg } \delta$  увеличиваются пропорционально уменьшению дисперсности наполнителя. Это опять же можно связать с увеличением площади поверхности раздела между матрицей и наполнителем, которое приводит к увеличению поверхностной поляризации и, следовательно, более высоким диэлектрическим потерям, характеризующим большие затраты энергии на поляризацию частиц ТРГ меньшей дисперсности.

## ВЫВОДЫ

Представленные в работе результаты исследований дают возможность характеризовать структурные изменения, происходящие в электропроводящем углеродном кластере при изменениях дисперсности ТРГ. Так, порошки ТРГ большей дисперсности, форма частиц которых приближается к равноосной, при заполнении ячейки более плотно упаковываются (~ в 14 раз) по сравнению с частицами исходного ТРГ. При сжатии порошка ТРГ увеличивается плотность компактов, причем за счет разных морфологических особенностей диспергированных частиц и при изменении  $s$  от 500 до 40 мкм плотность скомпактированных при  $P = 7$  МПа образцов увеличивается от 0,94 до 1,4 г/см<sup>3</sup>.

С уменьшением среднего размера поперечного сечения электропроводящих частиц ТРГ в ПКМ ФП-ТРГ от 500 до 40 мкм порог перколяции  $C_0$  увеличивается от 5,2 до 12,5 об.%. Это связано с тем, что способность частиц к образованию трехмерных бесконечных перколяционных кластеров в композиции уменьшается. Подтверждением этому служит рост критического индекса  $t$  при уменьшении дисперсности частиц ТРГ.

Диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь увеличиваются при увеличении среднего размера частиц углеродного компонента, что связано с большей поляризацией и большими затратами энергии, которые идут на поляризацию частиц ТРГ меньшей дисперсности.

Таким образом, результаты исследования влияния размеров и морфологии частиц ТРГ на электрофизические характеристики созданных ПКМ, учитывая механические свойства аналогичных композиций [19], могут быть использованы при разработке и создании изделий электротехнического назначения с заданными физическими характеристиками.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. *Электропроводящие полимерные композиции*. М.: Химия, 1984. 239 с.
2. Yiu-Wing Ma and, Zhong-Zhen Yu. *Polymer Nanocomposites*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited and CRC Press LL, 2006. 594 p.
3. Sandler J.K.W., Kirk J.E., Kinloch I.A., Shaffer M.S.P, Windle A.H. Ultra-low Electrical Percolation Threshold in Carbon-nanotube-epoxy Composites. *Polymer*. 2003, **44**, 5893–5899.
4. Li Y.C., Tjong S.C., Li R.K.Y. Electrical Conductivity and Dielectric Response of Poly(vinylidene fluoride)-graphite Nanoplatelet Composites. *Synthetic Metals*. 2010, **160**, 1912–1919.
5. Jinglei Xiang, Lawrence T. Drzal. Thermal Conductivity of Exfoliated Graphite Nanoplatelet Paper. *Carbon*. 2011, **49**, 773–778.
6. Савченко Д.В. *Физико-химические и механические свойства модифицированных низкоплотных углеродных материалов на основе терморасширенного графита*. Автореф. дис. канд. хим. наук. М., 2011. 22 с.
7. Авраменко Т.Г., Рево С.Л., Михалюк О.В., Иваненко К.О. Структура, триботехнічні та кінетичні характеристики наноконпозиції фторопласт-вуглець. *Вісник Київського нац. ун-ту імені Тараса Шевченка. Серія фіз.-мат.науки*. 2013, (1), 271–274.
8. Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н., Трофимичева Л.З. Влияние размера частиц наполнителя на некоторые характеристики полимеров. *Пластические массы*. 1989, (5), 61–64.
9. Кац С.Г., Милевски Д.В. *Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие*; пер. с англ. под ред. П.Г. Бабаевского. М.: Химия, 1981. 736 с.
10. Holm R. *Electric Contacts*. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1958. 467 p.
11. Эфрос А.А. *Физика и геометрия беспорядка*. М.: Наука, 1982. 176 с.
12. Efros A.L., Shklovskii B.I. Critical Behavior of Conductivity and Dielectric Constant Near the Metal-non-metal Transition Threshold. *Phys Stat Sol Ser B*. 1976, **76**(2), 475–485.
13. Aharoni S.M. Electrical Resistivity of a Composite of Conducting Particles in an Insulating Matrix. *J Appl Phys*. 1972, **43**(5), 2463–2465.
14. Соцков В.А. Электрофизические характеристики макросистем диэлектрик-проводник, диэлектрик-полупроводник. *Физика и техника полупроводников*. 2005, **39**(2), 269–275.
15. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. *Электронные свойства легированных полупроводников*. М.: Наука, 1979. 416 с.
16. Scher H., Zallen R. Critical Density in Percolation Processes. *J Chem Phys*. 1970, **53**(9), 3759–3761.
17. Мамуня Е.П., Давиденко В.В., Лебедев Е.В. Свойства функционально наполненной полимерной системы в зависимости от содержания и характеристик дисперсного наполнителя. *Композиционные полимерные материалы*. 1991, (50), 37–41.
18. Varij Panwar, Mehra R.M. Study of Electrical and Dielectric Properties of Styrene-acrylonitrile/Graphite Sheets Composites. *European Polymer Journal*. 2008, (44), 2367–2375.
19. Авраменко Т.Г., Иваненко К.О., Михалюк О.В., Рево С.Л. Структура та міцність наноконпозиції фторопласт-диспергований терморозширений графіт. *Вісник Київського нац. ун-ту імені Тараса Шевченка. Серія фіз.-мат.науки*. 2013, (2), 271–274.

Поступила 20.10.14

После доработки 09.12.14

#### Summary

This work concerns the studies placing and contacting features of thermally exfoliated graphite (TEG) particles with different dispersion levels in compression as well as the analysis of the effect of the carbon filler morphology on electrophysical properties of nanocomposite materials (NCMs) with fluoroplastic. The electrical resistance and dielectric permittivity of the NCMs were studied using four-, three- and two-electrode circuits. It has been found experimentally that the percolation threshold, calculated by the concentration dependencies of the electrical resistance values, is shifted towards the area of lower filler concentrations – from 12.5 to 5.2 vol.%, with the increase of the mean value of TEG particles cross-section from 40 to 500 micrometers. This data were used to find *t* critical indices for nanocompositions and to establish laws of formation of a current-conducting cluster in the polymer matrix. It has also been shown that a decrease in the dispersion level of the carbon component in NCMs affects polarization processes of its particles and leads to its higher dielectric permittivity.

*Keywords: thermally exfoliated graphite, fluoroplastic, nanocomposite material, resistivity, dielectric permittivity.*



# Влияние наноразмерных частиц оксида алюминия на структуру и физико-механические свойства хромовых покрытий

В. В. Сафонов<sup>а</sup>, С. А. Шишурин<sup>а</sup>, В. С. Сёмочкин<sup>а</sup>, А. М. Захаревич<sup>б</sup>

<sup>а</sup>ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ им. Н.И. Вавилова»,

Театральная пл., 1, г. Саратов, 410012, Россия, e-mail: [nirmsgau@mail.ru](mailto:nirmsgau@mail.ru)

<sup>б</sup>ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», ул. Астраханская, 83, г. Саратов, Россия, 410012, e-mail: [lab-15@mail.ru](mailto:lab-15@mail.ru)

Представлены результаты исследования структуры, химического состава и основных служебных свойств нанокomпозиционных гальванических покрытий хрома. Определена нанодисперсная фаза, позволяющая увеличить микротвердость, износостойкость и коррозионную стойкость получаемых покрытий. Установлено процентное содержание основных химических элементов нанокomпозиционного гальванического покрытия на основе хрома.

*Ключевые слова:* нанокomпозиционные покрытия, гальванические покрытия, нанодисперсные материалы, микротвердость, износостойкость, коррозионная стойкость.

УДК 621.9.047.7

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интенсивно развивается технология получения композиционных гальванических покрытий. Ее особенностью является то, что вместе с металлом из гальванической ванны на детали осаждаются дисперсные частицы, волокна и усы различных карбидов, боридов, оксидов, сульфидов, порошков полимеров и т.д. Включение дисперсных материалов в металлическую матрицу значительно изменяет свойства получаемых покрытий [1–3]. Они могут совмещать в себе характеристики электролитически осажденных металлов (электро- и теплопроводность, износостойкость, пластичность и др.), а также металлов и неметаллов (жаростойкость, химическая стойкость, твердость и др.), которые могут включаться в осадок при наложении поляризирующего тока.

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Для объяснения механизма упрочнения композиционных покрытий основной теоретической базой является теория дислокаций и препятствий. Хорошо известно, что особые дефекты, называемые дислокациями, присутствуют почти во всех кристаллах. Усилия, приложенные к кристаллической решетке, вызывают движение дислокаций. Препятствия, находящиеся на пути движения дислокаций, требуют приложения дополнительных нагрузок для дальнейшего продвижения дислокаций, способствуя повышению сопротивляемости материала внешним нагрузкам. Эффективными барьерами для движения дислокаций могут быть сравнительно равномерно распределенные в катодном осадке нанодисперсные частицы. Включение в осадок нано-

дисперсных частиц нарушает упорядочение роста его кристаллов. При встрече с частицами скользящие дислокации будут огибать препятствия и оставлять на них замкнутые петли. Если между частицами пройдут и другие дислокации, то они оставят вокруг частицы новые петли большего размера. Прохождение последующих дислокаций между частицами в большей степени будет затруднено, таким образом повысится плотность дислокаций и произойдет упрочнение покрытия.

Частицы играют в покрытии роль барьеров, препятствующих выходу дислокаций на поверхность осадка и снижению плотности дислокаций [3–5].

Около каждой частицы образуется поле определенного напряженного состояния материала матрицы. Вследствие этого на поверхности осадка возникают зоны, характеризующиеся различной способностью к обратимой микропластической деформации, а при износе поверхностных слоев обнажаются все новые слои высокой микротвердости. При равномерном распределении частиц в покрытии образуется своеобразный регулярный микрорельеф по всей его толщине. Это принципиально отличает получаемое композиционное покрытие от традиционных методов упрочнения деталей, таких как химико-термический, термический и др., при которых микротвердость снижается по мере износа твердых поверхностных слоев.

На упрочнение электролитического осадка влияет также контакт частиц с осадком, приводящий к эффекту наклепа [1, 5]. Таким образом, наличие частиц в электролите и их контакт с катодом, даже без включения в покрытие, приводят к упрочнению металла вследствие того,

что частицы, внедряясь в осаждаемый металл или контактируя с его поверхностью, искажают формирующуюся кристаллическую решетку и образуют дефекты.

Анализ литературных данных показал, что в качестве упрочнителей применяют частицы, волокна и усы различных материалов с размерами от 200 нм и более [3, 5, 7]. Зарастивание дисперсных материалов с такими размерами осаждаемым металлом затруднено из-за высокой скорости седиментации частиц и ряда других факторов. Однако в настоящее время появились технологии получения частиц нанометрового диапазона (рис. 1), в частности способ плазменной переконденсации исходного сырья [8, 9].

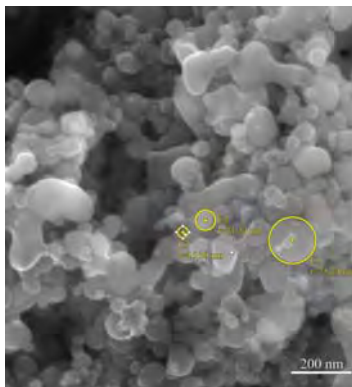


Рис. 1. Морфология поверхности нанодисперсных частиц, применяемых для получения нанокomпозиционного покрытия.

Кроме известных уникальных свойств таких частиц, они обладают высокой химической активностью и повышенной седиментационной стойкостью в жидкостях, что особенно важно при получении качественных нанокomпозиционных покрытий. Широкая гамма нанодисперсных материалов, применяемых для получения покрытий, дает возможность задавать им физико-механические свойства в соответствии с требованиями производства.

Для получения таких покрытий возможно применение различных нанодисперсных материалов: чистых (Cu, Zn, Ni, Fe, MoS<sub>2</sub>, Al, BN), бинарных (Cu-Zn, Cu-Ni, Cu-Sn, Cu-Pb), легированных (Cu-Zn-P, Cu-Zn-S, Cu-Ni-P, Cu-Ni-S, Cu-Sn-P, Cu-Sn-S, Cu-Pb-P, Cu-Pb-S) и композиционных (Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-BN, Cu-MoS<sub>2</sub>, Cu-ZnO<sub>2</sub>) [10–12].

Добавляя нанодисперсные порошки в электролиты и растворы, получают покрытия с необходимыми физико-механическими свойствами, а именно повышение их микротвердости, износостойкости, антифрикционных характеристик, коррозионной стойкости и т.д.

В связи с этим на кафедре «Надежность и ремонт машин» Саратовского ГАУ им. Н.И. Вавилова проводятся исследования по определению

влияния нанодисперсных частиц на физико-механические свойства и структуру нанокomпозиционных покрытий на основе хрома, так как они являются наиболее перспективными для создания твердых, износостойких, антифрикционных и коррозионностойких покрытий [1, 2, 5, 13].

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

При выборе материала нанодисперсных частиц руководствовались основными соображениями, что частицы должны:

- обладать достаточной твердостью для увеличения микротвердости покрытия;
- обладать высокой химической стойкостью и хорошей смачиваемостью в электролите;
- обеспечивать повышенную коррозионную стойкость и износостойкость покрытий.

В соответствии с этими требованиями для получения нанокomпозиционных покрытий была отобрана группа нанодисперсных порошков: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, TiC, WC [1, 5].

Методика проведения исследований предусматривала:

- определение наиболее эффективной нанодисперсной фазы (эффективность оценивали по микротвердости полученных покрытий);
- проведение исследований структуры и состава полученных покрытий;
- проведение испытаний на износостойкость и коррозионную стойкость полученных покрытий.

Схема технологического процесса получения нанокomпозиционных покрытий на основе хрома практически не отличается от общепринятой схемы процесса хромирования в стандартном электролите и состоит из следующих основных операций:

- предварительное обезжиривание;
- промывка в горячей воде;
- монтаж деталей на подвеске и изоляция поверхностей, не подлежащих хромированию;
- обезжиривание химическое;
- декапирование;
- хромирование;
- обезводороживание.

Варьируя составом электролита хромирования, концентрацией компонентов, а также изменяя режимы, можно получить нанокomпозиционные покрытия на основе хрома с самыми различными физико-механическими свойствами в соответствии с требованиями производства.

Для получения нанокomпозиционных покрытий на основе хрома был выбран универсальный электролит хромирования (CrO<sub>3</sub> – 250 г/л, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 2,5 г/л). Такой электролит широко рас-

пространен в ремонтном производстве, так как позволяет получать качественные хромовые покрытия с высокой микротвердостью (800–1000 HV). Кроме того, он дает возможность в широком диапазоне изменять физико-механические свойства покрытий при изменении режимов хромирования, что очень важно для исследования и создания новых износостойких покрытий [1, 5]. Режимы нанесения покрытия: плотность тока – 55 А/дм<sup>2</sup>, температура электролита – 50°C, перемешивание – естественное, отношение площади анода к площади катода – 1,5:1, материал подложки – сталь углеродистая.

Полученное покрытие в процессе работы детали может подвергаться воздействию температуры, механических нагрузок, нагрузок от собственных напряжений и других внешних и внутренних сил. Наиболее напряженным местом является граница между покрытием и основным металлом. В связи с этим прочность сцепления покрытия с основным металлом – один из важнейших факторов, определяющих возможность применения гальванических покрытий. В качестве метода испытания покрытий на прочность сцепления с основой был выбран метод изгиба. Он позволяет оценить прочность сцепления покрытия с основным металлом. Метод заключается в осаждении металла на пластину толщиной 2 мм и в последующем ее изгибе под углом 90° в обе стороны до излома пластины. В месте излома покрытие не должно отслаиваться.

Как известно, физико-механические свойства покрытий являются следствием формирования определенной структуры электролитических осадков. Морфология и химический элементный состав поверхности полученных покрытий исследовали с помощью растрового электронного микроскопа MIRA 2 LMU производства фирмы Tescan (Чехия), оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350. Данный исследовательский комплекс предназначен для получения изображения морфологии поверхности объекта с высоким пространственным разрешением, а также информации о химическом элементном составе поверхностных слоев покрытий. Разрешающая способность микроскопа достигает 1 нм, а чувствительность детектора INCA Energy – 133 эВ/10 мм<sup>2</sup>, что позволяет анализировать химические элементы от бериллия до плутония. Способ исследования – энергодисперсионный (ЭДС). Исследования проводились в режиме высокого вакуума порядка 10<sup>-2</sup> Па при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Одним из основных свойств, характеризующих качество материала деталей машин, работающих в условиях интенсивного изнашивания, является износостойкость. Процесс изнашивания

материалов зависит от многих факторов и связан со сложными физико-механическими, структурными и химическими изменениями в поверхностных слоях, происходящими при трении. Испытания на износостойкость полученных покрытий проводили на машине трения МИ-1М по схеме «ролик – колодка». Колодки и ролики изготавливали из стали ШХ15. Твердость ролика составляла HRC 50–55. На колодки наносили исследуемые покрытия. Испытания проводили в двух средах: на чистом дизельном топливе и на дизельном топливе с добавлением кварцевого абразива с размерами частиц менее 5 мкм при концентрации 3% по массе. Регистрацию момента трения осуществляли самопишущим устройством машины трения. Перед испытанием проводили ее тарировку. Продолжительность каждого опыта – 6 ч, частота вращения вала машины трения – 300 мин<sup>-1</sup>, нагрузка на колодку – 650 Н. Перед проведением испытаний образцы пар трения прирабатывали в течение 4 ч на режимах основного испытания. Износ образцов определяли взвешиванием на аналитических весах марки ВЛА-200М с точностью измерения 1·10<sup>-4</sup> г.

Многие детали машин работают в агрессивных средах и подвергаются коррозионному разрушению вследствие химического и электрохимического взаимодействия с внешней средой [13–15]. Под действием коррозии снижаются прочность и пластичность поверхности металла, ухудшаются фрикционные свойства деталей машин. На скорость коррозии металлов значительно влияют влажность воздуха, содержание в нем загрязнений (газы, частички соли и т.д.) и время пребывания влаги на поверхности металла. Поэтому исследование влияния нанодисперсных частиц на коррозионную стойкость получаемых покрытий является важным вопросом. Испытания образцов с исследуемыми покрытиями на коррозионную стойкость проводили при повышенной относительной влажности и температуре. При проведении испытаний детали предварительно взвешивали на аналитических весах типа ВЛА-200М и помещали в специальную камеру, в которой создавали солевой туман путем распыления раствора хлористого натрия концентрацией 50 г/дм<sup>3</sup>. Температура в камере составляла 35°C. Продолжительность испытаний 12 ч. Коррозионную стойкость покрытий оценивали по потере массы образцов после удаления продуктов коррозии. Для этого образцы после испытаний помещали в ванну с 8% раствором NaOH, в которой они находились в течение 30 мин при температуре 20°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На первом этапе исследований была определена наиболее эффективная упрочняющая фаза –

нанодисперсный порошок  $Al_2O_3$  и его концентрация в электролите хромирования. Результаты измерения микротвердости полученных покрытий представлены в таблице.

Результаты измерения микротвердости хромовых покрытий

Материал нанодисперсных частиц	Среднее значение микротвердости, HV
–	1064
$Al_2O_3$	1386
SiC	1311
TiC	1360
WC	1286

Повышение микротвердости покрытия при соосаждении его с нанодисперсным порошком происходит вследствие создания частицами более жестких условий электрокристаллизации металла и нарушения тем самым кристаллической структуры с образованием дефектов (дислокаций) в кристаллической решетке.

Высокая микротвердость покрытий, полученных при соосаждении с частицами  $Al_2O_3$ , объясняется не только высокой твердостью  $Al_2O_3$ , но и тем, что  $Al_2O_3$  в отличие от боридов, карбидов и нитридов более устойчив к агрессивным средам и термостоек. Кроме того,  $Al_2O_3$  при обычных условиях не разлагается и не превращается в другие соединения. Данный порошок по сравнению с остальными имеет повышенный период индукции, что указывает на время, в течение которого электролит-суспензия нейтрализуется или разрушается [5, 7].

Для получения максимального эффекта от использования частиц нанодисперсной фазы нанесение покрытия необходимо проводить при оптимальных режимах, обеспечивающих заданные физико-механические свойства покрытия. Определение оптимальных условий нанесения покрытий и концентрации частиц нанодисперсной фазы в электролите связано с определенными трудностями из-за сложного характера взаимосвязи между основными режимами нанесения покрытия и качеством полученного покрытия, что и требует проведения значительного количества экспериментов. Для снижения затрат времени и материальных средств на выполнение исследований применили метод математического планирования эксперимента. В качестве параметра оптимизации была принята микротвердость полученных покрытий, так как она в значительной мере определяет сопротивление покрытия износу. В качестве факторов, оказывающих наибольшее влияние на параметр оптимизации, были выбраны: температура электролита, плотность тока и концентрация нанодисперсной фазы в электролите. В результате проведенных

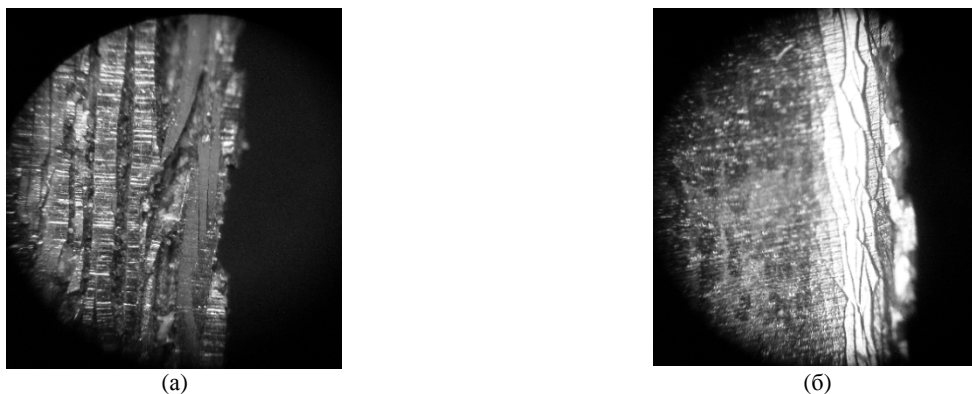
экспериментов были определены оптимальные режимы нанесения покрытий и концентрация нанодисперсной фазы в электролите, которые позволили достичь микротвердости покрытия – 1400 HV.

В результате проведения испытаний на прочность сцепления покрытий с основным металлом методом изгиба плоского образца получены следующие результаты, представленные на рис. 2.

На представленных фотографиях видно, что покрытие хрома без нанодисперсных частиц в месте излома растрескивается с образованием широких трещин и отслаивается от основного металла. Нанокпозиционное покрытие хрома также растрескивается, но с образованием мелкой сетки трещин отслоения металла покрытия от основного металла в месте излома не происходит. В результате этого можно сделать вывод, что прочность сцепления нанокпозиционного покрытия с основным металлом превышает прочность слоя хрома на разрыв. Мелкая сетка трещин в месте излома нанокпозиционного покрытия свидетельствует о снижении внутренних напряжений в покрытии хрома при введении в него нанодисперсных частиц.

На рис. 3 представлены фотографии поверхностей стандартного (базового) и нанокпозиционного покрытий хрома. Видно, что нанодисперсные частицы распределяются в покрытии достаточно равномерно, реализация внутренних напряжений происходит между близлежащими включениями, нанокпозиционное покрытие имеет более мелкую сетку трещин и более плотную структуру.

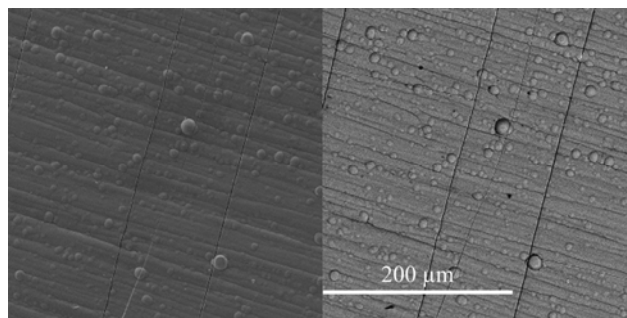
Для выявления веществ, из которых состоят исследуемые покрытия, были проведены испытания по определению химического элементного состава. На рис. 4 представлены диаграммы количественного элементного состава нанокпозиционного и стандартного (базового) покрытий хрома. Видно различие между химическими составами покрытий. В составе стандартного (базового) покрытия хрома основными элементами являются хром, кальций, углерод и кислород. В нанокпозиционном покрытии кроме основных элементов присутствует алюминий, который является основным элементом в применяемом нанодисперсном порошке. Углерод, кальций и кислород, выявленные в ходе проведения исследований на обоих образцах, входят в состав естественных загрязнений. Они могут быть обнаружены при любых исследованиях методом электронной микроскопии. Соединения этих элементов в виде загрязнений могут присутствовать как на поверхности самих образцов, так и внутри сканирующего электронного микроскопа. Коли-



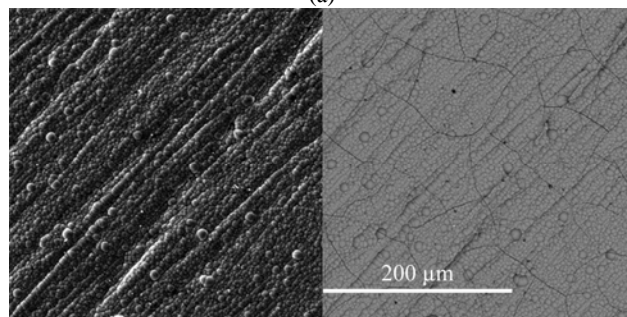
(a)

(б)

**Рис. 2.** Поверхности хрома после испытания на прочность сцепления (x80): (а) – гальваническое покрытие хрома без нанодисперсных частиц; (б) – нанокomпозиционное покрытие на основе хрома.

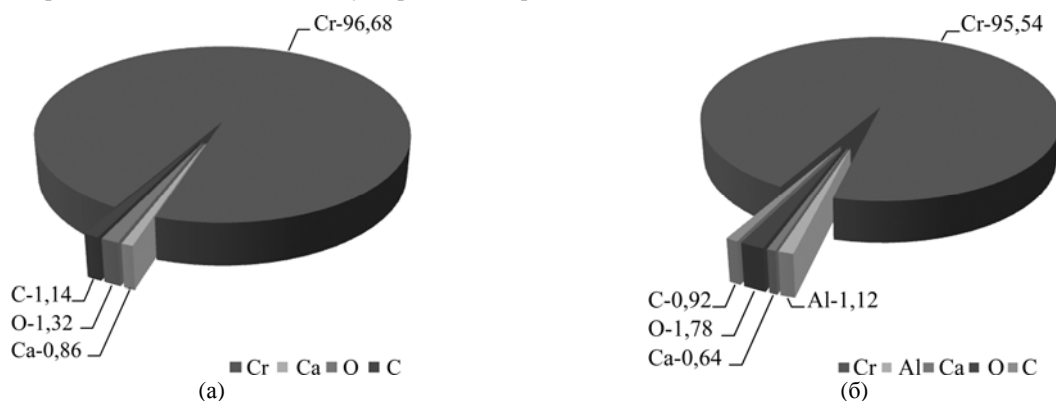


(a)



(б)

**Рис. 3.** Морфология поверхности хрома во вторичных (SE) (слева) и обратно отраженных (BSE) (справа) электронах: (а) – стандартное (базовое) покрытие хрома; (б) – нанокomпозиционное покрытие хрома. Для изображений в SE и BSE: увеличение 1000 крат, видимое поле 330,7 мкм, ускоряющее напряжение 20 кВ.



(a)

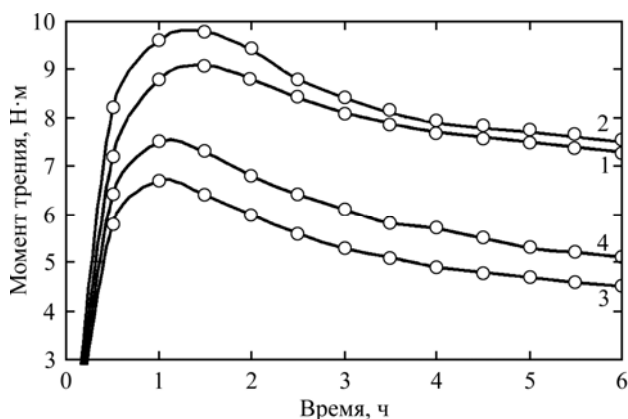
(б)

**Рис. 4.** Процентное соотношение химических элементов в стандартном (базовом) (а) и нанокomпозиционном (б) покрытиях.

чество обнаруженных элементов зависит от степени загрязнения образца и аппаратуры. Из вышеизложенного можно сделать вывод о том, что нанодисперсные частицы оксида алюминия внедряются в осаждаемое покрытие хрома.

В процессе проведения трибологических исследований получены следующие результаты.

При испытании на чистом дизельном топливе минимальные значения момента трения составили: нанокomпозиционного покрытия –  $M_{тр} = 4,5$  Н·м, гальванического покрытия без нанодисперсных частиц –  $M_{тр} = 7,3$  Н·м (рис. 5). При испытании на загрязненном дизельном топливе минимальные значения момента трения: нано-



**Рис. 5.** Изменение момента трения в процессе испытаний: 1 – стандартное (базовое) покрытие, испытанное на чистом дизельном топливе; 2 – стандартное (базовое) покрытие, испытанное на загрязненном дизельном топливе; 3 – нанокompозиционное покрытие, испытанное на чистом дизельном топливе; 4 – нанокompозиционное покрытие, испытанное на загрязненном дизельном топливе.

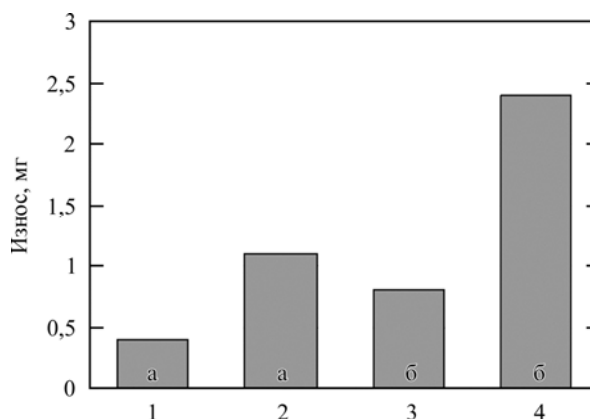
композиционного покрытия –  $M_{тр} = 5,1$  Н·м, гальванического покрытия без нанодисперсных частиц –  $M_{тр} = 7,5$  Н·м. Средняя величина износа образцов с нанокompозиционным покрытием при испытании на чистом дизельном топливе в 2,0 раза, а на загрязненном дизельном топливе в 2,2 раза меньше, чем износ образцов с гальваническим покрытием без нанодисперсных частиц (рис. 6).

Более высокая износостойкость нанокompозиционного покрытия на основе хрома объясняется высокой микротвердостью таких покрытий, а также особенностями структуры. К особенностям структуры можно отнести более мелкую сетку микротрещин в покрытии, которая, по видимому, способствует тому, что не происходит скалывания покрытия в результате взаимодействия с абразивными частицами. Таким образом, можно сделать вывод, что нанокompозиционное покрытие на основе хрома по сравнению с гальваническим хромом без нанодисперсных частиц обладает повышенной износостойкостью за счет более высокой микротвердости и более мелкой сетки трещин в покрытии.

В результате проведенных испытаний на коррозионную стойкость было установлено, что уменьшение массы образцов с нанокompозиционным покрытием в среднем составило  $0,32$  г/м<sup>2</sup>·ч, а у образцов, покрытых хромом без нанодисперсных частиц, в среднем  $0,58$  г/м<sup>2</sup>·ч, что в 1,8 раза меньше.

## ВЫВОДЫ

Вышеизложенное свидетельствует о том, что применение нанодисперсных частиц  $Al_2O_3$  при получении нанокompозиционных покрытий на основе хрома позволяет улучшить основные



**Рис. 6.** Износ образцов в процессе испытания на износостойкость с использованием чистого (а) и загрязненного (б) дизельного топлива: 1, 3 – образцы с нанесенным нанокompозиционным покрытием; 2, 4 – образцы со стандартным (базовым) покрытием.

физико-механические свойства получаемых покрытий (микротвердость, износостойкость, коррозионную стойкость). Область применения таких покрытий достаточно разнообразна. Они являются перспективными не только для упрочнения и восстановления ответственных деталей машин, работающих в условиях интенсивного изнашивания, но и для повышения жаростойкости деталей, защиты от коррозии в атмосферных условиях и агрессивных средах, повышения срока службы мерительного и режущего инструмента, штампов, пресс-форм и т.д.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Антропов Л.И., Лебединский Ю.Н. *Композиционные электрохимические покрытия и материалы*. Киев: Техника, 1990. 200 с.
2. Сафонов В.В., Годунов Н.Б., Шишурин С.А., Семочкин В.С. Восстановление и упрочнение деталей сельскохозяйственной техники с применением новых материалов. *Ремонт, восстановление, модернизация*. 2012, (8), 36–40.
3. Сайфуллин Р.С. *Неорганические композиционные материалы*. М.: Химия, 1983. 304 с.
4. Сафонов В.В., Шишурин С.А., Семочкин В.С. Теоретическое обоснование повышения ресурса деталей упрочненных ультра- и нанокompозиционным химическим никелированием. *Научное обозрение*. 2012, (1), 21–27.
5. Бородин И.Н. *Порошковая гальванотехника*. М.: Машиностроение, 1990. 218 с.
6. Кравчук В.С., Юсеф А.А., Кравчук А.В. *Сопротивление деформированию и разрушению поверхностно упрочненных деталей машин и элементов конструкций*. Одесса: Астропринт, 2000. 160 с.
7. Гурьянов Г.В. *Электроосаждение износостойких композиций*. Кишинев: Штиинца, 1985. 238 с.
8. Кириллин В.И., Добринский Э.К., Красюков Е.А., Малашин С.И. *Способ получения ультрадис-*

- персного порошка и устройство для его осуществления.* Пат. № 2207933 Российская Федерация, МПК В22F9/12. № 2001118997/02; заявл. 10.07.2001; опубл. 10.07.2003.
9. Мелешко В.Ю., Карелин В.А., Павловец Г.Я., Малашин С.И., Добринский Э.К., Красноков Е.А. *Способ получения ультрадисперсного порошка и устройство для его осуществления.* Пат. № 2238174 Российская Федерация, МПК В22F9/14. № 2008103489/02; заявл. 05.02.2008; опубл. 20.12.2009.
  10. Сафонов В.В., Шишурин С.А., Годунов Н.Б., Семочкин В.С. *Нанокomпозиционные никель-фосфорные покрытия с улучшенными эксплуатационными свойствами.* *Вестник Саратовского госагроуниверситета им. Н.И. Вавилова.* 2011, (12), 43–45.
  11. Сафонов В.В., Шишурин С.А., Семочкин В.С. *Раствор для химического осаждения композиционных никелевых покрытий.* Пат. № 2465374 Российская Федерация, МПК С25D15/00. № 2011111482; заявл. 25.03.2011; опубл. 27.10.2012, Бюл. изобр. № 23.
  12. Сафонов В.В., Добринский Э.К., Малашин С.И., Шишурин С.А., Гольдберг А.Р., Сафонов К.В. *Способ получения композиционных электрохимических покрытий на основе хрома.* Пат. № 2283373 Российская Федерация, МПК С25D15/00. № 2004126058/02; заявл. 25.08.2004; опубл. 10.09.2006, Бюл. изобр. № 25.
  13. Сафонов В.В., Шишурин С.А., Семочкин В.С. *Оценка прочности сцепления нанокomпозиционных никель-фосфорных покрытий с основой.* *Материалы Межгос. науч.-техн. семинара «Проблемы экономичности и эксплуатации двигателей внутреннего сгорания»*, Саратов. 2012. С. 103–105.
  14. Шлугер М.А. *Коррозия и защита металлов.* М.: Металлургия, 1981. 216 с.
  15. Лебедев А.Т., Лебедев П.А., Васин В.А. *Повышение эффективности дизельной топливной аппаратуры.* *Тракторы и сельхозмашины.* 2011, (7), 43–45.
  16. Лебедев П.А., Лебедев А.Т. *Режимы работы двигателей и расход топлива.* *Сельский механизатор.* 2011, (12), 30–31.

Поступила 21.10.14

После доработки 15.12.14

### Summary

The results are presented related to the research into the structure, chemical composition, and the basic service properties of nanocomposite galvanic coatings of chromium. The nanodispersed phase allowing to increase microhardness, wear resistance, and corrosion resistance of the formed coatings is determined. The percentage of the basic chemical elements of nanocomposite galvanic coatings based on chromium is established.

*Keywords: nanocomposite coating, electroplating, nanodispersed materials, microhardness, wear resistance, corrosion resistance.*

# Synthesis and Characterization of Ni-P Coated Hexagonal Boron Nitride by Electroless Nickel Deposition

K. A. Bello<sup>a,b\*</sup>, M. A. Maleque<sup>a</sup>, Z. Ahmad<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Department of Manufacturing and Materials Engineering,  
International Islamic University Malaysia  
P.O. Box10, 50728, Kuala Lumpur Malaysia*

<sup>b</sup>*Department of Metallurgical and Materials Engineering,  
Ahmadu Bello University Zaria, Nigeria*

\*e-mail: [bellkamm@gmail.com](mailto:bellkamm@gmail.com)

Electroless plating has been receiving a steady progress over the last decade on the modification of the surface properties of ceramic materials in order to produce composite coatings with unique characteristics for critical tribological systems. In this work, an electroless nickel deposition process was used to deposit nickel-phosphorous (Ni-P) coating on hexagonal boron nitride (h-BN) particles via hypophosphite-reduced acid bath solution. The substrate particles were initially subjected to series of pre-treatment operation in order to ensure that the particles are cleaned and catalytically active prior to electroless plating. The characterization of the as-received and Ni-coated powder was studied through scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive x-ray (EDX) spectroscopy and field emission scanning electron microscopy (FESEM). The result reveals that the pretreatment of h-BN powder provides substrate particle surfaces with coarse and roughened structures which are normally considered suitable for Ni-P deposition. Moreover, the result of the EDX analysis confirms the existence of nucleating agents and Ni-P coating on the surface of the treated h-BN powder. The cross-sectional microstructure of the coated powder shows that the h-BN particles were embedded in a continuous matrix layer of Ni-P deposit. The EDX mapping profiles further indicate that the deposited Ni-P alloy mass was uniformly distributed on the surface of the Ni-P codeposited h-BN particles (Ni-P-h-BN). The successful development of Ni coated h-BN powder will raise the potential of h-BN as a high-performance coating material.

*Keywords: electroless deposition, h-BN particles, etching, Ni-P layer, surface modification.*

УДК 539.975(082)

## 1. INTRODUCTION

Electroless nickel (Ni-P) plating process is gaining wide acceptance in tribology community as a surface treatment offering the possibility to produce a wide range of metal-coated engineering components [1, 2]. The potential of this technique has to be related to its unique quality of combining hardness and corrosion properties as well as capability to generate uniformly distributed deposit, regardless of geometrics, on various metallic and non-metallic surfaces as demonstrated in pure metals and alloys [2–3], plastics [4], ceramics [5–7], fibers [8] and powders [9–13]. The electroless nickel plating process basically involves the chemical reduction of aqueous nickel cation on a catalyzed substrate surface in the presence of a reducing agent [14]. On comparing with the conventional electroplating technique, the electroless plating process offers impressive advantages in terms of lower processing cost since no electricity is involved and the possibility of obtaining varying deposits with excellent properties by easy adjustment of the pH, the temperatures and the compositions of an electroless bath [2]. This breakthrough is probably accounted for the growing importance of electroless plating among the

electrodeposition methods for the generation of newer electroless composite coating having outstanding attributes for critical tribological and mechanical applications [14–15].

Over the years, a wide variety of micro and nano hard particles (TiC, WC, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> etc.) have been successfully codeposited via the electroless nickel deposition process to achieve a superior wear-resistance [16–20]. Besides, some electroless codeposits containing soft lubricating particles such as polytetrafluoroethylene [19–22], molybdenum disulphide [5], tungsten disulphide [23–24], carbon nanotubes [6, 25] and graphite [9, 25] have been developed to obtain self-lubricating electroless composite coatings. Since most of these solid lubricant coatings are normally employed for high temperature lubrication, the survey of the available reports showed that the tribological performance of these coatings are limited within the temperature range of 350°C to 500°C. A further increase in wear temperature will result to unsatisfactory wear performance characteristics [2, 10, 14].

Hexagonal boron nitride (h-BN) is another important solid lubricant which has been proven to offer high thermal stability and chemical inertness combined with an excellent lubricating property.



The h-BN lubricant is therefore a promising alternative candidate material for solid lubrication that involves high temperature, a vacuum environment and where it is difficult to use liquid lubricants and other traditional solid lubricants [26]. However, reports of relevant studies have shown that h-BN has been relatively the least explored in tribology for developing surface tailored composite coatings owing to the accounts of its poor wettability with metal/ceramic matrix as well as its inadequate thermo-oxidative performance [27–28]. Moreover, h-BN coatings have been demonstrated to exhibit poor frictional control at operating temperature below 400°C which restricts their proposed application to high-temperature lubrication [27]. Recent research made by Liu et al [4], indicated that incorporation of h-BN lubricant particles within matrix layer of active metal such as nickel could be explored to improve the wettability performance of h-BN. Based on this perspective, it is of interest to improve the physical and chemical behavior of h-BN via electroless nickel plating with a view to expanding its performance window for the development of an efficient tribo-composite coating system. Although a study by Du et al [26] related the use of Ni-coated h-BN for laser treated composite coating, a detail insights on the electroless deposition of nickel deposit on h-BN particles has remained a subject of vast interest.

In the present work, therefore, electroless plating technique has been explored to co-deposit h-BN particles with Ni-P coating. The deposition routes for the pretreatment of h-BN particles and electroless nickel deposition were reported in detail. Besides, the surface morphologies and composition of the Ni-P coated h-BN powder were investigated. It is believed that this nickel plating has the potential to improve the wettability of h-BN particles with metallic and ceramic matrices.

## 2. EXPERIMENTAL

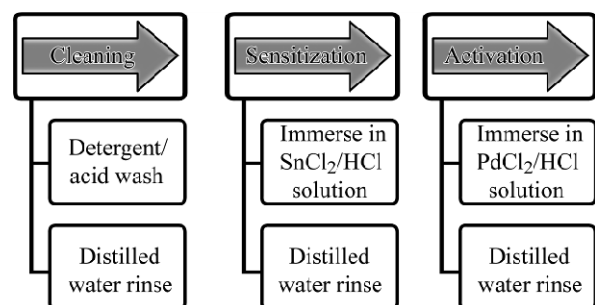
### 2.1. Surface preparation of h-BN powder

The hexagonal boron nitride particles (98% purity, 5 µm) considered for electroless plating in this investigation were supplied by MK Impex Corporation, Canada. Table 1 provides the details of the properties of the h-BN lubricant particles. Since h-BN particles are non-conductive and lack catalytic surface, the as-received h-BN powder had to be activated through a series of pretreatment operation which includes cleaning, chemical etching, sensitization and activation. This step-by-step treatment was performed to make the surface of the powder clean and active before the electroless Ni-P deposition [10]. In this work, the pure h-BN powder was first ultrasonically soak-cleaned with detergents and fil-

tered using a microfilter paper. The powder retained on the paper was thoroughly washed with distilled water to achieve a pH of 7.0, rinsed in ethanol and then dried in an oven at a temperature of 60°C for 2 hours. This surface cleaning step was considered in order to remove the dust and any oxide films present on the surface of the particles. Etching treatment was subsequently conducted by dispersing the cleaned powder in a strong oxidizing acid solution containing 40 ml/L hydrofluoric acid (HF), 80 ml/L nitric acid (HNO<sub>3</sub>), 2 g/L ammonium fluoride (NH<sub>4</sub>F) and distilled water. The operation was carried out under an ultrasonic wave stirring for 15 min at 40°C in order to produce particles with micro-roughened surfaces. The roughened h-BN particles were then rinsed with distilled water, which was then followed by filtering and drying in an oven at a temperature of 60°C for 2 hours. Finally, a two-step sensitization and activation processes was carried out at room temperature in order to render the lubricant particle surfaces catalytically active for the electroless nickel deposition. The chemically etched samples were then sensitized in an acid stannous chloride solution (2 g/L of SnCl<sub>2</sub>, 40 ml/L of 3M HCl) followed by distilled water rinse. Duration of 15 minutes was adopted for the sensitization process. Afterwards, the sensitized h-BN particles were ultrasonically treated with palladium chloride solution (0.2 g/L PdCl<sub>2</sub>, 40 ml/L of 3M HCl) for activating their surface up to duration of 15 minutes. The palladium activated h-BN particles were then filtered, rinsed with distilled water several times and allowed to dry in an oven at 60°C for 2 hours. The basic stages for the pretreatment of the h-BN powder are summarized as shown in Figure 1.

**Table 1.** Details of h-BN lubricant particles

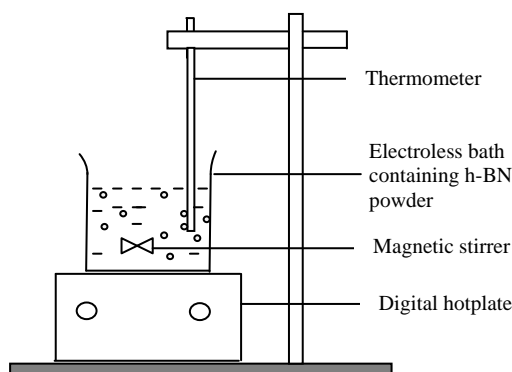
Properties	Details
Colour	White
Chemical formula	BN
Crystal structure	Hexagonal
Density	2.3
Coefficient of friction (CoF)	0.15–0.7
Temperature stability	1000°C (air), 1400°C (Vacuum)
Thermal conductivity	0.08 cal/cm.sec.k



**Fig. 1.** Typical steps during pretreatment of h-BN powder.

## 2.2. Electroless plating of h-BN particles

After the pretreatment operations, palladium-activated h-BN particles were introduced into an acid electroless plating bath. The schematic representation of the electroless coating bath system is shown in Figure 2. The plating solution contains sodium hypophosphite as the reducing agent and nickel sulphate as the source of nickel ions. A combination of sodium citrate and glycine was added as complex agents in order to avoid spontaneous a decomposition of the bath by exerting buffering action and retarding the precipitation of nickel phosphites. Furthermore, drops of a cationic surfactant in the form of Cetyl-Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB) were added to the bath solution in order to ensure a uniform dispersion of the suspended particles. The plating process was performed for the period of 3 hours and intermittently, it was agitated in the present magnetic stirring. During the deposition process, the bath solution was continuously monitored and kept at the temperature and pH of 85 ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) and 4.6 ( $\pm 0.1$ ) by means of a Solotone pH meter and a thermometer. The low pH was realized through the addition of an aqueous solution of 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . After plating, the electroless h-BN coated powders were filtered, thoroughly, cleaned with distilled water and dried at a temperature of  $60^\circ\text{C}$  for 2 hours. All the chemicals used in this experiment were analytical of a reagent (A.R) grade. The details of the compositions and operating parameters used for the preparation of the N-P/h-BN codeposited powder are given in Table 2.



**Fig. 2.** Schematic representation of the electroless deposition bath.

## 2.3. Particles characterization

The surface morphologies of the as-received and the electroless coated powders were observed using a JEOL-JSM-5410 scanning electron microscope (SEM). The same equipment was also used to study the cross-sectional microstructures of the coated particles. The samples for the cross-section studies were sprayed on the epoxy, polished and gold sputtered to reveal the network of the Ni-P around the h-BN particles. The energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy

was used to analyze the chemical compositions of the powders. The elemental mapping analysis of the Ni-P coated h-BN sample was observed by an EDX attached to a field emission scanning electron microscope (FESEM).

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

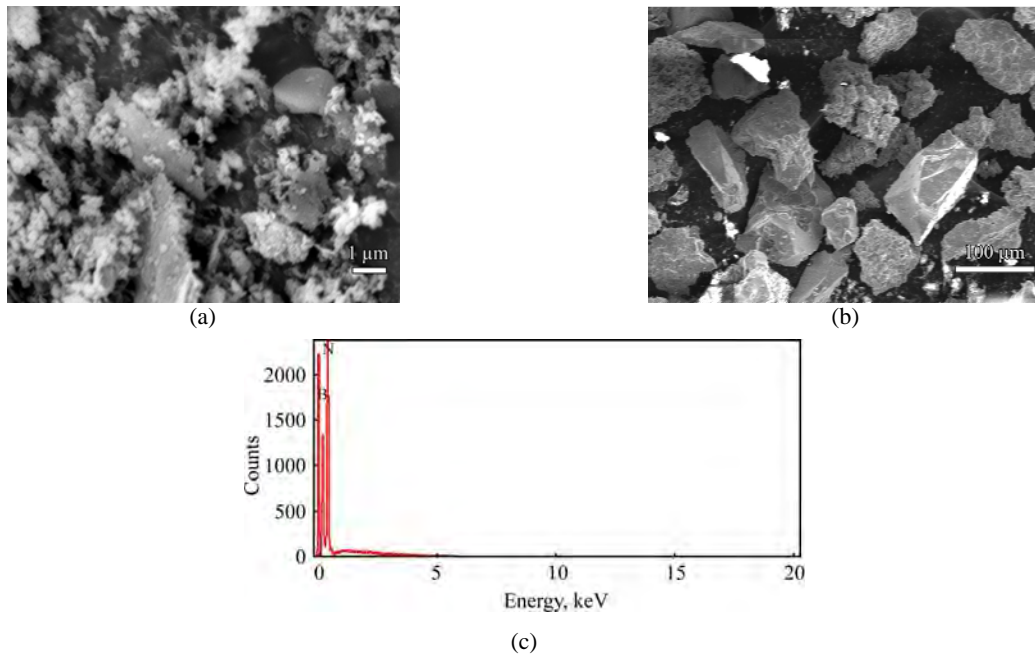
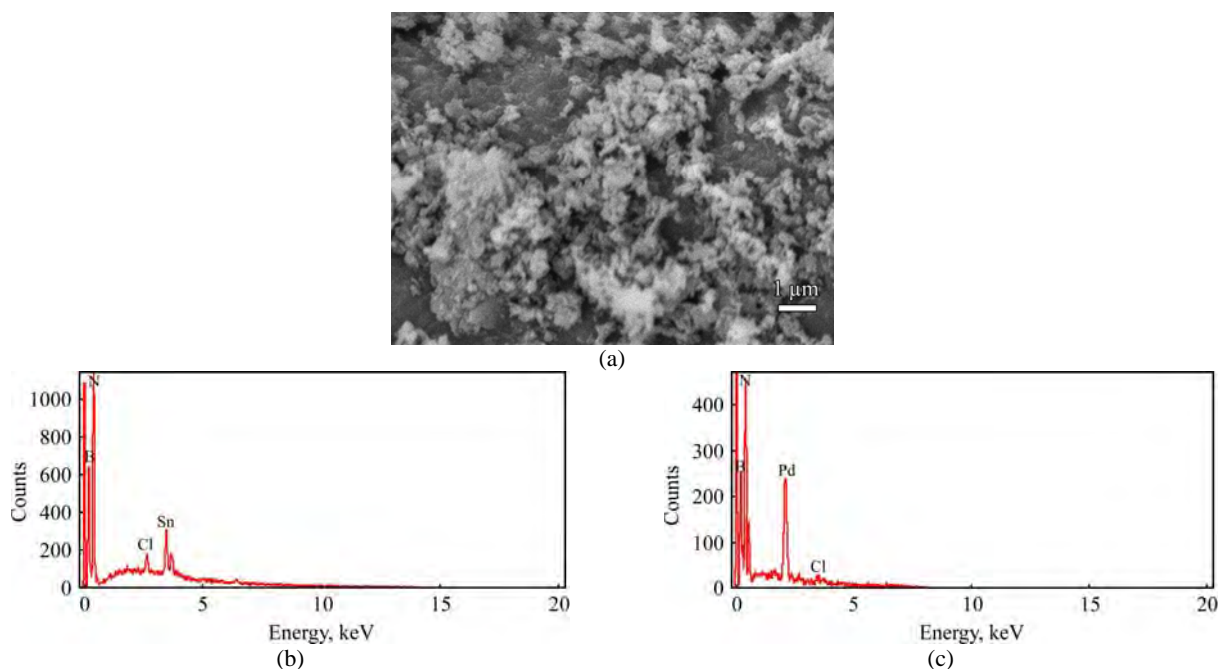
### 3.1. As-received and pretreated particles characterization

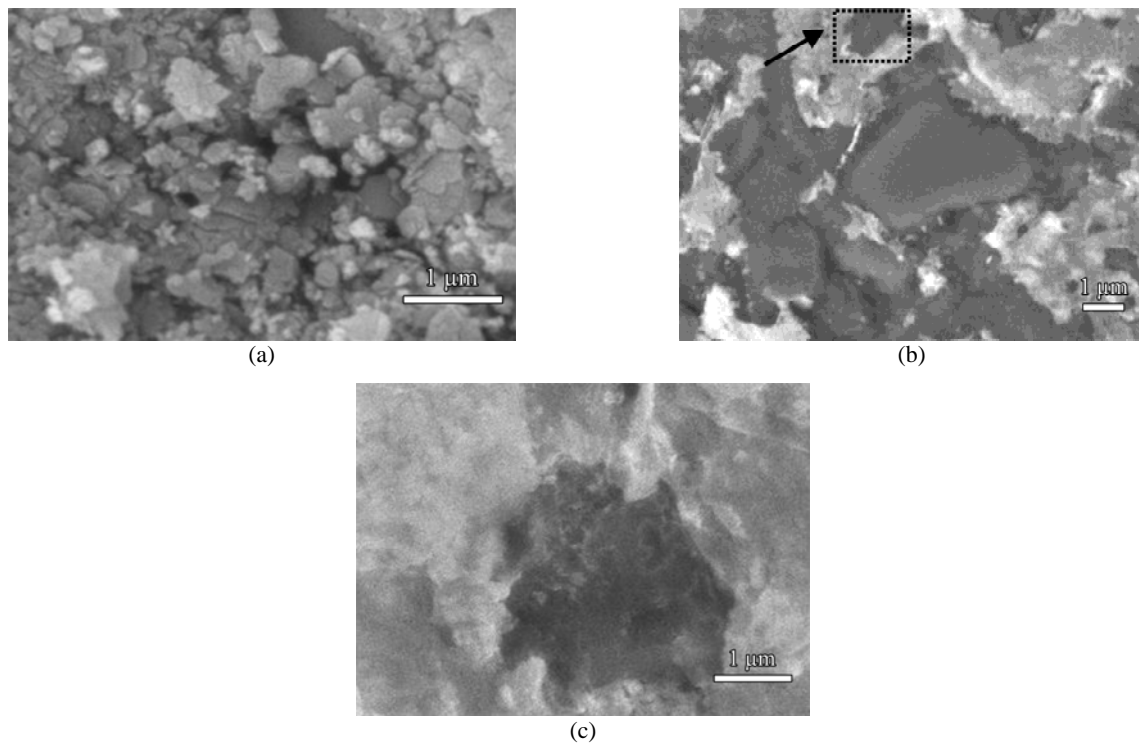
The surface morphology of the as-received h-BN powder examined by scanning electron microscopy is shown in Figure 3a. As can be observed from the micrograph (Fig. 3a), the as-received h-BN powder presents a smooth and near-spherical shaped particles. Figure 3b shows the SEM image of the pure h-BN after the cleaning treatment. It is evidenced from the SEM image that all the attached debris (such as dust, oil, oxide layer) has been removed when compared to the original powder. This feature was considered beneficial for the successful surface activation and plating processes which largely depends on the removal of all such defects from the substrate surface to ensure plated layer are absorbed into the surface of the substrate and not to the attached contaminations [13]. Figure 3c shows a typical energy dispersive X-ray (EDX) pattern of the untreated h-BN powder. The result of the EDX spectrum confirmed that the substrate particles mainly compose of boron and nitrogen, an indication that the ceramic particles used in this work are boron nitride.

The results of the h-BN powder after the micro-etching and activation treatments are presented in Figure 4. It was found that the morphology of the h-BN particles was changed from a spherical-like to irregular sheets after these treatments. The purpose of pretreatment operations was to achieve a lubricant powder surface with an increased surface area, plus good catalytic behavior. As evident from the micrographs in Fig. 4a, the surface of the pretreated powder became roughened through the creation of desirable pits which by this means exposed their surface area for more catalytic activities. Some researchers have observed that the presence of these large roughened surface areas on the pretreated powder would promote the adsorption process of the nucleating agents to the substrate as well as the continuous growth of the Ni-P layer on the substrate particles during the electroless plating process [12–13]. An EDX analysis of the tin and palladium treated h-BN samples were given in Fig. 4b,c respectively. The results revealed that the major components in the treated layers are tin and palladium and had no impurities. These findings clearly demonstrate that the cleaning and chemical etching stages were successful in allowing the surface

**Table 2.** Compositions and operating parameters of electroless Ni-P deposition bath

No	Bath Constituents	Components	Quantity (g/ltr)
1	Nickel sulphate, hexahydrate, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nickel ions source	30
2	Sodium hypophosphite, monohydrate, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Reducing agent	20
3	Tri-sodium citrate, hexahydrate, $\text{Na}_3\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Complexing agent	50
4	Ammonium sulphate ( $\text{NH}_4\text{SO}_4$ )	pH regulator	20
5	Glycin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$	Complexing agent	10
6	Lead nitrate, $\text{PbNO}_3$	Stabilizer	0.02
7	Cetyl-trimethyl ammonium bromide, CTAB	Surfactant	0.3
8	Pretreated hBN powder content	Substrate powder	5
Operating conditions			
9	pH		$4.6 \pm 0.1$
10	Temperature ( $^\circ\text{C}$ )		$85 \pm 2$
11	Magnetic agitation rate (rpm)		300
12	Duration (h)		3

**Fig. 3.** Scanning electron micrographs of: (a) as-received h-BN powder before ultrasonic-assisted cleaning; (b) as-received h-BN powder after ultrasonic-assisted cleaning and (c) EDX of as-received h-BN powder.**Fig. 4.** Scanning electron images of: (a) as-pretreated h-BN sample; (b) EDX spectrum result of h-BN sample after sensitization treatment and (c) EDX spectrum result of h-BN sample after activation treatment.

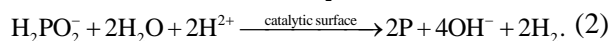
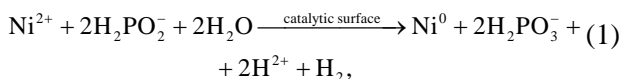


**Fig. 5.** Surface morphologies of h-BN particles after electroless nickel plating: (a) SEM micrograph of Ni-P deposited h-BN particles; (b) SEM cross-section micrograph of Ni-P coated h-BN particles and (c) High magnification of the marked region in (b).

adsorption of these nucleating agents on top of the substrate surface. The colour of the substrate powder changed from white to a brownish colour after the pretreatment process.

### 3.2. Characterization of Ni-P coated h-BN particles

Figure 5 shows the SEM morphologies of the h-BN lubricant particles after an electroless Ni-P plating process. The appearance of the electroless Ni-P coated particles in Fig. 5a reveals a uniform distribution of the Ni-P deposits around the surface of the h-BN particles indicating one of the best features of electroless nickel plating. The area marked with the arrow pointers in the micrograph (Fig. 5a) indicates there were traces of some Ni and P particles freely formed on the surface of the coated particles. A similar result has been observed by Luo et al. [13] in their electroless plating of  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  powders. During the electroless deposition, a very vigorous reaction was found to have occurred at the initial stage of the plating reaction in the electroless bath. This observation might be attributed to the evolution of hydrogen gas which resulted from the catalytic dehydrogenation of the hypophosphite reducing agent during the electroless reduction of  $\text{Ni}^{2+}$  species (from  $\text{NiSO}_4$ ). The summary of the overall reaction on the plating process could be expressed by Eq. 1 and Eq. 2:



As indicated in the reactions shown in equation (1), the catalytic reduction and deposition of nick-

el/phosphorous ions on the activated powder have been initiated by the adsorbed  $\text{H}^+$  from the aqueous solution. The presence of Pd deposits on the pretreated powder surface serves as catalytic sites for the initial deposition of Ni-P layers. Owing to the self-catalytic nature of nickel particles, the just-deposited nickel films, then acted as a nucleation centre and catalyst for subsequent electroless deposition as the plating reaction continues based on the equation (1) & (2). In this case, the nickel-phosphorous layers continued to grow until the reaction was completed and thus formed a dense Ni-P coated layer on the h-BN powder.

The SEM cross-section morphologies of the electroless coated h-BN particles are shown in Fig. 5b,c. The surface analysis of the cross sectional view revealed that the coated particles were successfully isolated within the island of cell-like structures which were analyzed to consist of Ni and P particles (Fig. 5a). It was observed from Fig. 5b (the high magnification image of a marked box in Fig. 5a) that the co-deposited particles are tightly bound to the Ni-P matrix layers forming a compact structure. Taking into account the fact that hBN particles exhibits poor wettability with most metallic and ceramic matrix to form an effective composite structure, this new finding therefore suggests that the electroless plating process was beneficial to improve the surface functionality of h-BN through the existence of a highly active nickel deposit on the substrate particles. The EDX pattern of h-BN particles after the electroless Ni-P plating is shown in Figure 6. The spectra depicting the peak of the x-ray

for nickel and phosphorous were observed other than boron and nitrogen. This clearly confirms that the major elements of the as-deposited coatings are Ni and P. The quantification analysis of the coated powder surface was estimated to contain approximately 88 wt.% Ni and 12 wt.% P (as shown in the spectrum of Figure 6).

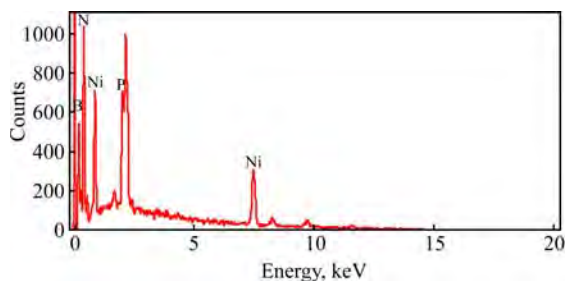


Fig. 6. EDX spectrum of Ni-P coated hBN powder.

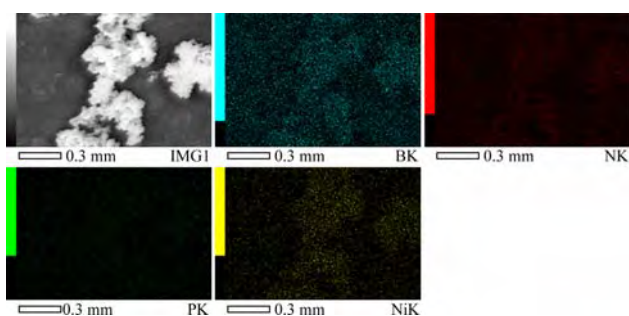


Fig. 7. Elemental mapping profile of Ni-P coated hBN particles.

The SEM-EDX mapping analysis obtained for the electroless Ni-P coated powder is given in Figure 7. The map profile shows the presence of B, N, Ni and P in the composite coated powder. It can be observed that these elemental constituents were uniformly distributed as measured from the respective colour intensities of each of the elemental constituent. After the electroless plating, a visual observation showed that the colour of the activated powder turned from brown to black.

#### 4. CONCLUSION

Based on the results obtained in this study, it is possible to the following conclusions:

1. The step-like pretreatment processes was demonstrated to be effective in producing catalytic centres on the surface of h-BN particles favouring the adsorption of the nucleating agents as well as the nucleation and growth of Ni-P layer during the electroless plating.

2. Nickel-phosphorous coatings were satisfactorily obtained on the h-BN substrate. The Ni-P deposit was found to be dense and uniformly distributed on the h-BN lubricant particles.

3. The existence of Ni layer on h-BN particles would improve their wettability for efficient metal-ceramic adhesion.

4. The success of Ni-P/h-BN codeposition could be regarded as a stimulus to develop advanced tribo-

composite materials suitable surface-reinforced coatings and powder metallurgical processes.

#### ACKNOWLEDGEMENT

This study was supported by Research Management Centre (RMC) of International Islamic University Malaysia under the research grant no: RMGS12-007-0020.

#### REFERENCES

- Luo L., Yu J., Luo J., Li J. Preparation and Characterization of Ni-coated  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  Powder by Room Temperature Ultrasonic-assisted Electroless Plating. *Ceram Int.* 2010, **36**, 1989–1992.
- Sudagar J., Lian J., Sha W. Electroless Nickel, Alloy, Composite and Nano Coatings – A Critical Review. *J Alloy Compd.* 2013, **571**, 183–204.
- Sarret M., Müller C., Amell A. Electroless Ni-P Micro- and Nano-composite Coatings. *Surf Coat Technol.* 2006, **201**, 389–395.
- Kishimoto S., Shinya N. New Fabrication Method for Metallic Closed Cellular Materials Containing Polymers. *Mater Design.* 2011, **22**, 535–539.
- Zou T.Z., Tua J.P., Zhanga S.C., Chen L.M., Wang Q., Zhang L.L., Heb D.N. Friction and Wear Properties of Electroless Ni-P-(IF-MoS<sub>2</sub>) Composite Coatings in Humid Air and Vacuum. *Mater Sci Eng A.* 2006, **426**, 162–168.
- Kong F.Z., Zhang X.B., Xiong W.Q., Liu F., Huang W.Z., Sun Y.L., Tu J.P., Chen X.W. Continuous Ni-layer on Multiwall Carbon Nanotubes by am Electroless Plating Method. *Surf Coat Technol.* 2002, **155**, 33–36.
- Chen Y., Cao M., Xu Q., Zhu J. Electroless Nickel Plating on Silicon Carbide Nanoparticles. *Surf Coat Technol.* 2003, **172**, 90–94.
- Kar K.K., Sathiyamoorthy D. Influence of Process Parameters for Coating of Nickel-phosphorous on Carbon Fibers. *J Mater Process Technol.* 2009, **209**, 3022–3029.
- Palaniappa M., Babu G.V., Balasubramanian K. Electroless Nickel-phosphorus Plating on Graphite Powder. *Mater Sci Eng A.* 2007, **471**, 165–168.
- Dai J., Liu X., Zhai H., Liu Z., Tian J. Preparation of Ni-coated  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Powders via Electroless Plating Method. *Ceram Int.* 2009, **35**(8), 3407–3410.
- Kilicarslan A., Toptan F., Kerti I. Electroless Nickel-phosphorus Coating on Boron Carbide Particles. *Mater Lett.* 2012, **76**, 11–14.
- Kang M., Kim J.M., Kim J.W., Kim Y.K., Chung H., Yie J.E. Simple and Fast Microwave-enhanced Wet Etching of SiC Particles for Electroless Ni-P Plating. *Surf Coat Technol.* 2002, **161**, 79–85.
- Luo L., Wu Y., Li J., Zheng Y. Preparation of Nickel-coated Tungsten Carbide by Room Temperature Ultrasonic-assisted Electroless Plating. *Surf Coat Technol.* 2011, **206**, 1091–1095.
- Balaraju J.N., Narayanan T.S., Seshadri S.K. Electroless Ni-P Composite Coatings. *J Appl Electrochem.* 2003, **33**, 807–816.

15. Grosjean A., Rezrazi M., Bercot P. Some Morphological Characteristics of the Incorporation of Silicon Carbide (SiC) Particles into Electroless Nickel Deposits. *Surf Coat Technol.* 2000, **130**, 252–256.
16. Maleque M.A., Bello K.A., Idriss A.N.M., Mirdha S. Processing of TiC-CNT Hybrid Composite Coating on Low Alloy Steel using TIG Torch Technique. *Appl Mech Mater.* 2013, **378**, 259–264.
18. Afroukhteh S., Dehghaniann C., Emamy M. Preparation of the Ni-P Composite Coating Codeposited by Nano TiC Particles and Evaluation of its Corrosion Property. *Appl Surf Sci.* 2012, **258**, 2597–2601.
19. Lin C.J., Chen K.C., He J.L. The Cavitation Erosion Behavior of Electroless Ni-P-SiC Composite Coating. *Wear.* 2006, **261**, 1390–1396.
20. Kretz F., Gacsi Z., Kovacs J., Pieczonka T. The Electroless Deposition of Nickel on SiC Particles for Aluminium Matrix Composites. *Surf Coat Technol.* 2004, **180-181**, 575–579.
21. Mafi I.R., Dehghanian C. Comparison of the Coating Properties and Corrosion Rates in Electroless Ni-P/PTFE Composites Prepared by Different Types of Surfactants. *Appl Surf Sci.* 2011, **257**, 8653–8658.
22. Liew K.W., Chia S.Y., Kok C.K., Low K.O. Evaluation on Tribological Design Coatings of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-P-PTFE and MoS<sub>2</sub> on Aluminium Alloy 7075 under oil Lubrication. *Mater Design.* 2013, **48**, 77–84.
23. Liu X.B., Zheng C.Z., Liu Y.F., Fan J.W., Yang M.S., He X.M., Wang M.D., Yang H.B., Qi L.H. A Comparative Study of Laser Cladding High Temperature Wear-resistant Composite Coating with the Addition of Self-lubricating WS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>/(Ni-P) Encapsulation. *J Mater Process Technol.* 2013, **213**, 51–58.
24. Sivandipoor I., Ashrafizadeh F. Synthesis and Tribological Behaviour of Electroless Ni-P-WS<sub>2</sub> Composite coatings. *Appl Surf Sci.* 2012, **263**, 314–319.
25. Chen W.X., Tu J.P., Gan H.Y., Xu Z.D., Wang Q.G., Lee J.Y., Zhang X.B. Electroless Preparation and Tribological Properties of Ni-P-Carbon Nanotube Composite Coatings under Lubricated Condition. *Surf Coat Technol.* 2002, **160**, 68–73.
26. Du L., Zhang W., Liu W., Zhang J. Preparation and Characterization of Plasma Sprayed Ni<sub>3</sub>Al-h-BN Composite Coating. *Surf Coat Technol.* 2010, **205**, 2419–2424.
27. Kimura Y., Wakabayashi T., Okada K., Wada T., Nishikawa H. Boron Nitride as a Lubricant Additive. *Wear.* 1999, **232**, 199–206.
28. Zhang S., Jiansong Z., Baogang G., Huidin Z., Yuping P., Jianmin C. Friction and Wear Behaviour of Laser Cladding Ni/h-BN Self-Lubricating Composite Coating. *Mater Sci Eng.* 2008, **491**, 47–54.

Received 27.10.14

Accepted 20.01.15

### Реферат

В течение последнего десятилетия наблюдался устойчивый прогресс применения химического осаждения покрытий для решения задач модификации поверхностных свойств керамических материалов с целью получения композиционных покрытий с уникальными характеристиками для критических трибологических систем. В этой работе был использован процесс химического осаждения никеля для нанесения никель-фосфорных (Ni-P) покрытий на частицы гексагонального нитрида бора (г-BN) из кислотного раствора ванны с пониженным содержанием гипофосфита. Частицы субстрата были первоначально подвергнуты ряду операций предварительной обработки для обеспечения очистки частиц и их каталитической активности перед химическим осаждением покрытия. Характеризация частиц порошка в исходном состоянии и с никелевым покрытием проводилась методами сканирующей электронной микроскопии (SEM), рентгеновской энерго-дисперсионной спектроскопии (EDX), автоэмиссионной сканирующей электронной микроскопии (FESEM). Результаты исследования показывают, что предварительная обработка порошка гексагонального нитрида бора обеспечивает получение частиц с поверхностями с грубой и шероховатой структурой, которые, как правило, считаются подходящими для нанесения покрытий Ni-P. Кроме того, EDX анализ подтверждает существование зародышеобразователей и Ni-P покрытия на поверхности обработанного порошка г-BN. Анализ микроструктуры поперечного сечения порошка с покрытием показал, что частицы г-BN были встроены в непрерывный матричный слой осадка Ni-P. Профили распределения элементов по EDX-анализу также показывают, что масса осажденного Ni-P сплава равномерно распределена на поверхности г-BN частиц с соосажденным Ni-P. Успешное развитие процесса получения порошка г-BN с Ni покрытием позволит повысить потенциал применения порошка гексагонального нитрида бора в качестве материала для покрытий высокого качества.

*Ключевые слова:* химическое осаждение, г-BN частицы, травление, Ni-P слой, модификация поверхности.

# Излучение электромагнитных волн осциллирующей заряженной капли

А. И. Григорьев, Н. Ю. Колбнева, С. О. Ширяева

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,  
ул. Советская, 14, г. Ярославль, 150000, Россия, e-mail: [grig@uniyar.ac.ru](mailto:grig@uniyar.ac.ru)

Найдены аналитические выражения для напряженности электрического поля в окрестности осциллирующей заряженной капли невязкой электропроводной жидкости и интенсивности электромагнитного излучения от нее в линейном по амплитуде возмущения приближении. Проведены оценки по порядку величины.

*Ключевые слова:* сферическая капля, электрический заряд, осцилляции, излучение, электромагнитные волны.

УДК 532.62:538.3

## ВВЕДЕНИЕ

Наличие электромагнитного излучения от осциллирующих заряженных облачных и дождевых капель представляет интерес в связи с проблемами радиолокационного зондирования метеорологических объектов [1–7]. Сама проблема расчета интенсивности электромагнитного излучения от колеблющейся заряженной капли в линейном по амплитуде осцилляций приближении была сформулирована в [5], там же были приведены первые оценки применительно к облакам. Идеи [5] были развиты в [6–7]. В [8], однако, было отмечено, что в [5] соответственно и в [6–7] при расчете интенсивности радиоизлучения от осциллирующей капли допущены ошибки: взята неверная асимптотика для функций Ханкеля. В итоге расчетная интенсивность радиоизлучения получилась существенно завышенной. Важность обсуждаемой задачи приводит к необходимости развития теоретических представлений, а также существенной корректировки полученных в [5–7] оценок. Наблюдение проведем по схеме, использованной в [6–7].

### 1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Пусть несущая заряд  $Q$  сферическая капля радиуса  $R$  невязкой несжимаемой идеально проводящей жидкости с плотностью  $\rho_1$ , коэффициентом поверхностного натяжения  $\sigma$  находится в невязкой несжимаемой среде с проницаемостью  $\epsilon_{ex}$  и плотностью  $\rho_2$ .

Примем, что в жидкости из-за теплового движения молекул [9] генерируется капиллярное волновое движение весьма малой (тепловой) амплитуды с характерной высотой гребней  $\xi \sim \sqrt{kT/\sigma}$ , где  $k = 8,31 \cdot 10^7$  эрг/(моль $\cdot$ °К) – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура [9]. При температурах порядка комнатной

тепловая амплитуда волн для всех жидкостей меньше ангстрема. Это волновое движение практически бесконечно малой амплитуды формирует искажение равновесной сферической формы капли  $\xi(\theta, \varphi, t)$ . Причем  $\max |\xi(\theta, \varphi, t)| \ll R$ .

Будем решать задачу в сферической системе координат с началом в центре масс капли, ограничиваясь рассмотрением осесимметричных осцилляций. Уравнение возмущенной капиллярным волновым движением поверхности капли можно записать в виде:

$$r(\theta, t) = R + \xi(\theta, t),$$

где  $\xi(\theta, t)$  – волновое возмущение поверхности капли.

Движение жидкости в капле и среде будем полагать потенциальным. Примем, что поля скоростей движения жидкости  $\vec{V}_j(\vec{r}, t)$  (где значение индекса  $j = 1$  относится к капле, а  $j = 2$  – к среде) полностью определяются функциями гидродинамических потенциалов  $\psi_j(\vec{r}, t)$ :

$$\vec{V}_j(\vec{r}, t) = \nabla \psi_j(\vec{r}, t).$$

Математическая формулировка задачи имеет вид:

$$\Delta \psi_j(\vec{r}, t) = 0;$$

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2}; \quad \text{div} \vec{E}(\vec{r}, t) = 0;$$

$$r \rightarrow 0: \psi_1(\vec{r}, t) \rightarrow 0;$$

$$r \rightarrow \infty: \psi_2(\vec{r}, t) \rightarrow 0; \quad \vec{E}(\vec{r}, t) \rightarrow 0;$$

$$P_j(\vec{r}, t) = P_{j0}(\vec{r}) - \rho_j \frac{\partial \psi_j(r, \theta, t)}{\partial t};$$

$$r = R + \xi: \frac{\partial \xi(\theta, t)}{\partial t} = \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial n};$$

$$\frac{\partial \psi_1(\vec{r}, t)}{\partial n_1} = \frac{\partial \psi_2(\vec{r}, t)}{\partial n_2} = \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial n}; \quad (1)$$

$$\Delta P_0 - \rho_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial t} + \rho_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial t} + \frac{1}{8\pi \epsilon_{ex}} \left( \frac{Q}{r^2} \right)^2 -$$

$$- \sigma \left( \frac{2}{R} - \frac{1}{R^2} (2 + \hat{L}) \xi \right) = 0;$$

$$(\vec{\tau}, \vec{E}(\vec{r}, t)) = 0.$$

Здесь  $P_j(\vec{r}, t)$  – гидродинамическое давление в жидкости и среде;  $P_{j0}$  – константы интегрирования,  $\Delta P_0$  – перепад давлений;  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  – напряженность электрического поля собственного заряда;  $\hat{L} \equiv \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$  – угловая часть оператора Лапласа в сферических координатах,  $\vec{\tau}$  – орт касательной к возмущенной поверхности капли. В качестве малого параметра примем отношение амплитуды волнового возмущения равновесной поверхности капли к радиусу капли;  $\vec{n}_1$  и  $\vec{n}_2$  – единичные векторы нормалей на границе раздела, внешние по отношению к капле и среде соответственно. Будем считать, что в безразмерных переменных, в которых  $R = \rho = \sigma = 1$ , величины полей скоростей течения жидкостей, вызванных колебаниями поверхности, имеют тот же порядок малости. Орт нормали к поверхности капли  $\vec{n}$  с точностью до малых первого порядка определяется выражением:

$$\vec{n} = \nabla F / |\nabla F|_{F=0} = \left( \vec{e}_r - \vec{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \xi(\theta, t) \right);$$

$$F(\theta, t) = r - R - \xi(\theta, t) = 0,$$

где  $\vec{e}_r$  и  $\vec{e}_\theta$  – орты сферической системы координат.

Для замыкания выписанной системы введем условия неизменности полного объема (следствие несжимаемости жидкости), неподвижности центра масс при осцилляциях, а также условие сохранения заряда капли:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{R+\xi(\theta, t)} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = \frac{4}{3} \pi R^3;$$

$$\int_0^\pi \vec{r} \cdot (R + \xi(\theta, t))^2 \sin \theta d\theta = 0;$$

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (\vec{n}, \vec{E}) \cdot (R + \xi(\theta, t))^2 \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{Q}{\epsilon_{ex}}.$$

Производные в граничных условиях в линейном по  $|\xi|/R$  приближении отнесем к невозму-

щенной поверхности капли  $r = R$ , как это принято в теории волн бесконечно малой амплитуды.

## 2. РЕШЕНИЕ ПЕРВОГО ПОРЯДКА МАЛОСТИ

Представим возмущение равновесной сферической поверхности капли  $\xi(\theta, t)$ , связанное с капиллярным волновым движением, в виде ряда по полиномам Лежандра:

$$\xi(\theta, t) = \sum_{n=2}^{\infty} \alpha_n P_n(\mu) \exp(-i\omega_n t); \quad \mu \equiv \cos \theta,$$

где  $\omega_n$  – частота капиллярных осцилляций  $n$ -й моды, в общем случае комплексная;  $\alpha_n$  – начальная амплитуда  $n$ -й моды осцилляций  $\alpha_n \sim \xi(\theta)$ .

Аналогично в виде рядов по полиномам Лежандра найдем решения уравнений для гидродинамических потенциалов, удовлетворяющие граничным условиям:

$$\psi_1(r, \theta, t) = \sum_{n=2}^{\infty} A_n r^n P_n(\mu) \exp(-i\omega_n t),$$

$$\psi_2(r, \theta, t) = \sum_{n=2}^{\infty} B_n \frac{1}{r^{n+1}} P_n(\mu) \exp(-i\omega_n t). \quad (2)$$

Коэффициенты  $A_n$  и  $B_n$  являются малыми того же порядка, что и  $\alpha_n$ . Связь между коэффициентами  $A_n$ ,  $B_n$  и  $\alpha_n$  легко находится из (1) (из кинематического условия и условия равенства нормальных компонент поля скоростей на границе раздела сред) в виде:

$$A_n = -\alpha_n \frac{i\omega_n}{n} R^{1-n}; \quad B_n = \alpha_n \frac{i\omega_n}{(n+1)} R^{n+2}. \quad (3)$$

Для вывода дисперсионного уравнения задачи проинтегрируем динамическое граничное условие по времени (при  $\theta = \text{const}$ ), и с учетом (1) получим:

$$-\rho_1 \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial t^2} + \rho_2 \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial t^2} + \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{8\pi \epsilon_{ex}} \left( \frac{Q}{r^2} \right)^2 \right) +$$

$$+ \frac{\sigma}{R^2} (2 + \hat{L}) \frac{\partial \psi_1}{\partial t} = 0.$$

В полученном выражении остается неопределенной частная производная по времени от электрического давления на поверхности капли. Расчет напряженности электрического поля, необходимой для определения давления электрического поля, приведен в «Приложении» (окончательное выражение дает формула (20П)).

На основе полученного выражения (20П) можно найти давление электрического поля на поверхности капли:

$$r = R + \xi(\theta, t): \quad P_E = \frac{\epsilon_{ex}}{8\pi} (\vec{E})^2.$$

Определенное таким образом давление поля относится к возмущенной поверхности капли



$r = R + \xi$ . Однако в теории волн бесконечно малой амплитуды в линейном приближении динамическое граничное условие относят к невозмущенной поверхности капли  $r = R$ . Поэтому разложим полученное выражение в окрестности  $r = R$  с точностью до слагаемых первого порядка малости по отношению  $|\xi|/R$ :

$$P_q \equiv \frac{\varepsilon_{ex}}{8\pi} \left( \frac{Q^2}{\varepsilon_{ex}^2 R^4} - 2 \frac{Q^2}{\varepsilon_{ex}^2 R^5} \times \sum_{n=2}^{\infty} \alpha_n \exp(-i\omega_n t) (G(kR)n(n+1)+2) P_n(\mu) \right);$$

$$G(kR) \equiv \frac{h_n^{(2)}(kr)}{\partial_r (rh_n^{(2)}(kr))} \Big|_{r=R},$$

где  $h_n^{(2)}(kr)$  – вторая модифицированная сферическая функция Бесселя третьего рода [10]. Оператор  $\partial_r$  означает взятие производной по аргументу  $r$ .

Продифференцировав это выражение по времени (при  $\theta = \text{const}$ ) с учетом (2)–(3) и подставив в динамическое граничное условие, после несложных преобразований получим дисперсионное уравнение задачи в виде:

$$\omega_n^2 = \frac{n(n+1)}{(\rho_2 n + (n+1)\rho_1)} \times \left( \frac{Q^2}{4\pi\varepsilon_{ex} R^6} (G(kr)n(n+1)+2) + \frac{\sigma}{R^3} (n-1)(n+2) \right), \quad (4)$$

$$G(kR) \equiv \frac{h_n^{(2)}(kr)}{\partial_r (rh_n^{(2)}(kr))} \Big|_{r=R}.$$

Записывая сферическую функцию Бесселя третьего рода в виде степенного ряда [10]

$$h_n^{(2)}(z) = \frac{1}{z} e^{-iz} \sum_{m=0}^n i^{m+1} \frac{(2n-m)!}{(n-m)!m!} \frac{1}{(2z)^{n-m}},$$

представим  $G(z)$  в следующем виде:

$$G(z) = \frac{h_n^{(2)}(z)}{\partial(zh_n^{(2)}(z))} = \frac{\sum_{m=0}^n \frac{(2n-m)!}{(n-m)!m!} (2iz)^m}{\sum_{m=0}^n \frac{(2n-m)!}{(n-m)!m!} 2^m (iz)^{m+1} + \sum_{m=0}^n \frac{(2n-m)!(n-m)}{(n-m)!m!} (2iz)^m}.$$

Если расписать в этом выражении суммы и выделить вещественную и мнимую части, то при малом значении  $z$  они будут иметь следующие асимптотики:

$$\begin{aligned} \text{Re}[G_n(z)] &\approx -\frac{1}{n}; \\ \text{Im}[G_n(z)] &\approx \left[ \frac{2^n (n-1)!}{(2n)!} \right]^2 z^{2n+1}. \end{aligned} \quad (5)$$

Комплексную частоту колебаний  $n$ -й моды представим как  $\omega_n = \text{Re } \omega_n + i \text{Im } \omega_n$ , где  $\text{Im } \omega_n$  – мнимая часть частоты, которая обусловлена затуханием колебаний из-за излучения электромагнитных волн (иного затухания в идеальной жидкости быть не может) и мала по сравнению с реальной частью ( $\text{Im } \omega_n \ll \omega_n'$ ). С учетом этого в выражении для квадрата частоты колебаний сделаем замену  $\omega_n^2 \approx (\text{Re } \omega_n)^2 + 2 \text{Re } \omega_n \text{Im } \omega_n$ . Тогда для реальной и мнимой частей частоты (4) при малом значении аргумента  $z_0 = kR$  получим:

$$\begin{aligned} (\text{Re } \omega_n)^2 &= \frac{n(n+1)(n-1)}{(\rho_2 n + (n+1)\rho_1)} \times \\ &\times \left( -\frac{Q^2}{4\pi\varepsilon_{ex} R^6} + \frac{\sigma}{R^3} (n+2) \right), \\ \text{Im } \omega_n &= \frac{(n+1)^2}{(\rho_2 n + (n+1)\rho_1)} \times \\ &\times \frac{Q^2}{4\pi\varepsilon_{ex} R^6} \left[ \frac{1}{(2n-1)!!} \right]^2 z_0^{2n+1} \frac{1}{2\omega_{n0}}, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\omega_{n0}^2 = \frac{\sigma n(n+1)(n-1)(n+2)}{R^3 (\rho_2 n + (n+1)\rho_1)}$  – частоты соб-

ственных колебаний незаряженной сферы в материальной среде.

Учитывая в (6), что  $z_0 = \frac{\omega_{n0}}{c} R$ , и подставляя выражение для частоты собственных колебаний, получим мнимую часть частоты колебаний в виде:

$$\begin{aligned} \text{Im } \omega_n &= \frac{Q^2}{8\pi\varepsilon_{ex}} \left[ \frac{1}{(2n-1)!!} \right]^2 \times \\ &\times \frac{(n+1)^{n+2} (n(n-1)(n+2))^n}{(\rho_2 n + (n+1)\rho_1)^{n+1}} \frac{\sigma^n}{c^{2n+1} R^{n+5}}. \end{aligned} \quad (7)$$

### 3. ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Мнимая часть  $\text{Im } \omega_n$  частоты колебаний (7) определяет декремент затухания капиллярных волн  $\eta$ . Таким образом,

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{Q^2}{8\pi\varepsilon_{ex}} \left[ \frac{1}{(2n-1)!!} \right]^2 \times \\ &\times \frac{(n+1)^{n+2} (n(n-1)(n+2))^n}{(\rho_2 n + (n+1)\rho_1)^{n+1}} \frac{\sigma^n}{c^{2n+1} R^{n+5}}. \end{aligned}$$

Поскольку жидкость принимается идеальной и механического трения нет, то появление декремента может быть связано только с потерями энергии на излучение электромагнитных волн (см. [5–6]).

Выражение для мощности излучения на частоте  $\omega_n$  запишем в виде [5]:

$$I = -\frac{d\mathcal{G}_n}{dt} \equiv \eta \mathcal{G}_n,$$

где  $\mathcal{G}_n$  – энергия поверхностных колебаний  $n$ -й моды, которую можно на основе теоремы вириала представить как удвоенную среднюю за период движения жидкости в капле, связанную с  $n$ -й модой:

$$\mathcal{G}_n = \frac{2\pi R^3 \rho_1 \omega_n^2 \alpha_n^2}{n(2n+1)}.$$

В итоге запишем окончательное выражение для интенсивности электромагнитного излучения от единичной колеблющейся заряженной капли идеальной жидкости:

$$I = \frac{1}{4} \frac{Q^2}{\varepsilon_{ex}} \left[ \frac{1}{(2n-1)!!} \right]^2 \times \frac{n^n (n+1)^{n+3} ((n-1)(n+2))^{n+1} \rho_1 \sigma^{n+1}}{(\rho_2 n + (n+1)\rho_1)^{n+2} (2n+1) c^{2n+1} R^{n+5} \alpha_n^2}. \quad (8)$$

Несложно представить из (8), что интенсивность излучения убывает с ростом номера моды, так как квадрат факториала, стоящий в знаменателе, растет с увеличением  $n$  быстрее, чем степенная зависимость, стоящая в числителе.

Первый возможный источник электромагнитного излучения связан с осцилляциями мелких капель из диапазона наиболее часто встречающихся в облаке размеров от 3 до 30 мкм. Концентрация  $n$  таких капель в облаке  $\sim 10^3 \text{ см}^{-3}$  [11]. Осцилляции облачных капель могут быть вызваны различными причинами: коагуляцией; дроблением на более мелкие в результате столкнувшихся процессов или реализации электростатической неустойчивости; гидродинамическим и электрическим взаимодействием близко пролетающих капель; аэродинамическим взаимодействием с развитой мелкомасштабной турбулентностью, характерной для грозовых облаков. Амплитуды колебаний облачных капель, согласно данным натурных наблюдений [1–3], могут достигать десятков процентов от радиуса капли. Иными словами, отношение  $(\alpha_n/R)$  можно принимать не зависящим от радиуса и имеющим величину порядка десятых долей единицы. При нижеследующих оценках будем принимать это отношение равным 0,1. Величина параметра  $W$  для капель в имеющихся в облаках электростатических полях, согласно [12], много меньше единицы, то есть большая часть облачных капель находится весьма далеко от предела неустойчи-

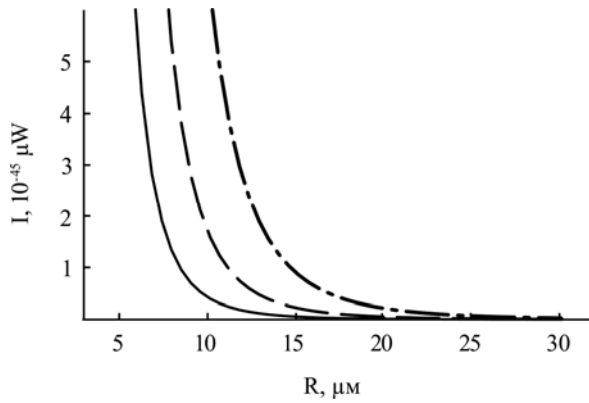
вости по отношению к поляризованному заряду. В итоге при  $\rho_1 \gg \rho_2$  интенсивность электромагнитного излучения от осциллирующей облачной капли наиболее сильно зависит от номера моды  $n$  реализующихся осцилляций и их относительной амплитуды. Для численных оценок примем  $\varepsilon_{ex} = 1$ ,  $n = 2$ ,  $\sigma = 73 \text{ дин/см}$ ,  $\rho_1 = 1 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_2 = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$ ,  $\alpha_n = 0,1R$ ,  $R = 30 \text{ мкм}$ ,  $Q = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ CGSE}$ . Тогда из (8) несложно получить  $I \sim 2 \cdot 10^{-48} \text{ мВт}$  на частоте  $\approx 100 \text{ кГц}$ . Для капли радиусом  $R = 8 \text{ мкм}$  получим значение интенсивности  $I \sim 1 \cdot 10^{-45} \text{ мВт}$  на частоте  $\approx 1 \text{ МГц}$ . При радиусе капли  $R = 3 \text{ мкм}$  излучение составляет  $I \sim 2 \cdot 10^{-43} \text{ мВт}$  на частоте  $\approx 4,5 \text{ МГц}$  (см. рис. 1). Из проведенных оценок и рис. 1 видно, что с увеличением радиуса капли на порядок интенсивность излучения убывает на пять порядков величины. Наибольший вклад в излучение от облака дадут капли мелких размеров.

Интегральная интенсивность электромагнитного излучения из облака диаметром 5 км будет уже значительной:  $I_{in} \sim 1 \cdot 10^{-28} \text{ мВт}$ , если принять для оценки по порядку величины, что все капли имеют одинаковый размер  $R = 30 \text{ мкм}$ . Интегральная интенсивность  $I_{in} \sim 9 \cdot 10^{-26} \text{ Вт}$  при радиусе  $R = 8 \text{ мкм}$  и  $I_{in} \sim 1 \cdot 10^{-23} \text{ мВт}$  для капель радиусом  $R = 3 \text{ мкм}$  (рис. 2). В проведенной оценке мы принимали, что осцилляции всех капель связаны с основной модой.

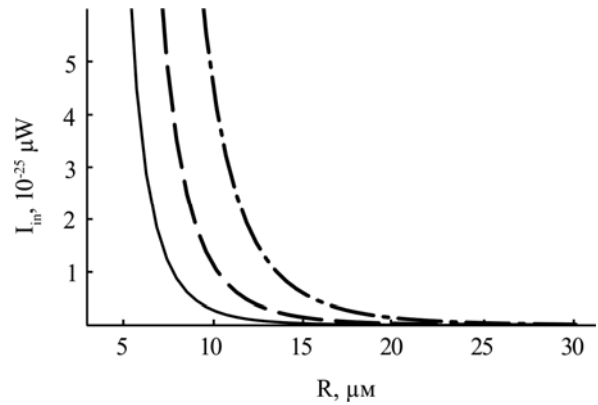
На рис. 3 и 4 приведены характеристики излучения в зависимости от заряда осциллирующей капли, рассчитанные для капель разных размеров. Видно, что с увеличением заряда интенсивность излучения быстро увеличивается. При увеличении заряда в 4 раза интенсивность излучения увеличивается на порядок.

На рис. 5 приведены зависимости частоты излучения (частоты осцилляций капли) от радиуса капли. Видно, что с увеличением размера капли частота излучения быстро снижается.

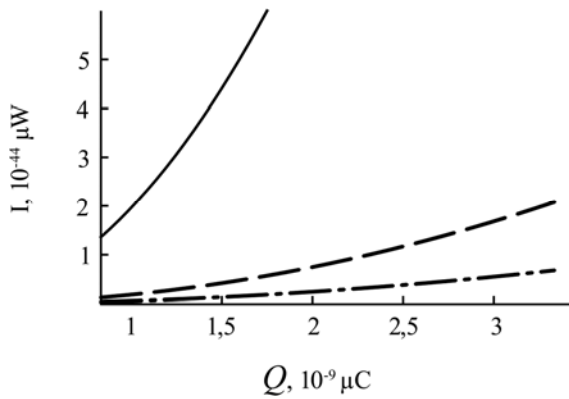
Второй возможный источник электромагнитного излучения связан, согласно [5], со свободно падающими в облаке гидрометеорами, коагулирующими с более мелкими капельками и поэтому непрерывно колеблющимися и, следовательно, излучающими. Однако в [5] на роль излучающих гидрометеоров предлагались заряженные капли радиуса  $R = 1 \text{ мм}$ , концентрация которых в облаке, согласно данным наблюдений [11], весьма мала:  $\sim 1 \text{ м}^{-3}$ . В итоге оценки интенсивности электромагнитного излучения из облака, основанные на обсуждаемом механизме, проведенные для экстремальных численных зна-



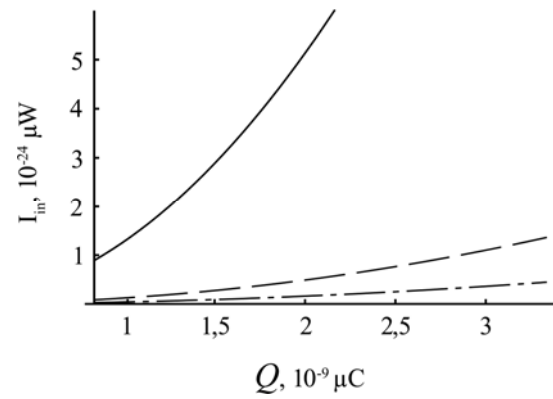
**Рис. 1.** Зависимости интенсивности электромагнитного излучения единичной заряженной каплей от радиуса сферической капли, рассчитанные при  $\epsilon_{ex} = 1$ ,  $n = 2$ ,  $\sigma = 73$  дин/см,  $\rho_1 = 1$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_2 = 1,3 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>,  $\alpha_n = 0,1 \cdot R$ . Сплошная линия соответствует  $Q = 8,3 \cdot 10^{-10}$  μC, пунктирная линия –  $Q = 1,6 \cdot 10^{-9}$  μC, штрихпунктирная линия –  $Q = 3,3 \cdot 10^{-9}$  μC.



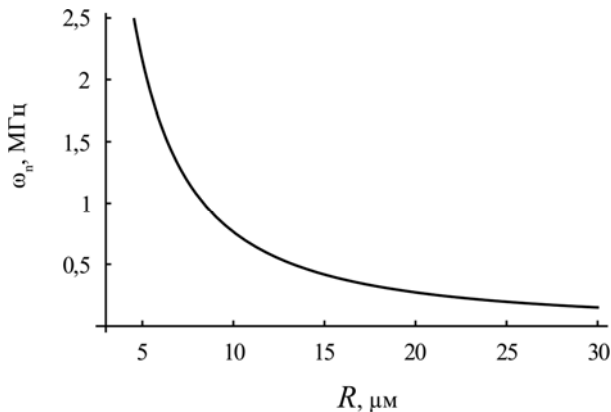
**Рис. 2.** Зависимости интегральной интенсивности электромагнитного излучения грозового облака диаметром 5 км от радиуса единичной заряженной сферической капли, рассчитанные при тех же значениях физических величин, что и на рис. 1. Сплошная линия соответствует  $Q = 8,3 \cdot 10^{-10}$  μC, пунктирная линия –  $Q = 1,6 \cdot 10^{-9}$  μC, штрихпунктирная линия –  $Q = 3,3 \cdot 10^{-9}$  μC.



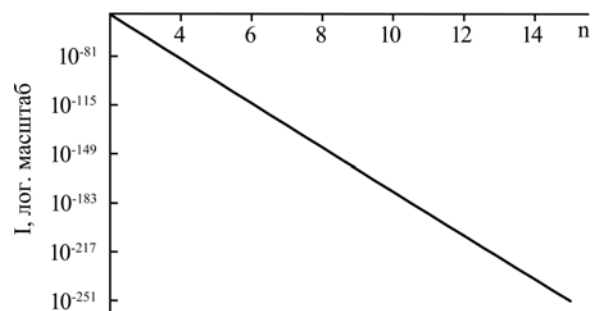
**Рис. 3.** Зависимости интенсивности электромагнитного излучения единичной заряженной каплей от её заряда, рассчитанные при тех же значениях физических величин, что и на рис. 1. Сплошная линия соответствует  $R = 5$  мкм, пунктирная линия –  $R = 8$  мкм, штрихпунктирная линия –  $R = 10$  мкм.



**Рис. 4.** Зависимости интегральной интенсивности электромагнитного излучения грозового облака диаметром 5 км от напряженности электростатического поля, рассчитанные при тех же значениях физических величин, что и на рис. 1. Сплошная линия соответствует  $R = 5$  мкм, пунктирная линия –  $R = 8$  мкм, штрихпунктирная линия –  $R = 10$  мкм.



**Рис. 5.** Зависимости частоты электромагнитного излучения единичной заряженной каплей от радиуса сферической капли, рассчитанные при тех же значениях физических величин, что на рис. 1,  $Q = 8,3 \cdot 10^{-10}$  μC.



**Рис. 6.** Зависимости интенсивности электромагнитного излучения единичной заряженной каплей от номера моды, рассчитанные при тех же значениях физических величин, что на рис. 1,  $R = 100$  мкм,  $Q = 1,6 \cdot 10^{-7}$  μC.

чений зарядов и концентраций капель с  $R = 1$  мм, по всей видимости, существенно завышены. Тем не менее сам механизм, предложенный в [5], несомненно должен работать, если в его основу положить на порядок более мелкие капли с  $R = 100$  мкм, концентрация которых в облаке,

согласно данным наблюдений [11], достаточно высока:  $\sim 10^3$  м<sup>-3</sup>, а скорость их свободного падения имеет величину  $\approx 78$  см/с. При такой скорости падения сквозь облако капель с радиусами от 3 до 30 мкм с максимумом концентрации, приходящимся на диапазон от 3 до 7 мкм, гид-

рометеор будет испытывать ежесекундно около 22 столкновений, при которых в нем будут возбуждаться моды с  $n \in \{2 \div 30\}$ . Принимая для оценки  $\alpha_n = 0,1R$  [1–3],  $Q = 5 \cdot 10^{-4}$  CGSE и  $n = 15$ , несложно оценить по (8) интенсивность электромагнитного излучения единичного гидрометеора:  $I \sim 4 \cdot 10^{-246} \mu W$ , частота которого будет около 510 кГц. Столь малая интенсивность излучения связана с высоким номером моды, возбуждающейся при столкновении гидрометеора с облачными каплями, принятыми при оценках. Зависимость интенсивности излучения от номера возбуждающейся моды осцилляций приведена на рис. 6. Видно, что она быстро уменьшается с ростом номера моды. В расчетах показано, что с увеличением номера моды на единицу мощность излучения уменьшается по порядку на  $\sim 10^{-15}$  и на высоких модах интенсивность излучения еще более незначительна. Зависимость частоты генерируемого излучения от номера моды при этом иллюстрируется рис. 7.

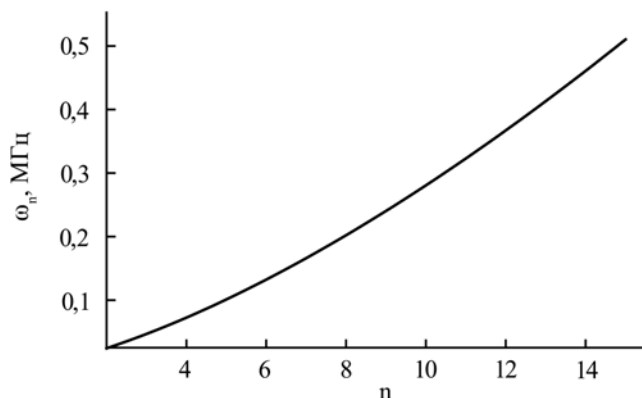


Рис. 7. Зависимости частоты электромагнитного излучения единичной заряженной каплей от номера моды, рассчитанные при тех же значениях физических величин, что на рис. 1,  $R = 100$  мкм,  $Q = 1,6 \cdot 10^{-7} \mu C$ .

Интегральную интенсивность электромагнитного излучения от всех гидрометеоров из грозового облака диаметром 5 км легко найти:  $I_{in} \sim 3 \cdot 10^{-226} \mu W$ . Зависимости интенсивности излучения от радиуса капли и величины напряженности электростатического поля аналогичны приведенным на рис. 1–4. Очевидно, что такая интенсивность излучения слишком мала для регистрации радиолокационными средствами [4]. Таким образом, из двух вышерассмотренных возможных источников электромагнитного излучения осциллирующих капель в грозовом облаке первый, связанный с осцилляциями низких мод мелких капелек, имеет большую интенсивность, чем второй, связанный с осцилляциями высоких мод крупных капель, свободно падающих в облаке в поле сил тяжести (гидрометеоров), и крайне слабый. Однако в обоих случаях интенсивность линейного излучения мала, и

нельзя объяснить наблюдаемое [4] электромагнитное излучение грозовых облаков. Нелинейные расчеты [13, 14] дают более адекватную наблюдаемым значениям оценку, но они должны быть уточнены.

Все проведенные оценки относятся к идеально проводящей жидкости, поэтому существенно завышены (по крайней мере, для воды). Для получения более реалистичных оценок следует учитывать конечную проводимость реальных жидкостей [15]. Такая проблема подразумевает решение задачи для вязкой жидкости, поскольку лишь в этом случае можно компенсировать возникающие из-за релаксации заряда касательные напряжения на границе раздела сред.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электромагнитное излучение заряженных облаков естественного происхождения можно лишь частично объяснить излучением в линейном по амплитудам мод приближении капиллярными колебаниями капель, составляющих облако, поэтому должны быть проведены оценки интенсивности излучения при нелинейных осцилляциях.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### РАСЧЕТ НАПРЯЖЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ У ПОВЕРХНОСТИ ОСЦИЛЛИРУЮЩЕЙ ЗАРЯЖЕННОЙ КАПЛИ

Для нахождения электрического поля, создаваемого во внешней среде заряженной проводящей сферической каплей, поверхность которой возмущена капиллярным волновым движением, необходимо решить систему уравнений, содержащую условие неразрывности электрического поля, и волновое уравнение, которые имеют вид:

$$\operatorname{div} \vec{E} = 0; \quad \Delta \vec{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}; \quad (1П)$$

с граничными условиями

$$r \rightarrow \infty: \vec{E}(\vec{r}, t) \rightarrow 0,$$

$$r = R + \xi(\theta, t): (\vec{\tau}, \vec{E}(\vec{r}, t)) = 0;$$

$$\frac{1}{4\pi} \oint_S (\vec{n}, \vec{E}^{(1)}) dS = \frac{Q}{\epsilon_{ex}}.$$

Найдем решения уравнений (1П) в сферических координатах с началом в центре масс капли в виде суперпозиции

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}^{(0)}(r) + \vec{E}^{(1)}(r, \theta, t),$$

где  $\vec{E}^{(0)}(r)$  – напряженность электрического поля в окрестности невозмущенной сферы,  $\vec{E}^{(1)}(r, \theta, t)$  – добавка к напряженности поля,

вызванная капиллярными колебаниями поверхности капли, имеющая тот же порядок малости, что и возмущение поверхности  $\vec{E}^{(1)} \sim |\xi|$ .

В силу линейности уравнений (1П) векторы  $\vec{E}^{(0)}$  и  $\vec{E}^{(1)}$  будут решениями систем уравнений, аналогичных (1П).

Решение задачи нулевого приближения не представляет трудности и хорошо известно. Оно выглядит как

$$\vec{E}^{(0)} \equiv \frac{Q}{\varepsilon_{ex} r^2} \vec{e}_r.$$

Для отыскания напряженности поля в первом приближении  $\vec{E}^{(1)}$  необходимо решить систему уравнений, содержащую условие неразрывности электрического поля, и волновое уравнение, которые имеют вид, аналогичный (1).

С граничными условиями

$$\begin{aligned} r \rightarrow \infty: \vec{E}^{(1)} &\rightarrow 0, \\ r = R + \xi(\theta, t): (\vec{\tau}, \vec{E}^{(1)}(\vec{r}, t)) &= 0; \\ \oint_S (\vec{n}, \vec{E}^{(1)}) dS &= 0. \end{aligned}$$

Представим вектор  $\vec{E}^{(1)}(\vec{r}, t)$  в виде разложения на три ортогональных вектора [16]:

$$\begin{aligned} \vec{E}^{(1)}(\vec{r}, t) &= \hat{N}_1 \Phi_1(\vec{r}, t) + \\ &+ \hat{N}_2 \Phi_2(\vec{r}, t) + \hat{N}_3 \Phi_3(\vec{r}, t), \end{aligned} \quad (2П)$$

где  $\Phi_j(\vec{r}, t)$  – неизвестные скалярные функции, а векторные операторы-проекторы  $\hat{N}_j$  имеют вид [16]:

$$\begin{aligned} \hat{N}_1 &\equiv \nabla, \quad \hat{N}_2 \equiv \nabla \times \vec{r}, \quad \hat{N}_3 \equiv \nabla \times (\nabla \times \vec{r}), \\ \hat{N}_1^+ &\equiv -\nabla, \quad \hat{N}_2^+ \equiv \vec{r} \times \nabla, \quad \hat{N}_3^+ \equiv (\vec{r} \times \nabla) \times \nabla \end{aligned}$$

и удовлетворяют условиям ортогональности

$$(\hat{N}_j^+, \hat{N}_m), \quad m \neq j, \quad (3П)$$

верхний символ “+” означает эрмитово сопряжение.

С учетом свойства (3П) уравнение неразрывности для  $\vec{E}^{(1)}$  преобразуется в уравнение Лапласа для функции  $\Phi_1(\vec{r}, t)$ :

$$\begin{aligned} (\nabla, \vec{E}^{(1)}) &= (-\hat{N}_1^+, \vec{E}^{(1)}) = \\ &= (-\hat{N}_1^+, (\hat{N}_1 \Phi_1 + \hat{N}_2 \Phi_2 + \hat{N}_3 \Phi_3)) = \\ &= (-\hat{N}_1^+, \hat{N}_1 \Phi_1) \equiv (\nabla, \nabla \Phi_1) \equiv \Delta \Phi_1 = 0. \end{aligned} \quad (4П)$$

Несложно убедиться, что операторы  $\hat{N}_j$  коммутируют с оператором Лапласа, то есть  $\hat{N}_j \Delta = \Delta \hat{N}_j$ , благодаря чему векторное волновое уравнение для  $\vec{E}^{(1)}$  преобразуется в систему трех

скалярных уравнений для  $\Phi_j(\vec{r}, t)$ . Подставим разложение (2П) в волновое уравнение для  $\vec{E}^{(1)}$  и, пользуясь свойством коммутативности, приведем его к виду:

$$\sum_{j=1}^3 \hat{N}_j \left[ \Delta \Phi_j(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Phi_j(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \right] = 0.$$

Умножая полученное слева выражение последовательно на  $\hat{N}_j^+$  и учитывая, что  $(\hat{N}_j^+, \hat{N}_j) \neq 0$ , получим три скалярных волновых уравнения для  $\Phi_j(\vec{r}, t)$ :

$$\Delta \Phi_j(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Phi_j(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = 0, \quad j = 1, 2, 3. \quad (5П)$$

Поскольку решается задача об излучении каплей электромагнитных волн, естественно принять  $\Phi \sim \exp(-i\omega_n t)$ , где  $i$  – мнимая единица. При этом уравнения (5П) сведутся к уравнениям Гельмгольца.

Из уравнения (5П) при значении индекса  $j = 1$  и уравнения (4П) получим  $(\omega_n^2 / \tilde{n}^2) \Phi_1(\vec{r}, t) = 0$ , и поскольку частота колебаний отлична от нуля, то, следовательно, скалярная функция  $\Phi_1(\vec{r}, t) \equiv 0$ . Таким образом, напряженность электрического поля  $\vec{E}^{(1)}(\vec{r}, t)$ , создаваемого колебаниями поверхности незаряженной капли, будет чисто вихревой и запишется следующим выражением:

$$\vec{E}^{(1)}(\vec{r}, t) = \hat{N}_2 \Phi_2(\vec{r}, t) + \hat{N}_3 \Phi_3(\vec{r}, t).$$

В сферической системе координат компоненты  $\vec{E}^{(1)}(\vec{r}, t)$  имеют вид:

$$\begin{aligned} \hat{N}_2 \Phi_2(\vec{r}, t) &= 0 \vec{e}_r + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial \Phi_2(\vec{r}, t)}{\partial \varphi} \vec{e}_\theta - \\ &- \frac{\partial \Phi_2(\vec{r}, t)}{\partial \varphi} \vec{e}_\varphi, \end{aligned} \quad (6П)$$

$$\begin{aligned} \hat{N}_3 \Phi_3(\vec{r}, t) &= -\frac{1}{r} \hat{L} \Phi_3(\vec{r}, t) \vec{e}_r + \\ &+ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial \Phi_3(\vec{r}, t)}{\partial \theta} \vec{e}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial \Phi_3(\vec{r}, t)}{\partial \varphi} \vec{e}_\varphi. \end{aligned} \quad (7П)$$

Функции  $\Phi_2(\vec{r}, t)$  и  $\Phi_3(\vec{r}, t)$  являются решениями уравнений Гельмгольца, имеющих вид:

$$\Delta \Phi_q(\vec{r}, t) - \frac{\omega_n^2}{c^2} \Phi_q(\vec{r}, t) = 0, \quad q = 2, 3. \quad (8П)$$

В силу того что рассматривается осесимметричная задача, в выражениях (6П) и (7П) следует отбросить слагаемые, содержащие производные по  $\varphi$ , тогда получим:

$$\begin{aligned}\hat{N}_2\Phi_2(\vec{r},t) &= -\frac{\partial\Phi_2(\vec{r},t)}{\partial\theta}\vec{e}_\varphi, \\ \hat{N}_3\Phi_3(\vec{r},t) &= -\frac{1}{r}\hat{L}\Phi_3(\vec{r},t)\vec{e}_r + \\ &+ \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\frac{\partial\Phi_3(\vec{r},t)}{\partial\theta}\vec{e}_\theta.\end{aligned}\quad (9\Pi)$$

Решение уравнений (8\Pi) для функций  $\Phi_q(\vec{r},t)$  запишется в виде:

$$\Phi_q = \sum_n D_n^{(q)} h_n^{(2)}(kr) \exp(-i\omega_n t) P_n(\cos\theta), \quad (10\Pi)$$

где  $h_n^{(2)}(kr)$  – сферическая функция Бесселя третьего рода, выбираемая из тех соображений, чтобы в асимптотике ( $r \rightarrow \infty$ ) электромагнитная волна расходилась;  $k = (\omega_n/c)$  – волновое число;  $c$  – скорость света.

Неизвестные константы  $D_n^{(q)}$  в решениях (10\Pi) определяются из граничных условий эквипотенциальности поверхности капли и неизменности её заряда. Заметим, что для тороидальной компоненты поля  $\vec{E}^{(1)}(\vec{r},t)$ , определяемой функцией  $\Phi_2(\vec{r},t)$ , эти граничные условия приведут к следующим соотношениям:

$$r(\theta,t) = R + \xi(\theta,t): \left( \hat{N}_2\Phi_2(\vec{r},t), \vec{\tau} \right) = 0, \quad (11\Pi)$$

$$\oint_S \left( \hat{N}_2\Phi_2(\vec{r},t), \vec{n} \right) \cdot dS = 0, \quad (12\Pi)$$

где  $\vec{\tau}$  и  $\vec{n}$  – единичные векторы касательной и нормали к поверхности капли.

Выражения (11\Pi) и (12\Pi) нужно брать на поверхности капли при  $r = R$ . При этом вектором  $\vec{\tau}$  могут служить орты сферической системы координат  $\vec{e}_\theta$  и  $\vec{e}_\varphi$ , а вектор нормали  $\vec{n}$  будет совпадать с ортом  $\vec{e}_r$ .

Согласно (9\Pi), тороидальная компонента поля  $\left( \hat{N}_2\Phi_2(\vec{r},t) \right)$  имеет лишь составляющую  $\sim \vec{e}_\varphi$ , и, значит, соотношения (11\Pi) и (12\Pi) при  $\vec{\tau} = \vec{e}_\theta$  удовлетворяются тождественно при любых константах  $D_n^{(2)}$  в решении (10\Pi). Из условия (11\Pi) при  $\vec{\tau} = \vec{e}_\varphi$  получим:

$$r = R: \frac{\partial\Phi_2(\vec{r},t)}{\partial\theta} = 0.$$

Поскольку это соотношение должно быть справедливым при любом значении угла  $\theta$ , то необходимо потребовать обращения в нуль всех констант  $D_n^{(2)}$  в решении для  $\Phi_2(\vec{r},t)$ . Таким образом, поле  $\vec{E}^{(1)}(\vec{r},t)$  полностью определяется скалярной функцией  $\Phi_3(\vec{r},t)$ :

$$\vec{E}^{(1)}(\vec{r},t) = \hat{N}_3\Phi_3(\vec{r},t) \equiv \nabla \times (\nabla \times \vec{r})\Phi_3(\vec{r},t)$$

или с учетом (10\Pi) получим:

$$\begin{aligned}\vec{E}^{(1)}(\vec{r},t) &= \sum_n \exp(-i\omega_n t) \times \\ &\times \left\{ D_n^{(3)} r^{-1} h_n^{(2)}(kr) n(n+1) P_n(\mu) \vec{e}_r + \right. \\ &\left. + \left( D_n^{(3)} r^{-1} h_n^{(2)}(kr) + D_n^{(3)} \frac{\partial h_n^{(2)}(kr)}{\partial r} \right) \frac{\partial P_n(\mu)}{\partial \theta} \vec{e}_\theta \right\}.\end{aligned}\quad (13\Pi)$$

Для определения неизвестной константы  $D_n^{(3)}$  учтем, что поверхность проводящей капли эквипотенциальна, то есть проекция вектора  $\vec{E}$  на орт касательной к поверхности  $\vec{\tau}$  есть нуль:

$$\left( \vec{\tau}, \vec{E}(\vec{r},t) \right) = 0. \quad (14\Pi)$$

Чтобы найти орт  $\vec{\tau}$ , сначала запишем орт нормали к возмущенной поверхности капли:

$$\vec{n} = \vec{e}_r - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \xi(\theta,t) \vec{e}_\theta. \quad (15\Pi)$$

В силу осевой симметрии задачи орт касательной к параллелям совпадает с соответствующим ортом сферической системы координат  $\vec{\tau}_\varphi = \vec{e}_\varphi$ . Орт касательной в меридиональном направлении найдем, воспользовавшись векторным соотношением:

$$\vec{\tau}_\theta = \vec{n} \times \vec{\tau}_\varphi.$$

С учетом (15\Pi) выражение для орта касательной запишется в виде:

$$\vec{\tau}_\theta = -\frac{1}{r} \frac{\partial \xi(\theta,t)}{\partial \theta} \vec{e}_r - \vec{e}_\theta. \quad (16\Pi)$$

Подставив (16\Pi) и (13\Pi) в (14\Pi), перепишем условие эквипотенциальности проводящей капли в виде:

$$E_r^{(0)} \frac{1}{r} \frac{\partial \xi(\theta,t)}{\partial \theta} + E_\theta^{(1)} \frac{\partial P_n(\mu)}{\partial \theta} \Big|_{r=R} = 0, \quad (17\Pi)$$

где  $E_r^{(0)}$  и  $E_\theta^{(1)}$  – компоненты векторов напряженности поля нулевого и первого порядка малости.

Подстановка выражений для  $E_\theta^{(1)}$  из (13\Pi),  $E_r^{(0)} \equiv E^{(0)}$  и возмущения поверхности капли  $\xi(\theta,t)$  в виде ряда по полиномам Лежандра в выражение (17\Pi) позволяет определить выражение для константы  $D_n^{(3)}$  через амплитуду  $\alpha_n$ :

$$D_n^{(3)} = -\alpha_n \frac{Q}{\epsilon_{ex} R^2} \frac{1}{\partial_r \left( r h_n^{(2)}(kr) \right) \Big|_{r=R}}. \quad (18\Pi)$$

Подставив (18\Pi) в (13\Pi), получим выражение для напряженности электрического поля  $\vec{E}^{(1)}(\vec{r},t)$ :

$$\vec{E}^{(1)}(\vec{r}, t) = -\frac{Q}{\epsilon_{ex} R^2 r} \sum_{n=2}^{\infty} \exp(-i\omega_n t) \alpha_n \left\{ \frac{h_n^{(2)}(kr)}{\partial_r (rh_n^{(2)}(kr))} \Big|_{r=R} \times \right. \\ \left. \times n(n+1) P_n(\mu) \vec{e}_r + \frac{\partial_r (rh_n^{(2)}(kr))}{\partial_r (rh_n^{(2)}(kr))} \Big|_{r=R} \frac{\partial P_n(\mu)}{\partial r} \vec{e}_\theta \right\}. \quad (19\Pi)$$

В итоге полная напряженность электрического поля, создаваемая каплей, запишется в виде:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{Q}{\epsilon_{ex} r^2} \vec{e}_r - \frac{Q}{\epsilon_{ex} R^2 r} \sum_{n=2}^{\infty} \exp(-i\omega_n t) \alpha_n \left\{ \frac{h_n^{(2)}(kr)}{\partial_r (rh_n^{(2)}(kr))} \Big|_{r=R} \times \right. \\ \left. \times n(n+1) P_n(\mu) \vec{e}_r + \frac{\partial_r (rh_n^{(2)}(kr))}{\partial_r (rh_n^{(2)}(kr))} \Big|_{r=R} \frac{\partial P_n(\mu)}{\partial r} \vec{e}_\theta \right\}. \quad (20\Pi)$$

В частности, электрическое поле первого порядка малости  $\vec{E}^{(1)}(\vec{r}, t)$ , создаваемое каплей, колеблющейся на основной моде ( $n = 2$ ) с частотой  $\omega_2$ , примет следующий вид:

$$\vec{E}^{(1)}(\vec{r}, t) = -\alpha_2 \frac{Q}{\epsilon_{ex} R^2 r} \exp(-i\omega_2 t) \left\{ 6 \frac{h_2^{(2)}(kr)}{\partial_r (rh_2^{(2)}(kr))} \Big|_{r=R} P_2(\mu) \vec{e}_r + \right. \\ \left. + \frac{\partial_r (rh_2^{(2)}(kr))}{\partial_r (rh_2^{(2)}(kr))} \Big|_{r=R} \frac{\partial P_2(\mu)}{\partial r} \vec{e}_\theta \right\}. \quad (21\Pi)$$

Авторы выражают благодарность Н.А. Богатову, указавшему на ошибки, допущенные при нахождении асимптотик сферических функций Бесселя третьего рода в [5–6].

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

## ЛИТЕРАТУРА

1. Beard Kenneth V., Tokay Ali. A Field Study of Small Raindrop Oscillation. *Geophys Res Lett.* 1991, **18**(12), 2257–2260.
2. Beard Kenneth V. Cloud and Precipitation Physics Research 1983–1986. *Reviews of Geophysics.* 1987, **25**(3), 357–370.
3. Стерлядкин В.В. Натурные измерения колебаний капель осадков. *Известия АН СССР. Физика атмосферы и океана.* 1988, **24**(6), 613–621.
4. Качурин Л.Г. *Физические основы воздействия на атмосферные процессы.* Л.: Гидрометеоздат, 1990. 463 с.
5. Калечиц В.И., Нахутин И.Е., Полуэктов П.П. О возможном механизме радиоизлучения конвек-

тивных облаков. *ДАН СССР.* 1982, **262**(6), 1344–1347.

6. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Голованов А.С., Рыбакова М.В. Электромагнитное излучение, генерируемое капиллярными осцилляциями заряженных капель. *ЖТФ.* 2002, **72**(1), 8–14.
7. Ширяева С.О., Григорьев А.И. *Заряженная капля в грозовом облаке.* Ярославль: Изд. ЯрГУ им. П.Г. Демидова, 2008. 535 с.
8. Богатов Н.А. Электромагнитное поле, генерируемое капиллярными колебаниями капель. *Сборник тезисов докладов VI Международной конференции «Солнечно-земные связи и физика предвестников землетрясений».* Петропавловск-Камчатский. 9–13 сентября 2013. ДВО РАН. С. 22–26.
9. Френкель Я.И. К теории Тонкса о разрыве поверхности жидкости постоянным электрическим полем в вакууме. *ЖЭТФ.* 1936, **6**(4), 348–350.
10. Абрамовиц М., Стиган И. *Справочник по специальным функциям.* М.: Наука, 1979. 830 с.
11. Мазин И.П., Шмелер С.М. *Облака. Строение и физика образования.* Л.: Гидрометеоздат, 1983. 280 с.
12. Мазин И.П., Хргиан А.Х., Имянитов И.М. *Облака и облачная атмосфера.* Справочник. Л.: Гидрометеоздат, 1989. 647 с.
13. Ширяева С.О. Нелинейные осцилляции заряженной капли при начальном возбуждении соседних мод. *ЖТФ.* 2002, **72**(4), 15–19.
14. Ширяева С.О., Григорьев А.И., Белоножко Д.Ф., Голованов А.С. Электромагнитное излучение нелинейно осциллирующей заряженной капли. *Письма в ЖТФ.* 2001, **27**(20), 65–71.
15. Григорьев А.И., Ширяева С.О. Электромагнитное излучение осциллирующей заряженной вязкой капли конечной проводимости. *Известия РАН. МЖГ.* 2002, (5), 67–73.
16. Ширяева С.О., Григорьев А.И. *Скаляризация векторных краевых задач гидродинамики.* Ярославль: Изд. ЯрГУ им. П.Г. Демидова, 2010. 180 с.

Поступила 26.06.14

После доработки 31.07.14

## Summary

Via the carried-out calculations, analytical expressions were found for the intensity of an electric field in a vicinity of an oscillating charged drop of nonviscous electrically conducting liquid and the intensity of electromagnetic radiation from it in linear on the indignation amplitude approach. Estimates in the order of magnitude are carried out.

*Keywords:* spherical drop, electric charge, oscillation, radiation, electromagnetic waves.

# Сольватационные эффекты в жидких диэлектриках

А. И. Жакин

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Юго-Западный государственный университет», ул. 50 лет Октября, 94, г. Курск, Россия, e-mail: [zhakin@mail.ru](mailto:zhakin@mail.ru)

Обсуждаются сольватационные эффекты, возникающие при растворении ионизирующей примеси или инъекции зарядов в жидкий неполярный диэлектрик. Излагаются теоретические расчеты поляризационной энергии сольватации зарядов в континуальном приближении средней поляризации в безграничной жидкости и вблизи поверхности металла.

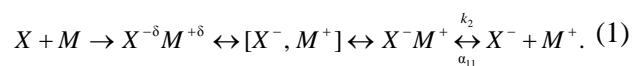
*Ключевые слова:* ион, диполь, поляризация, диэлектрическая проницаемость, сольватация, сольватационный радиус, сила изображения.

УДК 537.58

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений в электрогидродинамике (ЭГД) является использование редокс-систем, которые могут обеспечить достаточно большой ресурс работы ЭГД-устройств. Например, жидкие кристаллы стабилизируются хинон-гидрохиноновой примесью [1]. В ЭГД используются, как правило, неполярные жидкости, которые нетоксичны и обладают приемлемыми теплофизическими характеристиками. Поэтому возникает ряд физико-химических проблем, связанных с растворением солей и полярных примесей в неполярном растворителе. Так, кристаллический йод, будучи сильным электроноакцептором, растворяется в неполярных углеводородах молекулярно [2–4], образуя мономолекулы  $I_2$  и молекулярные комплексы  $I_2 \cdot I_2$ ,  $I_2 \cdot I_2 \cdot I_2$  и т.д. При этом считается, что неполярный растворитель является индифферентным, то есть не вступает в химическую связь с йодом или ионами [2]. Спирты же растворяются в них незначительно [5] и даже при небольших концентрациях образуют молекулярные комплексы, которые приводят к расслоению или седиментации раствора. Процесс растворения любого вещества в растворителе по существу является химической реакцией, в которой происходят разрыв межмолекулярных связей и образование новых – с молекулами примеси. Молекулы примеси  $X$ , вступая с молекулами растворителя  $M$  в химическую связь, образуют молекулярные комплексы  $X \cdot M$  [2–4, 6]. Если молекула  $X$  является электроноакцептором, как, например, молекулярный йод  $I_2$ , или содержит электроноакцепторную группу (в ароматических углеводородах – это Cl, Br, I, в спиртах – гидроксильная группа OH и т.д.), то молекулярный комплекс приобретает дипольный момент за счет притяжения электронов электроноакцептором и обозначается как  $X^{-\delta}M^{+\delta}$ , где  $\delta$  – эффективный заряд. Этот случай отвечает гомополярной связи в молекулярном комплексе.

При захвате электрона электроноакцептором образуется гетерополярная связь. В этом случае молекулярный комплекс превращается в контактную ионную пару  $[X^-, M^+]$ , которая может перейти в так называемую рыхлую или диффузионную ионную пару  $X^- M^+$ , способную диссоциироваться на свободные ионы  $X^-$ ,  $M^+$ . Эти процессы схематично можно записать следующей цепочкой реакций [2–4, 7]:



Таким образом, возникает проблема определения условий, при которых происходит ионизация жидкого диэлектрика при добавлении в него электроноакцепторной примеси. В данной работе обсуждаются сольватационные эффекты применительно к слабополяризуемым растворителям, какими являются жидкие диэлектрики. Вычисляется сольватационный потенциал иона в безграничной среде и иона, расположенного вблизи металла в континуальном приближении средней поляризации в сольватной оболочке.

## 1. ХИМИЧЕСКАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ

Исследование химической сольватации производят калориметрическим методом, основанном на измерении энтальпии растворения  $\Delta H$ , кал/моль [8], которую считают положительной, если растворение происходит с поглощением тепла (эндотермический процесс), и отрицательной с выделением тепла (экзотермический процесс). При  $\Delta H < 0$  энергия связи молекул примеси и растворителя больше энергии связи между молекулами растворителя, при  $\Delta H > 0$  – соответственно меньше.

Энергию связи примесной молекулы  $X$  с молекулами растворителя  $M$  можно оценить следующим образом. При постоянных давлении и объеме раствора изменение энтальпии равно изменению внутренней энергии  $\Delta H = \Delta U$ . Далее



при растворении примеси, находящейся в жидкой или кристаллической фазе, происходят разрыв связей  $X-X$  с энергией  $E_{X-X}$  и разрыв связей  $M-M$  с энергией  $E_{M-M}$ . Затем происходят образование новых связей с энергией  $E_{X-M}$  и реорганизация молекул  $M$ , окружающих  $X$ , на что затрачивается энергия  $\Delta U_r$  (энергия сольватации).

В случае неполярных растворителей величиной  $\Delta U$  можно пренебречь [4], поэтому энергетический баланс дает:

$$-\Delta H = N_A \Delta E, \quad \Delta E = E_{X-M} - E_{X-X} - E_{M-M}, \quad (2)$$

где  $-\Delta H$  – изменение энтальпии при растворении 1-го грамм-моля примеси;  $N_A$  – число Авогадро.

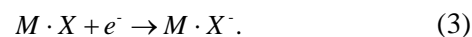
По типу химической связи молекул растворителя и примеси выделяют растворы с водородными и без водородных связей. Например, смеси  $CCl_4$  с ацетоном и ароматическими углеводородами, бензола с ацетоном и диэтиловым эфиром, гексана с ацетоном являются примерами растворов без водородных связей. В таких растворах  $\Delta H > 0$  и имеет порядка 400–500 кал/моль (рис. 1а). Если молекулы растворителя содержат химически активный элемент (в  $CCl_2$  – хлор, в диоксане – кислород), то при растворении в них полярных примесей, например спиртов, образуется химическая связь, о чем свидетельствует сложная зависимость  $\Delta H$  от концентрации примеси (рис. 1в,г). Примерами смесей с водородными связями являются растворы неполярных углеводородов (бензол, гексан и др.) со спиртами (рис. 1б).

В физхимических [2–4] и ЭГД [9, 10] исследованиях часто используют растворы диэлектрических жидкостей с молекулярным йодом, так как в них процесс ионизации определяется реакциями (1). Энтальпия растворения йода всегда отрицательна (табл. 1), то есть в таких растворах всегда образуются молекулярные комплексы и ионные пары [11].

Используя данные табл. 1, находим, что энергия связи  $I_2$  с молекулами бензола превышает энергию связи между молекулами бензола на величину  $\Delta E = 0,06$  эВ и соответственно диоксана – на  $\Delta E = 0,15$  эВ. Существование ионных пар  $I_2$  – донор подтверждается спектрами поглощения, обусловленными электронными переходами «контактная ионная пара – молекулярный комплекс» [11], а также спектрофотометрическими и кондуктометрическими измерениями.

Таким образом, сольватационные взаимодействия могут происходить как с выделением, так и с поглощением тепла. Эффективным современным методом исследования сольватации ионов является исследование поля температур с помощью цифровых тепловизоров. Так, на рис. 2 по-

казаны теплограммы насыщенного раствора трансформаторного масла (ТМ) с йодом при инъекции отрицательных ионов с катода, представляющего медную пластинку толщиной 0,5 мм согласно реакции [9, 10]:



На рис. 2 околнурены участки, температура которых на  $\sim 0,1-0,9^\circ\text{C}$  выше окружающей жидкости. Видно, что вблизи кончика катода образуются два нагретых вихря, которые разделены холодной отрицательно заряженной струей. Это наблюдение показывает, что в области струйного течения отрицательные ионы заморожены в жидкость, причем взаимодействие с ТМ только поляризационное (поляризационная сольватация с поглощением тепла). На границах же вихрей имеет место нагрев, который обуславливается вязким и джоулевым тепловыделением.

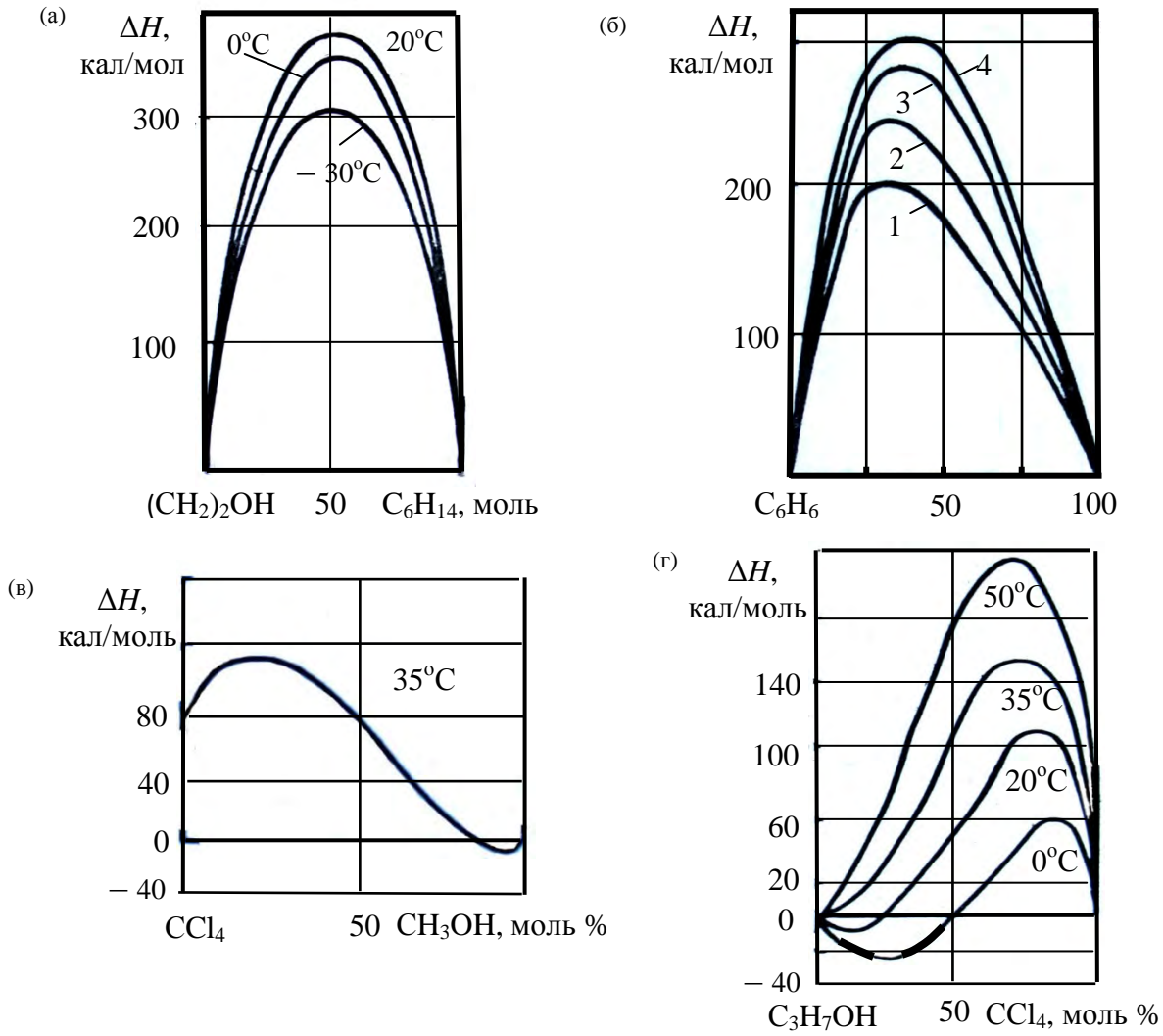
В современных теориях (метод молекулярной динамики, например [12], статистический метод Монте-Карло [13], наконец методы квантовой химии [13, 14]), используются представления о микроскопических структурах растворов, поэтому эти теории позволяют рассчитать энергию как химической, так и поляризационной сольватаций, а также определить структуры сольватных оболочек. Так, расчеты методом молекулярной динамики [12] показывают, что ориентация молекул метанола  $Me-OH$  в первой сольватной оболочке отрицательного иона  $ClO_4^-$  происходит так, что гидроксильная группа  $OH$  направлена вдоль радиального направления (в центр иона, рис. 3). Дипольный момент молекулы метанола при этом направлен под углом к радиальному направлению.

## 2. ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ

Теория поляризационной сольватации довольно сложна и должна строиться для каждого конкретного растворителя. В данном разделе дается постановка задачи о вычислении энергии сольватации иона в безграничном растворителе и вблизи поверхности металла и выводится расчетная формула энергии взаимодействия иона с диполями среды в континуальной модели средней поляризации в сольватной оболочке.

### 2.1. Постановка задачи

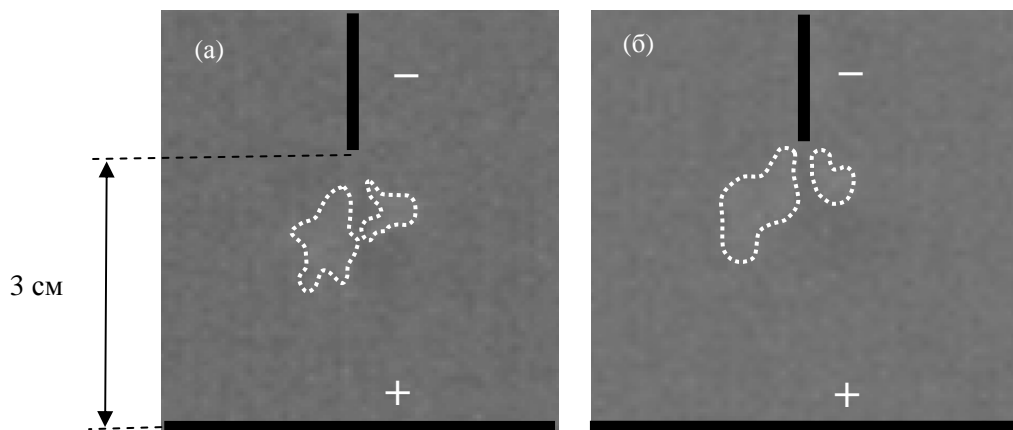
При выборе модели поляризации растворителя исходят из экспериментальных данных по распределению напряженности электрического поля в окрестности иона, типичных размеров ионов и длины химических связей (то есть расстояния между центрами атомов в молекуле), представленных в табл. 2. Из табл. 2 видно, что



**Рис. 1.** Теплоты смешения: (а) гексана с ацетоном; (б) бензола со спиртами при 35°C: 1 – метиловый; 2 – этиловый; 3 – пропиловый; 4 – бутиловый; (в)  $\text{CCl}_4$  с метиловым спиртом; (г)  $\text{CCl}_4$  с пропиловым спиртом.

**Таблица 1.** Теплота и константа растворения молекулярного йода в различных растворителях [11].

Жидкость (донор электронов)	Константа равновесия, литр/моль	$-\Delta H$ , ккал/моль
Бензол, $\text{C}_6\text{H}_6$	0,15 (25°C)	1,4
Толуол, $\text{C}_7\text{H}_8$	0,16 (25°C)	1,8
Диоксан, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	1,14 (17°C)	3,5
Пиридин, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	270 (20°C)	7,8



**Рис. 2.** Инфракрасные фотографии распределения температуры при инъекции отрицательных зарядов с катода в насыщенный раствор йода в ТМ; (а) –  $U = 10$  кВ; (б) –  $U = 20$  кВ.

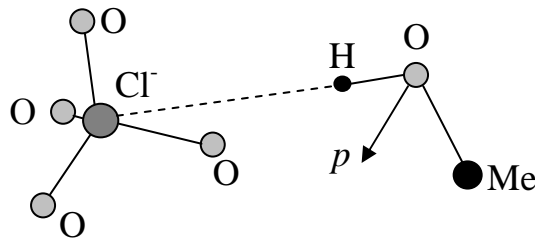


Рис. 3. Модель ориентации молекул метанола Me-OH в первой сольватной оболочке иона  $\text{ClO}_4^-$  [12].

Таблица 2. Распределение напряженности поля  $E = e/(4\pi\epsilon_0 r^2)$ ,  $r = |\vec{r}|$  в окрестности иона, типичные размеры атомов и длина межатомных связей [5, 15]

$r$ , нм	1	5	10	15
$E$ , мВ/см	14	0,56	0,14	0,06
Типичные размеры атомов $r_0$ , нм	Углерод С 0,077	Кислород О 0,066	Йод I 0,133	Медь Cu 0,128
Типичная длина связей, нм	C-C 0,15 C=C 0,13	O-H 0,096 C-O 0,14 O-O 0,12	C-I 0,2 H-I 0,16 I-I 0,266	

типичные размеры атомов  $r_0$  и длины межатомных связей имеют один порядок и составляют 0,1 нм, поэтому наиболее сильное влияние поля иона происходит на расстоянии от центра иона, равном  $R_s = 5-10$  нм. Этот радиус определяет так называемую координационную сферу иона. Отметим, что в электрохимии растворов принято считать, что ион имеет, как правило, две координационные оболочки (модель Франка и Вена [2, 12, 17], рис. 2а). Таким образом, молекулы и атомы в объеме  $V_s$  (сольватационный объем), в котором  $r \leq R_s$ , поляризуются, вообще говоря, по нелинейному закону, тогда как при  $r > R_s$  поляризуется по линейному закону с постоянной относительной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ :

$$\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon - 1)\vec{E} \quad (r > R_s). \quad (4)$$

Энергия поляризационной сольватации иона определяется как энергия взаимодействия иона с диполями  $W_p = e\Phi_p(0)$ , где  $\Phi_p(0)$  – суммарный потенциал диполей в точке нахождения иона. В физхимии растворов энергия поляризационной сольватации определяется как  $W_s^{31} = 0,5 e\Phi_p(0)$ , то есть в 2 раза меньше  $W_p$ . Появление множителя 0,5 обусловлено тем, что энергия сольватации выступает в качестве работы по поляризации растворителя при внедрении иона. Действительно, в этом случае элементарная работа определяется как  $dW_s^{31} = \Phi_p(0)dq$  и интегрирование по заряду от  $q = 0$  до  $q = e$  приводит к появлению множителя 0,5.

Покажем результаты расчетов  $W_s^{31}$  в континуальном приближении, когда отсутствует сольватная оболочка и поляризация среды определя-

ется согласно (4) с постоянной относительной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  [13, 14]. Расчет  $W_s^{31}$  для ионного комплекса, состоящего из  $N$  ионов, дает следующее выражение:

$$W_s^{31} = -\frac{\epsilon - 1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1)}{n+(n+1)\epsilon} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N e_j e_k \cdot \left(\frac{r_j r_k}{r_0^{2n+1}}\right)^n P_n(\cos \theta_{jk}), \quad (5)$$

где  $r_0$  – радиус иона;  $e_j, e_k$  – эффективные заряды  $j$ -го и  $k$ -го ионов, входящих в ионный комплекс;  $P_n$  – полиномы Лежандра;  $\theta_{jk}$  – углы, образованные векторами  $\vec{r}_j$  и  $\vec{r}_k$ , определяющими положения  $j$ -х и  $k$ -х ионов. В случае одиночного иона с зарядом  $e$  из (5) следует формула Борна:

$$W_s^{31} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right). \quad (6)$$

В случае полярных сред, когда растворитель состоит из дипольных молекул с дипольными моментами  $\vec{p}$ , Онсагером было получено следующее выражение (модель реактивного поля [16]):

$$W_s^{31} = -\frac{1}{2} \left( \frac{2(\epsilon - 1)p^2}{(2\epsilon + 1)r_0^2} \right), \quad p = |\vec{p}|. \quad (7)$$

В многочисленных работах, например [2–4], отмечается, что формулы (5)–(7) не всегда согласуются с экспериментальными данными. Предполагают, что одной из причин расхождения является нелинейная поляризация молекул растворителя в сольватной оболочке, о чем убедительно свидетельствуют данные табл. 2. Поэтому возникает вопрос о построении теории поляризационной сольватации ионов в нелинейной

постановке, которую рассмотрим ниже в упрощенной модели средней поляризации.

## 2.2. Сольватация иона в безграничной среде на основе модели средней поляризации

Упрощенная теория поляризационной сольватации в континуальной модели средней поляризации основывается на комбинации континуального и микроскопического подходов и строится следующим образом. Рассматривается одиночный ион зарядом  $e$ , который ради удобства вычислений считается положительным. Потенциал электрического поля  $\Phi$  в произвольной точке  $M$ , определяемой радиусом-вектором  $\vec{r}$  (геометрию и обозначения см. на рис. 2б), можно записать как [18]:

$$\Phi(\vec{r}) = \Phi_0(\vec{r}) + \Phi_p(\vec{r}),$$

$$\Phi_0(\vec{r}) = \frac{\alpha e}{r}, \quad \Phi_p(\vec{r}) = \alpha \sum_i \frac{\vec{p}_i \cdot \vec{R}_i}{R_i^3}, \quad \alpha = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}. \quad (8)$$

Здесь  $\Phi_0(\vec{r})$ ,  $\Phi_p(\vec{r})$  – потенциалы иона и диполей раствора, суммирование распространяется на все диполи с дипольным моментом  $\vec{p}_i$ , окружающие ион,  $\vec{R}_i = \vec{r} - \vec{r}_i$  – радиус-вектор, соединяющий  $i$ -й диполь, находящийся в точке  $M_i$ , и точку  $M$  (рис. 2б).

Вычисление  $\Phi_p(\vec{r})$  проводим в континуальном приближении и предположении, что поляризация в сольватной оболочке  $r \leq R_s$  является изотропной, то есть:

$$\Phi_p(\vec{r}) = \Phi_c(\vec{r}) + \Phi_s(\vec{r}), \quad (9)$$

$$\Phi_c(\vec{r}) = \alpha(\epsilon - 1)\epsilon_0 \int_V \frac{\vec{E} \cdot \vec{R}}{R^3} dV_1, \quad \Phi_s(\vec{r}) = \alpha \int_{V_s} \frac{\vec{P} \cdot \vec{R}}{R^3} dV_1.$$

Здесь  $\Phi_c(\vec{r})$  – потенциал, индуцируемый диполями, находящимися в континуальной области  $V$  линейной поляризации по закону (4);  $\Phi_s(\vec{r})$  – потенциал диполей, находящихся в сольватной оболочке  $V_s$  с законом поляризации (модель средней поляризации):

$$\vec{P} = P(E) \frac{\vec{E}}{E}, \quad (10)$$

где  $\vec{P}(E)$  – усредненный вектор поляризации, который в общем случае должен вычисляться на основании микроскопических теорий [11–16].  $\vec{R} = \vec{r} - \vec{r}_1$ ,  $R = |\vec{R}|$ , интегрирование происходит по координатам текущей точки  $M_1$ , положение которой определяется радиусом-вектором  $\vec{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$ , так что  $dV_1 = dx_1 dy_1 dz_1$ . Используя соотношение (нижний индекс “1” означает дифференцирование по координатам  $\vec{r}_1$ )

$$\frac{\vec{P} \cdot \vec{R}}{R^3} = \text{div}_1 \left( \frac{\vec{P}}{R} \right) - \frac{\text{div}_1 \vec{P}}{R}$$

и формулу Гаусса-Остроградского, выражение (9) преобразуем к виду:

$$\Phi_p(\vec{r}) = -\alpha \left( \int_{S_i} \frac{P(E_i)}{R} dS + \int_{V_s} \frac{\text{div}_1 \vec{P}}{R} dV_1 \right), \quad (11)$$

где  $S_i$  – эффективная поверхность иона;  $E_i$  – значение напряженности электрического поля на  $S_i$ .

Выражение (11) имеет простой физический смысл: потенциал электрического поля, индуцируемый диполями растворителя, определяется суммой потенциалов связанных поверхностных  $q_{s,ces} = P(E_i)$  зарядов на  $S_i$  и объемных  $q_{ces} = \text{div}_1 \vec{P}$  в сольватной оболочке. Если известна зависимость  $\vec{P}(E)$ , то (11) позволяет вычислить потенциал  $\Phi_p(\vec{r})$  в любой точке  $M$ . Отметим, что соотношение (11) также позволяет учесть, кроме нелинейности поляризации сольватной оболочки, конечный размер и форму иона.

Рассмотрим два предельных случая, когда точка  $M$  находится на большом расстоянии от иона  $r \gg R_s$  и в центре иона  $r = 0$ .

В первом случае ( $r \gg R_s$ ) имеем  $\Phi_p(\vec{r}) = -4\pi\alpha R_s^2 P(E_s)/r$ , где  $E_s$  – напряженность поля при  $r = R_s$ . Параметр  $R_s$  можно выбрать так, чтобы при  $r = R_s$  выполнялся закон поляризации (4), в котором  $\vec{E} = E\vec{e}_r$ ,  $E = e'/(4\pi\epsilon_0 r^2)$ . Здесь  $\vec{e}_r = \vec{r}/r$ ,  $e'$  – результирующий заряд, определяемый суммой заряда иона и связанных зарядов в сольватной оболочке  $e' = e + e_{ces}$ , где  $e_{ces} = -\int_{S_i} P(E_i) dS - \int_{V_s} \text{div}_1 \vec{P} dV_1 = -4\pi R_s^2 P(E_s)$ . Из этих соотношений следует  $e' = e/\epsilon$ , так что на больших расстояниях от иона  $r \gg R_s$  имеем:

$$\Phi_p(\vec{r}) = -\frac{\epsilon - 1}{\epsilon} \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (12)$$

а для суммарного потенциала получаем классическое выражение:

$$\Phi(\vec{r}) = \Phi_0(\vec{r}) + \Phi_p(\vec{r}) = \frac{e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}. \quad (13)$$

Обратим внимание на то, что выражения (12) и (13) справедливы при любом законе нелинейной поляризации в сольватной оболочке (10).

Для вычисления энергии  $W_p$  необходимо рассмотреть второй предельный случай вычисления потенциала  $\Phi_p(0)$  в центре иона  $r = 0$ . В этом случае в формуле (11) в первом интеграле будет  $R = r_0$ , во втором –  $R = r$ , и после интегрирования в случае сферического иона радиуса  $r_0$  получаем:

$$\Phi_p(0) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \left( R_s P(E_s) + \int_{r_0}^{R_s} P(E(r)) dr \right). \quad (14)$$

Это выражение имеет общий характер в том смысле, что вектор усредненной поляризации  $\bar{P}(E)$  произвольный и должен определяться для каждого конкретного растворителя. Например, при отсутствии сольватационной оболочки, когда справедлив закон поляризации (4), то есть

$$P(E) = (\varepsilon - 1)\varepsilon_0 E = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \frac{e}{4\pi r^2},$$

из (13) получаем  $\Phi_p(0) = -\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \frac{e}{4\pi\varepsilon_0 r_0}$ , что с учетом  $W_s^{st} = 0,5e\Phi_p(0)$  приводит к формуле Борна (6).

Используя теорему о среднем, формулу (11) можно записать в виде:

$$\Phi_p(0) = -\frac{1}{\varepsilon_0} (R_s P(E_s) + \bar{P}(R_s - r_0)), \quad (15)$$

где  $\bar{P}$  – среднее значение вектора поляризации в сольватной оболочке.

Это соотношение можно использовать в оценочных расчетах. Так, в случае плотных газов, насыщенных примесными молекулами с постоянным дипольным моментом  $p_0$  и концентрацией  $n$ , вектор поляризации определяется как [18],  $P(E) = p_0 n L(\xi)$ , где  $L(\xi) = \text{cth}\xi - 1/\xi$  – функция Ланжевена,  $\xi = p_0 E / (k_B T)$ ;  $k_B$ ,  $T$  – постоянная Больцмана и абсолютная температура. При типичных  $p_0 \approx 1D = 3,34 \cdot 10^{-30}$  Клм,  $r_0 \approx 2\text{Å}$  даже на расстояниях порядка 10 калибров диаметров молекул (см. табл. 2,  $E = 5,6 \cdot 10^7$  В/м при  $r \approx 50\text{Å}$ ) имеет место насыщение по поляризации диполей  $L(\xi) \approx 1$ . Поэтому с учетом

$$\bar{P} \approx p_0 n \gg P(E_s), \quad R_s \gg r_0$$

можно оценить  $\Phi_p(0)$  как

$$\Phi_p(0) = -p_0 n R_s / \varepsilon_0, \quad (16)$$

где под  $R_s$  следует понимать радиус корреляции ион-дипольного взаимодействия. Формула (15) может также быть оценочной и для ионно-дипольной сольватации в жидкостях, содержащих полярные молекулы, которые могут вращаться.

### 2.3. Сольватация иона вблизи поверхности металла. Постановка задачи

Если ион находится вблизи металлической поверхности, то на его сольватацию будет влиять поверхностный заряд металла, электрическое поле которого эквивалентно полю заряда изображения (рис. 5). Ради простоты будем пренебре-

гать адсорбционным слоем на поверхности металла  $S$  и считать, что сольватация только поляризационная. Ясно, что это условие может выполняться только тогда, когда расстояние от иона до  $S$  больше радиуса сольватной оболочки  $z_0 > R_s$ , в противном случае структура сольватной оболочки будет определяться не только взаимодействием с ионом, но и с атомами металла. Для нахождения потенциала электрического поля  $\Phi(\vec{r})$  в точке  $M$  растворителя используем метод изображения, то есть  $\Phi(\vec{r})$  разыскиваем в виде:

$$\Phi(\vec{r}) = \Phi_0(\vec{r}) + \Phi_p(\vec{r}), \quad (17)$$

$$\Phi_0(\vec{r}) = \alpha e \left( \frac{1}{R_{10}} - \frac{1}{R_{20}} \right),$$

$$\Phi_p(\vec{r}) = \alpha \left( \int_{V_1} \frac{\vec{P}_1 \cdot \vec{R}_1}{R_1^3} dV_1 + \int_{V_2} \frac{\vec{P}_2 \cdot \vec{R}_2}{R_2^3} dV_2 \right), \quad \alpha = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0},$$

где  $V_j$  – области, занимаемые растворителем ( $j = 1$ ) и металлом ( $j = 2$ ) (включающие сольватные оболочки);  $\vec{P}_j$  – векторы поляризации в  $V_j$ .

Остальные обозначения указаны на рис. 5.

Векторы поляризации связаны между собой следующим правилом: для каждого заряда диполя строится его изображение, в результате чего получается изображение диполя в металле (рис. 5). Из этого правила следует, что на поверхности металла  $S$  выполняется  $\vec{P}_1 = \vec{P}_2$ ,  $\Phi(\vec{r}) = 0$ . Равенство нулю потенциала следует из того, что на  $S$  выполняется  $R_1 = R_2$ , а сумма интегралов в  $\Phi_p(\vec{r})$  разбивается на два одинаковых по величине слагаемых с разными знаками, что дает в результате ноль.

Методом, описанным выше, интегралы по объемам в  $\Phi_p(\vec{r})$  можно преобразовать к виду, аналогичному (11):

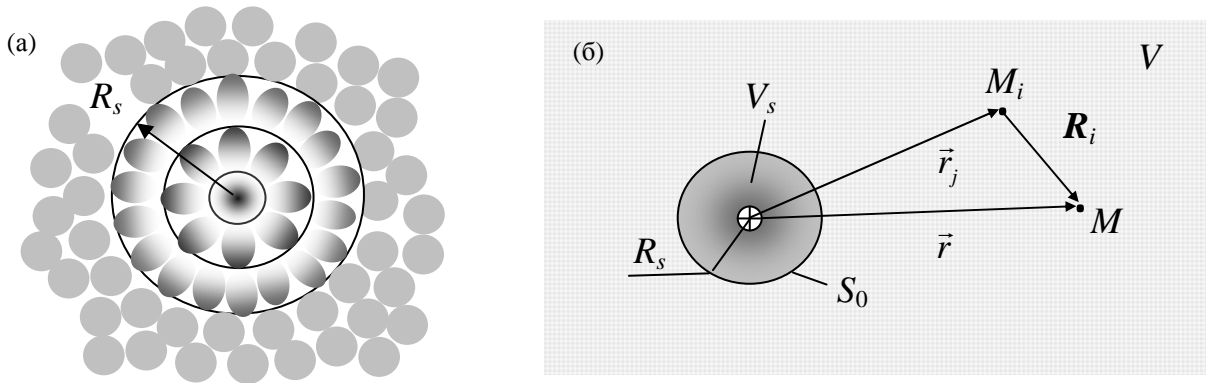
$$\Phi_p(\vec{r}) = \Phi_{1p}(\vec{r}) + \Phi_{2p}(\vec{r}), \quad \Phi_{jp}(\vec{r}) = -\alpha I_{jp}(\vec{r}), \quad (18)$$

$$I_{jp}(\vec{r}) = \int_{S_j} \frac{\vec{P}_j \cdot \vec{n}_j}{R_j} dS_j + \int_{V_j} \frac{\text{div}_j \vec{P}_j}{R_j} dV_j, \quad (j = 1, 2). \quad (19)$$

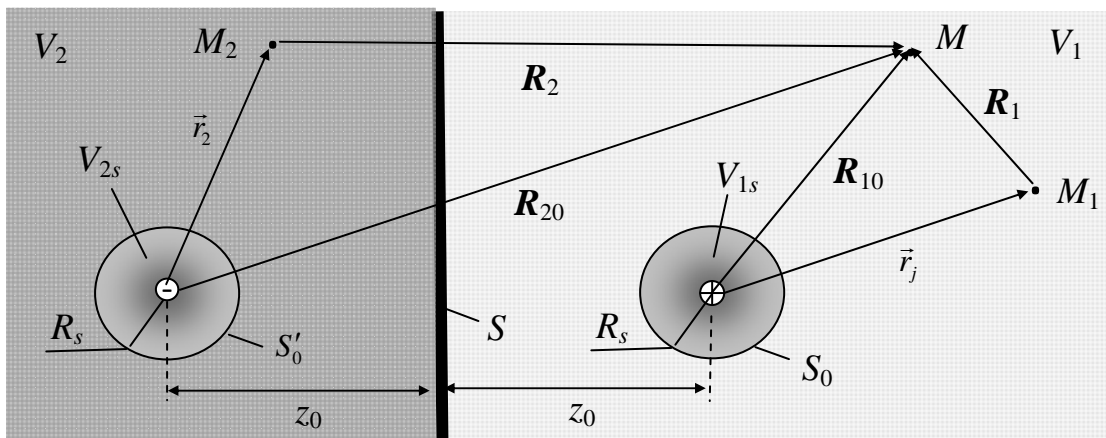
Здесь  $\vec{n}_j$  – внешние нормали к ионным поверхностям  $S_{ji}$  иона ( $j = 1$ ) и его изображения ( $j = 2$ ) – см. рис. 6. Остальные обозначения указаны на рис. 5. Напомним, что  $R_j$  – это расстояния от текущих точек интегрирования  $M_j$  до точки  $M(\vec{r})$ , в которой вычисляются потенциалы, так что  $dV_j = dx_j dy_j dz_j$  ( $j = 1, 2$ ).

#### 2.3.1. Модель линейной поляризации. Приближенное решение

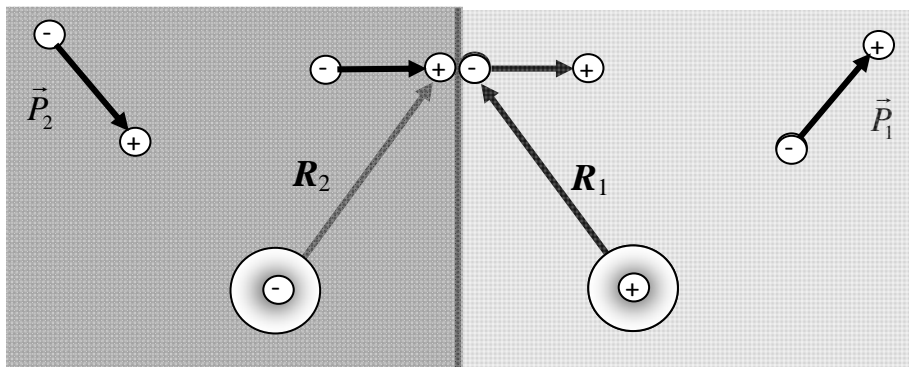
Для вычисления потенциала (17) необходимо задать закон поляризации в сольватной оболочке иона. Рассмотрим методику расчета при линей-



**Рис. 4.** Поляризация среды положительным ионом: (а) – модель сольватных оболочек по Франку и Вену [12, 17]; (б) – расчетная модель:  $V$  – область непрерывной линейной поляризации;  $V_s$  – сольватационный объем радиуса  $R_s$ , в котором происходит нелинейная поляризация.



**Рис. 5.** Схема сольватации иона вблизи поверхности металла:  $V_1, V_2$  – области непрерывной линейной поляризации;  $V_{1s}, V_{2s}$  – сольватационные объемы иона и изображения;  $S$  – поверхность металла.



**Рис. 6.** Связь между диполями в растворителе  $\vec{P}_1$  и их изображениями  $\vec{P}_2$  в металле.

ной поляризации (4). В этом случае вектор поляризации в растворителе записывается как  $\vec{P}_1 = \chi \epsilon_0 (\vec{E}_1 + \vec{E}_2)$ , где  $\chi = \epsilon - 1$ ,  $\vec{E}_1$  ( $\vec{E}_2$ ) – напряженность поля иона (изображения), а второй интеграл по объему сольватной оболочки в (19) обращается в ноль. Для определения напряженностей поля получаем следующую систему интегральных уравнений:

$$\vec{E}_1(\vec{r}) = \frac{\alpha e}{R_{10}^3} \vec{R}_{10} + \gamma \nabla \int_{S_{1i}} \frac{E'_{1r} + E'_{2r}}{R_1} dS_1, \quad \gamma = \alpha \chi \epsilon_0, \quad (20)$$

$$\vec{E}_2(\vec{r}) = -\frac{\alpha e}{R_{20}^3} \vec{R}_{20} + \gamma \nabla \int_{S_{2i}} \frac{E'_{1r} + E'_{2r}}{R_2} dS_2, \quad (21)$$

где штрих у нормальных компонент электрического поля  $E'_{1r}, E'_{2r}$  на поверхностях  $S_{1i}, S_{2i}$  означает, что они берутся в текущих точках  $M_1, M_2$ , по которым происходит интегрирование; градиент  $\nabla$  берется в точке  $M$ , координаты которой определяются радиусом-вектором  $\vec{r}$ .

Отметим, что интеграл в (20) является сингулярным, поэтому дифференцировать под знаком интеграла некорректно. Следующим шагом является выбор углов сферической системы таким образом, чтобы упростить вычисление интеграла в (21), то есть заменить интегрирова-

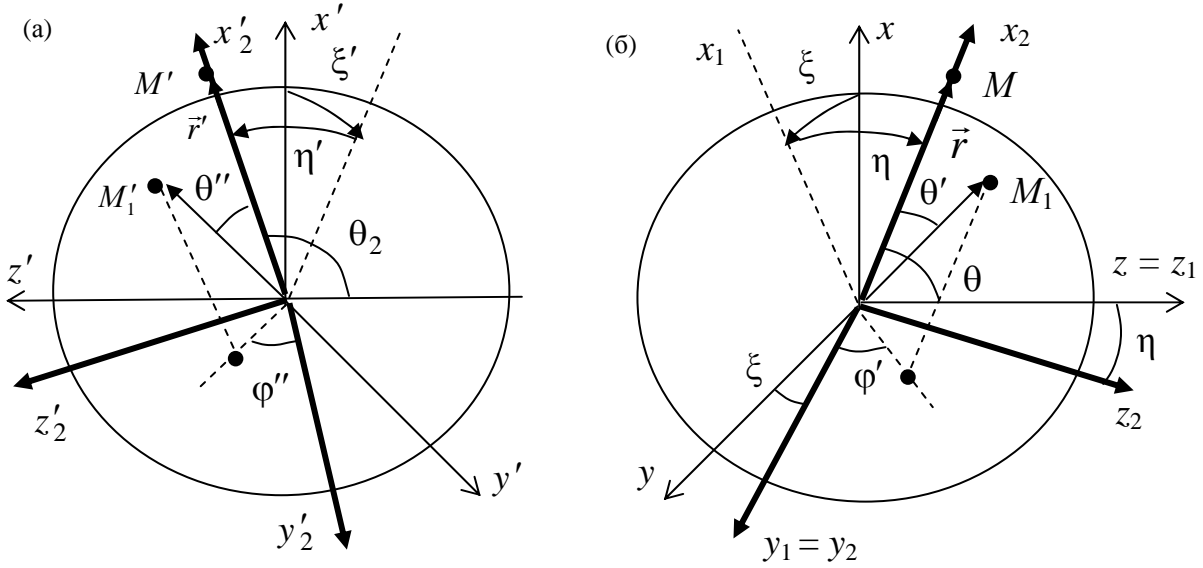


Рис. 7. Выбор системы координат в окрестности изображения (а) и иона (б).

ние по  $S_{2i}$  интегрированием по  $S_{1i}$ , используя условия симметрии.

Пусть исходная система координат  $K(x, y, z)$  имеет начало в центре сферы  $S_{1i}$  (рис. 7б). Введем систему  $K_1(x_1, y_1, z_1)$ , которая получается поворотом системы  $K$  около оси  $z$  на угол  $\xi$  и далее систему  $K_2(x_2, y_2, z_2)$  путем поворота системы  $K_1$  около оси  $y_1$  на угол  $\eta$ . Углы  $\xi, \eta$  выбираются так, чтобы точка  $M$  находилась на оси  $x_2$  (рис. 7б). Таким образом, радиус-вектор фиксированной точки  $M$  в системе  $K_2$  определяется как  $\vec{r} = r \vec{e}_{x_2}$ , текущей точки  $M_1$  – в виде  $\vec{r}_1 = x_2 \vec{e}_{x_2} + y_2 \vec{e}_{y_2} + z_2 \vec{e}_{z_2}$ , причем базисные векторы  $\vec{e}_{x_2}, \vec{e}_{y_2}, \vec{e}_{z_2}$  системы  $K_2$  выражаются через базисные векторы  $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$  системы  $K$  как:

$$\begin{aligned} \vec{e}_{x_2} &= \cos \eta \cos \xi \vec{e}_x + \cos \eta \sin \xi \vec{e}_y + \sin \eta \vec{e}_z, \\ \vec{e}_{y_2} &= -\sin \xi \vec{e}_x + \cos \xi \vec{e}_y, \end{aligned} \quad (22)$$

$$\vec{e}_{z_2} = -\sin \eta \cos \xi \vec{e}_x - \sin \eta \sin \xi \vec{e}_y + \cos \eta \vec{e}_z.$$

Аналогичным образом вводим системы координат  $K'(x', y', z')$ ,  $K'_1(x'_1, y'_1, z'_1)$ ,  $K'_2(x'_2, y'_2, z'_2)$ , изображения с началом в центре иона, изображения с углами поворотов  $\xi', \eta'$  с тем отличием, что ось  $z'$  направлена противоположно оси  $z$  (рис. 7). Далее вводим сферические системы координат  $(r, \theta', \varphi')$  в системе  $K_2$  и  $(r, \theta'', \varphi'')$  в системе  $K'_2$ , отсчитывая полярный угол  $\theta'$  от оси  $x_2$ , так что в системе  $K_2$ :  $x_2 = r \cos \theta'$ ,  $y_2 = r \sin \theta' \cos \varphi'$ ,  $z_2 = r \sin \theta' \sin \varphi'$  и аналогично в системе  $K'_2$  для текущей точки  $M_1'$ . После этих построений условие симметричного расположения точек  $M_1$  и  $M_1'$

запишется в виде равенства их координат в системах  $K_2$  и  $K'_2$  или в терминах углов поворота и базисных векторов в виде

$$\begin{aligned} \xi' &= \xi, \quad \eta' = -\eta, \quad \theta'' = \theta', \quad \varphi'' = -\varphi', \quad \vec{e}'_x = \vec{e}_x, \\ \vec{e}'_y &= \vec{e}_y, \quad \vec{e}'_z = -\vec{e}_z. \end{aligned} \quad (23)$$

Условия симметрии для нормальных компонент напряженностей поля на  $S_{1i}, S_{2i}$  в симметричных точках записываются как

$$E_{1r}(S_{2i}) = -E_{2r}(S_{1i}), \quad E_{2r}(S_{2i}) = -E_{1r}(S_{1i}). \quad (24)$$

Вычисление  $E'_{1r}, E'_{2r}$  на  $S_{1i}$  производится следующим образом. Умножая (20), (21) скалярно на  $\vec{n}_1, \vec{n}_2$  соответственно с учетом (22) и условий симметрии (23), (24), после вычисления интегралов и предельного перехода точки  $M$  к поверхности  $E'_{1r}$ , в которой берется  $\vec{n}_1$ , получим следующую систему интегральных уравнений:

$$\begin{aligned} E_{1r}(\vec{r}) &= \frac{\alpha e}{r_0^2} + \gamma r_0^2 \frac{\partial}{\partial r} \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^\pi d\theta' \frac{E'_{1r} + E'_{2r}}{R_1} \sin \theta', \\ R_1 &= \sqrt{r^2 + r_0^2 - 2r r_0 \cos \theta'}, \end{aligned} \quad (25)$$

$$E_{2r}(\vec{r}) = -\frac{\alpha e}{R_{20}^3} (R_0 \cos \theta + r_0) -$$

$$-\gamma r_0^2 \frac{\partial}{\partial r} \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^\pi d\theta' \frac{E'_{1r} + E'_{2r}}{R_2} \sin \theta',$$

$$R_2 = \sqrt{R_0^2 + r^2 + r_0^2 + 2R_0(r \cos \theta - r_0 \cos \theta_2) - 2r r_0 \cos \theta'},$$

где  $r_0$  – радиус сферы  $S_{1i}$ ,  $R_0 = 2z_0$  – расстояние между ионом и его изображением (рис. 5),  $\theta, \theta_2$  – углы между векторами  $\vec{r}, \vec{r}'$  и осью  $z$  соответственно (рис. 7б). В уравнениях (25), (26) угол  $\theta$  постоянный, а  $\cos \theta_2$  выражается через углы системы  $K_2$  как:

$$\cos \theta_2 = \sin \eta \cos \theta' + \cos \eta \sin \theta' \sin \varphi'. \quad (27)$$

Соотношения (25) и (26) представляют собой систему двух интегродифференциальных уравнений, первое из которых является сингулярным, так при  $r \rightarrow r_0$  знаменатель в подынтегральном выражении (25) при  $\vartheta' = 0$  стремится к нулю. Решение этих уравнений представляет известную трудность. Приближенное аналитическое решение в случае достаточной удаленности иона от поверхности металла  $\mu = r_0/R_0 \ll 1$  можно получить асимптотическим методом, представляя решение в виде асимптотических рядов:

$$\begin{aligned} E_{1r}(\bar{r}) &= A_{-2} \mu^{-2} + A_{-1} \mu^{-1} + \\ &+ A_0 + A_1 \mu + A_2 \mu^2 + \dots, \\ E_{2r}(\bar{r}) &= B_0 + B_1 \mu + B_2 \mu^2 + \dots \end{aligned} \quad (28)$$

Подставляя (28) в (25) и (26) и сохраняя в (25) члены порядка  $\mu^{-2}$ , в (26) – члены порядка 1, получим:

$$A_{-2} = \frac{\alpha e}{R_0^2} + \gamma R_0^2 \mu^2 \frac{\partial}{\partial r} \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^\pi d\theta' \frac{A'_{-2}}{R_1} \sin \theta',$$

$$B_0 = -\frac{\alpha e}{R_0^2} \cos \theta + \gamma \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^\pi d\theta' A'_{-2} \sin \theta' \cos \theta.$$

Решение этих уравнений с учетом  $r = r_0$ :  $\frac{\partial}{\partial r} \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^\pi d\theta' \frac{\sin \theta'}{R_1} = -\frac{4\pi}{r_0^2}$  имеет вид:

$$A_{-2} = \frac{\alpha e}{\varepsilon R_0^2}, \quad B_0 = -\frac{\alpha e}{\varepsilon R_0^2} \cos \theta, \quad \varepsilon = 1 + \chi. \quad (29)$$

Обратим внимание на то, что диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  вычисляется в первой сольватной оболочке иона, поэтому значение  $\varepsilon$  может отличаться от ее величины в объеме жидкости вдали от иона. При вычислении дальнейших членов разложения следует иметь в виду, что  $\cos \theta$  у штрихованных функций под знаком интегралов является переменной функцией и определяется правой частью формулы (27). Вычисления дают:

$$\begin{aligned} A_{-1} &= 0, \quad A_0 = \frac{\chi}{\varepsilon} \frac{\alpha e}{\varepsilon R_0^2} \frac{2}{3} \cos \theta, \\ A_1 &= \frac{\chi}{\varepsilon} \frac{\alpha e}{\varepsilon R_0^2} \frac{3}{5} (1 - 3 \cos^2 \theta), \quad B_1 = \frac{\alpha e}{\varepsilon R_0^2} (3 \cos^2 \theta - 1), \\ B_2 &= \frac{\alpha e}{\varepsilon R_0^2} \frac{3}{2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta), \\ A_2 &= \chi \frac{\alpha e}{\varepsilon R_0^2} (a_1 \cos^3 \theta - b_1 \cos \theta), \end{aligned} \quad (30)$$

где  $a_1, b_1$  – константы, выражающиеся через  $\varepsilon$ .

Наконец, из (28)–(30) с точностью вплоть до членов порядка  $\mu^2$  следует при  $r = r_0$ :

$$E_{1r} + E_{2r} = E_{10} - E_{20} \gamma_1 \cos \theta + \mu E_{20} \gamma_2 (3 \cos^2 \theta - 1) - \mu^2 E_{20} (a \cos^2 \theta + b \cos \theta), \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \frac{\varepsilon + 2}{3\varepsilon}, \quad \gamma_2 = \frac{2\varepsilon + 3}{5\varepsilon}, \quad E_{10} = \frac{\alpha e}{\varepsilon r_0^2}, \quad E_{20} = \frac{\alpha e}{\varepsilon R_0^2}, \\ \alpha &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}, \end{aligned}$$

где  $a, b$  – константы, определяемые только  $\varepsilon$ , которые выписывать не будем, так как они в дальнейшем не будут фигурировать в формулах.

### 2.3.2. Вычисление потенциалов

Используя (31) из (17), получаем распределение потенциала электрического поля в окрестности иона  $r \geq r_0$ ,  $r \ll R_0$  с точностью вплоть до членов порядка  $\mu^2$ :

$$\Phi = \frac{\alpha e}{\varepsilon r} - \frac{\alpha e}{\varepsilon R_{20}} + \Phi_p, \quad (32)$$

$$\Phi_p = \frac{\chi}{\varepsilon} \frac{\alpha e}{r} \left[ \frac{\gamma_1 r_0^3}{3R_0^3 r} P_1 - \frac{2\gamma_2 r_0^5}{5R_0^3 r^2} P_2 \right] + \frac{\chi}{\varepsilon} \frac{\alpha e}{R_0} \left[ \frac{r}{R_0} P_1 + \frac{r^2 - 2r_0^2}{2R_0^2} \right],$$

$$\gamma_1 = \frac{\varepsilon + 2}{3\varepsilon}, \quad \gamma_2 = \frac{2\varepsilon + 3}{5\varepsilon},$$

$$P_1 = \cos \theta, \quad P_2 = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1),$$

где  $P_1, P_2$  – полиномы Лежандра.

Соотношение (32) показывает, что суммарный потенциал состоит из потенциала иона  $\Phi_1 = \frac{\alpha e}{\varepsilon r}$ ,

потенциала изображения  $\Phi_2 = -\frac{\alpha e}{\varepsilon R_{20}}$  и сольва-

тационного потенциала  $\Phi_p$ , который в свою очередь состоит из двух частей. Первое слагаемое, пропорциональное  $\cos \theta$ , имеет порядок  $\mu$  и по структуре близко к потенциалу диполей, образующихся около иона и изображения. Второе имеет порядок  $\mu^2$  и близко по структуре к квадруполу. Из (32) также видно, что по мере приближения иона к поверхности металла (уменьшении  $R_0$ ) потенциал  $\Phi_p$  возрастает, что говорит об увеличении роли сольватации силами изображения по мере приближения иона к поверхности металла.

Вызывает интерес вычисление потенциала  $\Phi(0)$ , то есть в точке нахождения иона, так как его величина определяет энергию сольватации. В этом случае в соотношениях (17)  $R_1 = r_0$  и можно использовать сферическую систему координат в системе  $K$  с полярным углом  $\theta$ . Используя (31) с точностью вплоть до членов порядка  $\mu^3$ , получаем:

$$\Phi(0) = -\frac{\alpha e}{R_0} + \Phi_p(0),$$



$$\Phi_p(0) = -\chi \frac{\alpha e}{\varepsilon r_0} + \chi \frac{\alpha e}{\varepsilon R_0} - \chi \frac{\alpha e}{\varepsilon R_0} \frac{\gamma_1}{3} \frac{r_0^3}{R_0^3}. \quad (33)$$

Это выражение показывает, что взаимодействие иона вблизи поверхности металла определяется электростатическим потенциалом «голого» заряда изображения  $-\frac{\alpha e}{R_0}$  и потенциалом взаимодей-

ствия иона с диполями диэлектрика и диполями изображения  $\Phi_p(0)$ . В свою очередь потенциал  $\Phi_p(0)$  состоит из потенциалов Борна, иона  $\Phi_B = -\chi \frac{\alpha e}{\varepsilon r_0}$  и его изображения  $\Phi_{Bi} = \chi \frac{\alpha e}{\varepsilon R_0}$ , а также

потенциала взаимодействия иона с эффективным диполем изображения  $\Phi_{ip} = -\chi \frac{\alpha e}{\varepsilon R_0} \frac{\gamma_1}{3} \mu^3$ . То что

потенциал  $\Phi_{ip}$  пропорционален  $r_0^3$ , объясняется тем, что дипольный момент уединенного диполя изображения пропорционален  $r_0$ , а суммарный дипольный момент изображения пропорционален площади  $S_{2i}$ . Результат суммирования полей диполя по площади  $S_{2i}$  дает пропорциональность  $r_0^3$ . Отметим, что формула (33) уточняет теорию Борна о поляризационной сольватации иона вблизи поверхности металла в рамках линейной континуальной поляризации.

### 3. ПОТЕНЦИАЛ И СИЛА ИЗОБРАЖЕНИЯ

Интерпретируя (33) как потенциал взаимодействия иона и его изображения, для силы притяжения иона к поверхности находим выражение:

$$F_z = eE_z = -e \frac{d\Phi(0)}{dR_0} = -\frac{\alpha e^2}{\varepsilon R_0^2} - \frac{\chi}{\varepsilon} \frac{4\alpha\gamma_1 e^2}{3} \frac{r_0^3}{R_0^5}. \quad (34)$$

Это выражение для точечных ионов ( $r_0 = 0$ ) совпадает с общепринятым выражением [18]. Однако при вычислении потенциала силы изображения  $\Pi_i$  возникают вопросы, связанные с его определением. Обычно пользуются выражением  $F_z = -d\Pi_i/dz_0$  [19, с. 153]. Такое определение обусловлено тем, что  $\Pi_i$  определяется как работа по удалению точечного иона, находящегося на расстоянии  $z_0$  от поверхности металла, до бесконечности, что дает:

$$\Pi_i = -\int_{z_0}^{\infty} F_z dz = -\frac{\alpha e^2}{4\varepsilon z_0}. \quad (35)$$

Это выражение обычно принимается во всех расчетах с участием сил изображения, например [10, 19, 20]. Однако если исходить из (33), то энергия взаимодействия заряда с его изображением ровно в 2 раза больше по модулю  $\Pi_i$ :

$$W = e\Phi(0) = -\frac{\alpha e}{2\varepsilon z_0}. \quad (36)$$

Возникает вопрос: какое из двух выражений (35) или (36) брать в качестве потенциала взаимодействия иона с поверхностью металла? На наш взгляд, корректным является выражение (36). Действительно, в силу того что взаимодействие иона с поверхностью эквивалентно взаимодействию с изображением, то при вычислении работы (35) следует иметь в виду следующее. Если ион смещается на расстояние  $\Delta z$ , то изображение также сместится на такое же расстояние, но в обратном направлении, так что суммарное расстояние между ионом и изображением будет  $2\Delta z$ . По этой причине интеграл (35) следует удвоить, что приводит к (36). Поэтому потенциал сил изображения с учетом конечности размера иона следует, по нашему мнению, определять в виде:

$$\Pi_i = -\frac{\alpha_1}{z_0} - \frac{\chi}{\varepsilon} \frac{\alpha_2}{z_0^4} - \frac{\chi}{\varepsilon} \frac{\alpha e}{r_0}, \quad (37)$$

$$\alpha_1 = \frac{\alpha e^2}{2\varepsilon}, \quad \alpha_2 = \frac{\alpha e^2 \gamma_1 r_0^3}{72}, \quad \gamma_1 = \frac{\varepsilon + 2}{3\varepsilon}, \quad \alpha = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0},$$

$$\chi = \varepsilon - 1.$$

Особо подчеркнем, что значение диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  должно браться в сольватной оболочке иона, которое может существенно отличаться от соответствующего значения  $\varepsilon$  вдали от иона.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В жидких диэлектриках эффективный размер ионов определяется сольватационным радиусом  $R_s$ , который в несколько раз превышает кристаллографический размер ионов  $r_0$ . Размер  $R_s$  определяется интенсивностью ион-дипольного взаимодействия на основании решения задачи о взаимодействии иона с молекулами растворителя в окрестности иона (по сути – квантово-механической задачи).

2. В сольватной оболочке иона поляризация жидкости нелинейная. Однако электрическое поле вдали от иона не зависит от закона поляризации сольватной оболочки и определяется классической формулой, в которой диэлектрическая проницаемость определяется законом линейной поляризации за пределом сольватной оболочки.

3. Сольватационная оболочка иона существенно изменяется вблизи электрода за счет появления сил изображения. Этот эффект должен учитываться при рассмотрении электрохимических процессов на поверхности электрода.

4. Концепция потенциала сил изображения должна быть пересмотрена.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Жданов С.И., Грачева Н.П. *Электрохимия жидких кристаллов. Жидкие кристаллы*. Под ред. С.И. Жданова. М.: Химия, 1979. С. 35–64.
2. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. *Физическая химия неводных растворов*. Л.: Химия, 1973. 376 с.
3. Крестов Г.А. *Термодинамика ионных процессов в растворах*. Л.: Химия, 1984. 272 с.
4. Фиалков Ю.Я. *Растворитель как средство управления химическим процессом*. Л.: Химия, 1990. 220 с.
5. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. *Краткий справочник по химии*. (Издание 4-е, исправленное и дополненное). Киев: Наукова Думка, 1974. 951 с.
6. Томилов А.Г., Майрановский С.Г., Фиошин М.Н., Смирнов В.А. *Электрохимия органических соединений*. Л.: Химия, 1968. 592 с.
7. Измайлов Н.А. *Электрохимия растворов*. М.: Химия, 1976. 575 с.
8. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. *Теплоты смешения жидкостей*. М.: Химия, 1970. 256 с.
9. Жакин А.И. Ионная электропроводность и комплексообразование в жидких диэлектриках. *УФН*. 2003, **173**(1), 51–68.
10. Жакин А.И. Приэлектродные и переходные процессы в жидких диэлектриках. *УФН*. 2006, **176**(3), 289–310.
11. Драго Р. *Физические методы в химии*. Т. 1. М.: Мир, 1981. 422 с.
12. Калугин О.Н., Колесник Я.В., Волобуев В.Н. Микроскопическая структура и динамика частиц в ион-молекулярных системах на основе ацетонитрила, диметилсульфооксида и метанола: молекулярно-динамическое моделирование. *Научное наследие Н.А. Измайлова и актуальные проблемы физической химии*. Харьков: Харьковский национальный университет, 2007, 403–533.
13. Симкин Б.Я., Шейхет И.И. *Квантовохимическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение*. М.: Химия, 1989. 256 с.
14. Бургер К. *Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах*. М.: Мир, 1984. 256 с.
15. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография*. М.: Мир, 1976. 546 с.
16. Шапаронов М.И. *Введение в современную теорию растворов*. М.: Высшая школа, 1976. 310 с.
17. Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перельгин И.С. *Ионная сольватация*. М.: Наука, 1987. 320 с.
18. Тамм И.Е. *Основы теории электричества*. М.: Физматлит, 2003. 616 с.
19. Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. *Эмиссионная электроника*. М.: Наука, 1966. 564 с.
20. Шикин В.Б., Монарха Ю.П. *Двумерные заряженные системы в гелии*. М.: Наука, 1989. 157 с.

Поступила 18.06.14

### Summary

The solvation effects in non-polar liquid dielectrics are considered. Using a model of non-linear polarization in injecting charges in the solvation sheath, the ionic size and solvation ionic structure are discussed. Theoretically calculated is the polarization energy of the charge solvation in the continuous approximation of average polarization in infinite liquid or near the surface of the metal

*Keywords: ion, dipole, polarization, dielectric permittivity, solvation, solvation radius, image force.*

# Температурно-частотные характеристики композитов с полупроводниковыми наполнителями

Э. М. Годжаев<sup>а</sup>, Р. А. Байрамов<sup>б</sup>, Р. А. Аббасов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Азербайджанский технический университет,  
пр. Г. Джавида, 25, г. Баку, AZ 1073, Азербайджанская Республика, e-mail: [geldar-04@mail.ru](mailto:geldar-04@mail.ru)

<sup>б</sup>Гянджинский государственный университет,  
ул. Хатаи, 187, г. Гянджа, Азербайджанская Республика

Изложены результаты исследования температурных и частотных зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в температурном интервале 300–450К и в частотном диапазоне 0–10<sup>14</sup> Гц композиционных материалов – полиэтилена низкой плотности с наполнителем сульфида кадмия (ПЭНП/CdS) и полиэтилена низкой плотности с наполнителем селенида индия (III) (ПЭНП/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>). Выявлено, что вариацией количества наполнителей и влиянием внешних факторов можно получить новые композиционные материалы с требуемыми диэлектрическими характеристиками.

*Ключевые слова:* сульфид кадмия CdS, селенид индия In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, полиэтилен низкой плотности, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, диэлектрические характеристики.

УДК 541.64:539.26:537.529

## ВВЕДЕНИЕ

Создание композиционных материалов является одним из основных направлений в разработке новых перспективных материалов. В частности, придание полиэтилену электрентных характеристик возможно наполнением его высокодисперсными наполнителями, при этом возникают новые структурные элементы, способные служить ловушками носителей зарядов: граница раздела фаз, разрыхленный абсорбционный слой полимера вблизи поверхности наполнителя. Наполнение полимеров приводит к изменениям в характеристиках надмолекулярного структурообразования и в плотности упаковки, так как твердые высокодисперсные наполнители могут служить образователями зародышей кристаллов или их несовершенств [1]. Наполнители оказывают значительное влияние на подвижность различных кинетических единиц полимера и на спектр времени его релаксации. Частицы наполнителя играют роль центра структурообразования, и приграничный слой полимера с наполнителем имеет особую структуру насыщения. Центры захвата с различными значениями энергии активации, в которых стабилизируются электроны, в результате улучшают электроактивные свойства полимеров. Следует отметить, что в зависимости от природы, размера, формы и характера распределения наполнителя получаемая полимерная композиция может быть электропроводящей, антистатической или же диэлектрической [2–4].

В последние годы в качестве наполнителя часто используются перспективные полупроводниковые соединения, и уже получены материалы,

представляющие научно-практический интерес [5]. Выявлено, что с использованием наполнителя тройных соединений типа A<sup>III</sup>B<sup>III</sup>C<sub>2</sub><sup>VI</sup> на основе полиэтилена можно получить новые классы электрентных материалов с рекордным временем жизни [6].

В настоящей работе сообщаются результаты исследования электрических свойств композиционных материалов ПЭНП + хоб.%CdS и ПЭНП + хоб.%In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования использовали композиты ПЭНП. Содержание монокристаллических полупроводников CdS и In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> в композитах варьировалось в пределах от 0 до 10 об.%. Композиты получали из гомогенной смеси порошков компонентов с помощью ручного обогреваемого пресса при температуре 150К и давлении 15 МПа. Режим кристаллизации закалки – быстрое охлаждение образцов в смеси вода-лед. Образцы для измерения дисперсионных зависимостей диэлектрических характеристик в переменном электрическом поле готовили в виде дисков диаметром 20 мм и толщиной около 170 мкм. Надежный электрический контакт электродов из нержавеющей стали диаметром 15 мм обеспечивали применением прессованных электродов из алюминиевой фольги толщиной 7 мкм.

Измерения диэлектрической проницаемости – ε и тангенса угла диэлектрических потерь – tgδ проводились в интервале температур 300–460К при линейном росте температур со скоростью 2,5 град/мин на установке, блок-схема которой

представлена на рис. 1. Измерения  $\epsilon'_\mu \text{tg}\delta$  осуществлялись с помощью моста E8-7 при переменном токе на частоте 1 кГц и измерителем иммитанса E7-20. Образец (2) устанавливается между двумя электродами (1) в измерительную ячейку. Затем образец нагревается в ячейке с помощью нагревателя (4), который вмонтирован в крышку ячейки. Температура образца регистрируется с помощью термопары (3) системой (6), которая регулирует нагреватель (4). Погрешности измерения  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  составляли 5 и 9% соответственно.

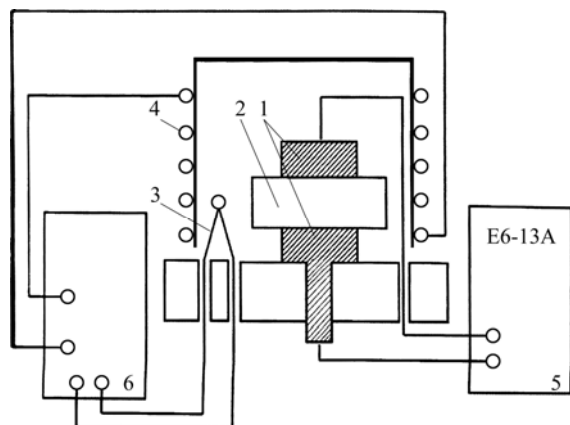


Рис. 1. Схема установки для измерения электрофизических параметров.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  композитов *ПЭНП/CdS* исследовались при частоте 1 кГц, результаты исследования приводятся на рис. 2. Как следует из рис. 2а, диэлектрическая проницаемость чистого ПЭНП при низких температурах в температурном интервале 300–390К и композита *ПЭНП + 1 об.%CdS* во всем температурном интервале (кривые 1, 2) в *ПЭНП + 3 об.%CdS* (кривая 3) в интервале температур 300–390К остается постоянной.

Для композитов *ПЭНП + 5 об.%CdS*, *ПЭНП + 7 об.%CdS* (кривая 5) и *ПЭНП + 10 об.%CdS* (кривая 6) в температурном интервале 320–350К наблюдается незначительное увеличение  $\epsilon$ , в температурном интервале 350–410К – относительно сильное уменьшение, а в дальнейшем небольшое уменьшение диэлектрической проницаемости.

Из рис. 2а также следует, что с увеличением объемного содержания *CdS* в составе композитов происходит увеличение значения диэлектрической проницаемости. При 10 об.%*CdS*  $\epsilon$  достигает значения 8, что в 4 раза больше диэлектрической проницаемости ПЭНП. Напомним, что  $\epsilon$  самой матрицы ПЭНП составляет 2,28, а для *CdS* – 9,3.

Отметим, что в температурной зависимости диэлектрической потери композитов *ПЭНП/CdS*

наблюдаются следующие изменения (рис. 2б): для композита *ПЭНП + 1 об.%CdS* в температурном интервале 320–370К, а для композита *ПЭНП + 3 об.%CdS* в температурном интервале 320–355К  $\text{tg}\delta$  остается постоянной, а затем, начиная с этой температуры, увеличивается. Увеличение диэлектрической потери с увеличением содержания *CdS* также является характерной особенностью композитов *ПЭНП/CdS*. Для композитов *ПЭНП + 5 об.%CdS*, *ПЭНП + 7 об.%CdS* и *ПЭНП + 10 об.%CdS* в температурном интервале 320–385К происходит увеличение  $\text{tg}\delta$ , далее – уменьшение до 420К и, начиная с этой температуры, увеличение.

Результаты исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости композитов *ПЭНП/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>* приведены на рис. 3а. Как следует из рис. 3а, диэлектрическая проницаемость чистого ПЭНП и композита *ПЭНП + 1 об.%In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>* в исследованном температурном интервале остается постоянной. Для композитов *ПЭНП + 3 об.%In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>*, *ПЭНП + 5 об.%In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>* и *ПЭНП + 7 об.%In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>* (кривые 3–5) диэлектрическая проницаемость в температурном интервале от 300 до 330К увеличивается, в дальнейшем до температуры 360К происходит сильное уменьшение  $\epsilon$ , а в температурном интервале от 360 до 450К – незначительное уменьшение  $\epsilon$ .

Для композита *ПЭНП + 10 об.%In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>* увеличение диэлектрической проницаемости происходит в интервале 300–320К, а в дальнейшем наблюдается уменьшение  $\epsilon$ . Отметим, что в исследованном температурном интервале с увеличением содержания наполнителя диэлектрическая проницаемость увеличивается. Самое максимальное увеличение  $\epsilon$  наблюдается для композита *ПЭНП + 10 об.%In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>*. Для этого композита  $\epsilon$  увеличивается в три раза по сравнению с чистым ПЭНП.

Исследовалась и температурная зависимость диэлектрической потери композитов *ПЭНП + x об.%In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>*. Результаты приведены на рис. 3б, из которых следует, что для чистого ПЭНП  $\text{tg}\delta$  от температуры не зависит.

С увеличением содержания наполнителя до 3 об.%*In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>* происходит увеличение  $\text{tg}\delta$  в интервале температур 300–360К, а в дальнейшем ее уменьшение. Аналогичные температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  наблюдаются и для композитов *ПЭНП + 5 об.%In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>*, *ПЭНП + 7 об.%In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>* и *ПЭНП + 10 об.%In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>*. Для первого композита увеличение происходит в интервале 300–365К, для второго – 300–360К, а для третьего композита – 300–352К. Температуры, соответствующие началу уменьшения  $\text{tg}\delta$ , с увеличением содержания наполнителей смещаются в область низких температур.

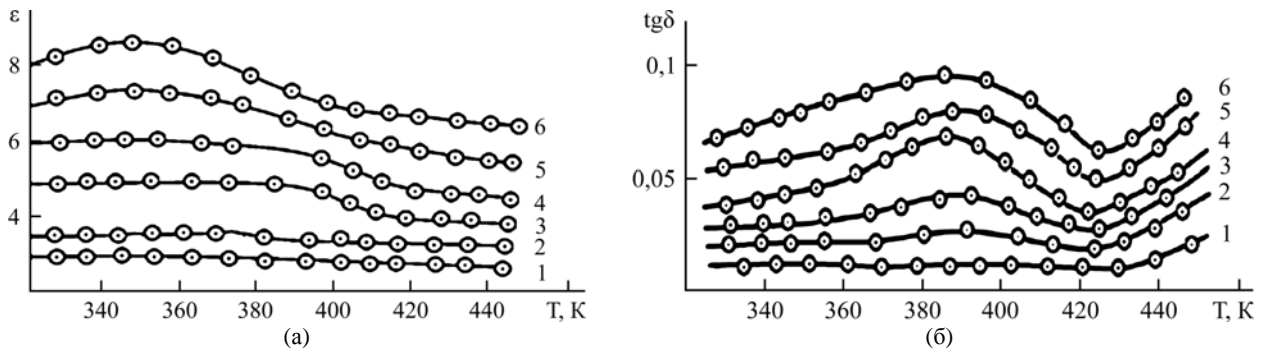


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) композитов ПЭНП + *х* об.%CdS: 1 –  $x = 0$ ; 2 –  $x = 1$ ; 3 –  $x = 3$ ; 4 –  $x = 5$ ; 5 –  $x = 7$ ; 6 –  $x = 10$ .

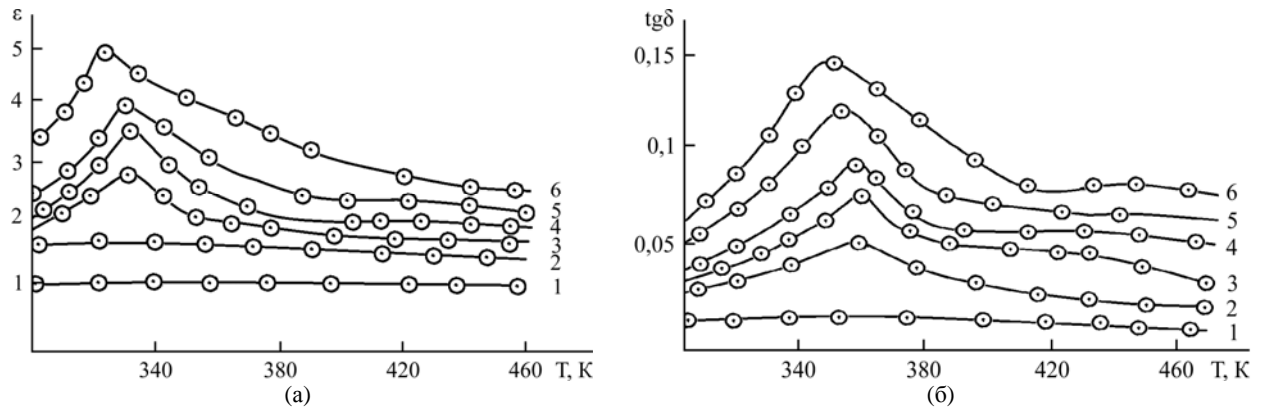


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) композитов ПЭНП + *х* об.%In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>: 1 –  $x = 0$ ; 2 –  $x = 1$ ; 3 –  $x = 3$ ; 4 –  $x = 5$ ; 5 –  $x = 7$ ; 6 –  $x = 10$ .

Исследовались частотные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрической потери композитов ПЭНП + *х* об.%CdS. Исследования проводились в частотном диапазоне  $10^4$ – $10^{14}$  Гц. Результаты исследования  $\epsilon(\ln \nu)$  приводятся на рис. 4а.

Из рис. 4а следует, что в исследованном частотном интервале, за исключением чистого ПЭНП, диэлектрическая проницаемость для композитов ПЭНП + 1 об.%CdS, ПЭНП + 3 об.%CdS, ПЭНП + 5 об.%CdS, ПЭНП + 7 об.%CdS и ПЭНП + 10 об.%CdS уменьшается, а с увеличением содержания CdS увеличивается по величине. Результаты исследования частотной зависимости  $\text{tg}\delta$  приводятся на рис. 4б. Характерной особенностью  $\text{tg}\delta(\ln \nu)$  зависимости является то, что в частотном интервале  $10^4$ – $10^{10}$  Гц  $\text{tg}\delta$  увеличивается, в частотном интервале  $10^{10}$ – $10^{12}$  Гц происходит уменьшение, а в дальнейшем до частоты  $10^{14}$  Гц – увеличение. С увеличением содержания наполнителя до 1 об.%CdS в частотном интервале  $10^8$ – $10^{12}$  Гц изменения  $\text{tg}\delta$  усиливаются. В этой же последовательности, то есть с увеличением содержания наполнителя, происходит увеличение  $\text{tg}\delta$  по величине.

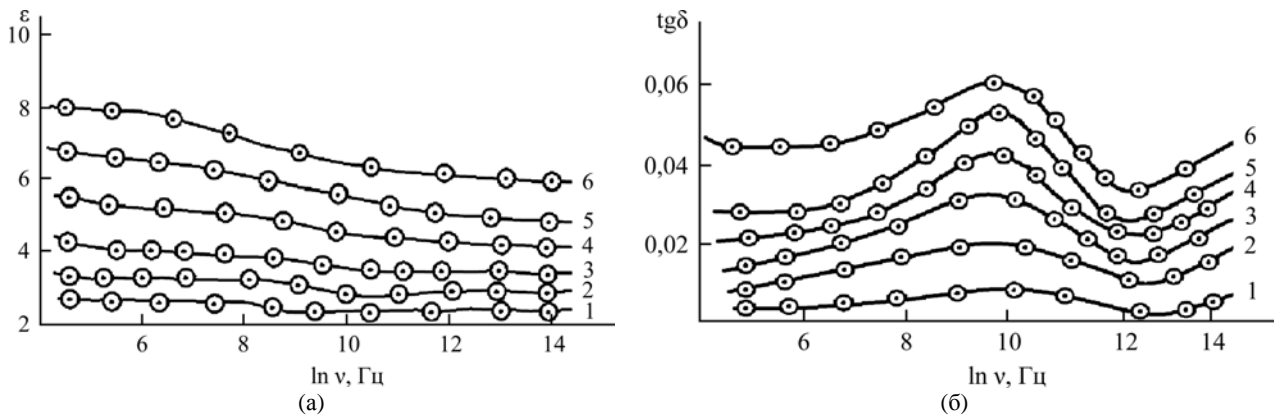
Частотные зависимости диэлектрической проницаемости композиционных материалов ПЭНП + *х* об.%In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> также исследовались в

частотном диапазоне  $10^4$ – $10^{14}$  Гц, и их результаты приведены на рис. 5а. Как следует из рис. 5а, в исследованном частотном диапазоне диэлектрическая проницаемость, включая чистый полиэтилен практически не изменяется с изменением частоты. А с увеличением содержания наполнителя In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> происходит увеличение значения диэлектрической проницаемости.

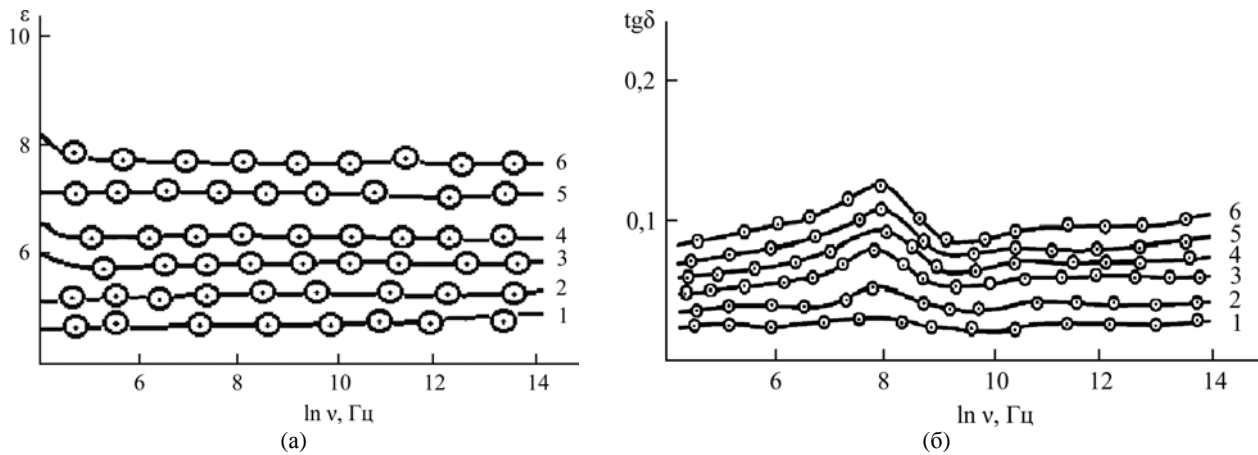
Результаты исследования частотной зависимости диэлектрической потери композиций ПЭНП + *х* об.%In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> приводятся на рис. 5б. Как следует из результатов (рис. 5б), за исключением чистого ПЭ, который в исследованном частотном диапазоне остается постоянным, в композитах с наполнителями  $x = 1; 3; 5; 7; 10$  в районе частот  $10^8$  Гц наблюдаются слабые максимумы, в частотном диапазоне  $10^8$ – $10^9$  Гц происходит уменьшение диэлектрических потерь, а в дальнейшем до частоты  $10^{14}$  Гц  $\text{tg}\delta$  остаются постоянными. С увеличением содержания наполнителя во всем частотном диапазоне происходит увеличение значения диэлектрической потери.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрической потери композитов ПЭНП + *х* об.%CdS и ПЭНП + *х* об.%In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> показали, что в определенном температурном интервале диэ-



**Рис. 4.** Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) композитов ПЭНП + хоб.%CdS: 1 –  $x = 0$ ; 2 –  $x = 1$ ; 3 –  $x = 3$ ; 4 –  $x = 5$ ; 5 –  $x = 7$ ; 6 –  $x = 10$ .



**Рис. 5.** Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) композитов ПЭНП + хоб.%In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>: 1 –  $x = 0$ ; 2 –  $x = 1$ ; 3 –  $x = 3$ ; 4 –  $x = 5$ ; 5 –  $x = 7$ ; 6 –  $x = 10$ .

диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери увеличиваются (рис. 2а, кривые 4–6; рис. 2б, кривые 2–6; рис. 3а, кривые 3–6; рис. 3б, кривые 2–6). Температурные изменения  $\varepsilon(T)$ ,  $\text{tg}\delta(T)$ , по-видимому, связаны с изменением времени релаксации ( $\tau$ ) с температурой. При низких температурах, когда  $\tau$  велико и значительно превосходит период изменения поля, диполи макромолекул практически не успевают ориентироваться, что эквивалентно «упругому» отклику. Когда в результате повышения температуры время релаксации падает до значения, близкого к периоду изменения поля,  $\text{tg}\delta$  (или  $\varepsilon$ ) начинает расти. При выполнении условия  $\omega = \frac{1}{\tau}$  на кривых

$\varepsilon(T)$ ,  $\text{tg}\delta(T)$  наблюдается максимум. При дальнейшем увеличении температуры происходит уменьшение времени релаксации и  $\text{tg}\delta$  уменьшается. Отметим, что при относительно высоких температурах диэлектрические потери связаны преимущественно с ориентацией диполей за счет перемещения или поворотов сегментов макромолекул. Поэтому можно сказать, что при ( $T > 300$ ) в основном проявляются дипольно-сегментальные диэлектрические потери.

Отличие между температурными зависимостями  $\text{tg}\delta$  и  $\varepsilon$  в чистом ПЭНП и в композитах

ПЭНП + хоб.%CdS и ПЭНП + хоб.%In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> наблюдалось в обоих типах композитов. В отличие от чистого ПЭНП, где  $\text{tg}\delta$  и  $\varepsilon$  в исследованном температурном интервале остаются постоянными, в случае композитов при низких температурах наблюдается увеличение, а при относительно высоких температурах – уменьшение  $\text{tg}\delta$  и  $\varepsilon$ . Следует отметить, что с увеличением концентрации In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> в матрице степень роста  $\text{tg}\delta$  увеличивается, а температура, при которой наблюдается уменьшение  $\text{tg}\delta$ , смещается в сторону низких температур. Такой ход  $\text{tg}\delta(T)$  в композитах ПЭНП + хоб.%In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и в меньшей степени в ПЭНП + хоб.%CdS связан с температурным изменением электропроводности в переменном электрическом поле. Подобное поведение диэлектрических характеристик в полимерных композитных материалах указывает на тепловую природу некоторого «пускового» механизма его молекулярной подвижности и связано с особенностями в диэлектрических свойствах материалов [7].

Увеличение диэлектрической проницаемости и диэлектрической потери композитов ПЭНП + хоб.%CdS и ПЭНП + хоб.%In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> с увеличением объемных содержаний наполнителей CdS и In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> в значительной степени определяется максвелл-вагнеровской поляризацией [1],

поверхностной энергией диэлектрика и наполнителя, проводимостью системы и ее близостью к порогу перколяции. При малых концентрациях наполнителя в композите  $\epsilon$  и  $\operatorname{tg}\delta$  растут за счет максвелл-вагнеровской поляризации, однако с ростом концентрации из-за разницы поверхностной энергии компонентов их структура становится неустойчивой и частицы  $CdS$  и  $In_2Se_3$  образуют кластеры, поверхность которых меньше, чем суммарная поверхность составляющих их частиц. Увеличение числа кластеров с ростом концентрации наполнителя сопровождается уменьшением диэлектрической прослойки между частицами и приводит к росту электрической емкости (значит, и к росту  $\epsilon$ ). Следует отметить, что проводимость наполнителей  $CdS$  и  $In_2Se_3$  постоянна. Изменяется лишь их распределение в объеме матрицы. И именно этот факт оказывает определяющее воздействие на проводимость и диэлектрическую проницаемость композитов, то есть увеличение объемного содержания наполнителей способствует их увеличению [8].

Анализ экспериментальных результатов показывает, что в частотных зависимостях диэлектрической проницаемости композиций ПЭНП + хоб.% $In_2Se_3$ , ПЭНП + хоб.% $CdS$  заметной дисперсии не обнаруживается. Для композитов ПЭНП + хоб.% $CdS$  около частоты  $10^8$  Гц происходит незначительное уменьшение  $\epsilon$ . Как известно, при введении наполнителей полимерной матрицы образуются участки, содержащие изолированные скопления полупроводниковых частиц – проводящие кластеры, хаотически распределенные в матрице ПЭНП. С увеличением содержания наполнителей увеличивается число частиц  $In_2Se_3$ ,  $CdS$ , приходящихся на поперечное сечение композита и на долю в общей толщине композита. Замкнутые друг с другом кластеры по толщине образца можно рассматривать как активное сопротивление, включенное между электродами. Поскольку наполнители  $In_2Se_3$ ,  $CdS$  обладают высокой по сравнению с ПЭНП проводимостью, постольку сопротивление композитов в основном будет определяться контактами между частицами наполнителей. На границах кластеров в переменном электрическом поле происходят накопление и перераспределение свободных электрических зарядов, которые искажают исходное внутреннее электрическое поле. На высоких частотах внутренние электрические поля распределяются соответственно проводимостям и диэлектрическим проницаемостям. Следовательно, изменение диэлектрической проницаемости в зависимости от частоты поля объясняется возникновением внутреннего поля в полупроводниковых кластерах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованиями температурно-частотной дисперсии композитов ПЭНП + хоб.% $CdS$  и

ПЭНП + хоб.% $In_2Se_3$  выявлено, что наполненные полупроводниковыми соединениями композиционные материалы весьма чувствительны к температурным и частотным изменениям и могут представлять интерес для практического применения, например в датчиках температуры и т.д.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мурадян В.Е., Соколов Е.А., Бабенко С.Д., Моравский А.П. Диэлектрические свойства композитов, модифицированных углеродными наноструктурами в микроволновом диапазоне. *ЖТФ*. 2010, **80**(2), 83–87.
2. Eyubova N.A., Kuliyeв M.M., Ismayilov R.S. and Abdullayev A.P. Derivatographic studies of polyethylene containing a dispersed semiconductor. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2011, **47**(3), 253–255.
3. Ушаков Н.М., Ульзутыев А.Н., Кособудский И.Д. Термоэлектрические свойства полимерных композиционных наноматериалов на основе медь-оксид меди в матрице полиэтилена высокого давления. *ЖТФ*. 2008, **78**(12), 65–69.
4. Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Османова С.С., Нуриев М.М., Аллахаров Э.А. Зарядовое состояние композиций на основе полиэтилена с полупроводниковым наполнителем  $TlInSe_2$ . *ЭОМ*. 2007, **43**(2), 84–88.
5. Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Сафарова С.И., Нуриев М.М., Рагимов Р.С. Диэлектрические свойства полимерных композитов с полупроводниковым наполнителем  $TlInSe_2$ . *ЭОМ*. 2008, **44**(6), 66–71.
6. Кулиев М.М., Исмаилова Р.С. Электрические свойства композитов, наполненных дисперсными оксидами. *ЭОМ*. 2009, **45**(4), 48–51.
7. Кулешов Г.Е., Суляев В.И. Диэлектрическая проницаемость и электропроводность композиционных материалов на основе углеродных наноструктур. *Доклады ТУСУР*. 2014, (1), 84–86.
8. Баннов А.Г., Шиловская С.М. Электропроводность и диэлектрическая проницаемость эпоксидных композиционных материалов на базе нановолокнистого углерода (НВУ). *Сборник трудов 17 Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии»*, Томск, 18–22 апреля 2011 г., в 3 т. Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2011. Т. 3. С. 381–382.

Поступила 01.10.14  
После доработки 05.12.14

## Summary

This paper presents the results of the investigation of the temperature and frequency dependence of the dielectric constant and the tangent of angle, of the dielectric loss of the composite materials – low-density polyethylene – with solid fillers:  $LDPE/CdS$  and  $LDPE/In_2Se_3$  in the temperature range 300–450K and in the frequency range 0– $10^{14}$  Hz. It was revealed that by varying the amount of fillers and the effects of external factors it is possible to get new composite materials with the required dielectric properties.

*Keywords:*  $CdS$ ,  $In_2Se_3$ , low-density polyethylene, dielectric permittivity, dielectric loss, dielectric characteristics.

# Adsorption Effect on the Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Technique

A. Abderrahmane<sup>a,b</sup>, M. Kaddouri<sup>c</sup>, M. Adnane<sup>c</sup>, S. Hamzaoui<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laboratory of Electron Microscopy and Materials Sciences,  
University of Sciences and Technology of Oran,  
P.O. Box 1505, 31000, El-Mnaouer, Oran, Algeria,  
e-mail: [abderrahmane.abdelkader@gmail.com](mailto:abderrahmane.abdelkader@gmail.com)

<sup>b</sup>Department of Energetic Physics,  
University of Sciences and Technology of Oran-Mohammed Boudiaf (USTOMB), Oran, Algeria

<sup>c</sup>Laboratory of Analysis and Applications of Radiation,  
Department of Physics Engineering, Faculty of Physics, University USTOMB,  
P.O. Box 1505, Oran, 31036, Algeria

We carried out a series of experiments of metal sulfide deposition on glass and copper substrates by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) technique. This technique based on the cations adsorption process involves the presence of the van der Waals and electrostatic forces. According to the theoretical study discussed herein, the equilibrium separation between cations and the substrate surface was lower in the case of a copper substrate than that of a glass one confirming the observed experiments results obtained by the SILAR technique. The surface charge of the glass substrate is strongly dependent on the solution pH. In the absence of the surface charge, the dominant forces between cations in solution and the glass substrate were repulsive in contrast with the case of the copper substrate in which attractive forces dominate even if the surface is somewhat positively charged. This study enriches the knowledge on the optimization parameters for fabricating thin films of metal chalcogenide of good adherence.

*Keywords:* thin films, successive ionic layer adsorption and reaction, adsorption, metal chalcogenides, van der Waals forces, electrostatic forces.

УДК 541.138:539.216

## INTRODUCTION

Thin films are widely used in electronic semiconductor devices and optical coatings. The chemical techniques used for thin films deposition, unlike physical techniques, are inexpensive, however, the thin films obtained are of poor quality compared with those obtained by physical methods. The successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, one of the newest techniques for the thin films deposition, is low-cost, low-temperature, and eco-friendly, where neither sophisticated equipment nor a high vacuum chamber are needed. SILAR proceeds via a layer-by-layer fabrication of a thin film, somewhat analogous to a molecular beam epitaxy [1]. In addition, SILAR is a promising technique for deposition of two-dimensional (2D) materials such as MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, etc., and their combinations – materials which recently have been attracting high interest due to their exotic electronic and optoelectronic properties [2–6].

The SILAR technique is based on the cations adsorption from a cationic solution on the substrate surface by physical forces. The substrate immersed in an electrolyte solution acquires a surface charge due either to chemical dissociation of surface groups or to adsorption or desorption of ions. Ions involved in the mechanism of surface ionization are called

potential-determining ions (PDI). In the case of a metal oxide substrate, hydronium ions (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) are the PDI [7] and the protonation or deprotonation generate a surface charge, consequently, the surface charge highly depends on the pH of the electrolyte solution.

Quite a lot of researchers are focusing on the study of SILAR deposition parameters such as the effect of the rinsing steps, the immersion cycles, the solution concentration, etc.[8–10]. In this paper, we offer certain experimental results of some metal sulfide deposited on glass and copper substrates. We discuss the adsorption effect on the thin films formation and adherence basing on the interaction model proposed by Malysheva, Tang, and Schiavone [11]. Only at cationic solution with pH higher than 3.5, the interaction is attractive on a glass substrate, whereas the equilibrium separation between cations and the glass surface increased with decreasing the pH of the cationic solution and the interaction energy increased, which means poor adherence of a thin film to the substrate. In case of a very acidic cationic solution, the repulsion forces between cations and the glass substrate surface dominate. The cations adsorption occurs on the copper substrate either in the absence of a substrate surface charge or when it is slightly positively charged.



## EXPERIMENTAL

### *Principle and technique automation*

The SILAR technique is based on the successive immersion of the substrate: first, in a cationic solution, washed in distilled water to remove the poorly-adsorbed cations, then in an anionic solution in which the anions react with the pre-adsorbed cations at the substrate surface forming the desired compound semiconductor and finally in distilled water to remove the loosely-reacted particles. These four steps represent one cycle whereby only a monolayer can be formed with a typical thickness of 1–3 Å [12]. This cycle is repeated many times in order to obtain the desired thickness of the thin film. Figure 1a depicts schematically the four steps of the SILAR technique.

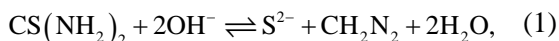
Roughly speaking, deposition of a thin film of the thickness of a few micrometers requires hundreds of cycles and therefore the automation would be useful. Figure 1b shows a microcontroller-based automatic system used to elaborate thin films of a metal sulfide.

### *Substrate cleaning*

Cleaning of the substrate is an important parameter in the SILAR technique since no additional forces, such as electric or thermal heating energies, intervene to enhance the deposition and the adhesion of thin films. In order to achieve good adhesion of cations on a substrate, the surface must be hydrophilic. Here, we used a glass micro-slides substrate (75×25×1 mm). We used the following cleaning process: the substrates were immersed in 20% HCl solution, and then ultrasonically cleaned in beakers: one containing distilled water and the other – a mixture of ethanol: acetone 1:1 and distilled water. It should be noted that each immersion has been carried out during 20 min in each beaker. Finally, the substrates were dried in a nitrogen gas flux. A copper foil of 25 µm thickness with a purity of 99.8% was used as typical metal substrate.

### *Metal sulfide deposition parameters*

Thiourea was used as anionic precursor; it dissolves in an alkaline solution according to the following chemical reaction:



The Table summarizes deposition parameters of some elaborated metal chalcogenides. All cationic solutions were prepared using distilled water without adding a complexant. The pH values of cationic solutions were not adjusted but the values shown in the Table were due to the hydrolysis of metal ions in

water [13]. We observed the morphology of the metal sulfides elaborated using S2500C scanning electron microscope.

## RESULTS AND DISCUSSION

### *Metal sulfides deposition*

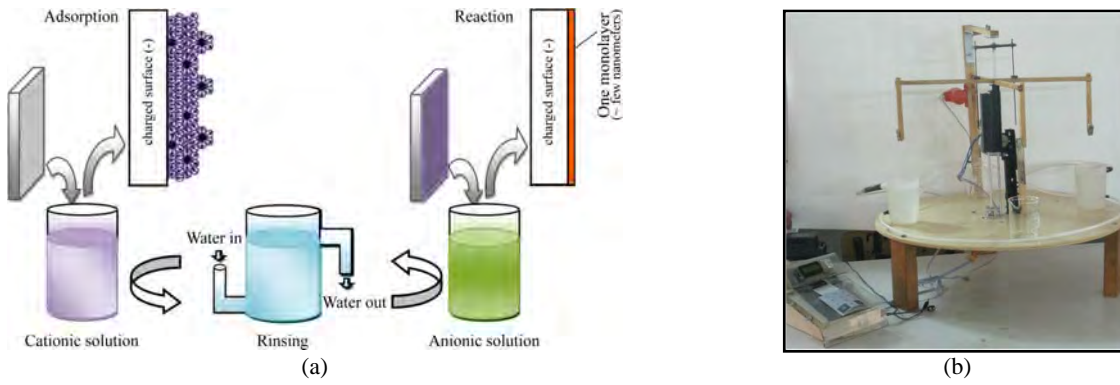
Figure 2a shows a thin film of copper sulfide ( $\text{Cu}_x\text{S}$ ) deposited by SILAR on a glass substrate; the value of the optical gap of  $\text{Cu}_x\text{S}$  was about 1.62 eV, a value that belongs to the theoretical value range [10]. Figure 2b represents a 5K magnification SEM image of the formed thin film. Some clusters on the surface were formed due to poor cleaning steps. Figure 3a shows a thin film of silver sulfide ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) with different cycle numbers, the growth rate of  $\text{Ag}_2\text{S}$  is about 10 nm per cycle according to Kakade, Nikam, and Gosavi [9]. The thin films were homogenous and uniform. Figure 3b depicts a SEM image of a thin film of  $\text{Ag}_2\text{S}$  annealed in air at 350°C, showing the nanocrystals of  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Figure 4 shows a zinc sulphide ( $\text{ZnS}$ ) thin film deposited by SILAR. After a few cycles, a thin golden-yellow film was formed that became bright-purple metallic with increased thickness. The same was reported by Gao, Li, and Yu [14]. Figure 5a shows a thin film of copper indium disulfide ( $\text{CuInS}_2$ ). The concentrations of copper (II) chloride dihydrate ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and indium (III) chloride tetrahydrate ( $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) were chosen in such a way that the  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  was equal to 1.25, this value showed stoichiometric composition [15]. Figure 5b presents the top view of a SEM image of a thin film where two phases were observed: a bright phase corresponding to  $\text{In}_2\text{S}_3$  and a dark one corresponding to  $\text{CuS}$ . Figure 5c is a side view showing the thickness of the studied thin films. The physical properties of each metal chalcogenide elaborated here and resumed in the Table will be discussed in detail elsewhere.

Peeling of the thin films was observed in the case of a glass substrate as shown in Fig. 2a and Fig. 3a, but not in the case of a copper substrate. In other words, in the case of a copper substrate, thin films were more adherent and homogenous. In addition, with the same  $\text{CuInS}_2$  deposition parameters shown in the Table, i.e. pH of the cationic solution around 3, the thin film formation did not occur on a glass substrate but only on a copper substrate. Thereafter, the pH dependence of the cations adsorption on the glass substrate will be discussed.

### *Surface Ionization*

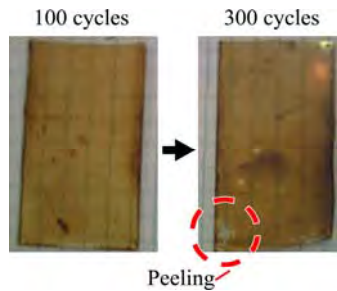
In aqueous solution, the glass substrate acquires a surface charge due to its surface groups at which a proton  $\text{H}^+$  can be acquired, giving a positive charged



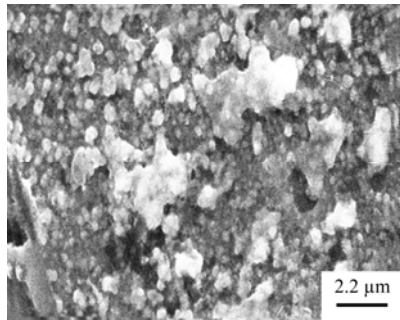
**Fig. 1.** The SILAR technique scheme showing adsorption, rinsing and reaction steps (a). Mechanism used in the SILAR technique (b).

**Table 1.** Metal sulphides deposition parameters.

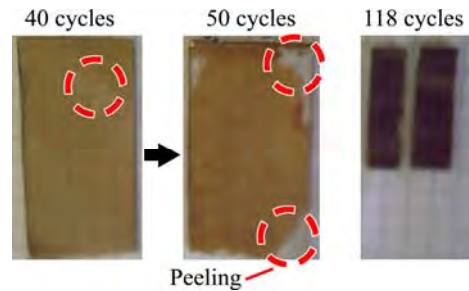
Compound	Precursors		Adsorption time (s)	Reaction time (s)	Rinsing time (s)	Cycles	pH
	Cationic solution	Anionic solution					
$\text{Cu}_x\text{S}$	0,025M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,05M $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ + 0,1M NaOH	40	40	40	100–300	~ 4.5
$\text{Ag}_2\text{S}$	0,005M $\text{AgNO}_3$	0,05M $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ + 0,1M NaOH	40	40	40	40–50	~ 7
			20	20	30	118	
$\text{ZnS}$	0,02M $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,05M $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ + 0,1M NaOH	40	40	40	120	~ 6
$\text{CuInS}_2$	0,01M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0,008M $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,05M $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ + 0,1M NaOH	40	40	60	195	~ 3



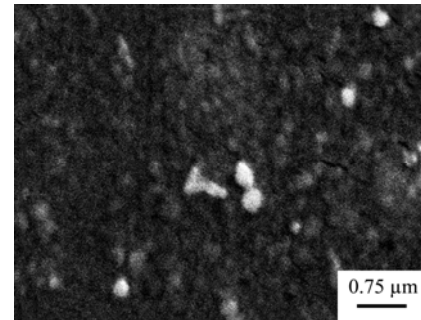
**Fig. 2(a).** Samples of  $\text{Cu}_x\text{S}$  deposited by SILAR on glass substrate.



**Fig. 2(b).** SEM image of 240 cycles of  $\text{Cu}_x\text{S}$  deposited by SILAR on glass substrate, magnification of 5K.

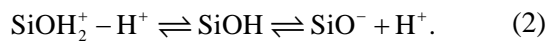


**Fig. 3(a).** Samples of  $\text{Ag}_2\text{S}$  deposited by SILAR on glass substrate.



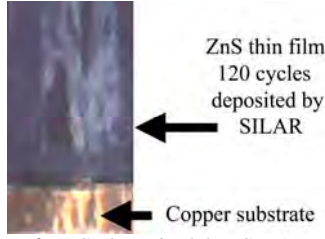
**Fig. 3(b).** SEM image of 118 cycles of  $\text{Ag}_2\text{S}$  deposited by SILAR on glass substrate annealed at 350°C, magnification of 20K.

surface, or released, giving a negative charged surface, depending on the solution pH. The point of zero charge (PZC) is the pH value at which the surface charge is equal to zero, this value is around 3 in the case of a glass substrate [16]. The silanol groups at the glass substrate surface dissociate according to the chemical reaction [17]:

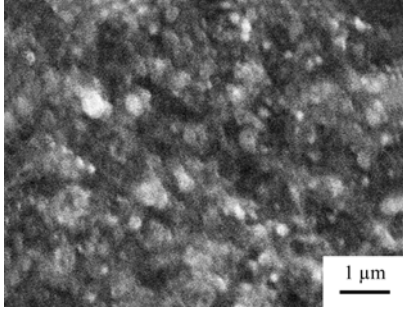


The glass surface is charged positively at an extremely acidic solution and negatively – when the

solution pH exceeds 3. Assuming that the glass substrate surface is a Nernstian surface, then the surface charge density is given by  $\sigma \approx -(2.303 C_0 k_B T / q) \Delta \text{pH}$  where  $C_0$  is the total capacitance at zero charge,  $\Delta \text{pH}$  is given by the difference  $(\text{pH} - \text{pzc})$ ,  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $T$  is the solution temperature and  $q$  is the electron elementary charge. The capacity value in the case of  $\text{SiO}_2$  is approximately equal to 88.4  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  [7].



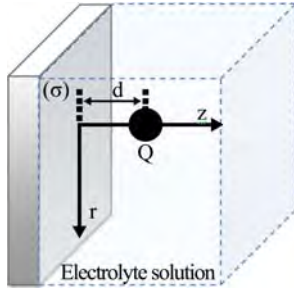
**Fig. 4.** Sample of ZnS deposited by SILAR on copper substrate.



**Fig. 5(b).** Top view SEM image of 195 cycles of non-annealed thin film of CuInS<sub>2</sub> deposited by SILAR on copper substrate, magnification of 11K.

#### *Adhesion between substrate surface and charged particle in solution*

The adsorption is a surface phenomenon in which ions, or more generally particles, are attracted to the surface by either physical or chemical forces or both. The free energy between a particle in solution and a charged substrate is the sum of the electrostatic free energy measured from the electric potential created by the particle-wall interaction and the van der Waals energy according to the model proposed in [11]. In this model, the effects of the Brownian motion, the hydrodynamic fluid flow, and gravity are ignored.

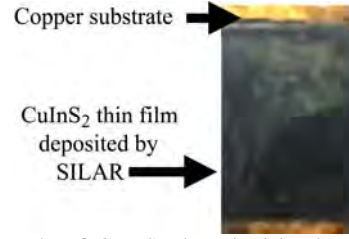


**Fig. 6.** A particle of charge  $Q$  in electrolyte solution near a substrate of initially uniform surface charge density  $\sigma$ .

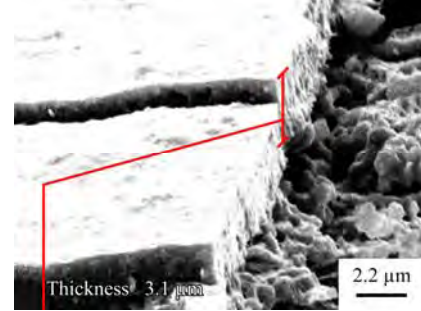
Let's assume a cation of charge  $Q = n \cdot q$  is located at distance from a substrate of the surface charge density  $\sigma$ , as shown in Fig. 6, where  $n$  is the total charge number of the particle. The total dimensionless free energy as given in [11] is:

For metal substrate:

$$g = -\frac{n^2 e^{-2\bar{k}_1 \bar{d}}}{2\bar{d}} + \frac{n\bar{\sigma} e^{-\bar{k}_1 \bar{d}}}{\bar{k}_1} + \frac{8\pi N c \rho_1 I_B^3}{k_B T} \left[ \frac{\bar{r}_0^{12}}{90} \left( \frac{1}{\bar{d}^9} - \frac{1}{(\bar{d} + \bar{L})^9} \right) - \frac{\bar{r}_0^6}{12} \left( \frac{1}{\bar{d}^3} - \frac{1}{(\bar{d} + \bar{L})^3} \right) \right], \quad (3)$$



**Fig. 5(a).** Sample of CuInS<sub>2</sub> deposited by SILAR on copper substrate.

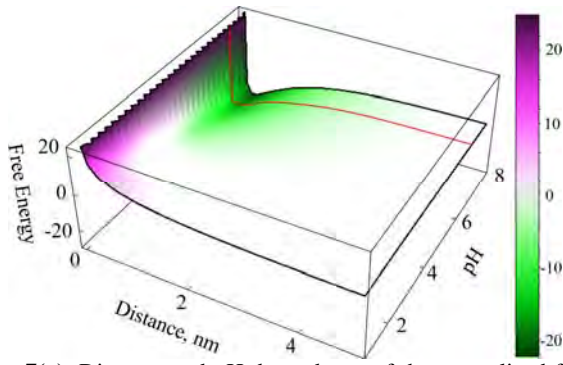


**Fig. 5(c).** Side view SEM image of CuInS<sub>2</sub> deposited by SILAR on copper substrate showing the thin film thickness, magnification of 5K.

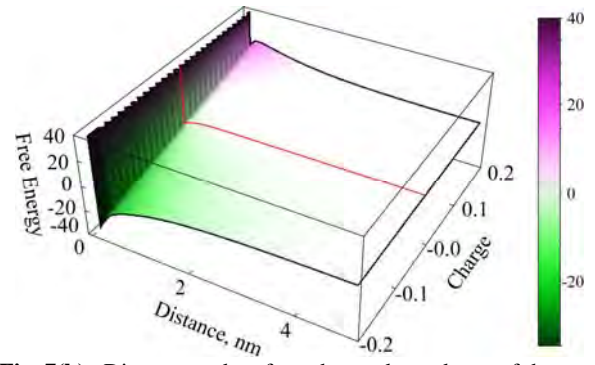
and for dielectric substrate:

$$g = \frac{n^2}{2\bar{d}} \left[ -e^{-2\bar{k}_1 \bar{d}} + 4 \int_0^\infty \frac{\bar{\rho} e^{-2\sqrt{\bar{\rho}^2 + (\bar{k}_1 \bar{d})^2}} d\bar{\rho}}{\varepsilon_{2/1} \bar{\rho} \frac{1 + e^{-2\bar{\rho} \bar{L}/\bar{d}}}{1 - e^{-2\bar{\rho} \bar{L}/\bar{d}}} + \sqrt{\bar{\rho}^2 + (\bar{k}_1 \bar{d})^2}} \right] + \frac{n\bar{\sigma} e^{-\bar{k}_1 \bar{d}} \bar{L}}{\bar{k}_1 \bar{L} + \varepsilon_{2/1}} + \frac{8\pi N c \rho_1 I_B^3}{k_B T} \left[ \frac{\bar{r}_0^{12}}{90} \left( \frac{1}{\bar{d}^9} - \frac{1}{(\bar{d} + \bar{L})^9} \right) - \frac{\bar{r}_0^6}{12} \left( \frac{1}{\bar{d}^3} - \frac{1}{(\bar{d} + \bar{L})^3} \right) \right]. \quad (4)$$

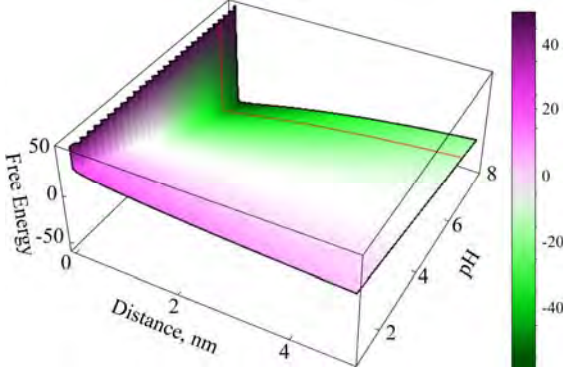
where  $\bar{k}_1^{-1} = 1/k_1 I_B$ ,  $\bar{d} = d/I_B$ ,  $\bar{\sigma} = 4\pi\sigma I_B^2/q$  and  $\bar{L} = L/I_B$ , are the normalized quantities of the Debye length, the particle-substrate distance, the surface charge density, and the substrate thickness, respectively. These quantities are introduced to simplify the formalism of the free energy. The quantity  $\bar{\rho}$  in Eq. (4) is defined by  $\bar{\rho} = \rho \cdot d$ . The term  $\varepsilon_{2/1} = \varepsilon_2/\varepsilon_1$  is the ratio of the permittivity of the dielectric substrate on the dielectric constant of the solution;  $\varepsilon_1 = 80$  and  $\varepsilon_2 = 5.75$  are taken as in [18].  $N$  is the atoms number of a particle in the solution and  $\rho_1$  is the atom number density in the substrate. The densities of the copper and the silicone dioxide are 8.96 and 2.27 g/cm<sup>3</sup>, respectively, while researchers in [19–20] give atomic densities of 0.085 atoms/Å<sup>3</sup> and 0.023 atoms/Å<sup>3</sup>, respectively. The last terms in eq. (3) and (4) correspond to the van der Waals energy represented by the Lennard-Jones formalism. The distance  $r_0$  corresponds to the minimum van der Waals energy and it is in the order of Å; therefore the normalized distance  $\bar{r}_0$  is equal to 0.1429. The symbol is the energy well depth that corresponds to the detached state, the value of  $c$  is in the order of 10<sup>-22</sup> to 10<sup>-20</sup> [11]. The energy well



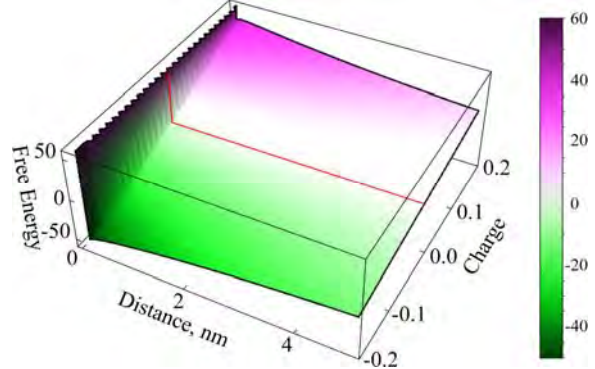
**Fig. 7(a).** Distance and pH dependence of the normalized free energy of the cations  $\text{Cu}^{2+}$  near a glass substrate.



**Fig. 7(b).** Distance and surface charge dependence of the normalized free energy of the cations  $\text{Cu}^{2+}$  near a copper substrate.



**Fig. 8(a).** Distance and pH dependence of the normalized free energy of the cations  $\text{Ag}^+$  near a glass substrate.



**Fig. 8(b).** Distance and surface charge dependence of the normalized free energy of the cations  $\text{Ag}^+$  near a copper substrate.

depth was considered to be constant and equal to  $2.79 \cdot 10^{-21}$  J [21].

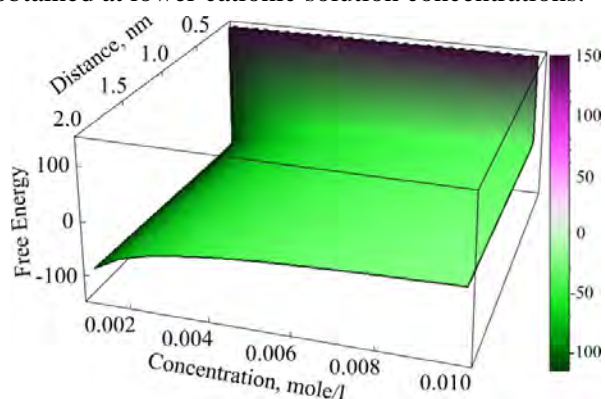
#### *Cations-substrate interaction*

The adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ag}^+$  cations on a glass substrate under the deposition conditions shown in the Table is discussed in details in this subsection. The Debye length  $k_1^{-1}$  given by the equation  $k_1^{-1} = (4\pi I_B \sum_i z_i^2 n_i^0)^{-1/2}$  was equal to 1.12 and 4.35 nm in the case of  $\text{Cu}_x\text{S}$  and  $\text{Ag}_2\text{S}$  cationic solutions, respectively.  $I_B$  is, the Bjerrum length, given by the equation  $q^2 / 4\pi\epsilon_0\epsilon_1 k_B T$ , and it is equal to 0.7 nm at room temperature;  $z_i$  and  $n_i^0$  are the valence and bulk number density of the  $i^{\text{th}}$  species of ions. Figures 7a and 8a represent the normalized free energy as function of the cationic solution pH and the distance in the case of [ $\text{Cu}^{2+}$ -glass substrate] and [ $\text{Ag}^+$ -glass substrate], respectively. The red lines in the same Figures correspond to the cationic solution experimental conditions. The surface charge densities were  $-0.076$  and  $-0.204$   $\text{C}/\text{m}^2$  in the case of [ $\text{Cu}^{2+}$ -glass substrate] and [ $\text{Ag}^+$ -glass substrate] interactions, respectively. The corresponding minimum distances, which correspond to the attached states, were 0.592 and 0.177 nm; and the normalized free energies were  $-1.849$  and  $-45.98$  in the case of [ $\text{Cu}^{2+}$ -glass substrate] and [ $\text{Ag}^+$ -glass substrate] interactions, respectively. In the absence of the surface charge, the normalized free energy was positive and the

repulsion forces dominate. Figures 7b and 8b represent the normalized free energy as function of the surface charge and the distance  $d$  in the case of [ $\text{Cu}^{2+}$ -copper substrate] and [ $\text{Ag}^+$ -copper substrate], respectively. To make a comparison between the two substrates, we assumed that the copper substrate has the same surface charge densities as the glass substrate, i.e.  $-0.076$   $\text{C}/\text{m}^2$  in the case of [ $\text{Cu}^{2+}$ -copper substrate] interaction and  $-0.204$   $\text{C}/\text{m}^2$  in the case of [ $\text{Ag}^+$ -copper substrate] interaction. The minimum normalized free energies were deduced as  $-42.2$  and  $-56.4$  at the minimum distances of 0.0364 and 0.0417 nm in the case of [ $\text{Cu}^{2+}$ -copper substrate] and [ $\text{Ag}^+$ -copper substrate] interactions, respectively. At the same conditions, both the normalized free energies and the minimum distance were lower in the case of the copper substrate compared with that of the glass substrate. That is, the adsorption was better on the copper substrate than on the glass one, which explains the high adherence of the thin films deposited on copper substrate. The normalized free energies and the minimum distance at the non-charged copper substrate were  $-33.1$  and 0.0364 nm in the case of [ $\text{Cu}^{2+}$ -copper substrate] and  $-8.3$  and 0.0418 nm in the case of [ $\text{Ag}^+$ -copper substrate]. Therefore, contrary to the glass substrate case, the dominant interaction forces between cations and the copper substrate surface were attractive in the absence of the surface charge.

Note that the cationic solution pH is a very important factor that affects the adsorption on metal

oxide substrates. For example, the equilibrium separation between  $\text{Cu}^{2+}$  and the glass substrate decreased from 0.881 nm to 0.181 nm and the normalized free energy decreased from  $-0.125$  to  $-39.748$  when the cationic solution pH increased from 4 to 12. Finally, the cationic precursor solution concentration is also an important factor that affects the adsorption on metal oxide substrates. Ignoring the effect of the cationic solution concentration on the surface charge, the interaction between the cation  $\text{Ag}^+$  and the glass substrate is depicted in Fig. 9, and, as we can see, the normalized free energy decreased with decreasing the cationic solution concentration, which means that better cations adsorption can be obtained at lower cationic solution concentrations.



**Fig. 9.** Distance and cationic solution concentration of the normalized free energy of the cations  $\text{Ag}^+$  near a glass substrate.

## CONCLUSION

Adsorption phenomenon via the SILAR method was studied on two kinds of substrates: a dielectric (glass) substrate and a metallic (copper) one. A high pH of the cationic solution increases the glass surface charge density. Therefore, adding ammonia as complexant to the cationic solution will increase its pH and will enhance the cations adsorption. The metallic sulfide depositions by SILAR on copper substrates were better than on glass substrates. The adsorption of cations was higher at a low cationic solution strength. The reaction steps and nucleation of the reacted molecules on the substrate affect the adherence of thin films, a subject which is interesting as future research.

## REFERENCES

- Hodes Gary. *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*. New York: Marcel Dekker Inc., 2003. 69 p.
- Warner J.H., Schaffel F., Bachmatiuk A., Rummeli M. *Graphene: Fundamentals and emergent applications*. Oxford: Elsevier Inc., 2012. 21 p.
- Cheng R., Shan Jiang S., Chen Y., Liu Y., Weiss N., Cheng H.C., Wu H., Huang Y. and Duan X. Few-layer Molybdenum Disulfide Transistors and Circuits for High-speed Flexible Electronics. *Nat Commun*. 2014, **5**, 5143.
- Abderrahmane A., Ko P.J., Thu T.V., Ishizawa S., Takamura T. and Sandhu A. High Photosensitivity Few-layered  $\text{MoSe}_2$  Back Gated Field-effect Photo-transistors. *Nanotechnology*. 2014, **25**, (365202-1 to 365202-5).
- Liu X., Hu J., Yue C., Della Fera N., Ling Y., Mao Z. and Wei J. High Performance Field-effect Transistor Based on Multilayer Tungsten Disulfide. *ACS nano*. 2014, **8**(10), 10396–10402.
- Anand T. and Shariza S. A Study on Molybdenum Sulphoselenide ( $\text{MoS}_x\text{Se}_{2-x}$ ,  $0 \leq x \leq 2$ ) thin Films: Growth from Solution and its Properties. *Electrochim Acta*. 2012, **81**, 64–73.
- Larson I. and Attard P. Surface Charge of Silver Iodide and Several Metal Oxides. Are All Surfaces Nernstian? *J Colloid Interface Sci*. 2000, **227**, 152–163.
- Shei S.C., Chang S.J. and Pay-Yu Lee P.Y. Rinsing Effects on Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Method for Deposition of ZnO thin Films. *J Electrochem Soc*. 2011, **158**(3), H208–H213.
- Kakade B.N., Nikam C.P. and Gosavi S.R. Effect of Immersion Cycles on Structural, Morphology and Optoelectronic Properties of Nanocrystalline  $\text{Ag}_2\text{S}$  thin Films Deposited by SILAR Technique. *J Appl Phys*. 2014, **6**(6), 06–12.
- Pathan H.M. and Lokhande C.D. Deposition of Metal Chalcogenide thin Films by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Method. *Bull Mater Sci*. 2004, **27**, 85–111.
- Malysheva O., Tang T., Schiavone P. Adhesion between a Charged Particle in an Electrolyte Solution and a Charged Substrate: Electrostatic and van der Waals Interactions. *J Colloid Interface Sci*. 2008, **327**, 251–260.
- Mitzi D.B. *Solution Processing of Inorganic Materials*. Hoboken New Jersey: John Wiley&Sons, Inc., 2009, 242 p.
- Gregory J. *Particles in Water: Properties and Processes*. CRC Press, Boca Raton, Fla, 2006. 180 p.
- Gao X.D., Li X.M. and Yu W.D. Morphology and Optical Properties of Amorphous ZnS Films Deposited by Ultrasonic-assisted Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Method. *Thin Solid Films*. 2004, **468**, 43–47.
- Shi Y., Jin Z., Li C., An H., Qiu J. Effect of  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  Ratio on Properties of  $\text{CuInS}_2$  thin Films Prepared by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Method. *Appl Surf Sci*. 2006, **252**, 3737–3743.
- Mittal K.L. *Contact Angle, Wettability and Adhesion*. Leiden, Netherlands: VSP, 2006. 1–14.
- van Hal R.E.G., Eijkel J.C.T., Bergveld P. A General Model to Describe the Electrostatic Potential at Electrolyte Oxide Interfaces. *Adv Colloid Interf Sci*. 1996, **69**, 31–62.
- Rhea R.W. *HF Filter Design and Computer Simulation*. Atlanta, GA:Noble, 1994. 78 p.
- Ruth W. Chabay and Bruce A. Sherwood. *Matter and Interactions*. John Wiley & Sons, 2015. 134 p.

20. Hsu T.R. *MEMS and Microsystems: Design, Manufacture, and Nanoscale Engineering*. John Wiley & Sons, 2008. 258 p.
21. Murthy Peri M.D. and Cetinkaya C. Spherical Nanoparticle–Substrate Adhesion Interaction Simulations Utilizing Molecular Dynamics. *J Adhes Sci Technol*. 2009, **23**, 1723–1738.

*Received 24.10.14*

*Accepted 29.01.15*

### Реферат

Проведена серия экспериментов по осаждению сульфида металла на стеклянных и медных подложках методом последовательного нанесения тонких пленок с помощью ионной адсорбции и реакции (метод SILAR). Этот метод, основанный на процессе адсорбции катионов, предполагает наличие сил Ван-дер-Ваальса и электростатических сил. Согласно теоретическому анализу, рассматриваемому в настоящей

работе, равновесное расстояние между катионами и поверхностью подложки ниже в случае медной подложки, чем в случае стеклянной, что подтверждает результаты, полученные в экспериментах по методике SILAR. Поверхностный заряд стеклянной подложки сильно зависит от pH раствора. При отсутствии поверхностного заряда, доминирующие силы между катионами в растворе и стеклянной подложкой являются отталкивающими в отличие от случая с медной подложкой, когда силы притяжения доминируют даже, если поверхность имеет некоторый положительный заряд. Это исследование обогащает знания о параметрах оптимизации при изготовлении тонких пленок из халькогенидов металлов с хорошей адгезией.

*Ключевые слова: тонкие пленки, метод последовательного нанесения слоев ионной адсорбцией и реакцией, адсорбция, халькогениды металлов, силы ван-дер-Ваальса, электростатические силы.*

# Surface Morphology of Copper Deposits by Using Azine Derivatives on an Ecofriendly Electroless Bath

P. BalaRamesh<sup>a,\*</sup>, P. Venkatesh<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, RMK Engineering College, Chennai, Tamilnadu, India,

<sup>b</sup> Department of Chemistry, Pachaiyappa's College, Chennai, Tamilnadu, India,

\*e-mail: [balarameshp@gmail.com](mailto:balarameshp@gmail.com); [pbr.sh@rmkec.ac.in](mailto:pbr.sh@rmkec.ac.in)

This article reports the effect of azine stabilizers such as pyridine, 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline during electroless deposition of copper. In this work, the biodegradable copper methanesulphonate was used instead of the traditionally used copper sulphate and the environmentally safe polyhydroxylic compound xylitol was used as the complexing agent. Commercial para-formaldehyde was used as the reducing agent and potassium hydroxide (KOH) was used to optimize the bath in alkaline medium at pH 13.25. Surface morphologies of the electroless coated copper (Cu) substrates were investigated by atomic force microscopic (AFM) analysis. Crystallite size and specific surface area of copper thin film were observed by x-ray diffraction (XRD). Electrochemical characteristics were studied by cyclic voltammetry (CV) and Tafel polarization. The value of charge transfer resistance and double layer capacitance were determined by impedance techniques. In this xylitol bath, 2,2'-bipyridine was found to act as an enhancer but the results are not very different from the plain xylitol bath. Pyridine acted as a strong inhibitor and 1,10-phenanthroline was a good accelerator. All stabilizers provide high stability to the bath at  $28 \pm 2^\circ\text{C}$  with 1 ppm addition.

*Keywords:* azine stabilizers, copper methanesulphonate, crystallite size, surface morphology, xylitol.

УДК 669.2.8+669.1(047)

## INTRODUCTION

Electroless plating is an autocatalytic process that is being increasingly thought to be more useful than electroplating for the deposition of metal coatings and films because of improvements in solution stability, possibility of producing coatings with uniform thickness, capability of depositing material even in deep recesses, bores, blind holes, high selectivity, possibility of producing very thin layers, excellent step coverage, good filling capacity and absence of need for electrical contacting of wafers during deposition.

Although the method for polishing and silvering plates for looking glasses/mirrors was described as early as 1798 by S. Bernard [1], the first scientific description of the electroless deposition process may be attributed to German chemist Justus Von Liebig in 1835. Von Liebig reported the reduction of silver salts to silver metal on glass surface, can be done by using an aldehyde as the reducing agent [2]. In 1844, Wurtz [3] observed that  $\text{Ni}^{2+}$  ions can be reduced by hypophosphite ions, what is now recognized as the "electroless process". However, he obtained only a black powder.

The initial formulation of electroless plating is credited to Brashear in 1880 [4]. This discovery can be considered as the official pioneer of the electroless deposition process. In 1900, D.F. Weiskopf and in 1907, F.D. Chattway plated copper on glass from a solution containing copper and formaldehyde [5, 6]. Since then, electroless coatings have been

reported by many workers such as P. Breteau (1911), A. Silvermann (1915) and F.A. Roux (1916) [7–9]. Controlled electroless plating process was accidentally discovered by Brenner and Riddell in 1946 [10], when they tried to electroplate Ni-W alloy on the inner side of a steel tube using a citrate bath.

In 1947, Narcus [11] reported and established an optimum plating condition for electroless plating. The first commercial applications of electroless deposition were reported by A. Brenner (1959), Cahill, (1957) and Wein, (1959) [12], [13]. The theoretical basis of electroless copper deposition process has been studied by Pearlstein, in Lowenheims book reviewed by Saubestre, (1962), Zeblysky, (1963), Lukes, (1964) and Goldie, et al., (1964) [14–17].

The advantages of electroless plating have resulted in considerable research being conducted in the field in recent years [18–21]. Of the forty six different processes regulated under metal finishing standards featuring different technologies, operational steps, inputs, and outputs, electroless copper plating has found widespread acceptance in many applications such as in the fabrication of decorative articles, semiconductors, integrated circuits and through-hole plating in printed circuit boards [22–25].

In 1966, M. Saito [26] reported that compounds having planar and other structures with lone pairs of electrons such as sulphur and nitrogen containing hetero-organic compounds have been proposed as stabilizers. These additives on copper surface

decrease the plating rate, delocalized  $\pi$ -electron enhances the plating rate and stronger the complexing ability of additives with copper (I) than with copper (II) stabilizer will be solution.

Xylitol has been proposed as ecofriendly chelating agent to be used in methanesulphonic acid (MSA) baths because it forms sufficiently stable complexes with copper (II) ions in alkaline solutions. In this work, we report the texture of surface morphology of copper deposits formed by electroless deposition from copper methanesulphonate, xylitol baths with pyridine, 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline as stabilizers. Use of these stabilizers results in electroless copper deposits as established by AFM, CV, Tafel, and XRD testing.

## 1. EXPERIMENTAL

An environmentally friendly bath for electroless deposition of copper was prepared using methanesulphonate, xylitol, para-formaldehyde, potassium hydroxide (to vary the pH of the bath), pyridine, 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline are given in Table 1. The electroless copper deposition was performed on a copper sheet ( $2.0 \times 2.0 \times 0.1$  cm) in a 100 mL beaker. Before deposit, the copper substrate was rinsed with double distilled water after polishing with fine grid paper. A scoring process was used to clean the precleaned substrates using KOH solution. After rinsing with distilled water, surface etching was performed using a solution of  $\text{KMnO}_4$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  to remove any oxidised layer on the surface. In order to improve the deposition rate and adhesive properties of the copper thin film, the surface was sensitized using  $\text{SnCl}_2$  solution ( $\text{SnCl}_2$  mixed with HCl) and activated using HCl solution of  $\text{PdCl}_2$ .

**Table 1.** Bath composition of copper methanesulphonate xylitol plain bath with stabilizers

Bath contains	Plain bath	Stabilizers used bath
CuMS (II) ion contacting salt	3 g/L	3 g/L
Xylitol	20 g/L	20 g/L
HCHO	10 g/L	10 g/L
KOH (pH)	13.25	13.25
Temperature	$28 \pm 2^\circ\text{C}$	$28 \pm 2^\circ\text{C}$
Stabilizers (pyridine, 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline)	0 ppm	1 ppm

About 50 g of copper carbonate was weighed and transferred into 500 mL beaker. The copper carbonate was treated with 60 mL of methanesulphonic acid until the evolution of  $\text{CO}_2$  gas, and made up to 250 mL, using double distilled water. The solution was filtered to remove all visible impurities and stored in a standard measuring flask. The amount of copper present in the stock solution was evaluated

by adding 0.1N standard sodium thiosulphate solution to 1 mL of the stock solution and weighting the copper deposited. All measurements were repeated at least thrice.

The properties of the electroless copper thin film were studied. X-ray diffraction (XRD) (X'Pert-Pro, P-analytical) was used to identify the structural properties such as crystallite size and quality of the plated copper. The surface topography was evaluated using atomic force microscope (AFM) (Nano-Surf Easy Scan2, Switzerland) and the surface roughness of the copper deposit was analysed. Cyclic voltammetric curves were obtained by standard electrochemical analyser CHI 600D Austin USA. The copper methanesulphonate solution was deaerated with nitrogen gas. The counter electrode was platinum wire and reference electrode was Ag/AgCl with saturated KCl solution. The voltammograms were recorded at room temperature  $28 \pm 2^\circ\text{C}$  in 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  as supporting electrolyte. Standard glassy carbon electrode was used as working electrode and the voltammograms was recorded in the range from -1.2 to +0.5 V at potential scanning rate 50 mV/s.

## 2. RESULTS AND DISCUSSION

### 2.1. Calculation for rate and thickness of copper deposits

Electroless copper deposition was found to start at pH of 12.5 in xyllitol bath, the rate of deposition increased initially and then decreased with further increases in pH. Through iterative experiments, the bath compositions were optimized, the bath containing 3 g/L of copper methanesulphonate and 10 g/L of para-formaldehyde was taken as the optimum formulation. The xylitol bath showed an optimum deposition rate of  $3.24 \mu\text{m/h}$  at pH 13.25.

The rate of deposition " $T$ " was calculated using the following relation. All measurements were repeated at least thrice. The rate of deposition " $T$ " was calculated using the following relation:

$$T = W \cdot 10^4 / D A t. \quad (1)$$

Where, " $W$ " is the mass of the deposit (g), " $D$ " is the density of the film material ( $\text{g/cm}^3$ ), " $A$ " is the area of the film coated ( $\text{cm}^2$ ) and " $t$ " is the coating duration ( $h$ ).

After electroless plating, the panel was washed, rinsed, dried and weighed ( $w_1$ ). The electroless copper coating was dissolved in 10–20%  $\text{HNO}_3$  solution. The panel was then washed, rinsed, dried and weighed ( $w_2$ ). The actual weight of the deposit was calculated from the difference in weight before and after plating ( $w_1 - w_2$ ). From the weight of the deposit, total plated area and density of the copper, thickness was calculated as follows.



$$\text{Thickness}(\mu\text{m}) = \frac{W \cdot 10^4 \cdot 60}{A \times D} \quad (2)$$

where,  $W = (w_1 - w_2)$  = Weight of deposit in gram;  $w_1$  = Weight after plating;  $w_2$  = Weight after stripping;  $A$  = Total plated area of the substrate ( $\text{cm}^2$ );  $D$  = Density of the copper ( $\text{g/cm}^3$ ).

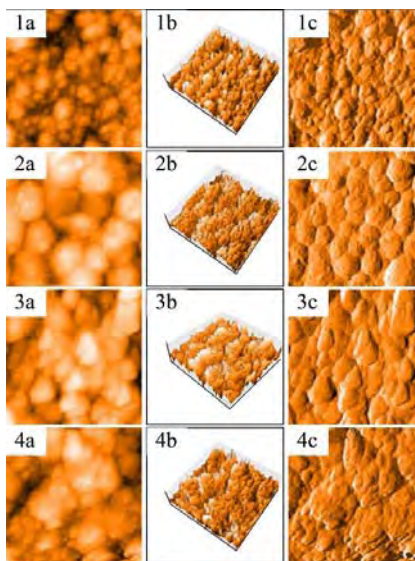
**Table 2.** Deposition rate and thickness of copper deposits on optimized methanesulphonate xylitol plain bath with stabilizers

S. No.	Xylitol plain bath with stabilizers (1 ppm)	Deposition rate ( $\mu\text{m/h}$ )	Thickness ( $\mu\text{m}$ )
1	Plain bath	3.23	193.8
2	Pyridine	2.53	151.8
3	2,2'-bipyridine	3.56	213.6
4	1,10-Phenanthroline	3.73	223.8

The inhibiting or accelerating properties of the stabilizers were compared in terms of the deposition rate ( $\mu\text{m/h}$ ) of the electroless plating plain bath. Table 2 shows that, when the rates of deposition values were lower than that of plain bath, the stabilizers were considered to be inhibitors and when greater, as accelerators or enhancers.

### 2.2. Nanostructure – Atomic force microscope (AFM)

Bright copper deposits seen in atomic force microscopy (AFM) indicate better mechanical and physical properties. Roughness values are inversely proportional to smooth deposition. Table 3 and Fig. 1 indicates the roughness values of the xylitol plain bath and bath with the three stabilizers. The xylitol plain bath produced maximum roughness value of 303 nm. On using stabilizers the roughness values decreased until 2,2'-bipyridine due to steric factors then increased to 1,10-phenanthroline.



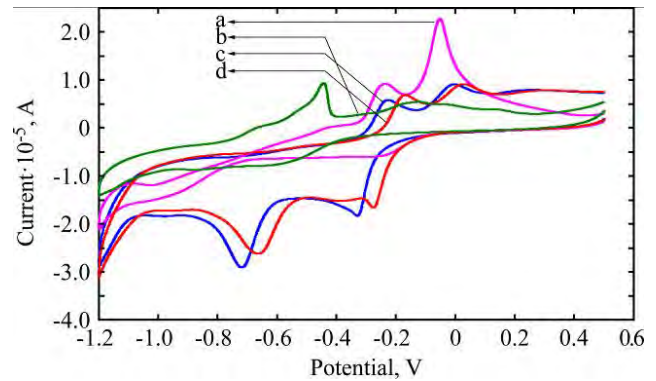
**Fig. 1.** AFM images of copper deposits on methanesulphonate xylitol plain bath; topography of copper deposits (a), 3-D image (b) and surface area (c); xylitol plain bath (1a, 1b, 1c), pyridine bath (2a, 2b, 2c), 2,2'-bipyridine (3a, 3b, 3c), 1,10-phenanthroline bath (4a, 4b, 4c).

**Table 3.** Roughness value of copper deposits on xylitol methanesulphonate plain bath with stabilizers from AFM studies

S. No.	Xylitol plain bath with stabilizers (1 ppm)	Roughness value (nm)
1	Plain bath	303
2	Pyridine	156
3	2,2'-bipyridine	69
4	1,10-Phenanthroline	92

### 2.3. Quality and quantity – Cyclic voltammetry (CV)

The inhibiting and enhancing properties of stabilizers can be understood from the anodic peak current value, anodic peak potential value and peak appearance. Based on cyclic voltammetry studies, the inhibiting properties of the stabilizer result in low anodic peak potential values. The low-energy oxidation process is enhanced by stabilizers. Figure 2 and Table 4 shows that the appearances of the sharp peaks indicate that the rate of oxidation is high. The high anodic peak current value also indicates that the stabilizer inhibits the deposition of copper. The low anodic peak current, high peak potential and broad peaks indicate the enhancing properties of the stabilizers.



**Fig. 2.** Cyclic voltammogram for electroless copper methanesulphonate xylitol bath at pH 13.25; 2,2'-bipyridine bath (a), 1,10-phenanthroline bath (b), xylitol plain bath (c), pyridine bath (d).

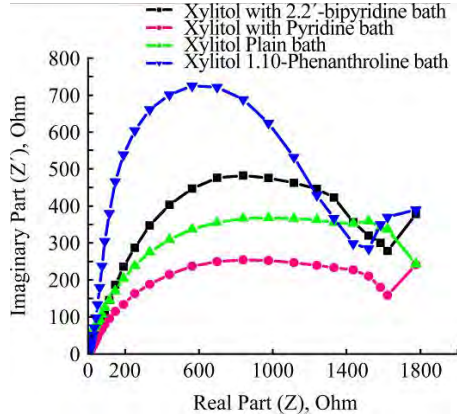
**Table 4.** Anodic peak potential and anodic peak current values from cyclic voltammogram for electroless copper methanesulphonate xylitol plain bath with stabilizers

S. No.	Xylitol plain bath with stabilizers (1 ppm)	$E_{pa-1}$ values (mV)	$I_{pa-1}$ values (mA)
1	Plain bath	-0.2275	$5.924 \cdot 10^{-6}$
2	Pyridine	-0.4423	$9.355 \cdot 10^{-6}$
3	2,2'-bipyridine	-0.1987	$2.980 \cdot 10^{-6}$
4	1,10-Phenanthroline	-0.1200	$6.251 \cdot 10^{-5}$

### 2.4. AC electrochemical monitoring technique – Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

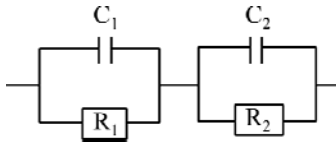
The inhibiting and accelerating properties can also be seen from the higher and lower resistance

values respectively, compared to the xylitol plain bath. The Table 5 and Fig. 3 indicates that pyridine shows the highest resistance value confirming the inhibiting properties. 1,10-phenanthroline shows good acceleration effects. 2,2'-bipyridine acted as accelerator but the results are closer to xylitol plain bath.



**Fig. 3.** Nyquist diagram of electroless copper methanesulphonate xylitol bath in pH 13.25.

The following electrical equivalent circuit was found to match the system



**Fig. 4.** Electrical equivalent circuits for electrochemical impedance spectroscopy.

where,  $C_1$  &  $C_2$  – Double layer capacitances;  $R_1$  &  $R_2$  – Charge transfer resistances

$$\frac{C_1}{R_1} + \frac{C_2}{R_2}. \quad (3)$$

Nyquist diagram  $\{Im(Z) \text{ Vs } Re(Z)\}$

$$fc_1 = \frac{1}{2\pi R_1 C_1} \text{ and } fc_2 = \frac{1}{2\pi R_2 C_2}. \quad (4)$$

Figure 4 show that two resistance and capacitance values namely  $C_1$ ,  $C_2$  and  $R_1$ ,  $R_2$  were obtained by the following equivalent circuit.

Order  $C_1 < C_2$ .

**Table 5.** Electrochemical impedance value of charge transfer resistance and double layer capacitance for electroless copper methanesulphonate xylitol plain bath with stabilizers

S. No.	Xylitol plain bath with stabilizers (1 ppm)	Double layer Capacitance ( $C_{dl}$ ) ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )		Charge transfer Resistance ( $R_t$ ) ( $\text{m}\Omega/\text{cm}^2$ )	
		$C_1 \cdot 10^{-6}$	$C_2 \cdot 10^{-3}$	$R_1$	$R_2$
1	Plain bath	3.474	0.1421	256	30.23
2	Pyridine	6.576	0.4706	554	75.12
3	2,2'-bipyridine	2.068	0.0916	245	24.52
4	1,10-Phenanthroline	2.309	0.1131	352	15.94

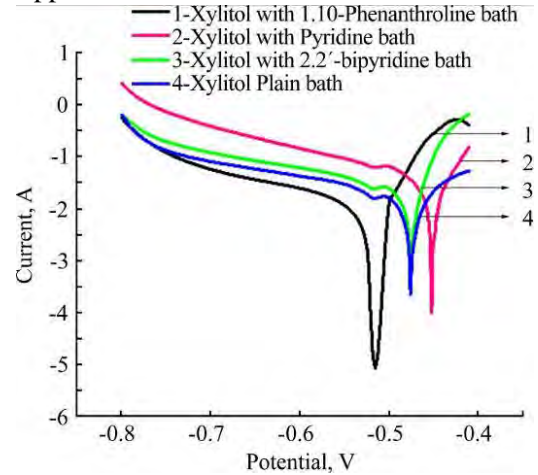
## 2.5. DC electrochemical monitoring technique – Tafel polarization (TP)

Ohno et al., [27] showed that the rate of copper deposits can be determined using deposition current values obtained from the Tafel plots. The copper deposition rate can be calculated using the following “the American Society for Testing and Materials” standard equation.

Corrosion current, corrosion potential, deposition rate for electroless copper methanesulphonate xylitol plain bath with stabilizers and the results are given in Fig. 5 and Table 6.

$$\begin{aligned} \text{deposition rate } (\mu\text{m/h}) &= \\ &= 3.7328 \times 10^{-4} \left[ \frac{i_{dep}}{D} \right] \times Eq. wt \end{aligned} \quad (5)$$

where,  $i_{dep}$  = Deposition current;  $D$  = Density of the copper metal ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ); Eq. wt = Equivalent weight of the copper metal.



**Fig. 5.** Tafel polarization curve for electroless copper methanesulphonate xylitol bath pH 13.25.

## 2.6. Phase composition – X-ray diffraction (XRD)

The crystal orientations and lattice parameters were studied by XRD. Lee et al., [28] have earlier reported that copper methanesulphonate bath results in large quantities of copper ions, because of high conductivity and solubility leading to (200) plane. The crystallite size of the copper deposits can be estimated by using Debye-Scherrer's equation [29, 30].

$$\rho = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (6)$$

where,  $K$  is the Scherrer constant, “ $\lambda$ ” is the wavelength of light used for the diffraction, “ $\beta$ ” is the “Full Width at Half Maximum” of the sharp peaks and  $\theta$  is the angle measured. The Scherrer constant ( $K$ ) in the above formula accounts for the shape of the particle and is generally taken to have the value 0.89.

Specific surface area of the copper deposits is determined by the formula

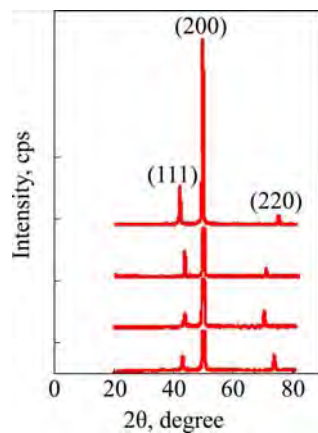
$$S = \frac{6 \times 10^3}{D\rho} \quad (7)$$

where, “ $\rho$ ” is the crystallite size (nm) and “ $D$ ” is the theoretical density of copper ( $8.96 \text{ g}/\text{cm}^3$ ).

**Table 6.** Tafel polarization value of corrosion current, corrosion potential and deposition rate for electroless copper methanesulphonate xylitol plain bath with stabilizers

S. No.	Xylitol plain bath with stabilizer (1 ppm)	$\beta_a$ mV/decade	$\beta_c$ mV/decade	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ (mA)	Deposition rate ( $\mu\text{m/h}$ )
1	Plain bath	51.30	247.7	- 441.77	41.01	0.543
2	Pyridine	84.91	263.7	- 456.61	16.39	0.217
3	2,2'-bipyridine	115.0	308.7	- 502.07	53.84	0.713
4	1,10-Phenanthroline	109.2	82.76	- 558.62	87.21	1.154

Crystallite sizes are proportional to the inhibiting efficiency. Figure 6 and Table 7 shows that crystallites were larger for pyridine, indicating inhibiting effect of this stabilizer in the xylitol plain bath. But, 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline were found to have better results than the plain bath. Baths with pyridine to 1,10-phenanthroline resulted in a decrease in crystallite size.

**Fig. 6.** XRD pattern of copper deposits on methanesulphonate xylitol plain bath with stabilizers (1 ppm).**Table 7.** Crystallite size and specific surface area of copper deposits for electroless copper methanesulphonate xylitol plain bath with stabilizers

S. No	Xylitol plain bath with stabilizers (1 ppm)	Crystallite size (nm)	Specific surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
1	Plain bath	126	5.315
2	Pyridine	158	4.238
3	2,2'-bipyridine	123	5.444
4	1,10-Phenanthroline	112	5.979

### 3. CONCLUSIONS

Deposition rate and micro thickness of the copper deposits were found to increase from pyridine to 1,10-phenanthroline. This can be attributed to the size, charged ion characteristics, complexation of stabilizers, and effect of delocalized  $\pi$ -electron present in heteroatoms, such as sulphur and nitrogen. Surface roughnesses of copper deposits were observed by atomic force microscope technique. The complexation and steric factors of stabilizers may have altered the roughness value. Xylitol based methanesulphonate baths produced bright deposits.

Intensity counts, position of 2-theta and "full width at half maximum" values were obtained by

x-ray diffraction studies. Crystallite size and specific surface area of electroless copper deposits were calculated by using Debye-Scherrer's equation. Because of high conductivity and solubility of copper methanesulphonate, the deposits of copper oriented in the (200) plane.

To understand the electrochemical role of the stabilizers in electroless copper deposition, cyclic voltammetry studies were performed. The quality of copper was determined by anodic peak potential ( $E_{pa}$  - value) and quantity of the copper deposits was determined from the anodic peak current value ( $I_{pa}$  - value). The cyclic voltammetry data confirmed that the inhibiting properties decreased from pyridine to 1,10-phenanthroline.

Electrochemical interfacial charge transfer between copper substrate and electroless copper methanesulphonate bath was studied using impedance measurements. Resistance value increased from pyridine to 1,10-phenanthroline, and capacitance value was lower than the xylitol plain bath.

The three organic azine compounds studied are found to greatly stabilize the bath and extend its life. They were found to modify the crystal structure with the production of compact, dense, and high etching resistant deposits. The physical and electrochemical data clearly indicates that the xylitol bath produces copper deposits that are finer and more compact. Moreover, smooth and shiny deposits were obtained on using 2,2'-dipyridyl to xylitol bath.

### REFERENCES

- Bernard S. Description de la Maniere Dont se Polissent et s'etament Les Glaces Coulees Dans l'atelier au Foubourg Antoine. *J de l'ficole Polytechnique*. 1798, **2**(5), 71-81.
- Justus Von Liebig. About the Products Fecit Alcohol, Aldehyde. *Annual Review of Pharmacology*. 1835, **14**, 134.
- Wurtz A. On the Copper Hydride. *Annals of Chemistry and Physics*. 1844, **3**, 11.
- Brashear H. Hints on Silvering Specula, & c'. *England in Mechanical*. 1880, **31**, 327.
- Weiskopf D.R., & Co. *Process for Making Copper Mirror*. D.R.P. No-124. 1900, pp. 710.
- Chattway F.D. Copper Mirrors. *P Roy Soc Lond A Mat*. 1907, **80**, 88-92.
- Notice sur les travaux scientifiques de M. Pierre Breteau*. Paris: Gauthier-Villars, 1911, 26 p.

8. Silvermann A. The Silvering of Glass. *Transactions of the American Ceramic Society*. 1915, **17**, 505–519.
9. Roux F.A. *Process for Producing Metal Deposits*. U.S. Patent 1207218, issued December 5, 1916.
10. Brenner A.R., and Riddell G.E. Nickel Plating on Steel by Chemical Reduction. *J Res Natl Bur Stand*. 1946, **37**, 31–34.
11. Narcus H. Practical Copper Reduction on Nonconductors. *Met Finish*. 1947, **45**, 64–67.
12. Cahill A.E. Surface Catalyzed Reduction of Copper. *American Electrochemical Society Proceedings*. 1957, **44**, 130.
13. Wein S. *Silvering Process and Materials*. US Patent 2871139, issued January 27, 1959.
14. Saubestre E.B. Electroless Plating Today. *Met Finish*. 1962, **60**, 17.
15. Zeblicky R.J., McCormack J.F., Williamson J.D., and Shneble F.W. *Electroless Copper Plating*. U.S. Patent 3095309 A, issued June 25, 1963.
16. Lukes R.M. The Chemistry of the Autocatalytic Reduction of Copper by Alkaline Formaldehyde. *Plating*. 1964, **51**, 1066–1068.
17. Goldie W. Electroless Copper Deposition. *Plating*. 1964, **51**, 1069–1074.
18. Norku E., Prusinskas K., Vaskelis A., Jaciauskiene J., Stalnioniene I., and Macalady D.L. Application of Saccharose as Copper (II) Ligand for Electroless Copper Plating Solutions. *Carbohyd Res*. 2007, **342**, 71–78.
19. Schlesinger M., and Paunovic M. *Modern Electroplating*. 4<sup>th</sup> edition. New York: John Wiley, 2000. 868 p.
20. Schlesinger M., and Paunovic M. *Modern Electroplating*. 5<sup>th</sup> Edition. New York: John Wiley, 2010. 736 p.
21. Balaramesh P., Venkatesh P., Rekha S., and Hemamalini M. Bath Parameters Affecting Electroless Copper Deposition-A Review. *International J of Innovative Research and Studies*. 2014, **3**, 167–181.
22. Hanna F., Hamid F.A., and Aal A.A. Controlling Factors Affecting the Stability and Rate of Electroless Copper Plating. *Mater Lett*. 2003, **58**, 104–109.
23. Balci S., Bittner A.M., Hahn K., Scheu C., Knez M., Kadri A., Wege C., Jeske H., and Kern K. Copper Nanowires Within the Central Channel of Tobacco Mosaic Virus Particles. *Electrochim Acta*. 2006, **51**, 6251.
24. Cho Sang Jin, Nguyen Trieu, and Boo Jin Hyo. Polyimide Surface Modification by Using Microwave Plasma for Adhesion Enhancement of Copper Electroless Plating. *JNN*. 2011, **11**, 5328–5333.
25. Guo R.H., Jiang S.X., Yuen C.W.M., Ng M.C.F., Lan J.J.W., Yeung Y.L., and Lin S.J. Effects of Deposition Parameters of Electroless Copper Plating on Polyester Fabric. *Fiber and Polymer*. 2013, **14**, 752–758.
26. Saito M. Effect of the Main Conditions of Chemical Copper Plating on its Local Anode Reaction and Cathode Reaction Electrochemical Studies on Chemical Copper Plating (II). *J of the Metal Finishing Society of Japan*. 1966, **17**(1), 14–19.
27. Ohno I., Wakabayashi O., and Haruyama S. Anodic Oxidation of Reluctant in Electroless Plating. *J Electrochem Soc*. 1985, **132**, 2323–2330.
28. Lee D.N. Texture and Related Phenomena of Electrodeposits. *J of Korean Institute of Surface Engineering*. 1999, **32**, 317–330.
29. Debye P., and Scherrer P. Interference of Irregularly Oriented Particles in x-rays. *Physical J*. 1916, **17**, 277–283.
30. Cullity B.D. *Element of X-ray diffraction*. 2<sup>nd</sup> edition. London: Addison-Wesley, 1978. pp. 101–103.

Received 23.03.15

Accepted 14.04.15

### Реферат

В статье рассматривается влияние на химическое осаждение меди азиновых стабилизаторов, таких как пиридин, 2,2'-бипиридин и 1,10-фенантролин. В этой работе вместо традиционно используемого сульфата меди использовали биоразлагаемый метансульфонат меди и в качестве комплексообразующего агента было использовано экологически безопасное полигидроксильное соединение – ксилит. Коммерческий параформальдегид был использован в качестве восстанавливающего агента и гидроксид калия (KOH) был использован для обеспечения оптимальной щелочности ванны с pH 13,25. Морфология поверхности химически осажденного покрытия на медном (Cu) субстрате была проанализирована с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Размер кристаллитов и удельная площадь поверхности тонкой медной пленки определялась методом рентгеновской дифракции (XRD). Электрохимические характеристики были изучены с помощью циклической вольтамперометрии (CV) и Тафелевской поляризации. Величины сопротивления переноса заряда и емкости двойного слоя были определены импедансным методом. Было установлено, что в этой ванне с ксилитом, 2,2-бипиридин действует в качестве усилителя, но результаты не очень отличаются от простой ванны с ксилитом. Пиридин действует как сильный ингибитор, но 1,10-фенантролин был хорошим ускорителем. Все стабилизаторы обеспечивают высокую устойчивость ванны при  $28 \pm 2^\circ\text{C}$  при добавке в количестве 1 промилле.

*Ключевые слова:* азиновые стабилизаторы, метансульфонат меди, размер кристаллитов, морфология поверхности, ксилит.

# Анализ активности иммобилизованных ферментативных препаратов редьки черной методом спектроскопии электрохимического импеданса

Е. Д. Першина, М. О. Ходыкина, К. А. Каздобин

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,  
пр. Паладина, 32/34, г. Киев, 03142, Украина, e-mail: kazdobin@ionc.kiev.ua*

При исследовании взаимодействия ферментативного препарата редьки черной с различными неорганическими подложками (каолин, аэросил, бентонит и его модифицированная форма) методом спектроскопии электрохимического импеданса показано, что наличие сильных протонпроводящих свойств подложки ускоряет превращение протондонорного субстрата, а электрон-проводящие свойства влияют на превращение электрондонорного субстрата. Установлены основные причины, позволяющие целенаправленно управлять пероксидазной и оксидазной активностью иммобилизованного фермента.

*Ключевые слова: ферментативный препарат редьки черной, аэросил, бентонит, каолин, стабильность, спектроскопия импеданса.*

УДК 544.723.2: 544.636/.638

## ВВЕДЕНИЕ

Расширение областей использования иммобилизованных растительных редокс-ферментов в различных практических приложениях является предметом многочисленных исследований последнего времени [1, 2]. Особый интерес вызывают исследования механизмов электронного переноса между ферментом, подложкой и электродом, поскольку фермент определяет перспективность использования таких материалов в биоэлектрокатализе, и особенно – в биосенсорике [3]. Это связано с тем, что ферментные электрохимические системы способны облегчать электронный транспорт благодаря собственной селективности и редокс-активности, которые являются функцией электроно- и протоноакцепторной способности отдельных участков молекулы фермента [4]. Поэтому изменение знака носителя заряда является одним из основных показателей окислительной активности фермента. Полагают, что редокс-активность подобной системы, образовавшейся в результате иммобилизации фермента на носителе, зависит от реализации сопряженных взаимодействий и химического сродства фермента к подложке, приводящего к высокой прочности образуемого композита. Однако наличие сопряженных взаимодействий фермент/носитель может не только значительно снижать селективность и суммарную активность такой системы, но и изменять направленность его действия в зависимости от природы носителя и среды [5].

В то же время при исследовании электрохимических свойств биоэлектрокаталитических систем имеются некоторые неясности при трактовке отрицательных значений сопротивлений,

появляющихся в спектрах импеданса исследуемых объектов. Так, авторами [6] появление отрицательных значений сопротивлений в спектрах импеданса микробиологических топливных элементов трактуется как протекание редокс-реакции на полупроводниковых анодах при нулевом значении частоты токовой компоненты. Такой вывод делается исключительно из анализа спектров в координатах Найквиста, дающих только абсолютные значения частотного диапазона без учета сдвига фазового угла в данной области частот. Это создает определенные ограничения в анализе получаемых экспериментальных данных. Расширить область применения спектроскопии электрохимического импеданса на исследование сложных микрогетерогенных (суспензионных и биохимических) систем можно, если учесть появление магнитных эффектов при движении ионов в электрическом поле [7]. В этом случае полный импеданс такой системы выражается как

$$Z = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2}, \quad (1)$$

где  $R$  – активное (фарадеевское сопротивление);  $X_L$  – сопротивление индуктивности;  $X_C$  – сопротивление, вызванное формированием двойного электрического слоя (емкостное сопротивление) и протеканием электродной реакции. Таким образом, анализ базового уравнения электрохимического импеданса позволяет заключить, что наличие положительного значения мнимой части импеданса в координатах Найквиста связано с появлением индуктивных (магнитных) эффектов.

В таком контексте некоторые электрохимические свойства исходных компонентов и образующейся композитной системы, в частности при-

рода и знак носителя заряда, могут служить качественной и количественной оценкой направленной иммобилизации, позволяющей не только сохранять, но и регулировать суммарную редокс-активность электрохимической системы. Поэтому использование электрохимических методов исследования и их развитие для более глубокого понимания механизмов работы сложных ферментных систем приобрели новые акценты.

Цель настоящего исследования – определение знака носителя заряда и условий его изменения в системах ферментативных препаратов на основе оксидоредуктаз, иммобилизованных на подложках с различными кислотно-основными и редокс-свойствами методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ).

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектом изучения являлся нативный и иммобилизованный на водонерастворимых подложках ферментативный препарат корнеплода редьки черной. Процедура иммобилизации проводилась адсорбционным методом и состояла в смешивании ферментативного препарата и носителя в оптимальных условиях, отделении нерастворимого компонента смеси от растворимого центрифугированием [8].

Ферментативный препарат получали экстрагированием из измельченного сырья при pH 6,86 в фосфатном буфере. Выделение препарата проводилось в центрифуге СМ-50 на скорости 7000 об/мин. Прозрачную надосадочную жидкость использовали как источник фермента [9, 10].

В качестве субстратов-восстановителей для оценки пероксидазной активности применяли гидрохинон квалификации «хч», тиосульфат натрия (стандарт-титр), субстрат окислителя – пероксид водорода (фармацевтический раствор). Все аналитические растворы готовили на дистиллированной воде.

Средняя пероксидазная активность полученных ферментативных препаратов оценивалась кинетическим методом по начальной скорости реакции ферментативного окисления гидрохинона ( $\tau = 10$  мин).

Изменение концентрации гидрохинона в исследуемых системах контролировали фотоколориметрическим методом по реакции с о-фенантролином в присутствии ионов  $Fe^{3+}$  [11]. За единицу активности принимали количество окисленного субстрата (мкМ), катализированное 1 мл ферментативного препарата в течение 1 мин.

Активность рассчитывали по формуле:

$$A \text{ (активность)} = \frac{C(\text{гидрохинона}) \cdot V(\text{реакционной смеси, л})}{V(\text{фермента, мл}) \cdot t(\text{мин})}; \quad (2)$$

$$1 \cdot \frac{\text{мкмоль(субстрата)}}{\text{мл(фермента)} \cdot \text{мин}} = 1 \text{ е.а.}$$

В качестве подложки для иммобилизации фермента использованы неорганические материалы различного происхождения, природы и строения (табл. 1).

ИК-спектры ферментативного препарата, подложек и композитных материалов сняты на спектрофотометре Specord M80 Karl Zeiss Jena, BRD.

Определение pH и окислительного  $Eh$ -потенциала проводили на иономере И-160М с использованием хлорсеребряного (ЭВЛ-1М3.1), стеклянного (ЭС-1) и платинового электродов. Ошибка измерений составила  $\pm 2$  мВ.

Исследования механизмов проводимости нативного ферментативного препарата и образцов, иммобилизованных на носителях, осуществляли на основе анализа спектров электрохимического импеданса 0,5% водных суспензий нативного и иммобилизованного препаратов при  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Спектры импеданса снимали в двухэлектродной ячейке с платиновыми электродами площадью по  $1 \text{ см}^2$  на расстоянии 1 см на электрохимическом модуле Autolab-30 модели PGSTAT302N Metrohm Autolab, оснащенный модулем FRA (Frequency Response Analyzer), в интервале  $10^{-2}$ – $10^6$  Гц. Управление модулем осуществляли при помощи программы Autolab 4.9 по стандартной процедуре с последующей обработкой в пакете Zview 2.0. Моделирование электрохимических реакций проводили по методу эквивалентных схем.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования кинетики изменения pH и областей появления точек изоэлектрического сдвига в нативном ферментном препарате показали наличие эффектов, которые приводят к подавлению электрондонорных свойств фермента и появлению избытка протонов в первые 2 час контакта фермента с водной средой (рис. 1). Подобное поведение соответствует строению ферментов оксидоредуктазного типа, имеющих  $VH^+$  и  $OH$  группы [4], которые управляют суммарной редокс-активностью. Поэтому электрохимические свойства протона могут служить тестом для оценки общей редокс-активности любых ферментных систем.

Учитывая полученные результаты, проведен математический анализ импеданса ферментных систем на основании предположения об участии свободных протонов в формировании основных носителей заряда [12].

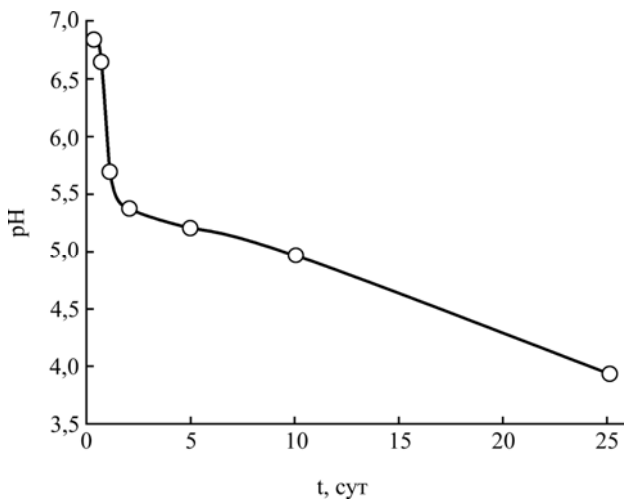
Следуя этому предположению, выразим удельную электропроводность дистиллированной воды:

**Таблица 1.** Происхождение, химический и структурный состав использованных подложек

Материал	Состав, %	Метод обработки	Структура
Бентонит (месторождение Дашуковка, Украина)	SiO <sub>2</sub> – 68,64; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 11,50; TiO <sub>2</sub> – 0,32; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1,56; CaO – 1,46; MgO – 0,50; Na <sub>2</sub> O – 2,34; K <sub>2</sub> O – 2,40.	Отмучивание мелкой фракции в воде	Слоистая. Размер зерна 50–110 нм
Бентонит, модифицированный фосфат-ионами	SiO <sub>2</sub> – 68,64; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 11,50; TiO <sub>2</sub> – 0,32; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1,56; CaO – 1,46; MgO – 0,50; Na <sub>2</sub> O – 2,34; K <sub>2</sub> O – 2,40. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – до 5	Низкотемпературная обработка H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Слоистая. Размер зерна 50–70 нм
Каолин (Глуховецкое месторождение, Украина)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 35,5; SiO <sub>2</sub> – 62; TiO <sub>2</sub> – 0,4; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,35; MgO 0,18–0,9; CaO – 0,71; Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O 0,18–1,6.	Отмучивание мелкой фракции в воде	Слоистая. Размер зерна 50–70 нм
Аэросил – 300	SiO <sub>2</sub> – 100		аморфная

$$\sigma = e [H^+] t_+, \quad (2a)$$

где  $e$  – элементарный заряд;  $[H^+]$  – концентрация протонов в единице объема;  $t_+$  – подвижность протонов.

**Рис. 1.** Кинетика изменения pH в фосфатно-буферном экстракте ферментативного препарата.

Принимая во внимание наличие собственного магнитного момента у свободного протона, получаем выражение для константы Холла:

$$R_H = 1 / [H^+] e. \quad (3)$$

Таким образом, с повышением концентрации протонов следует ожидать уменьшение значения постоянной Холла, поэтому отношение попереч-

ной разности потенциалов к продольному току будет уменьшаться:

$$R_H = \frac{U_{\text{поперечное}}}{I_{\text{продольное}}}. \quad (4)$$

Это соответствует практическому отсутствию сопротивления вдоль продольной линии тока. Наличие таких эффектов должно соответствовать появлению на спектрах импеданса областей с нулевыми значениями реактивного сопротивления (рис. 2).

При наличии индуктивной составляющей общее сопротивление системы представляется как

$$Z = R + j \left( \omega L - \frac{1}{\omega C} \right) = R + jX, \quad (5)$$

то есть закон Ома запишем в форме:

$$I = E / R + jX. \quad (6)$$

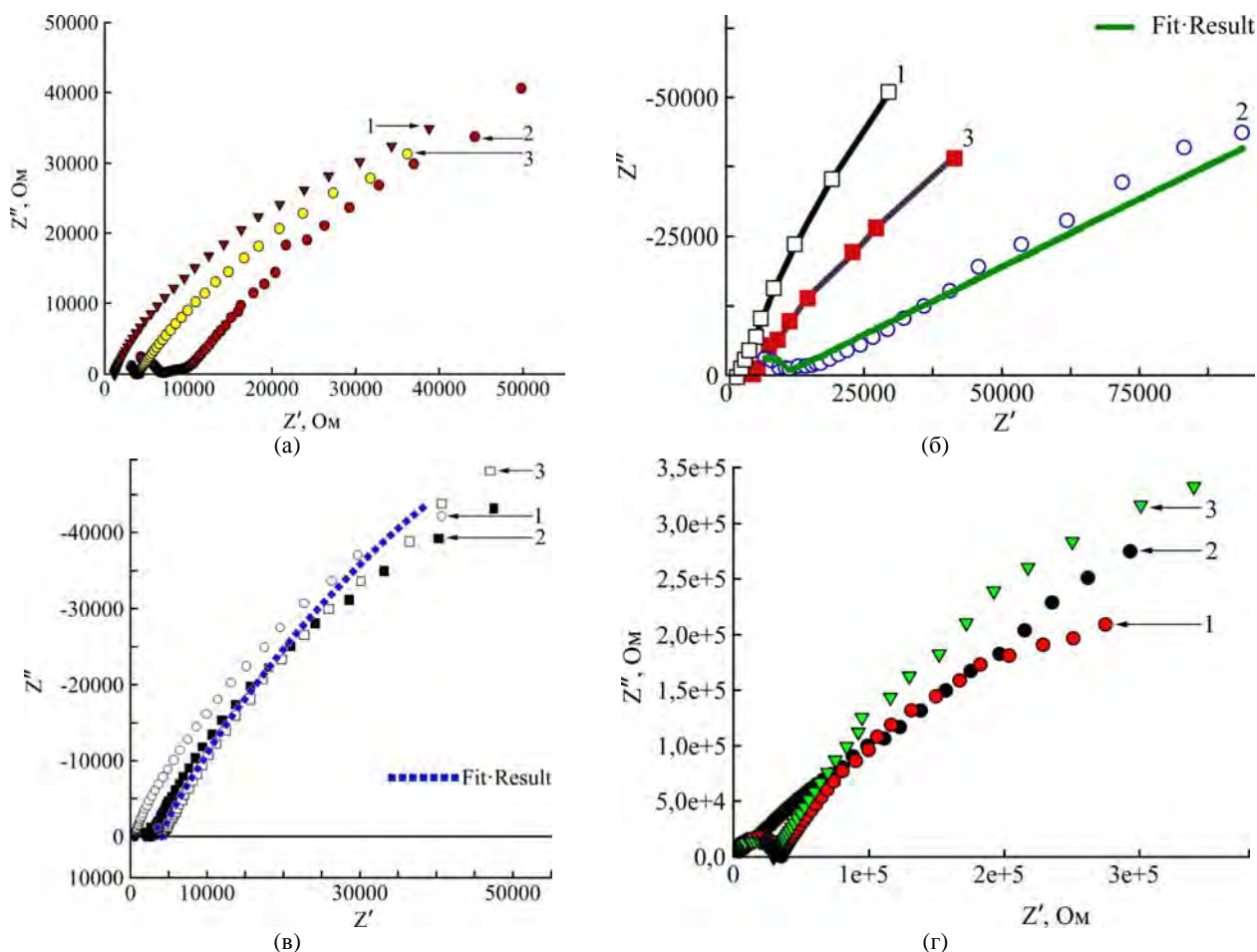
При  $R > jX$   $\Sigma R + jX$  всегда будет  $> 0$ , поэтому, используя выражение для плотности тока

$$i = \frac{I}{S} = \frac{q}{tS} = epp_{\pm}, \quad (7)$$

получаем зависимость для плотности заряда, которая входит в уравнение постоянной Холла, определяющей знак носителя заряда:

$$R_H = \frac{1}{pe}, \quad (8)$$

$$R_H = \frac{\sigma_p^2 R_p + \sigma_e^2 R_e}{(\sigma_p + \sigma_e)^2}. \quad (9)$$



**Рис. 2.** Спектры импеданса 0,5% суспензий пероксидазы, иммобилизованной на бентоните (а), каолине (б), модифицированном бентоните (в) и аэросиле – 300 (г): 1 – исходный материал подложки; 2 – то же с адсорбированной пероксидазой на подложке; 3 – через 3 дня выдержки иммобилизованных образцов в дистиллированной воде.

Следовательно, знак алгебраической суммы активного и реактивного сопротивлений в спектрах импеданса

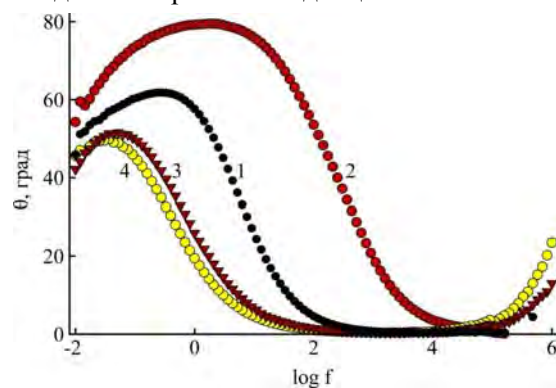
$$\sum = R + X \quad (10)$$

позволяет оценить знак основного носителя тока.

Анализ спектров импеданса в координатах Боде обнаружил наличие резонансных частотных областей сдвигов фазового угла  $\Theta$  во всех исследованных системах, которые в соответствии с уравнением (5) выбраны в качестве основных зон для получения значений активного и реактивного сопротивлений и дальнейшего расчета суммарного сопротивления и типа носителя заряда (рис. 3, табл. 2).

Использование предлагаемой методики оценки типа носителя заряда и значение его суммарного импеданса, полученное по формуле (10), обнаружило зависимость знака и значения алгебраической суммы реактивного и активного сопротивлений от типа подложки, что указывает на способность подложки влиять не только на редокс-свойства фермента путем изменения знака носителя заряда (протонная и электронная составляющие), но и на суммарное количество но-

сителей заряда в исследуемых системах (табл. 2). Во всех экспериментах, за исключением систем с каолином, наблюдается повышение протонной активности композита, которая достигает максимума на подложке из аэросила – 300. Это свидетельствует о резком повышении окислительной активности системы. В системах с каолином наблюдается обратная тенденция.



**Рис. 3.** Спектры импеданса нативного ферментативного препарата в координатах Боде (1), подложки – модифицированного бентонита (2) и композитов с иммобилизованным ферментом в начальный момент времени (3) и после 3 суток выдержки в дистиллированной воде (4).

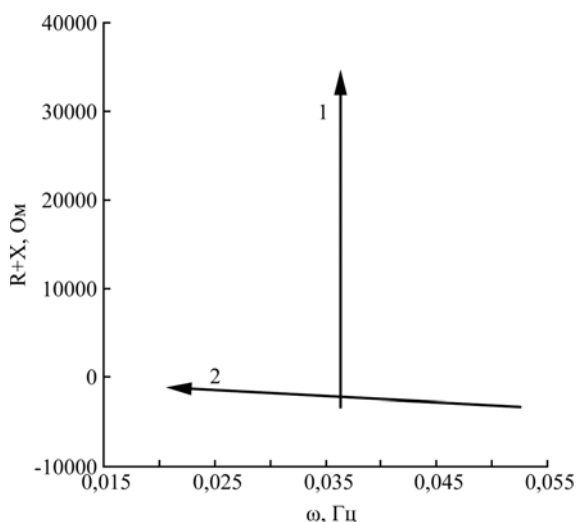
Сопоставление векторов направленности электронной и протонной областей проводимо-



**Таблица 2.** Основные характеристики резонансных областей спектров импеданса водных суспензий, содержащих фермент

Система	$R_s$	Сдвиг фазового угла, $\theta$	Резонанс, частота, Гц	Начальное значение, $Z''$ , Ом	Начальное значение, $Z'$ , Ом	$\Sigma = R+X$
Бентонит мод.+ $H_2O$	$560,5 \pm 20$	-61,773	0,27543	$-5280,8 \pm 50$	$2834,8 \pm 20$	$-2446 \pm 70$
То же + фермент	$3733 \pm 20$	-49,86	0,036308	$-20665 \pm 50$	$17426 \pm 20$	$-3239 \pm 70$
То же + фермент 3 дня	$2492 \pm 20$	-51,591	0,052481	$-15232 \pm 50$	$12077 \pm 20$	$-3175 \pm 70$
Бентонит	$559 \pm 20$	-14,602	1,1227	$-1477,3 \pm 50$	$5671 \pm 20$	$+4193,7 \pm 70$
Бентонит + фермент	$7435 \pm 20$	-40,07	0,036308	$-18234 \pm 50$	$21677 \pm 20$	$+3443 \pm 70$
То же, 3 дня	$3893 \pm 20$	-44,545	0,020893	$-20567 \pm 50$	$20896 \pm 20$	$+329 \pm 70$
Каолин	$2861 \pm 20$	-61,78	0,043651	$-23272 \pm 50$	$12489 \pm 20$	$-10783 \pm 70$
Каолин + фермент	$9976 \pm 20$	-30,984	0,020893	$-51518 \pm 50$	$85795 \pm 20$	$+34277 \pm 70$
То же, 3 дня	$5100 \pm 20$	-46,524	0,036308	$-22562 \pm 50$	$21393 \pm 20$	$-1169 \pm 70$
Аэросил – 300	–	-42,004	0,075858	$-79541 \pm 50$	$88326 \pm 20$	$+8785 \pm 70$
Аэросил – 300 + фермент	–	-45,528	0,043651	$-118730 \pm 50$	$116560 \pm 20$	$-2170 \pm 70$
То же, 3 дня	–	-51,097	0,043651	$-143580 \pm 50$	$115870 \pm 20$	$-27710 \pm 70$

сти показало наличие продольной и поперечной компонент в движении зарядов разного знака (рис. 4). При этом отрицательная компонента (электронная проводимость) в зависимости от материала подложки охватывает более широкий частотный диапазон, чем положительная (протонная проводимость).



**Рис. 4.** Векторная зависимость отрицательной (1) и положительной (2) токовых компонент от частоты.

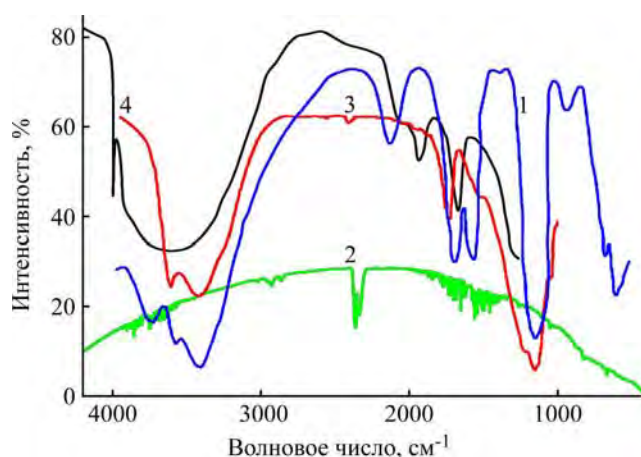
Отсюда можно заключить, что наличие высоких положительных значений  $\Sigma = R + X$  (электронной проводимости) будет приводить к инициации электронной проводимости иммобилизованного фермента. Таким образом, максимально эффективной подложкой для иммобилизации ферментативного препарата редьки черной, повышающей в присутствии воды долю электрон-

ной проводимости, является аэросил – 300. Обратное влияние будет оказывать подложка, обладающая высоким отрицательным значением  $\Sigma = R + X$ , то есть высокой протонной проводимостью.

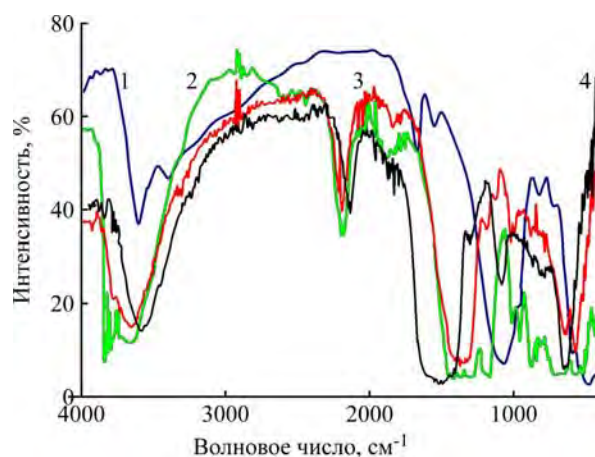
Полученные результаты позволяют учесть сопряженные взаимодействия фермента и подложки, а также оценить стабильность электрохимического поведения во времени всей системы в целом. Для проверки полученных выводов и определения влияния структурных особенностей минеральной подложки на стабильность редокс-активности иммобилизованного фермента параллельно были сняты ИК-спектры всех исследованных подложек (рис. 5) и композитов (рис. 6).

В спектре исследуемого бентонита (рис. 5, табл. 3) идентифицированы все наиболее характерные для минералов Дашуковского месторождения полосы поглощения, а именно: полосы поглощения с максимумами 470, 1040 обусловлены колебаниями Si-O связей; 525 – Si-O-Al, колебания OH-групп проявляются в виде полос поглощения в областях 1600–3200 и 3200–4000  $cm^{-1}$  [13–15].

Максимальную стабильность во времени показала подложка из модифицированного фосфат-ионами бентонита (табл. 4). В спектре исследуемого модифицированного бентонита идентифицированы все наиболее характерные для данного минерала полосы поглощения. Полосы поглощения с максимумами 470, 1037 обусловлены колебаниями Si-O связей; 525 – Si-O-Al, колебания OH-групп проявляются в виде полос поглощения в областях 1600–3200 и 3200–4000  $cm^{-1}$  (табл. 4,



**Рис. 5.** ИК-спектры неорганических подложек: 1 – бентонит; 2 – каолин; 3 – модифицированный фосфат-ионами бентонит; 4 – аэросил – 300.



**Рис. 6.** ИК-спектры пероксидазы, иммобилизованной на неорганических подложках: 1 – бентонит; 2 – каолин; 3 – модифицированный фосфат-ионами бентонит; 4 – аэросил.

**Таблица 3.** Положение полос поглощения в ИК-спектре бентонита

Частота колебаний, см <sup>-1</sup>			Тип колебаний	Атомная группа [13–15]
	Бентонит	Бентонит + пероксидаза		
3700	3710, 3640	3600	$\nu$	-ОН (структурн.)
3400	3400	3400	$\nu$	H <sub>2</sub> O (адсорбц.)
2320	2320	–	$\nu$	H <sub>2</sub> O
	1640	–	$\delta$	H <sub>2</sub> O
1627–1683	–	1630	$\delta$	C=O (амид I)
1498–1587	–	1500	$\nu$	N-H в плоскости (амид II)
	1450	–	$\delta$	-ОН
1040	1040	1030	$\delta$	Si-O-Si
613–700	–	680	$\nu$	O=C-N в плоскости (амид IV)
525	525	520	$\delta$	смешанные Si-O-Al и Mg-O
	470	470	$\delta$	Si-O
470	430	430	$\delta$	Fe(III)-O в окт. позициях

**Таблица 4.** Характеристические длины волн модифицированного фосфат-ионами бентонита и ферментного композита на его основе

Частота колебаний, см <sup>-1</sup>			Тип колебаний	Атомная группа [13–15]
	Мод. бентонит	Мод. бентонит + пероксидаза		
3700	3625, 3575	3840, 3792	$\nu$	-ОН (структурн.)
3400	3437	3428	$\nu$	H <sub>2</sub> O (адсорбц.)
2320	–	2368, 2364, 2336, 2304	$\nu$	H <sub>2</sub> O
	1650	–	$\delta$	H <sub>2</sub> O (адс)
	1575	–	$\delta$	-ОН
1627–1683	–	1654, 1648, 1642	$\nu$	C=O (амид I)
1498–1587	–	1562, 1556, 1500	$\delta$	N-H в плоскости (амид II)
	1375	–	$\delta$	-ОН
1040	1037	1064	$\nu$	Si-O-Si
613–700	–	694, 668	$\delta$	O=C-N в плоскости (амид IV)
525	525	520	$\delta$	смешанные Si-O-Al и Mg-O
470	–	470	$\delta$	Fe(III) в окт. позициях

рис. 5, 6) [13–15]. Однако, относительно исходного природного минерала наблюдается смещение пика адсорбированной воды в более длинноволновую область, а проявление структурных

ОН-групп – в более коротковолновую область, что в сумме снижает волновой диапазон в 1,5 раза. Следовательно, возможно снижение энергетического барьера при образовании водородных

связей между ОН-группами и водой или ОН-группами и полярными группами фермента, что должно приводить к более стабильной редокс-активности композита.

Присутствие в ИК-спектре модифицированного бентонита, контактировавшего с раствором ферментативного препарата, полос, характерных для колебаний амидных групп белков (1654, 1648, 1642 –  $\nu$ ) C=O (амид I), 1562, 1556, 1500 – ( $\delta$ )N-H в плоскости (амид II), 694, 668 – ( $\delta$ ) O=C-N в плоскости (амид IV)), подтверждает сорбционное связывание фермента на подложке. Сдвиг и уменьшение интенсивности полос поглощения амид-I с 1650 до 1640 и амид-II с 1520 в 1500 обычно обусловлены изменениями CN-конформации белковой молекулы [4]. В связи с отсутствием полос поглощения, характерных для валентных колебаний групп C-N (амид – A, B) – 3300–3100  $\text{см}^{-1}$ , и значительными изменениями спектра в области валентных колебаний свободных гидроксид-групп поверхности модифицированного бентонита и адсорбированной воды: смещение полосы 3437 до 3428  $\text{см}^{-1}$ , а также деформационных колебаний адсорбционной воды (1650  $\text{см}^{-1}$ ) и 1375 ( $\delta$  – тетраэдр Si-OH) свидетельствует об образовании прочных химических связей молекул фермента с бентонитом и подтверждает наличие необратимого связывания, что и определяет стабильность редокс-активности полученного композита.

Наибольшую нестабильность, по данным СЕИ, показал каолин. На ИК-спектрах каолина наблюдаются полосы в диапазонах, характерных для валентных колебаний гидроксид-аниона (3620–3700  $\text{см}^{-1}$ ). При детальной расшифровке спектра обнаружен небольшой пик с максимумом 1682  $\text{см}^{-1}$ , который характерен для колебаний поверхностной воды в комплексе типа М-ОН<sub>2</sub> и указывает на слабую фиксацию воды поверхностью минерала, а также на конкурирующую адсорбцию фермента этими группами при иммобилизации фермента на каолине. Обнаруженные характерные для колебаний амидных групп белков полосы: ( $\nu$ ) связи C=O (амид I), ( $\delta$ ) N-H в плоскости (амид II), ( $\delta$ ) O=C-N в плоскости (амид IV) подтверждают слабое сорбционное связывание фермента на каолине. Таким образом, наличие конкурентной обратимой адсорбции и приводит к нестабильности редокс-активности композита (табл. 5, рис. 5, 6).

Максимально высокая электронная проводимость зафиксирована на подложке из аэросила – 300, в ИК-спектре исходного аэросила идентифицированы полосы, отвечающие следующим видам колебаний поверхностных гидроксидов: 3752, 3744  $\text{см}^{-1}$  –  $\nu$ -колебания ОН-основная (Н-связанная). После адсорбции фермента про-

являются характерные для белков полосы амид I и амид II (1500–1700  $\text{см}^{-1}$ ). Присутствие в спектре характерных полос амид I и амид II позволяет заключить, что при адсорбции не происходит существенных изменений вторичной структуры белковой молекулы. Однако при иммобилизации фермента на аэросиле в ИК-спектре появляются изменения в области валентных колебаний связанных водородной связью основных гидроксидов поверхности аэросила (водородных связей (3400–3750  $\text{см}^{-1}$ ) и адсорбционной воды (1670–1640  $\text{см}^{-1}$ )). Так, значительно уменьшается интенсивность полосы 3750  $\text{см}^{-1}$  и вовсе исчезает полоса 1670–1640  $\text{см}^{-1}$  ( $\delta$  H<sub>2</sub>O (адс)), что, очевидно, связано с образованием водородных связей белковой части фермента с поверхностью подложки, частично удерживающих фермент от десорбции (табл. 6, рис. 5, 6).

Анализ спектров импеданса и ИК-спектров позволил предположить консервирующее действие подложки на иммобилизованный ферментативный препарат с последующей его активацией в водной среде. Это нашло подтверждение в экспериментах по исследованию окислительной активности систем (табл. 7).

Иммобилизация ферментативного препарата, выделенного из корнеплода редьки черной на аэросиле, при контакте с водой увеличивает ее активность относительно субстрата-восстановителя гидрохинона в 1,8 раза. При длительном контакте с водой (более 1 сут.) степень превращения гидрохинона возрастает с 20 (система II) до 29% (система I). Исходя из принципа независимости протекания отдельных стадий в сложных процессах и сопоставления данных по адсорбции гидрохинона на подложке, было установлено, что 27% приходится на превращение гидрохинона за счет процесса окисления, а 2% – на адсорбцию гидрохинона на аэросиле (система III). Низкий вклад адсорбции в конверсию гидрохинона подтверждает активирующее действие подложки аэросила на ферментативный препарат.

При исследовании динамики инактивации фермента при контакте с воздухом установлено, что нативный фермент теряет свою активность (уменьшается на 50%) в реакции окисления гидрохинона в течение первых двух часов (рис. 7). При этом уменьшение активности симбатно кинетике повышения рН системы, что является дополнительным доказательством роли протона в устойчивости и активности ферментативных препаратов.

Таким образом, ранее выдвинутое предположение о консервирующей и активирующей роли подложки на основе аэросила в присутствии воды получило экспериментальное подтверждение: в результате иммобилизации ферментативного

**Таблица 5.** Характеристические длины волн каолина и ферментного композита на его основе

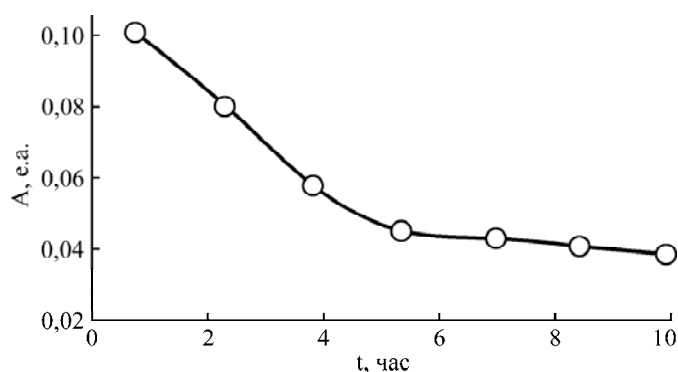
Частота колебаний, см <sup>-1</sup>			Тип колебаний	Атомная группа [13–15]
	Каолин	Каолин + фермент		
3700	3780	3696, 3676, 3668, 3652	$\nu$	-ОН серпентита (структурн.)
3620	3640	3624	$\nu$	-ОН
3400	3465	3440	$\nu$	H <sub>2</sub> O (адс)
2320	2420	2368, 2324, 2320	$\nu$	H <sub>2</sub> O
1640	1682	–	$\delta$	H <sub>2</sub> O (адс)
1627–1683	–	1644	$\nu$	C=O (амид I)
1498–1587	–	1536, 1500, 1492	$\delta$	N-H в плоскости (амид II)
	1472	–	$\delta$	-ОН
1100	1125	1104	$\nu_{as}$	Si-O-Si
850–1100	937, 1060	916, 964	$\nu$	молекул тетраэдров, составленных из атомов O <sub>2</sub> с атомами Si внутри
730–760	748, 717	754, 730	$\nu$	группы SiO <sub>2</sub>
613–700	–	696	$\delta$	O=C-N в плоскости (амид IV)
≤ 500	544, 465, 433	568	$\delta$	группы SiO <sub>2</sub> Si-O-Al <sup>VI</sup> – связи
	–	384	$\delta$	Fe(III) в окт позициях

**Таблица 6.** Характеристические длины волн аэросила и ферментного композита на его основе

Частота колебаний, см <sup>-1</sup>			Тип колебаний	Атомная группа [13–15]
	Аэросил	Аэросил + фермент		
3750	3750	3752, 3744	$\nu$	-ОН-основная (H-связанная)
3400	3250–3500	3464	$\nu$	H <sub>2</sub> O (адс)
	1900–1875	–	$\delta$	-ОН
1627–1683	–	1636	$\nu$	C=O (амид I)
	1670–1640	–	$\delta$	H <sub>2</sub> O (адс)
1498–1587	–	1524	$\delta$	N-H в плоскости (амид II)
1100	1260	1116	$\nu_{as}$	Si-O-Si
	–	480	$\delta$	Fe(III) в окт позициях

**Таблица 7.** Активность ферментативного препарата в нативной и иммобилизованной на аэросиле системах

Состав системы	Система (общий объём V = 50 мл)			
	I	II	III	IV (контрольная)
Субстрат-восстановитель	C <sub>нач</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ) = 0,0005 моль/л			
Субстрат-окислитель	C (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) = 0,05 моль/л;			–
Ферментативный препарат	(аэросил + фермент) m = 1 г	V(ф. преп.) = 5 мл	силикагель m = 1 г	–
$\overline{C}_{конечн}$ (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ), М	0,00036;	0,00040;	0,00049	0,00050
Средняя степень превращения C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ; (τ = 10 мин) N̄, %	29	20		0
Средняя молярная активность, Ā, е.а.	0,18 ± 0,001	0,1 ± 0,002	–	–



**Рис. 7.** Динамика изменения молярной активности относительно гидрохинона нативного ферментативного препарата при стоянии на воздухе.

**Таблица 8.** Пероксидазная активность ферментативного препарата редьки черной, иммобилизованного на аэросиле (система I, время хранения 30 сут)

$C_{\text{нач}} (C_6H_4(OH)_2)$	Начальная оптическая плотность раствора $D_0$	Конечная оптическая плотность раствора $D_x$	$C_{\text{конечн}} (C_6H_4(OH)_2)$	$\bar{N}$ , %	$\bar{A}$ , е.а.
0,00050 моль/л	0,185	0,148	0,00039 моль/л	22	$1,4 \pm 0,001$

препарата значительно увеличился срок его хранения. Так, в течение 30 суток средняя молярная активность в системе с гидрохиноном (I) уменьшилась с 29 до 22% (на 7%) (табл. 8).

### ВЫВОДЫ

Редокс- активностью иммобилизованного нативного фермента можно управлять, применяя подложки с преимущественно электронной или протонной проводимостью, которые влияют на окислительные или восстановительные свойства вновь образованной системы. Применяя расчетный метод на основе использования значений активного и реактивного сопротивлений, в области частот сдвига фазового угла на спектрах импеданса исследуемых систем возможна оценка влияния материала подложки на редокс- активность конечного композита и его стабильность во времени. Наличие высоких положительных значений  $\Sigma = R + X$  (электронной проводимости) будет приводить к инициации электронной проводимости иммобилизованного фермента. Обратное влияние будет оказывать подложка, обладающая высоким отрицательным значением  $\Sigma = R + X$ , то есть высокой протонной проводимостью. Стабильность композита во времени зависит от вида адсорбции фермента и наличия конкурирующей адсорбции воды.

### ЛИТЕРАТУРА

- Fornera S., Balmer T.E., Baozhong Zhang, Schluter A.D., Walde P. Immobilization of Peroxidase on SiO<sub>2</sub> Surfaces with the Help of a Dendronized Polymer and the Avidin-Biotin System. *Macromol Biosci.* 2011, **11**, 1052–1067.
- Mateo C., Palomo J.M., Fernandez-Lorente G., Guisán J.M., Fernandez-Lafuente R. Improvement of Enzyme Activity, Stability and Selectivity via Immobilization Techniques. *Enzyme Microb Tech.* 2007, **40**, 1451–1463.
- Hui Yao, Nan Li, Yan-Li Wei, Jun-Jie Zhu. A H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Biosensor Based on Immobilization of Horseradish Peroxidase in a Gelatin Network Matrix. *Sensors.* 2005, **5**, 277–283.
- Андреева В.А. *Фермент пероксидаза*. М.: Наука, 1988. 128 с.
- Nekrasova V.K. Some Electrochemical Properties of Enzyme Macromolecules in Water Solution. *Bioelectroch Bioener.* 1975, **2**(1), 43–51.
- Benetton Xochitl D., Navarro-Bvila S.G., Carrera-Figueiras C. Electrochemical Evaluation of Ti/TiO<sub>2</sub>-polyaniline Anodes for Microbial Fuel Cells using Hypersaline Microbial Consortia for Synthetic-wastewater Treatment. *J New Mat Elect Syst.* 2010, **13**, 1–6.
- Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications*. Ed. E. Barsoukov, J. Ross Macdonald. 2nd ed., N.Y.: Wiley Interscience, 2005. 450 p.
- Иммобилизованные клетки и ферменты. Методы*. Под ред. Дж. Вудворда. М.: Мир, 1988. 215 с.
- Селибер Г.Л. *Большой практикум по микробиологии*. М.: Мир, 1962. 492 с.
- Methods of Biochemical Analysis*. Ed. D. Glick, Inc., N-Y, London: Interscience Publishers, 1954. Vol. 1, P. 357–425.
- Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. *Химический анализ производственных сточных вод*. М.: Химия, 1974. 395 с.
- Timp G., deVegvar P., Behringer R., Cunningham J.E., Howard R., Baranger H.U. and Jain J.K. Suppression of the Aharonov Bohm Effect in the

Quantized Hall Regime. *Phys Rev B*. 1989, **39**, 6227–6230.

13. Болдырев А.И. *Инфракрасные спектры минералов*. М: Недра, 1976. 199 с.
14. Тарасевич Ю.И. Определение ИК-спектров глинистых минералов и адсорбированных на них веществ. *Украинский химический журнал*. 1968, **34**(5), 439–446.
15. Накамото К. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. М.: Мир, 1991. 536 с.

*Поступила 05.09.14*

### Summary

While studying the interaction of the enzyme preparation on the basis of black radish with various inorganic substrates (kaolin, aerosil, bentonite and its modified form) by the electrochemical impedance spectroscopy it was shown that the presence of strong proton-conducting properties of the substrate accelerates the conversion of proton-donor substrate and electron-conducting properties affect the transformation of the electron-donor substrate. It is thus possible to govern the peroxidase and oxidase activities of the immobilized enzyme.

*Keywords: enzyme preparation of black radish, aerosil, bentonite, kaolin, stability, impedance spectroscopy.*

# Замкнутая математическая модель электрического и магнитного полей в разрядной камере электрогидравлической установки

А. А. Щерба<sup>а</sup>, В. М. Косенков<sup>б</sup>, В. М. Бычков<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт электродинамики НАН Украины,  
пр. Победы, 56, г. Киев-57, 03680, Украина, e-mail: [ied1@ied.org.ua](mailto:ied1@ied.org.ua)

<sup>б</sup>Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,  
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, e-mail: [v.m.kosenkov@gmail.com](mailto:v.m.kosenkov@gmail.com)

Разработана математическая модель электрических и магнитных полей в разрядном контуре и разрядной камере электрогидравлической установки с учётом влияния гидродинамических процессов на канал разряда. Найден алгоритм решения полученной системы уравнений на основе численных методов. Моделирование расширения канала разряда в воде выполнено в геометрически нелинейной постановке, но на неподвижной конечно-разностной сетке. Проведено тестирование математической модели и алгоритма решения полученной системы уравнений на основе экспериментальных данных. Выполнен анализ электрического и магнитного полей разрядной камеры электрогидравлической установки.

*Ключевые слова:* разряд в воде, разрядный контур, разрядная камера, математическая модель, переходные процессы, электрическое поле, магнитное поле, электрогидравлическая установка.

УДК 537.8:621.7.044.4

## ВВЕДЕНИЕ

Электрические разряды в воде находят широкое применение в научных исследованиях и практических приложениях [1–4]. Для осуществления разрядов в воде используют разнообразные электрогидравлические установки, одним из основных элементов которых служит разрядный контур. Электрический разряд в воде сопровождается мощным электромагнитным импульсом. Для расчета электрического и магнитного полей необходим расчет процессов, происходящих в разрядном контуре и влияющих на гидродинамические процессы в разрядной камере, которые воздействуют на канал разряда, изменяя его электрические и геометрические характеристики. От эффективности передачи энергии заряда конденсаторной батареи каналу разряда зависит качество выполнения различных технологических процессов. Поэтому изучению влияния параметров разрядного контура на преобразование энергии в нем посвящен ряд исследований [5–9]. В этих работах использовали предположение, что канал разряда имеет форму прямого кругового цилиндра, который в процессе расширения не изменяет свою форму. Исследования [5, 10], посвященные изучению трансформации формы канала разряда, свидетельствуют, что это допущение справедливо только для каналов большей длины по сравнению с его максимальным радиусом. В остальных случаях оно не всегда оправдано. Значительное влияние на форму и размеры канала разряда оказывают геометрические параметры высоковольтных электродов [11, 12]. Од-

нако при выполнении этих исследований не учитывали связь формы канала с процессами в разрядном контуре, считая временную зависимость выделения энергии в канале неизменной. Поэтому исследование влияния электродной системы и разрядной камеры на расширение канала разряда и процессов в разрядном контуре актуально в научном и практическом отношении.

Цель работы – разработать замкнутую математическую модель системы разрядный контур–разрядная камера, позволяющую выполнять исследования электрических и магнитных полей, сопровождающих электрический разряд в воде, и алгоритм решения полученной системы уравнений.

Для этого необходимо решить следующие задачи:

- разработать математическую модель системы разрядный контур–разрядная камера электрогидравлической установки;
- выполнить тестирование математической модели;
- разработать математическую модель электрического и магнитного полей в разрядной камере и за ее пределами;
- выполнить оценку особенностей электрических и магнитных полей внутри и за пределами разрядной камеры при коаксиальной схеме подключения электродов к разрядному контуру.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В данной работе рассматривается математическое моделирование электродинамических

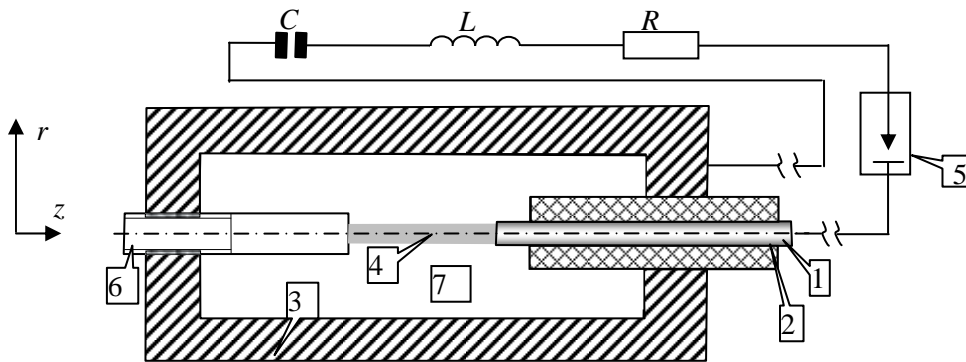


Рис. 1. Схема замещения разрядного контура и осесимметричной разрядной камеры: 1, 6 – электроды; 2 – изолятор; 3 – корпус разрядной камеры; 4 – канал разряда; 5 – разрядник; 7 – вода.

процессов в разрядном контуре и гидродинамических процессов в разрядной камере электрогидравлической установки при использовании схемы, приведенной на рис. 1.

В зависимости от назначения электрогидравлических установок их разрядные камеры имеют различные формы и размеры. В ряде приложений разрядные камеры имеют цилиндрическую форму и соответственно обладают осевой симметрией. Разрядную камеру такого типа выбрали для моделирования в данной работе, чтобы упростить разработку математической модели и анализ процессов в разрядном контуре. Схема замещения разрядного контура и разрядной камеры представлена на рис. 1.

Электрические и магнитные поля, сопровождающие электрический разряд в воде, можно описать на основе уравнений электродинамики [13], используя скалярный и векторный потенциалы электромагнитного поля. Длина электромагнитной волны, генерируемой в процессе разряда, существенно больше размеров разрядной камеры, следовательно, электромагнитное поле в любой момент времени можно считать квазистатическим [13]. Тогда в уравнениях электродинамики нестационарные производные можно принять равными нулю, и уравнения для электрически неоднородной среды в цилиндрической системе координат примут вид:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \vec{A}}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{1}{\mu} \frac{\partial \vec{A}}{\partial z} \right) = -\vec{J}, \quad (1)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \sigma \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \sigma \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) = 0, \quad (2)$$

где  $\phi$  – электрический скалярный потенциал, В;  $\vec{A}$  – векторный потенциал, В·с/м;  $\mu$  – абсолютная магнитная проницаемость, Гн/м;  $\vec{J}$  – вектор плотности тока, А/м<sup>2</sup>;  $\sigma$  – удельная электропроводность среды, См/м;  $r, z$  – пространственные координаты, м.

Для того чтобы рассчитать электрическое и магнитное поля по уравнениям (1, 2), надо опре-

делить напряжение на высоковольтном электроде. Для этого необходимо решить уравнение баланса напряжений, полученное по схеме замещения (рис. 1) [5] для разрядного контура:

$$L \frac{dI}{dt} + (R_{ck} + R_{sh}) \cdot I + \frac{1}{C_0} \int_0^t I dt = U_0, \quad (3)$$

где  $L$  – индуктивность контура, Гн;  $I$  – сила тока в контуре, А;  $R_{ck}, R_{sh}$  – соответственно сопротивление канала разряда и сопротивление остальных элементов разрядного контура, Ом;  $C$  – емкость конденсаторной батареи, мкФ;  $t$  – время, с;  $U_0$  – напряжение заряда конденсаторной батареи, В.

Если в заданный момент времени известны давление плазмы в канале разряда и его объем, тогда электрическое сопротивление канала разряда можно определить с помощью уравнения [5]:

$$R_{ck} = \frac{A \cdot l_k^2 \cdot (\gamma - 1)}{P_k \cdot V_k}, \quad (4)$$

где  $P_k$  – давление в канале разряда, Па;  $V_k$  – объем канала разряда, м<sup>3</sup>;  $l_k$  – расстояние между электродами, м;  $\gamma = 1,26$  – эффективный показатель адиабаты плазмы в канале разряда;  $A$  – искровая постоянная [5], В<sup>2</sup>·с/м<sup>2</sup>.

Давление в канале разряда можно определить из уравнения баланса энергии, в котором учитывается изменение внутренней энергии плазмы, работы расширения канала разряда и джоулева нагрева плазмы от протекающего в ней электрического тока [5]:

$$\frac{1}{\gamma - 1} \frac{d}{dt} (P_k V_k) + P_k \frac{dV_k}{dt} = I^2 R_{ck}. \quad (5)$$

Чтобы определить объем канала разряда, следует вычислить изменение его радиуса в процессе протекания по нему электрического тока. Для этого необходимо моделировать процесс расширения канала разряда в воде, заполняющей разрядную камеру.

В результате анализа существующих математических моделей гидродинамических процессов



в разрядной камере [6, 12] выбрана модель, в которой используют предположение о потенциальном безвихревом движении идеальной жидкости. Гидродинамическая модель включает в себя двумерное линейное дифференциальное волновое уравнение, которое в цилиндрической системе координат имеет вид [12]:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = c^2 \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right], \quad (6)$$

где  $\psi$  – потенциал скорости,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $c$  – скорость звука в жидкости,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $r, z$  – пространственные координаты,  $\text{м}$ .

Скорость звука в жидкости определяли по формуле [8]:

$$c_f^2 = c_0^2 - (\chi - 1) \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{1}{2} (\chi + 1) \left[ \left( \frac{\partial \psi}{\partial r} \right)^2 + \left( \frac{\partial \psi}{\partial z} \right)^2 \right], \quad (7)$$

где  $c_0$  – скорость звука в невозмущенной жидкости,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $\chi$  – эмпирический коэффициент, равный 7,15 для воды.

Давление в жидкости определяли с помощью линейного интеграла Коши-Лагранжа:

$$P = P_0 - \rho \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad (8)$$

где  $\rho$  – плотность жидкости,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $P_0$  – начальное давление в разрядной камере,  $\text{Па}$ .

Составляющие вектора скорости жидкости и границы канала разряда определяли по градиенту потенциала:

$$V_r = \frac{\partial \psi}{\partial r}, \quad V_z = \frac{\partial \psi}{\partial z}. \quad (9)$$

Для расчета гидродинамических процессов в канале разряда использовали уравнение Лапласа:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = 0. \quad (10)$$

Оно получено как частный случай уравнения (6), учитывая, что скорость звука в плазме, заполняющей канал разряда, намного больше, чем в воде.

В начальный момент времени (начало активной стадии разряда) жидкость находится в невозмущенном состоянии, поэтому значения потенциала  $\psi$  равны нулю, давление в канале равно  $P_{k0}$ , а граница канала движется с начальной скоростью  $U_{k0}$ , появившейся в результате расширения границы лидера. Конденсаторная батарея заряжена до напряжения  $U_0$ , а сила тока в цепи равна нулю. Скалярные и векторный потенциалы равны нулю.

На границе раздела двух сред значение потенциала  $\psi$  находили из условия, при котором

стенка камеры абсолютно жесткая. Поэтому градиент потенциала по нормали к поверхности стенки ( $\vec{n}$ ) равен нулю:

$$\frac{\partial \psi}{\partial \vec{n}} = 0. \quad (11)$$

На границе канала разряда выполняются условия на контактном разрыве [14]:

$$U_k = U_f, \quad P_k = P_f, \quad (12)$$

где  $U_f$  – скорость жидкости на границе канала,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $P_f$  – давление жидкости на границе канала,  $\text{Па}$ .

Потенциал высоковольтного электрода равен разности потенциалов между электродами, а в месте подключения кабеля к разрядной камере электрический потенциал равен нулю. Производные скалярного потенциала  $\phi$  по нормали к оси симметрии и внешним границам расчетной области принимали равными нулю. Производную векторного потенциала по нормали к оси симметрии принимали равной нулю, а на внешних границах расчетной области потенциал  $A$  также равен нулю.

## МЕТОД РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

Непрерывную пространственно-временную область решения задачи (рис. 1) преобразовали в дискретную, задавая шаг изменения времени  $\Delta t$  и пространственных координат  $\Delta r_i$  и  $\Delta z_j$ . Номера временных слоев дискретизации обозначили переменной  $n$ , а неподвижные пространственные слои по координатам  $r_i$  и  $z_j$  – переменными  $i$  и  $j$  соответственно. Схема дискретизации разрядной камеры показана на рис. 2.

Дискретизацию расчетной области в интервалах  $0 \leq j \leq N_{ze}$  и  $0 \leq i \leq N_{re}$  выполняли сеткой с равномерным шагом  $\Delta r$  и  $\Delta z$ .

Во внешней области в интервалах  $N_{zvm} \leq j < 0$ ,  $N_{ze} < j \leq N_{zv}$  и  $N_{re} < i \leq N_{rv}$  координаты сетки  $r_i$  и  $z_j$  задавали с переменными шагами  $\Delta r_i$  и  $\Delta z_j$ , которые определяли по следующим формулам:

$$\begin{aligned} \Delta r_i &= \alpha \cdot \Delta r_{i-1}, \quad r_{i+1} = r_i + \Delta r_i, \\ \Delta z_i &= \alpha \cdot \Delta z_{i-1}, \quad z_{i+1} = z_i + \Delta z_i, \end{aligned} \quad (13)$$

где  $\alpha$  – коэффициент, равный отношению большего шага сетки к меньшему на соседних интервалах ( $\alpha \in [1; 1,1]$ ).

Решение уравнений (3) и (5) выполняли по двухшаговому методу Эйлера – Коши [15], имеющему второй порядок точности.

На этапе предиктор вычисляли сопротивление канала разряда  $\tilde{R}_{ck}^n$  по формуле (4), используя значения переменных, вычисленных на  $n$ -ном слое по времени.

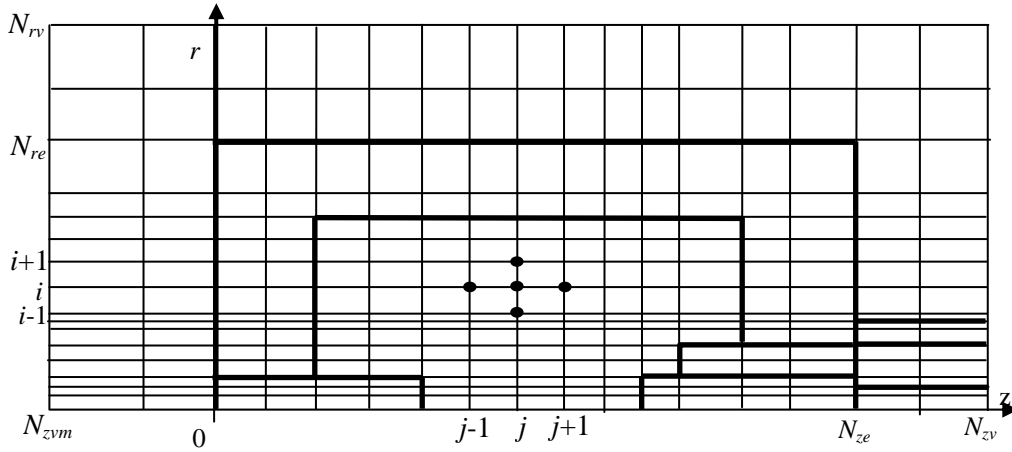


Рис. 2. Схема дискретизации разрядной камеры.

Затем определяли силу тока, используя дискретный аналог уравнения (3):

$$\tilde{I}^{n+1} = I^n + \frac{\Delta t}{L} [U_0 - (\tilde{R}_{ck}^n + R_{sh}) I^n] - \frac{\Delta t}{C \cdot L} (S^n + \Delta t \cdot I^n), \quad (14)$$

где  $S^n$  – интегральная сумма на временном слое  $n$ , вычисленная по методу трапеций:

$$S^{n+1} = S^n + \Delta t \cdot (\tilde{I}^{n+1} + I^n) / 2. \quad (15)$$

Из дискретного аналога уравнения (5) вычисляли давление в канале разряда:

$$\tilde{P}_k^{n+1} = \frac{1}{V_k^n} \left( \Delta t \cdot (\gamma - 1) \cdot \left( N^n(t) - P_k^n \frac{V_k^n - V_k^{n-1}}{\Delta t} \right) + P_k^n V_k^n \right), \quad (16)$$

где  $N^n(t) = (I^n)^2 \cdot R_{ck}^n$  – мощность энергии, выделяемой в канале разряда, Вт.

Начальную скорость перемещения границы канала разряда при заданном начальном давлении в канале ( $P_{k0}$ ) вычисляли по формуле [14]:

$$U_{k0} = \frac{P_{k0} - P_0}{\rho \cdot c}. \quad (17)$$

Потенциал на первом и втором временных слоях полагали равным нулю, а на границе канала на втором слое определяли из интеграла Коши-Лагранжа (8):

$$\Psi_{i,j}^2 = \Psi_{i,j}^1 - (P_{k0} - P_0) \Delta t / \rho_0. \quad (18)$$

На третьем и последующих слоях времени предварительное значение потенциала скорости жидкости на границе канала определяли по давлению, вычисленному по формуле (8):

$$\tilde{\Psi}_{i,j}^{n+1} = \Psi_{i,j}^n - (\tilde{P}_k^{n+1} - P_0) \cdot \Delta t / \rho_0. \quad (19)$$

Предварительно поле потенциала скорости во внутренних точках жидкости определяли из уравнения (6) по схеме «крест» [15], имеющей второй порядок точности по временной и пространственной координатам и простой алгоритм реализации:

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi}_{i,j}^{n+1} = \Delta r^2 \cdot c^2 \left[ \frac{1}{2 \cdot \Delta r^2 \cdot r_i} (r_{i+1} \cdot \Psi_{i+1,j}^n + r_i \cdot \Psi_{i+1,j}^n - \right. \\ \left. - r_{i+1} \cdot \Psi_{i,j}^n - 2 \cdot r_i \cdot \Psi_{i,j}^n - r_{i-1} \cdot \Psi_{i,j}^n + r_{i-1} \cdot \Psi_{i-1,j}^n + r_i \cdot \Psi_{i-1,j}^n) + \right. \\ \left. + \frac{\Psi_{i,j+1}^n - 2 \cdot \Psi_{i,j}^n + \Psi_{i,j-1}^n}{\Delta z^2} \right] + 2 \cdot \Psi_{i,j}^n - \Psi_{i,j}^{n-1}. \end{aligned} \quad (20)$$

Шаг по времени определяли из условия устойчивости Куранта-Фридрихса-Леви [15]:

$$\Delta t = \frac{k \cdot \min(\Delta z; \Delta r)}{\sqrt{2} \cdot c}, \quad (21)$$

где  $k \leq 1$  – коэффициент запаса устойчивости схемы (число Куранта).

Поле потенциала, вычисленное по формуле (20), обеспечивает малую погрешность величины потенциала, но относительно большую погрешность его производных по времени и пространственным координатам, что приводит к большим дисперсионным погрешностям полей давления и скорости, определяемых по формулам (8, 9). Чтобы уменьшить эту погрешность до необходимого минимума, выполняли регуляризацию поля потенциала  $\tilde{\Psi}_{i,j}^{n+1}$  по неявной разностной схеме [15]:

$$\begin{aligned} \Psi_{i,j}^{n+1} = \Delta r^2 \cdot c^2 \{ k_1 \cdot \left[ \frac{1}{2 \cdot \Delta r^2 \cdot r_i} (r_{i+1} \cdot \tilde{\Psi}_{i+1,j}^{n+1} + r_i \cdot \tilde{\Psi}_{i+1,j}^{n+1} - \right. \\ \left. - r_{i+1} \cdot \tilde{\Psi}_{i,j}^{n+1} - 2 \cdot r_i \cdot \tilde{\Psi}_{i,j}^{n+1} - r_{i-1} \cdot \tilde{\Psi}_{i,j}^{n+1} + \right. \\ \left. + r_{i-1} \cdot \tilde{\Psi}_{i-1,j}^{n+1} + r_i \cdot \tilde{\Psi}_{i-1,j}^{n+1} \right] + \frac{\tilde{\Psi}_{i,j+1}^{n+1} - 2 \cdot \tilde{\Psi}_{i,j}^{n+1} + \tilde{\Psi}_{i,j-1}^{n+1}}{\Delta z^2} \right] + \\ + k_2 \cdot \left[ \frac{1}{2 \cdot \Delta r^2 \cdot r_i} (r_{i+1} \cdot \Psi_{i+1,j}^n + r_i \cdot \Psi_{i+1,j}^n - \right. \\ \left. - r_{i+1} \cdot \Psi_{i,j}^n - 2 \cdot r_i \cdot \Psi_{i,j}^n - r_{i-1} \cdot \Psi_{i,j}^n + r_{i-1} \cdot \Psi_{i-1,j}^n + r_i \cdot \Psi_{i-1,j}^n) + \right. \\ \left. + \frac{\Psi_{i,j+1}^n - 2 \cdot \Psi_{i,j}^n + \Psi_{i,j-1}^n}{\Delta z^2} \right] \} + 2 \cdot \Psi_{i,j}^n - \Psi_{i,j}^{n-1}, \end{aligned} \quad (22)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – весовые коэффициенты ( $k_1 = 0,06$ ;  $k_2 = 0,94$ ).

Определяли скорость границы канала разряда во всех точках пересечения координатных линий

разностной сетки с его поверхностью из условия на контактном разрыве [14]:

$$\tilde{U}_{r,ik,j}^{n+1} = 0,5 \cdot (U_{r,ik,j}^n + U_{r,ik+1,j}^n) + \frac{\tilde{P}_{ik,j}^{n+1} - 0,5 \cdot (P_{ik,j}^n + P_{ik+1,j}^n)}{\rho \cdot c} \quad (23)$$

Интегрируя по времени скорость канала, определили его радиус на  $n+1$  слое. Интегрируя площадь поперечного сечения канала по его длине, получили объём канала на  $n+1$  слое. На неподвижных внутренних поверхностях разрядной камеры потенциал  $\psi$  определяли из условия непротекания стенки (11), заменяя производную по нормали к границе ее дискретным аналогом. В результате потенциал на стенке равен потенциалу в соседнем со стенкой узле расчетной сетки.

На этапе корректор вычислили сопротивление канала разряда:

$$R_{ck}^{n+1} = \frac{1}{2} A \cdot l_k^2 (\gamma - 1) \left( \frac{1}{P_k^n V_k^n} + \frac{1}{\tilde{P}_k^{n+1} \tilde{V}_k^{n+1}} \right) \quad (24)$$

и силу тока в разрядном контуре:

$$I^{n+1} = I^n + \frac{\Delta t}{L} \left[ U_0 - (R_{ck}^{n+1} + R_{sh}) \frac{I^n + \tilde{I}^{n+1}}{2} \right] - \frac{\Delta t}{L \cdot C} \left( S^n + \Delta t \frac{I^n + \tilde{I}^{n+1}}{2} \right). \quad (25)$$

Затем определили давление в канале разряда:

$$P_k^{n+1} = \frac{0,5}{\tilde{V}_k^{n+1}} (\Delta t \cdot (\gamma - 1) \cdot (N^n(t) + \tilde{N}^{n+1}(t) - P_k^n \frac{V_k^n - V_k^{n-1}}{\Delta t} - \tilde{P}_k^{n+1} \frac{\tilde{V}_k^{n+1} - V_k^n}{\Delta t}) + P_k^n \cdot V_k^n), \quad (26)$$

скорость границы канала:

$$U_{r,ik,j}^{n+1} = 0,5 \cdot (U_{r,ik,j}^n + U_{r,ik+1,j}^n) + \frac{P_{ik,j}^{n+1} - 0,5 \cdot (P_{ik,j}^n + P_{ik+1,j}^n)}{\rho \cdot c} \quad (27)$$

и потенциал на границе канала разряда на  $n+1$  временном слое:

$$\psi_{i,j}^{n+1} = \psi_{i,j}^n - (P_k^{n+1} - P_0) \cdot \Delta t / \rho_0. \quad (28)$$

По потенциалу вычислили поле скоростей  $V_r$ ,  $V_z$  и давление в разрядной камере. Полученные характеристики использовали для определения поля скорости звука на  $n+1$  временном слое по формуле (7).

По скорости движения границы канала разряда вычислили его новое положение на  $n+1$  временном слое ( $R_k^{n+1}$ ). Затем определили располо-

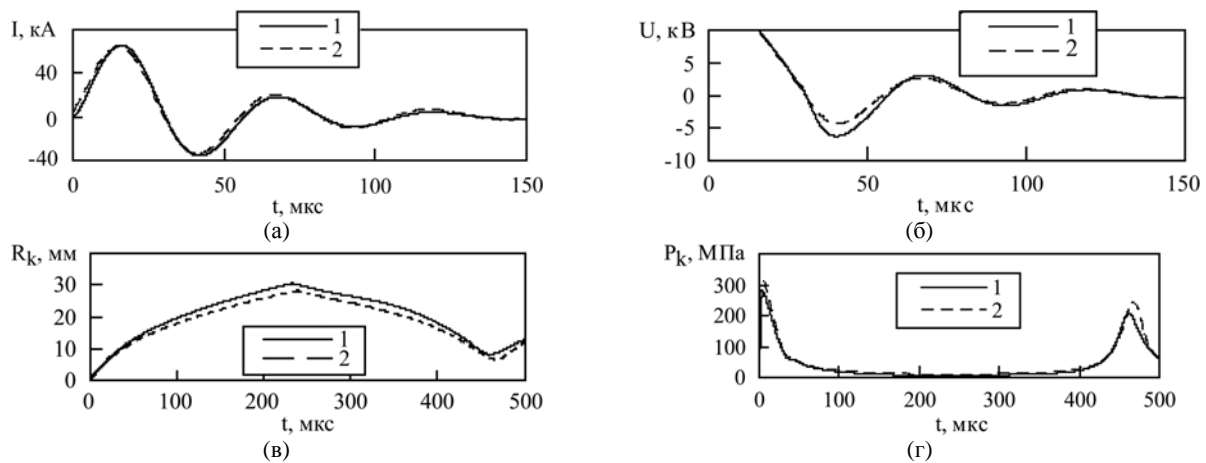
жение границы канала по отношению к узлам дискретной сетки. При новом цикле вычислений исключали из процесса вычисления по формулам (20) и (22) точки, оказавшиеся внутри канала разряда. Благодаря этому приему удалось выполнить расчет гидродинамических процессов в разрядной камере с учетом подвижности границы канала разряда на неподвижной сетке. В точках сетки, расположенных внутри канала, потенциал  $\psi$  вычисляли, решая краевую задачу для уравнения (10) на каждом временном слое по методу последовательной верхней релаксации [15]. Таким образом, задача сформулирована в физически и геометрически нелинейной постановке.

## ТЕСТИРОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

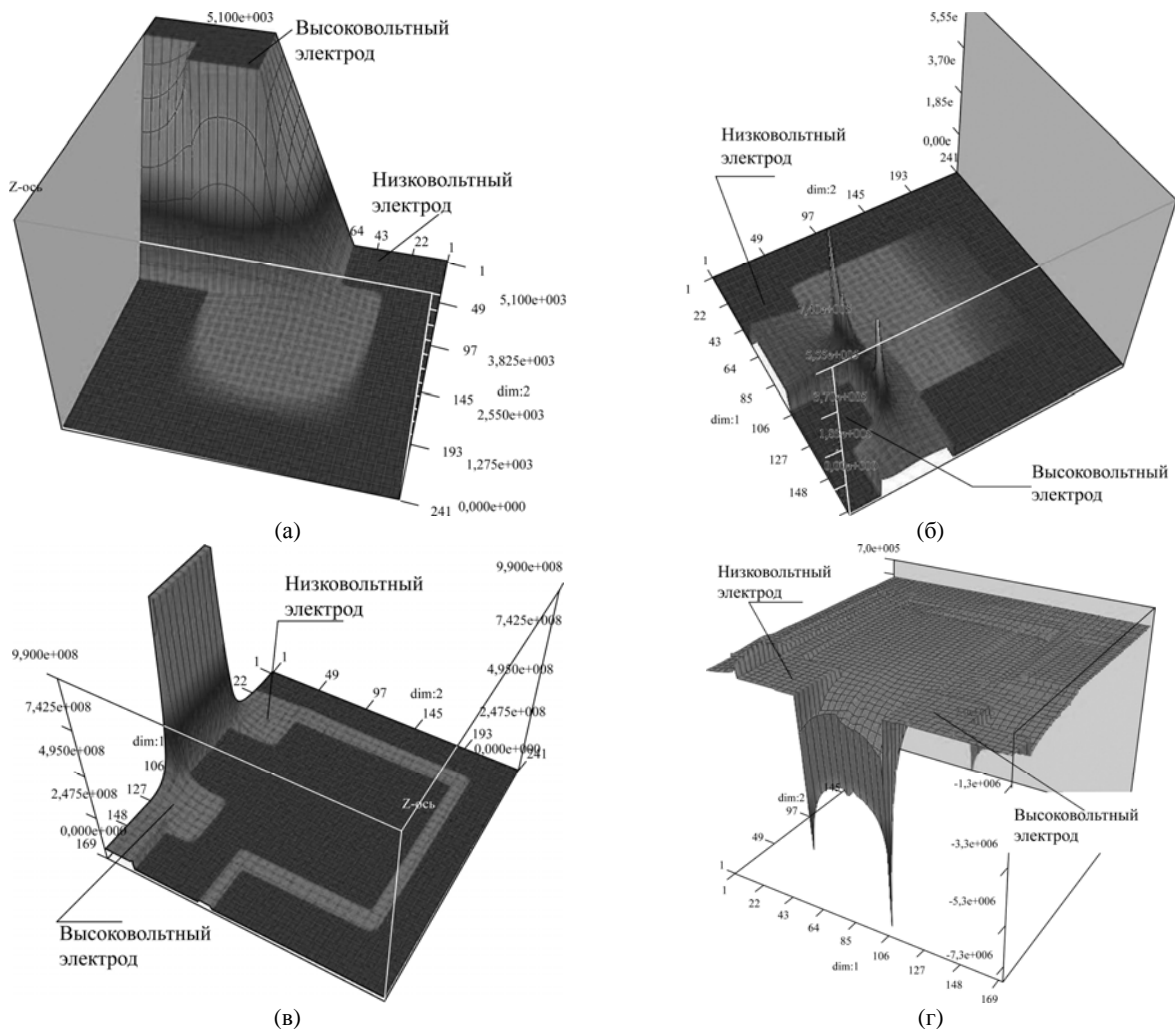
Тестирование математической модели для электродинамических процессов в разрядном контуре и гидродинамических процессов в разрядной камере выполнили на основе результатов моделирования, приведенных в работе [6].

В [6] были выбраны радиус камеры 200 мм и длина 100 мм. Расстояние между электродами – 100 мм, радиус электродов принят равным радиусу камеры. Напряжение заряда конденсаторной батареи – 50 кВ, индуктивность – 4 мкГн, емкость конденсаторной батареи – 16 мкФ, сопротивление контура – 0,04 Ом, искровая постоянная  $A$  принята равной  $10^5 \text{ В}^2 \cdot \text{с}/\text{м}^2$  [5]. Полученные результаты представлены на рис. 3, из которого следует, что предлагаемая математическая модель удовлетворительно согласуется с данными работы [6], несмотря на сделанные упрощающие предположения.

Учитывая, что тестирование математической модели [6] выполнено на основе осциллограмм силы тока и напряжения на канале разряда и экспериментальных данных по изменению радиуса оболочки после разряда, можно заключить, что характеристики, полученные по предлагаемой математической модели, также согласуются с данными эксперимента. На рис. 3а,б показано соответственно изменение силы тока и напряжения в канале разряда, на рис. 3в – изменение радиуса канала. Видно, что максимальное отклонение радиуса канала разряда, полученное по предлагаемой модели от данных работы [6], составляет 8–9%. На рис. 3г показано изменение давления в канале разряда. Видно, что величина начального давления больше на 10% в первые 4 мкс, затем различия уменьшаются.



**Рис. 3.** Сила тока в канале разряда, кА (а); напряжение на канале разряда, кВ (б); радиус канала разряда, мм (в); давление в канале разряда, МПа (г). Условные обозначения: 1 – данные из [6]; 2 – расчет по модели, описанной в этой работе.



**Рис. 4.** Распределение электрического скалярного потенциала в разрядной камере (а); распределение напряженности электрического поля в разрядной камере (б); распределение модуля плотности тока в разрядной камере (в); распределение напряженности магнитного поля в разрядной камере (г).

## РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для расчетов электрического и магнитного полей в данной работе были выбраны следующие параметры разрядной камеры и разрядного контура: радиус камеры – 200 мм, длина камеры – 100 мм. Расстояние между электродами – 50 мм, радиус электродов – 50 мм. Электроды подключены к разрядному контуру по коак-

сиальной схеме (рис. 2), то есть оплетка подводящего кабеля подсоединена к корпусу разрядной камеры со стороны, подключенной к положительному электроду жилы. Толщина стенок камеры – 10 мм. Толщина и ширина изолятора составляет 35 мм. Напряжение на конденсаторной батарее – 50 кВ, индуктивность – 4 мкГн, емкость конденсаторной батареи – 16 мкФ, сопротивление контура – 0,04 Ом, искровая

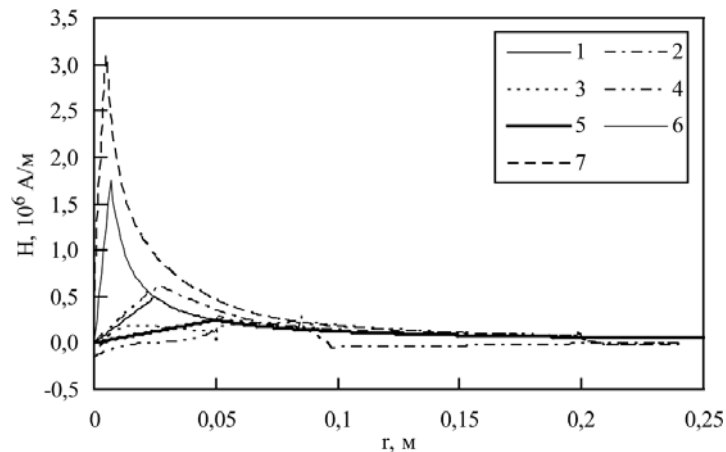


Рис. 5. Распределения напряженности магнитного поля вдоль оси  $r$  камеры.

постоянная  $A$  принята равной  $10^5 \text{ В}^2 \cdot \text{с}/\text{м}^2$ . Полученные результаты представлены в виде графиков на рис. 4. Графики получены в момент времени 14 мкс, когда ток составляет порядка 77000 А, а напряжение – 5071 В.

Распределение электрического скалярного потенциала в разрядной камере представлено на рис. 4а, величина напряжения составляет 5071 В. На рис. 4б показано распределение модуля напряженности электрического поля в разрядной камере, которое достигает значений порядка  $7 \cdot 10^5 \text{ В/м}$  в местах концентрации, а именно вблизи ребер высоковольтного электрода. Плотность тока в канале (рис. 4в) составляет  $9,8 \cdot 10^8 \text{ А/м}^2$ , в стенках разрядной камеры – от  $6,4 \cdot 10^6$  до  $6,5 \cdot 10^7 \text{ А/м}^2$ . Модуль напряженности магнитного поля показан на рис. 4г и составляет от  $2,5 \cdot 10^4$  до  $5,7 \cdot 10^6 \text{ А/м}$ . Повышенные значения напряженности магнитного поля наблюдаются в месте контакта канала разряда с электродами. На рис. 5 представлен график распределения напряженности магнитного поля вдоль оси  $r$  камеры в различных ее местах. Для сравнения на рис. 5 показаны известные точные решения распределения напряженности магнитного поля для проводника с током. На рис. 5 цифрой 1 обозначена напряженность магнитного поля, вычисленная по формуле для проводника радиусом, равным радиусу подводящего кабеля (25 мм), цифрой 5 – проводник с таким же радиусом, как у электрода (50 мм), а цифрой 6 – проводник с радиусом 7 мм, равным радиусу канала разряда в момент времени 14 мкс. Цифрами 2, 3, 4, 7 отмечены линии, полученные в результате математического моделирования. Распределение напряженности магнитного поля для кабеля на правой границе расчетной области отмечено цифрой 2. Распределения напряженности магнитного поля на краях высоковольтного электрода и электрода с нулевым потенциалом отмечены цифрами 3 и 4, а цифрой 7 обозначено распределение напряженности в плоскости, перпендикулярной каналу

разряда и проходящей через середину его длины. Магнитное поле в разрядной камере качественно согласуется с магнитным полем для проводника с током, но за счет сложной геометрии разрядной камеры и электродов превышает его напряженность на величину от нескольких процентов вдали от канала разряда и в два раза вблизи канала разряда. Таким образом, формулу для расчета магнитного поля вокруг проводника с током можно использовать для приближенной оценки напряженности магнитного поля в разрядной камере.

## ВЫВОДЫ

Анализ переходных процессов в разрядном контуре и гидродинамических процессов в цилиндрической разрядной камере, выполненный по разработанной математической модели, показал, что магнитное поле в разрядной камере согласуется с магнитным полем проводника с током, но за счет сложной геометрии разрядной камеры и электродов превышает его напряженность на несколько процентов вдали от канала разряда и в два раза вблизи канала разряда при коаксиальном подключении кабелей разрядного контура. Поэтому оценку напряженности магнитного поля в разрядной камере в некоторых случаях допустимо производить на основании формулы для расчета магнитного поля вокруг проводника с током.

Напряженность электрического поля при заданных параметрах разряда в местах его концентрации, вблизи ребер высоковольтного электрода достигает значений порядка  $7 \cdot 10^5 \text{ В/м}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вовченко А.И., Богуславский Л.З., Мирошниченко Л.Н. Тенденции развития мощных высоковольтных генераторов импульсных токов в ИИПТ НАН Украины. *Технічна електродинаміка*. 2010, (5), 69–74.
2. Golovashchenko S.F., Bessonov N.M., Ilinich A.M. Two-step Method of Forming Complex Shapes from

- Sheet Metal. *J Mater Process Tech.* 2011, **211**, 875–885.
3. Rohatgi A., Stephens E.V., Soulamy A., Davies R.W., Smith M.T. Experimental Characterization of Sheet Metal Deformation during Electro-hydraulic Forming. *J Mater Process Tech.* 2011, **211**, 1824–1833.
  4. Rohatgi A., Stephens E.V., Soulamy A., Davies R.W., Smith M.T., Soulamy A., Ahzi S. Electrohydraulic Forming of Sheet Metals: Free-forming vs. conicaldie Forming. *J Mater Process Tech.* 2012, **212**, 1070–1079.
  5. Кривицкий Е.В., Шамко В.В. *Переходные процессы при высоковольтном разряде в воде.* Киев: Наукова думка, 1979. 208 с.
  6. Косенков В.М. Влияние длины канала высоковольтного разряда в воде на эффективность пластического деформирования цилиндрической оболочки. *ЖТФ.* 2011, **81**(10), 133–139.
  7. Дубовенко К.В. Учёт взаимодействия плазмы канала подводного электрического разряда с ударной волной, отраженной от стенки камеры. *ЭОМ.* 2013, **49**(1), 30–38.
  8. Щерба А.А., Иващенко Д.С., Супруновская Н.И. Развитие метода разностных уравнений для анализа переходных процессов в цепях электро-разрядных установок при стохастическом изменении сопротивления нагрузки. *Технічна електро-динаміка.* 2013, (3), 3–11.
  9. Щерба А.А., Супруновская Н.И. Моделирование нелинейного сопротивления электроискровой нагрузки для синтеза цепи разряда конденсатора по временным характеристикам. *Технічна електро-динаміка.* 2014, (3), 12–18.
  10. Барбашова Г.А., Иванов А.В. Расчёт двумерного нестационарного течения жидкости при подводном электрическом взрыве проволоки конечной длины. *Гидромеханика.* 1986, **53**, 16–19.
  11. Барбашова Г.А. Зависимость гидродинамической загрузки на метаемую пластину от индуктивности электрической цепи при сварке двух пластин высокоскоростным ударом. *ЭОМ.* 2012, **48**(3), 83–87.
  12. Косенков В.М., Каменская Л.А. Расчет расширения канала электрического разряда в жидкости, описываемой в потенциальном приближении. *Акустический вестник.* 2001, (2), 47–53.
  13. Тамм И.Е. *Основы теории электричества.* М.: Физматлит, 2003. 616 с.
  14. Годунов С.К., Забродин А.В., Иванов М.Я., Крайко А.Н., Прокопов Г.П. *Численное решение многомерных задач газовой динамики.* М.: Наука, 1976. 400 с.
  15. Самарский А.А., Гулин А.В. *Численные методы.* М.: Наука, 1989. 432 с.

Поступила 06.11.14

### Summary

A mathematical model of electrical and magnetic fields in the discharge circuit and in the discharge chamber of the electrohydraulic installation is developed, with the account of the influence of hydrodynamic processes on the discharge channel. An algorithm for solving the obtained system of equations by numerical methods is developed. Modeling of the expansion of the discharge channel in water is made in a geometrically nonlinear formulation yet on a fixed finite-difference grid. The mathematical model and algorithm are tested by comparison with the experimental data. An analysis of the electric and magnetic fields of the discharge chamber of the electrohydraulic installation is fulfilled.

*Keywords:* water discharge, discharge circuit, discharge chamber, mathematical model, transients, electric field, magnetic field, electrohydraulic installation.

# Anti-Corrosion Coatings on SS 304 by Incorporation of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-TiO<sub>2</sub> in Siloxane Network

K. Jeeva Jothi, K. Palanivelu\*

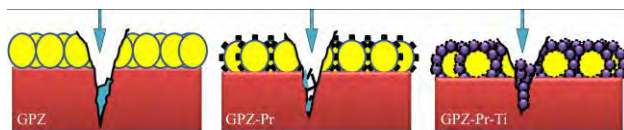
Central Institute of Plastics Engineering and Technology (CIPET),  
Guindy, Chennai 600032, Tamil Nadu, India  
\*e-mail: kpalanivelucipet@gmail.com

This paper describes an attempt to develop anticorrosive siloxane coatings based on Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-TiO<sub>2</sub> composite films for SS 304 substrate by sol-gel technique. We demonstrate for the use of praseodymium oxide doped Titanium oxide (Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-TiO<sub>2</sub>) nanocomposites loaded in a hybrid sol-gel layer, to effectively protect the underlying steel substrate from corrosion attack. The influence of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-TiO<sub>2</sub> gives the surprising aspects based on active anti-corrosion coatings. The silica sol was treated with Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-TiO<sub>2</sub> to achieve different level of add-on i.e.) 0–1 wt% of nanocomposites. The influence of different weight percent of nanocomposites on silica matrix for anticorrosion performance was investigated by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposites loaded in a hybrid sol-gel layer effectively protect the underlying substrate from corrosion attack. The results showed significant improvement in anticorrosion property for higher add-ons up to the optimized percent of nanocomposites. Furthermore, Transmission Electron Microscopy (TEM) and Scanning Electron Microscope Microscopy (SEM) were used to characterize the surface morphology of doped and undoped coatings. The studied showed a synergistic effect between Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-TiO<sub>2</sub> and siloxane matrix has leads to a self-healing coatings.

**Keywords:** sol-gel process, anticorrosion, nanocomposites, EIS.

УДК 621.373.826

## Graphical abstract



## INTRODUCTION

In recent years considerable work has been done on organic-inorganic hybrid materials for enhanced coating properties like thermal stability, corrosion resistance and scratch and abrasion resistance. The sol-gel route is the most commonly employed methods for the preparation of such hybrid coatings at macro/micro-scale. In the sol-gel process, for synthesis of inorganic part various organo metal precursors based on silicone, titanium, aluminium, and zirconium have been widely used [1]. Titanium oxide is a functional ceramic material that has attracted much attention in the last a few decades due to its unique properties [2–4]. In most cases, the material is used in the form of thin films or coatings on various substrates to study anticorrosive and light conduction properties [5]. In order to overcome the limitation of single component oxide layer on coatings, incorporation of nanocomposites may improve the surface protection [6].

Many attempts have been made to modify TiO<sub>2</sub> coatings by doping it with metallic and nonmetallic ions. A well-known corrosion inhibitor, CeO<sub>2</sub> is a promising choice to be incorporated into oxide films for a composite coating [7]. Synthetic ceramic coatings based on TiO<sub>2</sub> have been used to modify

the surface of austenitic stainless steels and other biomedical metals. Titania coatings are demonstrated to be hard, corrosion resistant and biocompatible material with photo-induced hydrophilicity [8–10]. TiO<sub>2</sub> has excellent chemical stability, heat resistance and low electron conductivity, making it an excellent anti-corrosion material. But the pure TiO<sub>2</sub> films are mostly used in catalyst chemistry while very few have been reported for protective coatings on steel substrate [11]. Organic-inorganic multilayer coating containing organically modified silicates, epoxy resins and TiO<sub>2</sub> nanocontainers loaded with 8-hydroxyquinoline was produced on AA2024-T3 substrates for anti-corrosion behavior [12].

One of the most important advantages of the sol-gel method is the possibility of using simple coating operations like immersion of the object in the solution followed by drying. The sol-gel deposition procedure requires relatively lower temperature when compared to chemical vapor deposition and therefore it is considerably less expensive. Perhaps the most important advantage of the sol-gel method is the possibility to control microstructure of the films [13].

In recent year's praseodymium compounds have attracted great attention as luminescent materials, catalysts, high-k gate dielectric materials, and opti-

cal filters [14]. This work reports the performance of active anti-corrosion coatings by forming a core-shell of  $\text{SiO}_2 @ \text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$  hybrid materials. The light rare earth elements Cerium, Praseodymium, and Neodymium have similar properties. The main reason for the choice praseodymium oxide is that it develops a green oxide coating when exposed air and thus may show corrosion resistance. The  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  modified with  $\text{TiO}_2$  could find a wider application in the area of paints and coatings. The anti-corrosion behavior of  $\text{SiO}_2 @ \text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$  hybrid coating on steel substrates was investigated in 0.5M of NaCl solution by electrochemical measurements. The results were utilized to quantify the corrosion protection efficiency and estimate the extent of coating degradation. To the best of our knowledge  $\text{SiO}_2 @ \text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$  hybrid materials have not been reported earlier. The synergistic effect of  $\text{SiO}_2 @ \text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$  renders a better anticorrosion behavior on the surface of coated substrate.

## MATERIALS AND METHODS

### Materials

The chemicals used for the preparation of silica sols using the precursors, such as 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS), octyltriethoxysilane (OTES), N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]aniline (TMPA) and zirconium (IV) propoxide (TPOZ) from Aldrich<sup>®</sup>, 2-butoxy ethanol ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$ ), Titanium isopropoxide ( $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ ), isopropanol ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) and hydrochloric acid (HCl), from MERCK, praseodymium oxide ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ) from s. d. Fine CHEM. LIMITED, Mumbai and double distilled water were used throughout the experiments.

### Substrate preparation

Stainless steel 304 (SS) with composition of Fe-Cr-Ni is 70–20–10 wt% had cut into 4 cm × 2 cm pieces. The SS substrates were polished with increasing grades of silicon carbide emery papers from 140 to 1200, were sonicated in acetone for 20 min, and were dried in oven.

### Preparation of $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$

About 12.5 ml of Titanium isopropoxide and 80 ml of isopropanol were taken to form a homogeneous solution. To the latter solution, 0.243g of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (9 wt%) was dispersed to get a dark brown color solution. The above solution was stirred for 5h, while stirring 1.5 mL of water (for hydrolysis) has been added in drop wise and ensures the complete precipitation. Then the mixture was transferred into a teflon lined stainless steel autoclave, sealed and heated at 120°C for 12h at the pressure of 18 psi. Precipitated titanium hydroxide along with praseodymium hydro-

xide was filtered, washed with distilled water and ethanol, and dried in air oven at 90°C for 12h. The precipitate was sintered at 450°C for 4h in a muffle furnace to get  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$ .

### Preparation of sol

The sol was prepared in two parts. In the first part a mixture of GPTMS/TMPA/OTES/2-butoxy ethanol in the molar ratio of 1:0.5:0.5:6 were taken and allowed to stir for 30 min at room temperature. The second part, TPOZ/2-butoxy ethanol/ $\text{H}_2\text{O}$  mixture was taken in the molar ratio of 0.5:6:4 and HCl (0.1M) was used as a catalyst and stirred separately for 30 min in ice bath to control the exothermic reaction. The part I was added drop wise into part II with constant stirring (To avoid agglomeration it must be added in drop wise). The whole set was in ice bath to avoid exothermic reaction.

The final sol was then stirred for 24h at room temperature. The resultant sol was a clear and homogeneous solution and referred as GPZ. GPZ was divided into two parts. To the different portion of the first part 0.25, 0.50, 0.75, and 1% by weight of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  was added. Then to the second part different concentration of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$  (0.25, 0.50, 0.75, and 1 wt%) was added. The above 8 compositions were stirred for 30 min and coated on the cleaned SS substrates by dip coating employing a withdrawal speed of 7 mm/s. The withdrawal speed above 7 mm/s, the coating gets peeled off while drying because of more thickness. So with the optimized withdrawal speed, films were dried at 150°C for 1h. The coated substrate (SS 304) was tested for corrosion and the composition was optimized. The sol with 0.75 wt% of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  and 0.5 wt% of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$  shows best results. These two samples were characterized further and referred as GPZ-Pr and GPZ-Pr-Ti are shown schematically in Figure 1.

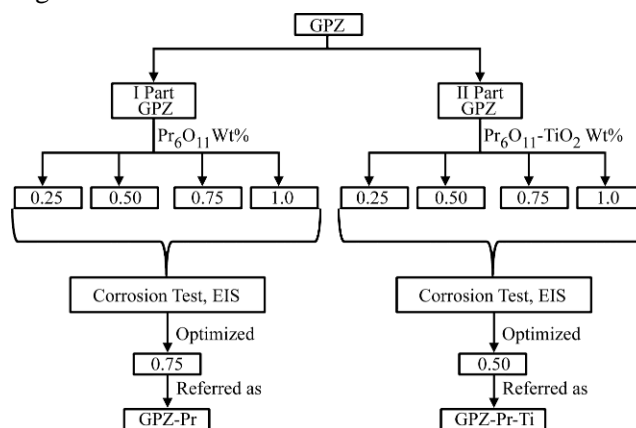


Fig. 1. Preparation of GPZ-Pr and GPZ-Pr-Ti.

### Characterization Methods

The morphology, size and structure of the synthesized particles were characterized by Transmis-



sion Electron Microscopy (TEM) (JEOL TEM 2010 UHR model) and Scanning Electron Microscope Microscopy (SEM, ZEISS, EVO MA15) were employed to analyze the distribution of nanocomposites in the silica network. The crystallographic patterns of coated films were analyzed by X-Ray Diffractometer (XRD) (Shimadzu, XD-D1 diffractometer). Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) (Avatar 303) which gave the information about various chemical bonds such as O-H, Si-C, C-H and Si-O-Si of the coated films. X-ray Photoelectron Spectra (XPS) of the catalysts were recorded using an ESCA-3 Mark II spectrometer (VG Scientific Ltd, England) using Al K $\alpha$  (1486.6 eV) radiation as the source. Thickness of the films was characterized by Mitutoyo absolute digimatic. Polarization tests were carried out for SS 304 substrates in 0.5M of NaCl solution. The potentiodynamic measurements were taken within the range of potential  $-0.5$  to  $+2.5$  mV. The salt spray technique was carried out using 3.5 wt% of NaCl solution at  $35^\circ\text{C}$ , in a Salt Spray Chamber supplied by ATLAS.

## RESULTS AND DISCUSSION

### FTIR analysis

FTIR spectra of GPZ, GPZ-Pr and GPZ-Pr-Ti are shown in Figure 2. From the figure it is clear that after modifying the surface with the nanocomposites adsorption band corresponding to O-H (around  $3425\text{ cm}^{-1}$ ) increases gradually because of the hydrophilic nature of  $\text{TiO}_2$ . The characteristic bands at  $1090$  and  $750$  correspond to the stretching, and bending of Si-O bonds respectively. The adsorption peaks at  $2927\text{ cm}^{-1}$  and  $2863\text{ cm}^{-1}$  are associated with C-H stretching modes which indicate the presence of long alkyl groups in the silica network. The bands at  $2926\text{ cm}^{-1}$  and  $2861\text{ cm}^{-1}$  show the C-H asymmetric and symmetric stretching frequencies, and that at  $1462\text{ cm}^{-1}$  and  $694\text{ cm}^{-1}$  correspond to C-H symmetric and asymmetric bending, respectively. The O-H band in GPZ-Pr-Ti got increased compared to GPZ and GPZ-Pr, which confirms the hydrophilic nature of  $\text{TiO}_2$ . Because of the hydrophilic surface it's used for self-cleaning behavior. Peaks at  $2926$  and  $2865\text{ cm}^{-1}$  correspond to C-H stretching mode also got increased compared to other peaks which confirms the good cross-linking between the nanocomposites and the silica network. The strong band observed at  $1107\text{ cm}^{-1}$  indicates the presence of Si-O-Si moiety. The wave number of  $940\text{--}960$  and  $1080\text{--}1105\text{ cm}^{-1}$  in Fig. 1 indicate the band for Ti-O-Si and Si-O-Si bond, respectively. The band for Ti-O-Si vibration is observed due to the higher quantity of  $\text{SiO}_2$ . The band intensity for Si-O-Si vibration increases with an increase of the silica con-

tent. This result suggests that the silica exists as a segregated amorphous phase in the anatase titania particles and some fraction of metal-O-metal bonding are Ti-O-Si. The broad absorption peak appearing near  $3400\text{ cm}^{-1}$  relates to a stretching vibration of Ti-OH and Pr-OH group. Bands at  $778$  and  $1276\text{ cm}^{-1}$  correspond to Si-CH $_3$  groups where the peaks got increased from GPZ to GPZ-Pr-Ti due to increase in cross-linking.

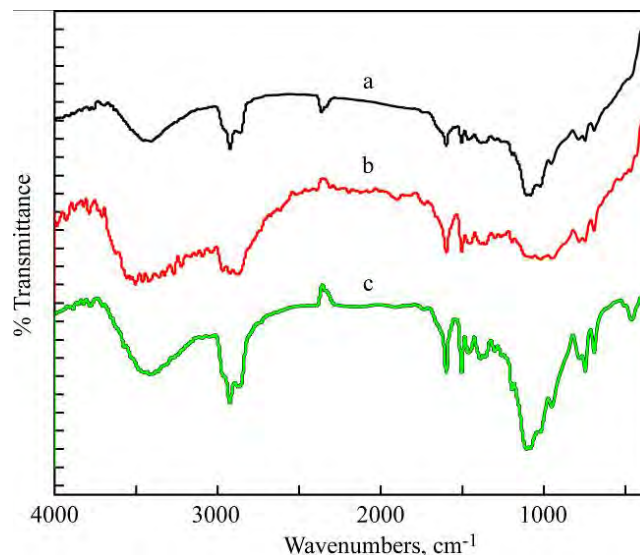


Fig. 2. FTIR spectra of (a) GPZ; (b) GPZ-Pr and (c) GPZ-Pr-Ti.

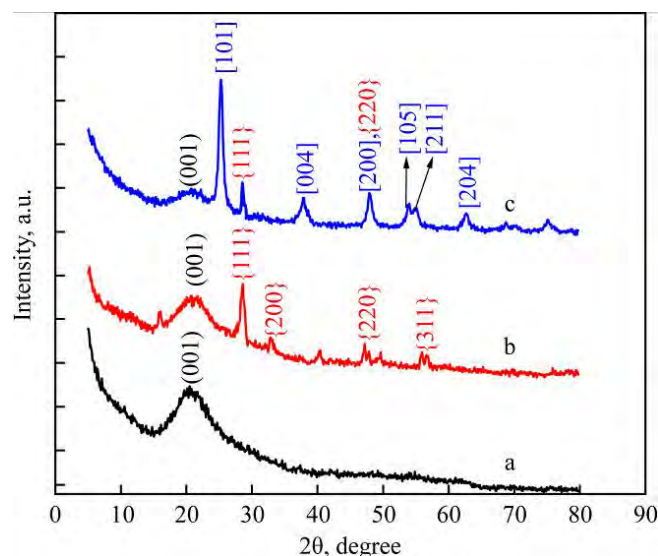
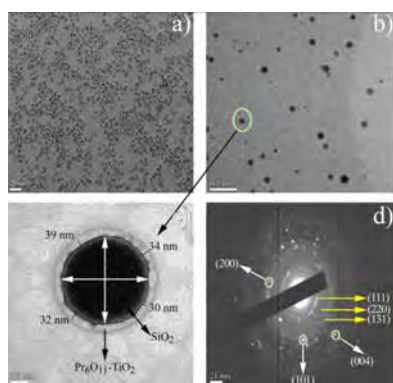


Fig. 3. XRD patterns of (a) GPZ; (b) GPZ-Pr and (c) GPZ-Pr-Ti.

### XRD analysis

The phase structures of different siloxane coatings were investigated by X-Ray Diffractogram (XRD) as shown in Figure 3. The  $\text{SiO}_2$  @  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$  core-shell nanostructured present in GPZ-Pr-Ti are compared with GPZ and GPZ-Pr. In GPZ no diffraction regards nanocomposites, only one broad peak around  $20^\circ$  corresponds to the typical diffraction of amorphous  $\text{SiO}_2$  group [001]. In Fig. 3b except the broad peak around  $20^\circ$ , all the

other peaks can be attributed to the pure cubic phase of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . The  $2\theta$  peaks at the values of 28.05, 32.62, 46.74 and 55.74° correspond to the diffraction planes of [111], [200], [220] and [311] of the crystalline  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  species respectively. The diffraction peaks in Fig. 3c show the mixed patterns of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . For  $\text{TiO}_2$  at 25.22, 37.74, 47.93, 53.85, 55.13 and 62.73° corresponds to the diffraction planes of [101], [004], [200], [105], [211] and [204] of anatase  $\text{TiO}_2$ , respectively. [(JCPDS Card No. 71–1169)]. Few peaks of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  absolutely match with  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2\text{@SiO}_2$ , but no intense peak of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  is shown in GPZ-Pr-Ti, this is probably due to the low  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  doping content and the data may also imply that the  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$  oxides are well dispersed within the  $\text{SiO}_2$  phase. There is no remarkable shift in the diffraction peaks, and the other crystalline impurities are not observed. After the addition of nanocomposites there is an increase in crystalline behavior of materials. It is important that the increase in crystalline is the most exaggerated when the concentration of nanocomposites increases beyond the optimized ratio and it may cause defects to the coating. Beside the crystallinity, stress and strain are other important parameters in coating characterization.



**Fig. 4.** TEM images of (a)  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$ ; (b) GPZ-Pr-Ti 0.2  $\mu\text{m}$ ; (c) GPZ-Pr-Ti-100 nm and (d) SAED pattern.

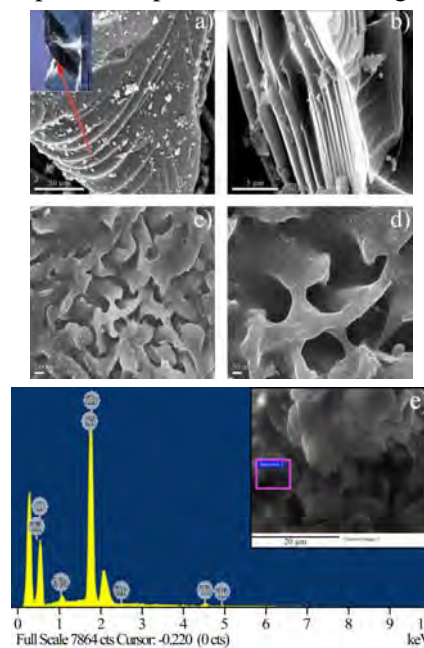
### TEM

To visualize the core-shell structure of  $\text{SiO}_2\text{@Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$  particles TEM was performed. Representative TEM micrographs of the  $\text{SiO}_2$  particles coated by  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$  shells are shown in Figure 4. The structural morphology of pure  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$  nanocomposites in the absence of siloxane network has shown in Figure 4a. The core-shell structure of the  $\text{SiO}_2\text{@Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$  particles can be seen clearly due to the different electron penetrability for the cores and shells (Fig. 4b,c). The cores are black spheres with an average thickness of 450 nm ( $\text{SiO}_2$ ) and the shells have gray color with an average thickness of 45 nm ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$ ). The electron diffraction rings with some disorder in Fig. 3d are shown, just to demonstrate the coexistence of crystalline phase ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$ ) and amorphous phase ( $\text{SiO}_2$ ) in the interface region of the core-shell particles.

Selected area electron diffraction pattern (SAED) from the  $\text{SiO}_2$  matrix along with  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$  is also included in Figure 4d. The three rings that are clearly visible in the diffraction pattern correspond to the first three strongest reflections of Si that were formed by reflections from the {111}, {220} and {311} atomic planes with a spacing of 0.314, 0.192 and 1.64 nm respectively. The SAED pattern exhibits a number of bright spots arranged in concentric rings, which correspond to the {111}, {220} and {311} planes of  $\text{SiO}_2$ .

### SEM

The surface morphology of the prepared sol-gel composites was examined using FE-SEM analysis was presented in Figure 5. The morphology of GPZ shows the large particles of siloxane and GPZ-Pr shows the large particles of siloxane with layered flake structure due to  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  was shown in Fig. 5a,b, which are more loosely packed. It looks like a unique body shape of a Sperm Whale (given in inset Figure 5a). But in Fig. 5c,d,  $\text{SiO}_2\text{@Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$  shows the more densely packed with the uniform distribution of nanocomposites throughout the siloxane network. The surface morphology of GPZ-Pr-Ti indicates the advantageous effect of  $\text{SiO}_2$  functionalization on surface structure. There is an increased tendency for the presence of numerous primary particles of small diameter in  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$  around  $\text{SiO}_2$ . It is interesting to note that modification with silicone practically restricted the tendency for particle agglomeration. Energy dispersive spectroscopy is generally accurate up to trace amounts of metal present in the surface of base materials. The EDS recorded from the selected area (Fig. 5e) reveals the presence of Si, Ti, Zr and O in the catalyst. Zirconium appears due to the presence of zirconium (IV) propoxide precursor present in the sol (Figure 5e).



**Fig. 5.** SEM images of (a) GPZ; (b) GPZ-Pr; (c) GPZ-Pr-Ti (50 KX); (d) GPZ-Pr-Ti (100 KX) and (e) EDAX for GPZ-Pr-Ti.

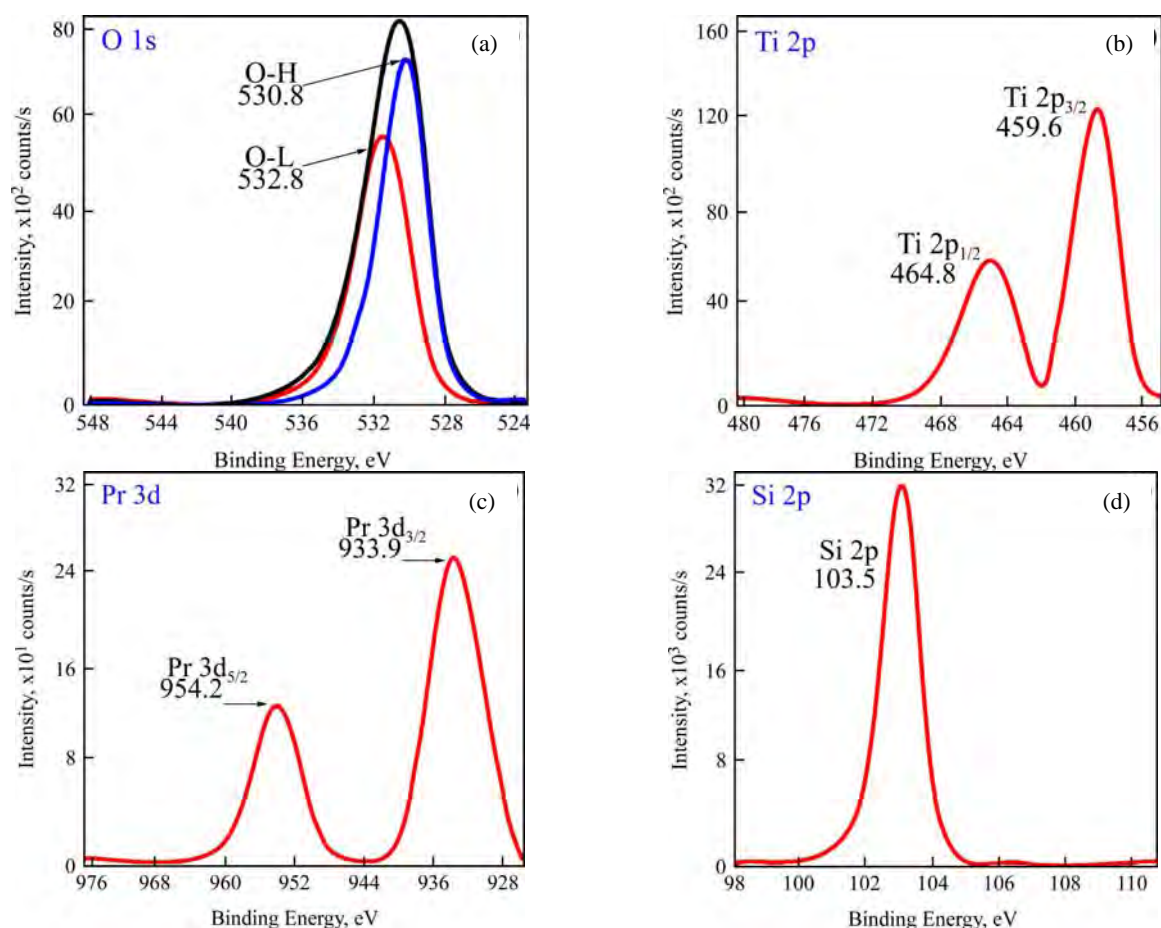


Fig. 6. XPS analysis of  $\text{SiO}_2$  @  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ - $\text{TiO}_2$  matrix (a) survey spectrum; (b) O 1s; (c) Ti 2p; (d) Pr 3d and (e) Si 2p.

### XPS analysis

XPS is a sensitive tool for the analysis of the chemical compositions of materials and hence XPS spectra of the  $\text{SiO}_2$  @  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ - $\text{TiO}_2$  composites were recorded in order to gain more structural information as shown in Figure 6. The O 1s profile is asymmetric and can be fitted to two symmetrical peaks  $\alpha$  and  $\beta$  located at 530.8 and 532.8 eV, respectively, indicating two different kinds of O species in the sample (Figure 6a). The peaks  $\alpha$  and  $\beta$  should be associated with the lattice oxygen ( $\text{O}_L$ ) of  $\text{TiO}_2$  and chemisorbed oxygen ( $\text{O}_H$ ) caused by the surface hydroxyl [15] respectively. In Fig. 6b,c,d, the high-resolution binding energy spectra for Ti, Pr and Si species are shown, respectively. Two symmetric peaks at 459.6 and 464.8 eV in the high resolution XPS spectrum of Ti 2p are assigned to  $\text{Ti } 2p_{3/2}$  and  $\text{Ti } 2p_{1/2}$ , indicating the existence of  $\text{Ti}^{2+}$  in the  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ - $\text{TiO}_2$  (Fig. 6b) [16]. Two symmetric peaks at 933.9 and 954.2 eV, which represent the  $3d_{3/2}$  and  $3d_{5/2}$  electrons of Pr, (Fig. 6c) respectively. According to the results of He et al., we assign the signals at ca. 933.9 and 954.2 eV to  $\text{Pr}^{4+}$  [17]. There is an increase in the values of the binding energy of Ti 2p and Pr 3d but a slight decrease in the value of the binding energy of Si 2p. So interaction should exist among  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  and  $\text{SiO}_2$  which cause the change of binding

energies of Ti, Pr and Si, i.e., it may confirm that  $\text{SiO}_2$  @  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ - $\text{TiO}_2$  thereby leading the interaction to a certain extent among them.

### Thickness measurements

Thickness of the silane/nanoparticles films was estimated using Mitutoyo absolute digimatic. Nanoparticles has played an important role to increase the viscosity of the sol (thickness is directly proportional to viscosity). The thickness of GPZ-Pr films is higher than GPZ films (GPZ – 2.02  $\mu\text{m}$  and GPZ-Pr – 2.76  $\mu\text{m}$ ). Moreover the formation of core-shell ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ - $\text{TiO}_2$ ) further increased the film thickness to 3.55  $\mu\text{m}$ . These may be attributed to increase in viscosity of the solution in presence of nanoparticles, thus giving a thick coating at the same withdrawal speed. Since no agglomeration of particles was observed in the silane coating and it may be concluded that, the coating is homogenous with uniform thick films and make the way easier to prevent it corroding.

### Corrosion studies

EIS measurements were carried out to evaluate the coating performance and corrosion resistance of uncoated and coated SS 304 in 0.5M of NaCl solution. Nyquist plot for bare SS 304, GPZ, GPZ-Pr

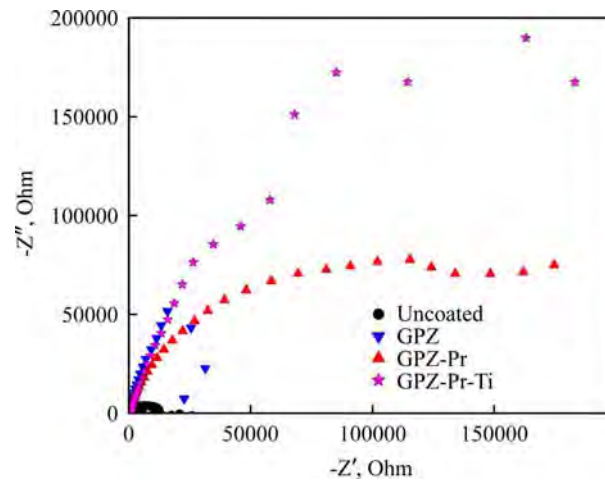


Fig. 7. Nyquist plots for Uncoated, GPZ, GPZ-Pr and GPZ-Pr-Ti.

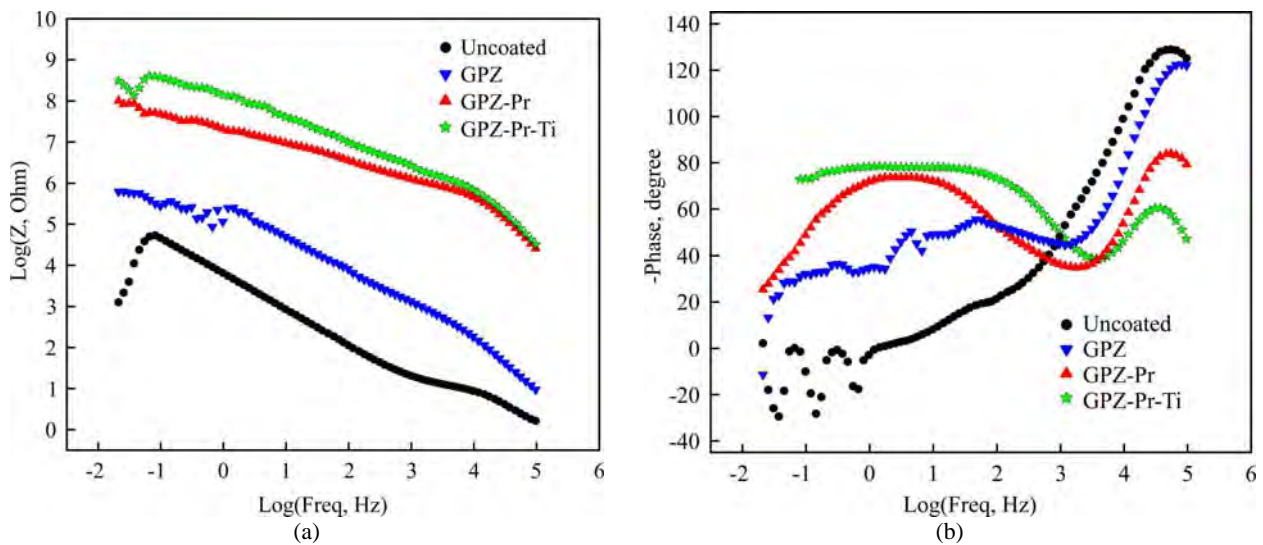


Fig. 8. Bode plots showing the (a) absolute impedance and (b) phase angle.

and GPZ-Pr-Ti are shown in Figure 7. The bare SS 304 showed a depressed semicircle which represents the surface heterogeneity and interfacial (corrosion) process of the system, i.e., charge transfer resistance due to metal corrosion and the double layer capacitance of the liquid/metal interface [18]. Therefore, all coating systems have higher corrosion resistance than the control (bare SS 304) which demonstrates poor barrier properties resulting in insufficient corrosion resistance. The highest resistance value was obtained for the GPZ-Pr-Ti coating, followed by the lowest resistance values of uncoated and GPZ. The incorporation of nanocomposites allows homogeneous dispersion within the sol-gel matrix resulting in a better integrity and stability of the coating matrix. Furthermore, nanoparticles  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (GPZ-Pr) provide larger interfacial area between the sol-gel matrix and the nanoparticles surface that allows the diffusion of aggressive electrolyte species towards the metal substrate. To make the diffusion path small the  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  were doped with  $\text{TiO}_2$  and make the core-shell around the  $\text{SiO}_2$  particle then there will be a less interfacial area between the sol-gel matrix and the nanoparticles surface.

Consequently, less diffusion paths are present in the coatings GPZ-Pr-Ti which restrict the diffusion of aggressive electrolyte species towards the metal substrate. The good barrier properties of the coatings with the nanocomposites (GPZ-Pr-Ti) give the good inhibiting effect. The positive effect of the inhibiting species relies on their release upon the onset of corrosion. The release inhibitor molecules form a layer on the metal surface, which terminate the corrosion processes and restore partially the coating barrier properties in the damaged coating area.

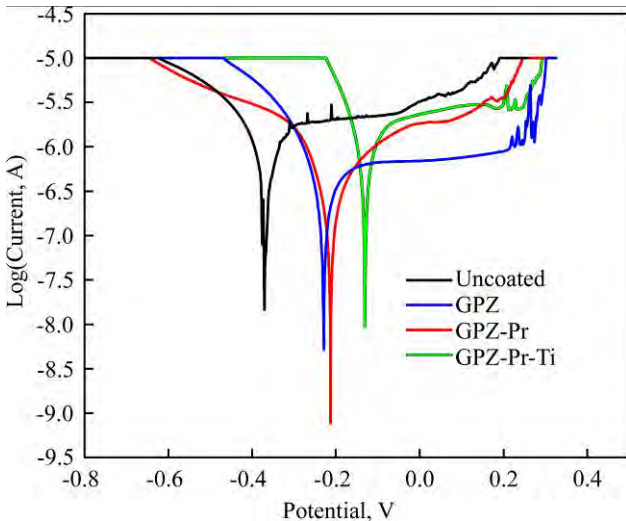
The impedance spectra of SS 304 coated with intact sol-gel coatings containing nanocomposites in 0.5M of NaCl solution are represented in the form of Bode plots in Figure 8. It could be visualized, GPZ-Pr-Ti showed increases in maximal phase angle value for better coating and barrier properties (Figure 8b). The high frequency time constant can be ascribed to the sol-gel coating capacitance and the low frequency time constant to the capacitance of the intermediate oxide layer at the metal-coating interface. As a result, sufficient coating barrier properties are revealed by good pore resistance resulting in higher  $|Z|$  values measured for the

GPZ-Pr-Ti coatings, which account for the better barrier properties than the other coatings (Figure 8a).

The potentiodynamic polarization curves for Bare SS 304, GPZ, GPZ-Pr and GPZ-Pr-Ti in 0.5M of NaCl solution are shown in Figure 9. These polarization curves showed the positive shift in the corrosion potential ( $E_{corr}$ ) and substantial reduction in corrosion current ( $I_{corr}$ ) up to  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2 @ \text{SiO}_2$ . The values of  $E_{corr}$  increase from Bare SS 304 to GPZ-Pr-Ti. If the concentrations of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$  increase beyond optimized weight percent, there is effect in the coatings due to the deterioration of the integrity and there is a possibility for agglomeration in nanocomposites at higher concentration. The protection efficiency ( $PE$ ) of the coatings was calculated by using the formula (Equation 1):

$$PE(\%) = \frac{I_{corr, bare} - I_{corr, coated}}{I_{corr, bare}} \times 100. \quad (1)$$

Where  $I_{corr, bare}$  and  $I_{corr, coated}$  are the corrosion current density for uncoated and coated SS 304, respectively.



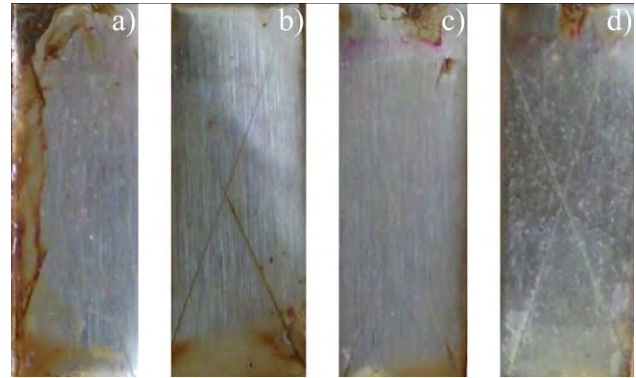
**Fig. 9.** Potentiodynamic polarization scans for Uncoated, GPZ, GPZ-Pr and GPZ-Pr-Ti.

**Table.** Electrochemical parameters obtained from the polarization measurements in 0.5M of NaCl solution.

Sample	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Protection	Corrosion rate
Efficiency (%) (mm/y)				
Bare SS 304	-370	5.626	–	0.063
GPZ	-229	4.987	11.35	0.055
GPZ-Pr	-213	2.679	52.38	0.030
GPZ-Pr-Ti	-132	0.126	97.76	$1.414 \times 10^{-3}$

The polarization curves and the calculated Tafel parameters of the samples after immersion in 0.5M of NaCl solutions are summarized in Table.  $E_{corr}$  for bare and GPZ were determined as -370 mV and -229 mV, respectively.  $E_{corr}$  is a measure of the tendency of the sample to corrode and the protection efficiency of coatings. As the value of  $E_{corr}$  becomes

more positive, the efficiency of protection increases. The positive shift in  $E_{corr}$  suggests an efficient protection of stainless steel by sol-gel coatings. Also, the measured corrosion for GPZ (i.e.,  $4.987 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) is lower than the corrosion current for bare SS 304 (i.e.,  $5.626 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). After the addition of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$  nanocomposites, there is a positive shift in  $E_{corr}$  value as well as a decrease in corrosion current. As shown in Table, the protection efficiency for GPZ-Pr-Ti is calculated as 97.76%, which is much higher than the protection efficiency of GPZ (11.35%). The corrosion rate is known to significantly decrease after the addition of the nanocomposites ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$ ). These results show the effect of preventing water from diffusing through the coating. The surfaces are deprived of oxygen and thus, extend at which the cathodic reaction happens is very limited. The protection efficiency and corrosion rate results reveal that the GPZ-Pr-Ti coated on SS 304 effectively protects the substrate and improves the corrosion resistance due to the homogeneous distribution of nanocomposites and relatively less porous surface of GPZ-Pr-Ti hindered the access of electrolyte to the substrate.



**Fig. 10.** Corrosion tested substrate after 480h in the salt spray chamber (a) Uncoated SS 304; (b) GPZ; (c) GPZ-Pr and (d) GPZ-Pr-Ti.

#### Salt spray test

The more traditional salt spray technique was used to investigate the corrosion performance of the  $\text{SiO}_2 @ \text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$  films coated on SS 304. The coated plates were exposed in salt spray chamber for 480h (20 days) are shown in Fig. 10 (taped areas were cropped and specifically corrosion affected portions were taken). It can be clearly seen that GPZ-Pr-Ti exhibits less corrosion and retains their coating without any peel and crack on the surface. The bare SS 304 on contrast exhibits early signs of corrosion. The EIS results are in good agreement with visual observation. Therefore, the data confirm that  $\text{SiO}_2 @ \text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$  coatings have good anti-corrosion behavior facilitating the corrosion inhibition comrade when compare to the other silane coatings.

## CONCLUSIONS

This work illustrates the encapsulation of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$  by  $\text{SiO}_2$  layer to form core-shell microstructures. The superior performance can be attributed to the siloxane coatings combined with  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$  to protect the substrate anodically. The fabrication process was easily controlled by varying the composition of nanocomposites. The results indicated that the optimal composition of  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$  (0.5 wt%)/ $\text{SiO}_2$  showed an excellent anticorrosion effect for SS 304 in 0.5M NaCl solution. In comparison, GPZ and GPZ-Pr deteriorate the coating integrity by introducing diffusion paths for aggressive electrolyte species, which results in a loss of anti-corrosion efficiency. The best passive and active corrosion resistances were provided by the GPZ-Pr-Ti coating, as determined by EIS analysis. To the best of our knowledge,  $\text{SiO}_2$  @  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$  hybrid materials have not been reported earlier. It is believed that this offer an effective strategy and promising industrial application for fabricating anticorrosion coatings on other metallic materials.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to the Defence Research and Development Organization (DRDO), Government of India, New Delhi for their financial support.

## REFERENCES

- Guin A.K., Nayak S., Rout T.K., Bandyopadhyay N. and Sengupta D.K. Corrosion Resistance Nano-hybrid Sol-Gel Coatings on Steel Sheet. *ISIJ Int.* 2011, **51**(3), 435–440.
- Celik E., Yildiz A.Y., Ak Azem N.F., Tanoglu M., Toparli M., Emrullahoglu O.F. and Ozdemir I. Preparation and Characterization of  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  thin Films on Glass Substrate for Photocatalytic Applications. *Mater Sci Eng.* 2006, **129**, 193–199.
- Leng Y.X., Huang N., Yang P., Chen J.Y., Sun H., Wang J., Wan G.J., Leng Y. and Chu P.K. Influence of Oxygen Pressure on the Properties and Biocompatibility of Titanium Oxide Fabricated by Metal Plasma Ion Implantation and Deposition. *Thin Solid Films.* 2002, **420**, 408–413.
- Khojier K., Savaloni H., Kangarloo H., Ghoranneviss M. and Yari M. Influence of Annealing Temperature on the Nanostructure and Corrosivity of Ti/Stainless Steel Substrates. *Appl Surf Sci.* 2008, **254**, 2528–2533.
- Sheng Y., Liang L., Xu Y., Wu D. and Sun Y. Low-temperature Deposition of the High-performance Anatase-titania Optical Films via a Modified Sol-gel Route. *Opt Mater.* 2008, **30**, 1310–1315.
- Yun H., Li J., Chen H. and Lin Ch. A Study on the N-, S- and Cl-modified Nano- $\text{TiO}_2$  Coatings for Corrosion Protection of Stainless Steel. *Electrochim Acta.* 2007, **52**, 6679–6685.
- Johnson B.Y., Edington J. and O'Keefe M.J. Effect of Coating Parameters on the Microstructure of Cerium Oxide Conversion Coatings. *Mater Sci Eng.* 2003, **A361**, 225–231.
- Balamurugan A., Kannan S. and Rajeswari S. Evaluation of  $\text{TiO}_2$  Coatings Obtained Using the Sol-gel Technique on Surgical Grade Type 316L Stainless Steel in Simulated Body Fluid. *Mater Lett.* 2005, **59**, 3138–3143.
- Karpagavalli R., Zhou A.H., Chellamuthu P. and Nguyen K. Corrosion Behavior and Biocompatibility of Nanostructured  $\text{TiO}_2$  Film on  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ . *J Biomed Mater Res.* 2007, **83A**, 1087–1095.
- Permpoon S., Fallet M., Berthome G., Baroux B., Joud J.C. and Langlet M. Photo Induced Hydrophilicity of  $\text{TiO}_2$  Films Deposited on Stainless Steel via Sol-gel Technique. *J Sol-Gel Sci Techn.* 2005, **35**, 127–135.
- Nazeri A., Trzaskoma P.P. and Bauer D. Synthesis and Properties of Cerium and Titanium Oxide thin Coatings for Corrosion Protection of 304 Stainless Steel. *J Sol-Gel Sci Technol.* 1997, **10**, 317–331.
- Mekeridis E.D., Kartsonakis I.A. and Kordas G.C. Multilayer Organic-inorganic Coating Incorporating  $\text{TiO}_2$  Nanocontainers Loaded with Inhibitors for Corrosion Protection of AA2024-T3. *Prog Org Coat.* 2012, **73**, 142–148.
- Legrand C., Malibert C. and Bach S. Elaboration and Characterization of thin Films of  $\text{TiO}_2$  Prepared by Sol-gel Process. *Thin Solid Films.* 2002, **418**, 79–84.
- Zhai T., Xie S., Lu X., Xiang L., Yu M., Li W., Liang C., Mo C., Zeng F., Luan T. and Tong Y. Porous  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  Nanostructures as High-Efficiency Adsorbents for Dye Removal. *Langmuir.* 2012, **28**, 11078–11085.
- Moudler J.F., Stickle W.F., Sobol P.E. and Bomben K.D. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy.* (Ed.: J. Chastain), Perkin-Elmer, Corp: Eden Prairie, 1992. P. 261.
- Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E. and Moulder J.F. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.* Perkin Elmer, Eden Prairie, 1979. pp. 81.
- He H., Dai H.X., Wong K.W. and Au C.T.  $\text{RE}_{0.6}\text{Zr}_{0.4-x}\text{Y}_x\text{O}_2$  (RE = Ce, Pr;  $x = 0, 0.05$ ) Solid Solutions: An Investigation on Defective Structure, Oxygen Mobility, Oxygen Storage Capacity, and Redox Properties. *Appl Catal A-Gen.* 2003, **251**, 61–74.
- Madhankumar A. and Rajendran N. A Promising Copolymer of *p*-phenyldiamine and *o*-aminophenol: Chemical and Electrochemical Synthesis, Characterization and its Corrosion Protection Aspect on Mild Steel. *Synt Met.* 2012, **162**, 176–185.

Received 18.11.14

Accepted 06.02.15

## Реферат

В статье описывается попытка разработки антикоррозионных покрытий для стали SS 304 на основе силиконовых композиционных пленок с  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$  наночастицами, получаемых золь-гель методом.

Показано, что при использовании нанокompозитов из оксида празеодима, легированного оксидом титана ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$ ), внедренных в гибридный золь-гель слой, достигается эффективная защита от коррозии нижележащей стальной подложки. Влияние  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$  дает удивительные аспекты на основе активных антикоррозионных покрытий. Силиказоль обрабатывали  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$  для достижения содержания 0–1% мас. нанокompозитов. Влияние различного содержания нанокompозитов на матрицу из диоксида кремния для повышения антикоррозионной стойкости исследовали с помощью электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). Нанокompозиты  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$ , внедренные в гибридной золь-гель слой,

эффективно защищают подложку от коррозии. Результаты показали значительное улучшение антикоррозионных свойств с ростом содержания добавок вплоть до оптимизированной концентрации нанокompозитов. Для характеристики морфологии поверхности легированных и нелегированных покрытий применяли просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) и сканирующую электронную микроскопию (СЭМ). Исследования показали, что наличие синергетического эффекта между  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-TiO}_2$  и силоксановой матрицей приводит к самовосстановлению покрытий.

*Ключевые слова:* золь-гель процесс, антикоррозия, нанокompозиты, электрохимическая импедансная спектроскопия.

# Исследование механизмов развития барьерного разряда в системе «игла-плоскость»

О. А. Емельянов, М. В. Шемет

*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
ул. Политехническая, 29, г. Санкт-Петербург, 195251, Россия, e-mail: [oaemel@gmail.com](mailto:oaemel@gmail.com)*

Экспериментально исследовано развитие барьерного разряда (БР) на трех моделях: «игла – полимерный барьер – плоскость», «игла – субмиллиметровый воздушный зазор – полимерный барьер – плоскость» и «игла – субмиллиметровый воздушный зазор – металлический диск – полимерный барьер – плоскость». Первая модель характеризовалась наличием поверхностной фазы БР, вторая – поверхностной и объемной, а третья – только объемной. В качестве барьера использовалась пленка полиэтилентерефталата толщиной 100 мкм. Экспериментальная установка позволяла надежно измерять основные характеристики разрядного явления: напряжение возникновения разряда; разрядный импульс тока; заряд, перенесенный в цепи в процессе разряда; пространственное распределение поверхностной плотности заряда на барьере. Экспериментально показано, что основную роль в процессе развития БР играет поверхностная фаза разряда. Полученные данные указывают на тот факт, что расположение металлического диска с плавающим потенциалом на поверхности барьера обеспечивает условия для возникновения тлеющего разряда атмосферного давления.

*Ключевые слова: барьерный разряд, тлеющий разряд атмосферного давления, полимер, стример.*

УДК 533.9

## ВВЕДЕНИЕ

Барьерный разряд (БР) развивается в условиях, когда хотя бы один из электродов покрыт диэлектриком. За последние 10–15 лет наблюдается рост числа исследований БР вследствие его широкого использования в практических целях, например для получения озона, модификации поверхности материалов, накачки CO<sub>2</sub> лазеров и УФ-эксимерных ламп, создания плазменных дисплеев, очистки, разрушения летучих органических соединений [1, 2]. Последние исследования направлены на развитие биомедицинских приложений и систем управления воздушными потоками [3, 4]. В зависимости от практического приложения размер разрядного промежутка варьируется в диапазоне ~ 0,1–100 мм. В качестве материала барьера обычно используются стекло, кварц, керамика, эмаль или полимеры [5]. В зависимости от рабочего газа, поверхностных свойств диэлектрика и условий работы барьерный разряд может существовать в двух различных режимах: диффузном и филаментарном. Диффузный режим разряда можно получить только при соблюдении специальных условий [6, 7]. В данном случае разряд может развиваться как в форме тлеющего разряда, характеризующегося высоким катодным падением потенциала, так и в форме таунсендовского разряда, когда пространственный заряд практически не оказывает влияния на внешнее поле [8]. Филаментарный режим наблюдается при атмосферном дав-

лении в виде множества случайно распределенных по поверхности диэлектрика одиночных микрозарядов (так называемых токовых филаментов) с радиусом канала порядка 0,1 мм и длительностью 1–100 нс [9]. Следует отметить, что микрозаряд характеризуется двумя фазами развития. Первая (объемная фаза) характеризуется стримерным пробоем газового промежутка, а вторая (поверхностная фаза) связана с дальнейшим развитием стримерных разрядов по поверхности барьера. Известно, что одним из условий возникновения лавинно-стримерного перехода является достижение критического числа электронов в головке лавины порядка 10<sup>8</sup> [см., напр., 10]. При дальнейшем развитии стримера число носителей в головке слабо меняется, поэтому на поверхности барьера должно накопиться несколько десятков пико-кулонов ( $=10^8 \times 1,6 \cdot 10^{-19}$ ). Однако ранее выполненные исследования [11, 12] показали, что значение величины поверхностного заряда может достигать единиц нано-кулонов, при этом его характерный пространственный масштаб лежит в миллиметровом диапазоне и значительно превышает диаметр стримерного канала (~ 0,1 мм). Таким образом, можно предположить, что основной вклад в разрядный ток и процесс накопления заряда в БР дает именно поверхностный разряд (поверхностная фаза), а не пробой воздушного промежутка (объемная фаза). Для подтверждения этой гипотезы и выяснения количественных характеристик развития объем-



ной и поверхностной фаз БР были проведены специальные экспериментальные исследования, результаты которых и обсуждаются в настоящей статье.

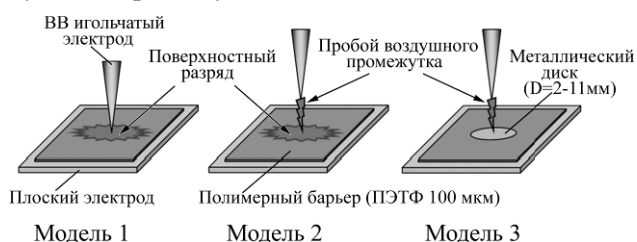
## 1. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные исследования были проведены для трех экспериментальных моделей (рис. 1), конфигурация электродов которых представляла собой систему «игла – плоскость»:

1) система «игла – полимерный барьер – плоскость» – игольчатый электрод располагался вертикально непосредственно на поверхности барьера, тем самым обеспечивая условия для развития только поверхностного разряда. Эту ситуацию можно рассматривать как физическое моделирование касания барьера головкой стримера;

2) система «игла – воздушный зазор – полимерный барьер – плоскость» – исследовался традиционный филамент БР в условиях неоднородного поля при несимметричной конфигурации электродов;

3) система «игла – воздушный зазор – металл – полимерный барьер – плоскость» – на поверхность барьера напылялся алюминиевый электрод дисковой формы. Диаметр электрода ( $D$ ) составлял 2–11 мм, а толщина – 20 нм. Игла располагалась непосредственно над центром диска, при этом между иглой и барьером устанавливался требуемый воздушный зазор. В данных условиях развитие поверхностного разряда затруднено, поэтому описываемая модель характеризовалась только развитием разряда в воздушном промежутке.



**Рис. 1.** Экспериментальные модели: модель 1 – поверхностный разряд (ПР); модель 2 – барьерный разряд; модель 3 – пробой воздушного промежутка (ПВ).

В качестве барьера, располагаемого непосредственно на поверхности плоского электрода, для всех моделей использовался полиэтилентерефталат толщиной 100 мкм.

Радиус закругления иглы составлял 40 мкм. Размер воздушного зазора ( $h$ ) во второй и третьей моделях составлял 100 или 300 мкм. Измерения основных электрических характеристик разряда (напряжения возникновения разряда ( $U_{BR}$ ); разрядного импульса тока; заряда, про-

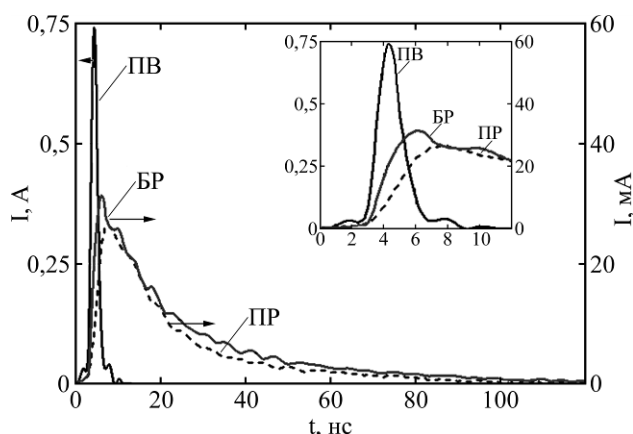
текшего в цепи во время разряда; пространственного распределения поверхностной плотности заряда, накапливающегося на поверхности диэлектрического барьера), проводились в лабораторных условиях с помощью экспериментальной установки, подробно описанной в [13]. Параллельно электродным системам включалась емкость связи (95 пФ), обеспечивающая необходимую подпитку энергии для развития разряда.

К электродам прикладывалось линейно нарастающее напряжение (скорость подъема  $\sim 100$  В/с) до момента возникновения разряда. После завершения разрядного процесса оно отключалось. Импульс тока разряда определялся по изменению напряжения на малоиндуктивном низкоомном шунте (50 Ом), подключенном к плоскому электроду. Значение напряжения регистрировалось с помощью осциллографа LeCroy WaveJet-322 (2 Гвыб/с). Максимальная чувствительность метода регистрации тока – 0,2 мА. При этом значение постоянной времени измерения импульсного тока составило порядка 700 пс, что позволило надежно измерять процессы в наносекундном масштабе времени.

Измерение накопленного поверхностного заряда осуществлялось посредством сконструированного емкостного вращающегося зонда с диаметром сканирующего электрода 0,7 мм. Для повышения разрешающей способности зондовой методики было разработано программное обеспечение, основанное на методе регуляризации Тихонова.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 2 совместно представлены осциллограммы разрядного тока для трех исследуемых моделей.



**Рис. 2.** Осциллограммы разрядного тока для трех исследуемых моделей: ПР (поверхностный разряд) –  $h = 0$  мм,  $U_{BR} = 1280$  В; БР –  $h = 100$  мкм,  $U_{BR} = 1440$  В; ПВ (пробой воздушного зазора при наличии дискового электрода) –  $h = 100$  мкм,  $U_{BR} = 1140$  В,  $D = 2,7$  мм.

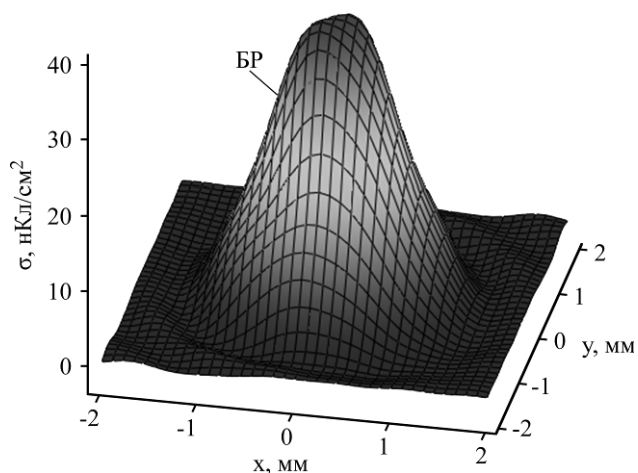
Видно, что в случае барьерного (БР) и поверхностного (ПР) разрядов импульсы тока

близки друг другу. Амплитуда составила около 30 мА, а длительность – порядка 100 нс. Это предсказуемый результат. Прорастание стримера по направлению к барьеру можно рассматривать как перемещение иглы. После достижения стримером диэлектрика инициируется развитие поверхностного разряда, что и будет наблюдаться в случае расположения иглы на барьере, то есть в первой модели. Дальнейшее развитие процесса и его последующее затухание в обоих случаях определяются поверхностными свойствами барьера и величиной приложенного напряжения. Таким образом, основным отличием для двух моделей является отсутствие фазы пробоя воздушного промежутка, то есть пересечения промежутка стримером. Действительно, разница величин перенесенного в цепи заряда на начальном этапе от 3 до 7 нс составила  $\sim 80$  пКл, что близко к объему заряда, переносимого головкой стримера.

В третьем случае, то есть при наличии дискового электрода на барьере, полуширина разрядного импульса тока составила 2–3 нс, амплитуда – 0,75 А. Столь существенные изменения объясняются сменой механизма разряда вследствие наличия электрода с плавающим потенциалом, обеспечивающего практически мгновенный «отток» оседающего заряда от оси разряда. Это способствовало сдерживанию нарастания осевого запирающего поля, которое, в свою очередь, оказывает основное влияние на затухание разряда.

Отметим, что данный эффект наблюдался и при отрицательной полярности иглы.

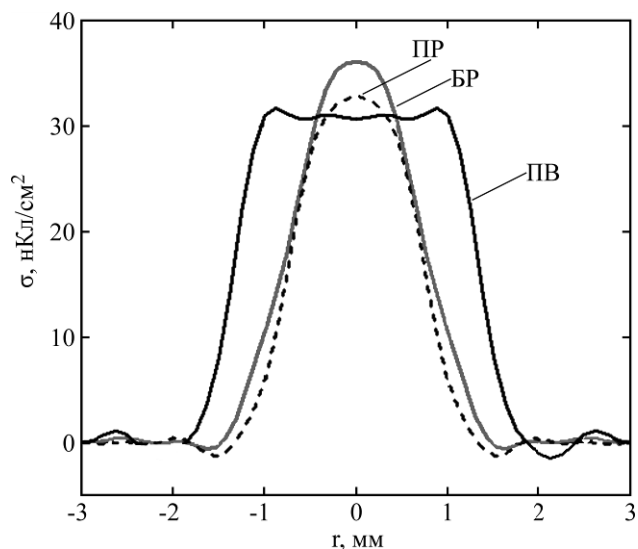
В качестве примера на рис. 3 представлено пространственное распределение поверхностной плотности заряда, накопленного при развитии БР в воздушном зазоре 100 мкм.



**Рис. 3.** Пространственное распределение поверхностной плотности заряда, накопленного в результате развития БР ( $h = 100$  мкм,  $U_{БР} = 1440$  В).

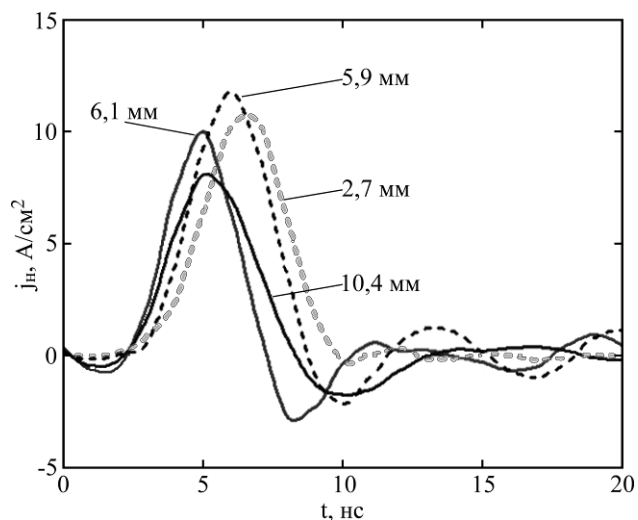
На следующем графике (рис. 4) совместно изображены максимальные радиальные профили сечения накопленного поверхностного заряда на

полимере и металлическом дисковом электроде в результате развития разряда в трех исследуемых моделях (случай БР соответствует рис. 3).



**Рис. 4.** Радиальные профили сечения накопленного поверхностного заряда для трех исследуемых моделей: БР –  $h = 100$  мкм,  $U_{БР} = 1440$  В; ПР (поверхностный разряд) –  $h = 0$  мм,  $U_{БР} = 1280$  В; ПВ (пробой воздушного зазора при наличии дискового электрода) –  $h = 100$  мкм,  $U_{БР} = 1140$  В,  $D = 2,7$  мм.

Распределения в случае барьерного и поверхностного разрядов могут быть удовлетворительно аппроксимированы функцией Гаусса, при этом они очень близки, как и импульсы тока. Таким образом, можно заключить, что основная часть токового импульса БР определяется поверхностной стадией развития разряда.



**Рис. 5.** Изменение со временем нормальной плотности разрядного тока  $j_H$  (модель 3 – ПВ): сплошная линия –  $h = 100$  мкм, пунктир –  $h = 300$  мкм. Цифры на графиках соответствуют диаметру металлического диска ( $D$ ).

Эксперименты, проведенные с третьей моделью (ПВ) при разных диаметрах дискового электрода, показали, что амплитуда тока разряда изменялась прямо пропорционально площади диска. На рис. 5 для зазоров 100 и 300 мкм пред-

Значения основных параметров разряда для случаев, изображенных на рис. 5

$h$ , мкм	$U_{BP}$ , В	$D$ , мм	$I_M$ , А	$t_H$ , нс	$Q$ , нКл	$\sigma_M$ , нКл/см <sup>2</sup>
100	1100	6,1	2,8	5,5	6,6	24,7
100	1130	10,4	6,9	8	20	23,4
300	1640	2,7	0,7	9	2,3	36,5
300	1510	5,9	3,2	9	10,3	36,6

ставлены расчетные значения нормальной плотности тока  $j_H$ , определяемой как отношение мгновенного значения тока к площади диска. При этом, независимо от диаметра дискового электрода и размера воздушного зазора, максимальное значение  $j_H$  приблизительно сохранялось на уровне  $\sim 10$  А/см<sup>2</sup>. В таблице представлены значения основных параметров разряда для рассматриваемых случаев ( $I_M$  – амплитуда тока разряда;  $t_H$  – длительность импульса тока;  $Q$  – накопленный на металлическом диске заряд;  $\sigma_M$  – поверхностная плотность заряда, накопленного на диске). Известно, что сохранение величины нормальной плотности тока характерно для катодного слоя тлеющего разряда в различных условиях [14–16]. Так, в воздухе атмосферного давления нормальная плотность тока составляет  $\sim 10^{1-2}$  А/см<sup>2</sup> [14], что согласуется с представленными экспериментальными данными. Кроме того, расчеты авторов [17] показывают, что при достижении катодно-направленным стримером поверхности электрода происходит образование катодного слоя с близкими к тлеющему разряду параметрами. Таким образом, можно предположить, что в нашем случае после стримерного пробоя воздушного промежутка возникает тлеющий разряд атмосферного давления (APGD – atmospheric pressure glow discharge) [18].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведены исследования барьерного разряда в трех экспериментальных моделях, основанных на системе электродов «игла – плоскость», в коротких воздушных промежутках при атмосферном давлении. Основные результаты экспериментов можно сформулировать следующим образом.

1. В системе «игла – воздушный зазор – полимерный барьер – плоскость» при возникновении стримерного пробоя воздушного промежутка основную роль в процессе развития разряда играет поверхностная фаза БР.

2. В системе «игла – воздушный зазор – металл – полимерный барьер – плоскость» после стримерного пробоя воздушного промежутка возникает наносекундный тлеющий разряд атмосферного давления (APGD – atmospheric pressure glow discharge).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kogelschatz U. Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. *Plasma Chem Plasma Process.* 2003, **23**(1), 1–46.
2. Bruggeman P., Czarnetzki U., Tachibana K. Special Issue: Diagnostics of Atmospheric Pressure Microplasmas. *J Phys. D: Appl Phys.* 2013, **46**(46), 460301(1–3).
3. Hanson R.E. Dielectric Material Degradation Monitoring of Dielectric Barrier Discharge Plasma Actuators. *J Appl Phys.* 2014, **115**(4), 043301(1–9).
4. Park G.Y., Park S.J., Choi M.Y., Koo I.G., Byun J.H., Hong J.W., Sim J.Y., Collins G.J., Lee J.K. Atmospheric-pressure Plasma Sources for Biomedical Applications. *Plasma Sources Sci Technol.* 2012, **21**(4), 043001(1–21).
5. Kogelschatz U. Filamentary, Patterned, and Diffuse Barrier Discharges. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2002, **30**(4), 1400–1408.
6. Малашин М.В., Мошкунов С.И., Хомич В.Ю., Шершунова Е.А., Ямщиков В.А. О возможности получения объемного диэлектрического барьерного разряда в воздухе при атмосферном давлении. *Письма в ЖТФ.* 2013, **39**(5), 48–53.
7. Gherardi N., Massines F. Mechanisms Controlling the Transition from Glow Silent Discharge to Streamer Discharge in Nitrogen. *IEEE Trans Plasma Sci.* 2001, **29**(3), 536–544.
8. Brandenburg R., Maiorov V.A., Golubovskii Yu.B., Wagner H.-E., Behnke J., Behnke J.F. Diffuse Barrier Discharges in Nitrogen with Small Admixtures of Oxygen: Discharge Mechanism and Transition to the Filamentary Regime. *J Phys D: Appl Phys.* 2005, **38**(13), 2187–2197.
9. Kogelschatz U. Applications of Microplasmas and Microreactor Technology. *Contrib Plasma Phys.* 2007, **47**(1–2), 80–88.
10. Бортник И.М., Верещагин И.П., Вершинин Ю.Н. и др. *Электрофизические основы техники высоких напряжений: учеб. для вузов.* М.: Энергоатомиздат, 1993. 543 с.
11. Бондаренко П.Н., Емельянов О.А., Шемет М.В. Исследование одиночного барьерного разряда в субмиллиметровых воздушных промежутках. Неоднородное поле. *ЖТФ.* 2014, **84**(8), 21–29.
12. Emelyanov O.A., Shemet M.V. Single Dielectric Barrier Discharge Characteristics in Needle-to-plane Configuration. *J Phys D: Appl Phys.* 2014, **47**(31), 315201(1–8).
13. Емельянов О.А., Шемет М.В. Методика и аппаратно-программный комплекс для измерений

электрофизических параметров барьерного разряда. *Измерительная техника*. 2014, (6), 46–50.

14. Райзер Ю.П. *Физика газового разряда*. Долгопрудный: Изд. Дом «Интеллект», 2009. 736 с.
15. Кудрявцев А.А., Смирнов А.С., Цендин Л.Д. *Физика тлеющего разряда: учеб. пособие*. СПб.: Лань, 2010. 512 с.
16. Энгель А. *Ионизованные газы*. М.: Физматлит, 1959. 332 с.
17. Gibalov V.I., Pietsch G.J. Dynamics of Dielectric Barrier Discharges in Different Arrangements. *Plasma Sources Sci Technol*. 2012, **21**(2), 024010(1–35).
18. Астафьев А.М., Кудрявцев А.А. Стабильный однородный микроразряд атмосферного давления между плоским катодом и игольчатым анодом. *Письма в ЖТФ*. 2014, **40**(18), 84–89.

*Поступила 28.08.15*

*После доработки 28.09.15*

### Summary

The study of the dielectric barrier discharge (DBD) was conducted in three experimental configurations: “needle – polymer barrier – plane”; “needle – sub-millimeter air gap – polymer barrier – plane”, and “needle – sub-millimeter air gap – metal disk – polymer barrier – plane”. In the first case, only the DBD surface phase occurred (i.e. surface discharge), in the second one both surface and volume phases took place (i.e. typical DBD), and in the third case only volume phase occurred (i.e. air gap breakdown). A polyethylene terephthalate film with a thickness of 100  $\mu\text{m}$  was used as a barrier. During the experiments the breakdown voltage, the discharge current, the transferred charge, and the spatial distribution of accumulated charge were measured. It was experimentally shown that the surface phase of the DBD has a substantial impact on the whole discharge process. The obtained data indicate that the placement of a metal disk with a floating potential on the barrier surface caused the atmospheric pressure glow discharge initiation.

*Keyword: dielectric barrier discharge, atmospheric pressure glow discharge, polymer, streamer.*

# Импедансная спектроскопия технологического процесса твердого анодирования алюминиевых сплавов

Р. Г. Фаррахов, Е. В. Парфенов, А. В. Гусаров, Д. М. Лазарев, А. Р. Фаткуллин

ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет» (УГАТУ), ул. Карла Маркса, 12, г. Уфа, 450008, Республика Башкортостан, Россия, e-mail: [pev\\_us@yahoo.com](mailto:pev_us@yahoo.com)

Рассматривается метод *in situ* диагностики процесса твердого анодирования по импедансным спектрам, позволяющий оценивать толщину формируемого покрытия в ходе обработки. Представлены результаты анализа экспериментальных данных при твердом анодировании алюминиевых сплавов, применяемых в авиационной промышленности. Рассчитаны параметры эквивалентной электрической схемы замещения электролизера, выявлены закономерности их изменения, предложена диагностическая модель и показана эффективность ее применения в условиях серийного производства.

*Ключевые слова:* твердое анодирование, импедансная спектроскопия, толщина покрытия, алюминиевый сплав, диагностика.

УДК 621.35

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Возрастающие требования к качеству деталей делают актуальной задачу развития методов модифицирования поверхностных слоев деталей авиационной техники, поскольку во многом именно свойства поверхности определяют эксплуатационные качества изделия [1]. Одним из наиболее распространенных видов модифицирования поверхностного слоя изделий из алюминиевых сплавов является твердое анодирование (ТА), при котором за счет образования на поверхности сплава оксидной пленки улучшаются эксплуатационные свойства материала: коррозионная стойкость, износостойкость, твердость, термостойкость и т.д. [2, 3].

Вопросам развития теории и технологии ТА посвящены труды многих ученых и творческих коллективов [4, 5]. Проводятся исследования по влиянию формы электрода на твердость и толщину покрытия [6]. Значительное число работ посвящено изучению эрозионной и коррозионной стойкости покрытий [7, 8], в том числе методом электрохимической импедансной спектроскопии [9, 10]. Незначительное количество работ направлено на развитие теории и методологии *in situ* диагностики процессов ТА на основе анализа электрических характеристик, позволяющих оценивать свойства поверхности в ходе электрохимической обработки. К таким работам можно отнести использование электрохимической частотной модуляции [11] и импедансной спектроскопии [12]. В работе [12] метод *in situ* импедансной спектроскопии используется для изучения процесса переноса ионов в процессе роста анодной оксидной пленки на алюминии в серно-кислотном растворе. Однако в литературе отсутствуют данные о диагностике толщины оксидного покрытия в ходе твердого анодирования,

например методом *in situ* импедансной спектроскопии [13].

Процесс ТА нашел широкое применение на предприятиях авиационной промышленности, при этом существующие технологические установки имеют различную степень автоматизации, однако в них не предусмотрены диагностика толщины покрытия в ходе его формирования и автоматическое отключение источника по достижении заданной толщины [14, 15]. Реализация такой возможности позволит повысить точность изготовления деталей, снизить долю брака и уменьшить энергопотребление. Предложенные в работе [16] теоретические основы *in situ* диагностики электролитно-плазменных процессов по импедансным спектрам позволяют также автоматизировать процесс твердого анодирования и определять толщину покрытия и другие характеристики объекта.

Цель данной работы – анализ импедансных спектров процесса твердого анодирования, полученных на технологической установке ТА с компьютерным управлением и диагностикой толщины покрытия, для развития методологии *in situ* диагностики характеристик поверхностного слоя в ходе обработки.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Методология *in situ* диагностики и импедансной спектроскопии процесса ТА

Основными контролируемыми параметрами в ходе процесса ТА являются плотность тока, напряжение, температура электролизера и длительность обработки. Плотность тока задается по программе, заданной в технологической карте согласно ГОСТу 9.305-84, в диапазоне 0,5–2,5 А/дм<sup>2</sup> [17]. Ток определяется площадью

анолируемых деталей. Температура стабилизируется на заданном уровне  $-8\dots-5^\circ\text{C}$  [18]. Напряжение на электролизере определяется проводимостью оксидной пленки и растет с увеличением ее толщины. В качестве электролита используется водный раствор серной кислоты  $300\text{--}380\text{ г/дм}^3$  [17].

На основе измеряемых в ходе обработки параметров можно предложить следующие методы диагностики толщины покрытия: 1) интегральный по плотности тока на основании закона Фарадея; 2) пороговый по значению напряжения на электролизере по закону Ома; 3) спектральный на основе анализа импеданса электролизера. Первые два метода традиционно используются для контроля процесса ТА [19], поэтому в данной работе основное внимание уделено третьему методу.

Разработанный метод *in situ* диагностики электрохимических и электролитно-плазменных процессов по импедансным спектрам [16, 20] основан на анализе изменяющихся во времени оценок комплексных частотных характеристик (КЧХ) сопротивления электролизера:

$$\hat{Z}(t, j\omega) = \frac{\hat{U}(t, j\omega)}{\hat{I}(t, j\omega)}, \quad (1)$$

где  $\hat{I}(t, j\omega)$  и  $\hat{U}(t, j\omega)$  – практически доступные оценки преобразования Фурье для сигналов тока  $i(t)$  и напряжения  $u(t)$  соответственно:

$$\begin{aligned} \hat{U}(t, j\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{t-T/2}^{t+T/2} u(\tau) e^{-j\omega\tau} d\tau \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} a(\tau) u(\tau) e^{-j\omega\tau} d\tau, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $j = \sqrt{-1}$ ,  $\omega$  – круговая частота,  $a(t)$  – эффективное временное окно, ограниченное временем измерения  $T$ . Импульсopodobная взвешивающая функция окна  $a(t)$  центрирована вокруг момента измерения  $t$  и не равна нулю в пределах  $t = \pm T/2$ .

Из большого разнообразия методов спектрального анализа для оценки частотных характеристик (ЧХ) процесса ТА был выбран прямой метод гармонического анализа, который предполагает приложение к системе тестового сигнала на каждой исследуемой частоте  $\omega_k$ .

Выбранный подход требует логарифмической развертки тестового сигнала по частоте в исследуемом диапазоне от  $\omega_1$  до  $\omega_2$  со скоростью  $\beta$ :

$$\log(\omega) = \beta \left( t - \left( m - \frac{1}{2} \right) T \right), m = 1, 2, \dots, M. \quad (3)$$

В данной работе развертка частоты происходила ступенчато через интервалы времени  $\Delta T_k = 1\text{--}2$  с для частот  $\omega_k$ , периодически изме-

нявшихся от  $\omega_1 = 15708\text{ с}^{-1}$  до  $\omega_2 = 157\text{ с}^{-1}$  за  $16,5$  с и последующей паузой  $15$  с (табл. 1).

**Таблица 1.** Параметры развертки частоты

$k$	$\Delta T_k$ , мс	$f_k$ , Гц	$\omega_k$ , $\text{с}^{-1}$
1	2000	2500	15708
2	1000	1500	9425
3	1000	1000	6283
4	1000	650	4084
5	1000	400	2513
6	1000	250	1571
7	1500	150	943
8	2000	100	628
9	2000	65	408
10	2000	40	251
11	2000	25	157
12	15000	0	0

Далее выбранный подход подразумевает фильтрацию полученных сигналов через ряд из  $K$  полосовых фильтров с КЧХ  $W_k(j\omega)$  и полосой пропускания, центрированной относительно каждой исследуемой частоты. Окончательная реконструкция ЧХ происходит для каждого момента времени измерения  $t_m$  (из общего множества  $M$  доступных отсчетов времени) и каждой частоты  $\omega_k$  (из общего множества  $K$  доступных частот) следующим образом:

$$\hat{Z}(t_m, j\omega_k) = \frac{\hat{U}(t_m, \omega_k)}{\hat{I}(t_m, \omega_k)} e^{j\hat{\phi}(t_m, \omega_k)}, \quad (4)$$

$$k = 1, 2, \dots, K, m = 1, 2, \dots, M,$$

где  $\hat{I}(t_m, \omega_k)$  и  $\hat{U}(t_m, \omega_k)$  – оценки действующих значений для отфильтрованных сигналов тока и напряжения соответственно, а  $\hat{\phi}(t_m, \omega_k)$  – оценки сдвига фаз между отфильтрованными сигналами в момент времени  $t_m$  для частоты  $\omega_k$ .

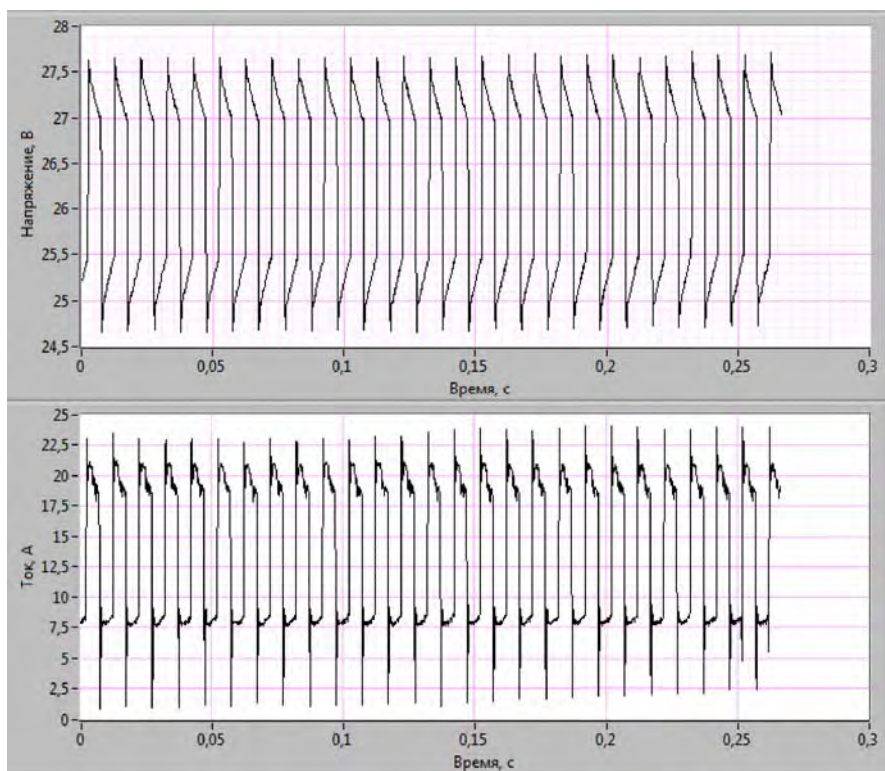
Для формирования импульсов был использован метод эквивалентных синусоид, основанный на допущении, заключающемся в использовании вместо эквивалентной синусоиды ее импульсной аппроксимации, полученной с помощью преобразования Уолша. Импульсный сигнал содержит две части: постоянное среднее напряжение  $U_0$  и эквивалентную синусоиду с амплитудой  $U_1$  и разверткой частоты  $\omega_k$  по формуле (3):

$$u(t) = U_0 + U_1 \cdot \sin(\omega_k t). \quad (5)$$

В режиме малого сигнала среднее напряжение должно быть намного больше амплитуды эквивалентной синусоиды:  $U_0 \gg U_1$ . В результате импульсный сигнал в данном режиме формируется следующим образом:

$$u_{ss}(t) = U_0 + B_1 \cdot U_1 \cdot \text{sgn}(\sin(\omega_k t)), \quad (6)$$

где  $\text{sgn}(\cdot)$  – сигнум-функция, а  $B_1 = \pi/4$ .



**Рис. 1.** Примеры импульсов тока и напряжения в автоматизированной установке ТА (частота диагностирующих импульсов  $\omega_8 = 628 \text{ с}^{-1}$ ).

Для обеспечения требуемого отношения сигнал-шум значение  $U_1$  должно быть больше величины шумов, вносимых в сигнал напряжения источниками питания. Поэтому для источника, используемого в установке ТА, амплитуда импульсов может быть снижена до  $U_1 = (0,05-0,10) U_0$ .

Сформированный импульсный сигнал загружается в генератор импульсного блока спектральной диагностики ИБСД-20 [21]. Примеры импульсов представлены на рис. 1 для  $\omega_8 = 628 \text{ с}^{-1}$ . Так как развертка частоты происходит ступенчато, то в каждом кадре системы сбора данных присутствует только одна частота  $\omega_k$ , что уменьшает утечку спектра по сравнению с непрерывной разверткой частоты, использованной в работах [13, 16].

Система сбора данных должна обеспечивать частоту дискретизации  $f_{s,k}$  в соответствии с теоремой В.А. Котельникова [22], причем для разрешения быстро возрастающих фронтов импульсов и возможных пиков должно выполняться условие:

$$f_{s,k} \gg \max\left(\frac{\omega_k}{\pi}\right). \quad (7)$$

Система должна сохранять два одновременных отрезка данных напряжения и тока с длительностью  $t_f$  каждые  $t_a$  секунд. В общем случае  $t_a > t_f$ , однако желательно, чтобы  $t_a \rightarrow t_f$ .

Данное условие ограничивается размером буфера памяти системы сбора данных:

$$S_b = t_f \cdot f_s \cdot s_{AD}, \quad (8)$$

где  $s_{AD}$  – разрядность выбранного аналого-цифрового преобразователя, а также способностью системы регистрировать поточные данные.

После сбора данных к ним был применен ряд цифровых фильтров для восстановления эквивалентных синусоид на каждой изучаемой частоте. Коэффициенты фильтров были получены методом Кайзера [16]. Для минимальных фазовых искажений применялся способ двойного прогона сигнала через фильтр. Действующие значения каждой эквивалентной синусоиды и сдвиг фаз рассчитывались по определению, модуль оценки КЧХ – по закону Ома.

Представленный метод позволяет проводить диагностику толщины покрытия процесса ТА с помощью эквивалентных электрических схем замещения по методикам электрохимической импедансной спектроскопии. Данный метод реализован в составе автоматизированной системы управления технологическим процессом твердого анодирования (АСУ ТП ТА), рассмотренной далее.

## 2.2. Автоматизированная установка твердого анодирования

Конструкция автоматизированной установки твердого анодирования детально описана в работе [23]. Установка объединяет в себе помещение оператора, в котором размещаются основные блоки установки, пульт управления в коррозионно-стойком исполнении и ванну-электролизер.

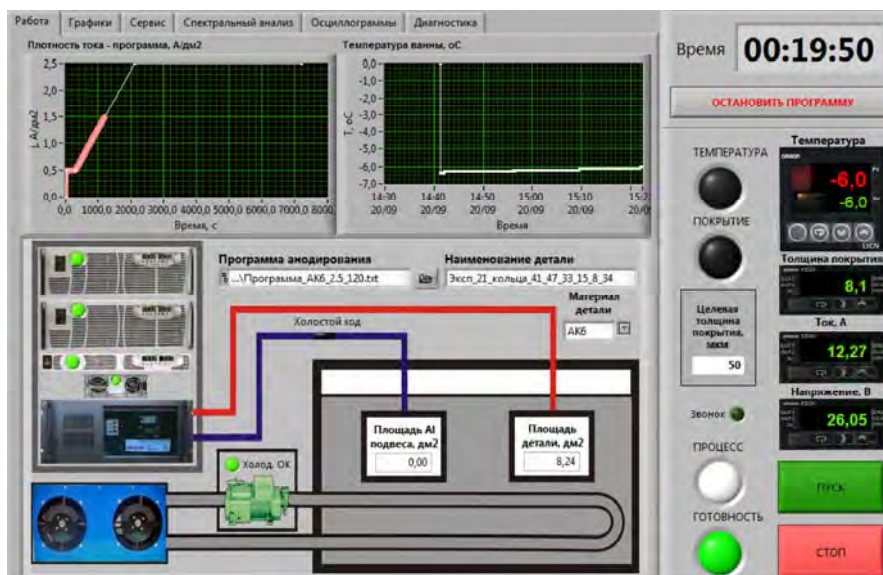


Рис. 2. Вид лицевой панели программы АСУ ТП ТА.

В помещении оператора расположено автоматизированное рабочее место, оснащенное управляющим компьютером, двумя программируемыми источниками питания мощностью 10 кВт для ванны-электролизера, соединенными параллельно, источником питания 2,4 кВт для импульсов диагностики, источником питания 24 В для пульта управления и импульсным блоком спектральной диагностики ИБСД-20.

Пульт управления расположен вблизи ванны и включает в себя: контроллеры-индикаторы температуры, тока, напряжения и толщины покрытия; кнопки запуска и останова; сигнализирующие световые индикаторы. Пульт позволяет оператору выполнять операции запуска и останова технологического процесса твердого анодирования. Пульт управления осуществляет:

- 1) цифровую индикацию тока, напряжения, температуры и толщины анодного покрытия;
- 2) измерение температуры электролита в ванне-электролизере;
- 3) передачу данных о температуре в электролизере и о пересечении пороговых уровней параметров процесса управляющему компьютеру;
- 4) передачу данных о пересечении пороговых уровней температуры электролита холодильному агрегату для включения и выключения системы охлаждения ванны-электролизера;
- 5) световую индикацию о состоянии установки твердого анодирования;
- 6) сигнализацию с помощью сирены и светового индикатора достижения целевой толщины анодного покрытия.

Программное обеспечение АСУ ТП ТА было разработано в среде графического программирования LabVIEW. Программа управления состоит из лицевой панели и блок-диаграммы, представляющей собой графический код программы. Лицевая панель разработанной программы отобра-

жает работу основных функциональных блоков автоматизированной установки (рис. 2). К ним относятся ванна-электролизер с холодильным агрегатом, пульт управления, автоматизированное рабочее место оператора. Также на лицевой панели расположены индикаторы, которые отображают в графическом виде зависимости тока, напряжения, толщины покрытия от времени  $I = f(t)$ ,  $U = f(t)$ ,  $h = f(t)$ , и график программного изменения плотности тока от времени.

Разработанное программное обеспечение позволяет оператору контролировать физические параметры, принимать необходимые решения и осуществлять действия по управлению процессом ТА.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлена типичная фотография поперечного шлифа алюминиевого сплава АК6 с анодным покрытием, полученным при плотности тока  $2,5 \text{ A/dm}^2$ . Металлографический анализ проводился на комплексе Thixomet с микроскопом Zeiss, микротвердомером Micromet и системой подготовки шлифов Buehler. Из рис. 3 видно, что оксидное покрытие – равномерное по толщине без видимых дефектов и ярко выраженной структуры соответствует требованиям предприятия-изготовителя.

На рис. 4 дан пример расчета спектров Бode и Найквиста в процессе ТА программой АСУ ТП. Спектр Найквиста представляет собой годограф КЧХ и указывает на наличие в схеме замещения параллельной RC – цепи, изображаемой верхним полукругом и соответствующей паре «сопротивление покрытия – емкость покрытия», оказывающей влияние на КЧХ в области средних и высоких частот [24]. Кроме того, следует отметить



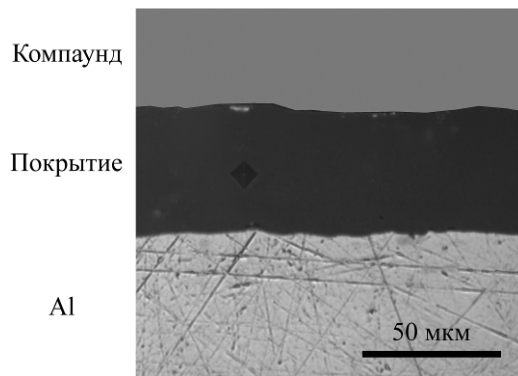


Рис. 3. Поперечный шлиф сплава АК6 с анодным покрытием, полученным при плотности тока 2,5 А/дм<sup>2</sup>.

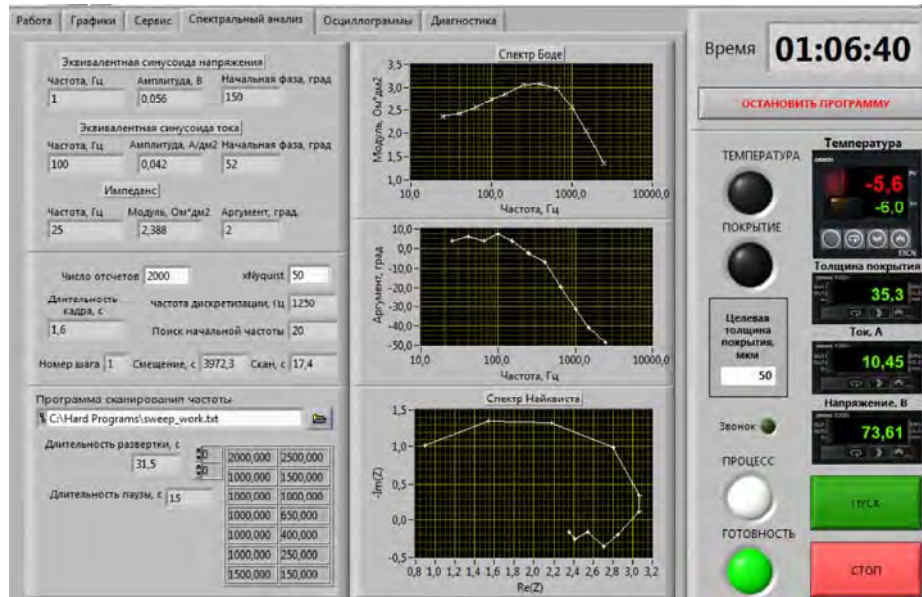


Рис. 4. Вид окна спектрального анализа программы АСУ ТП ТА.

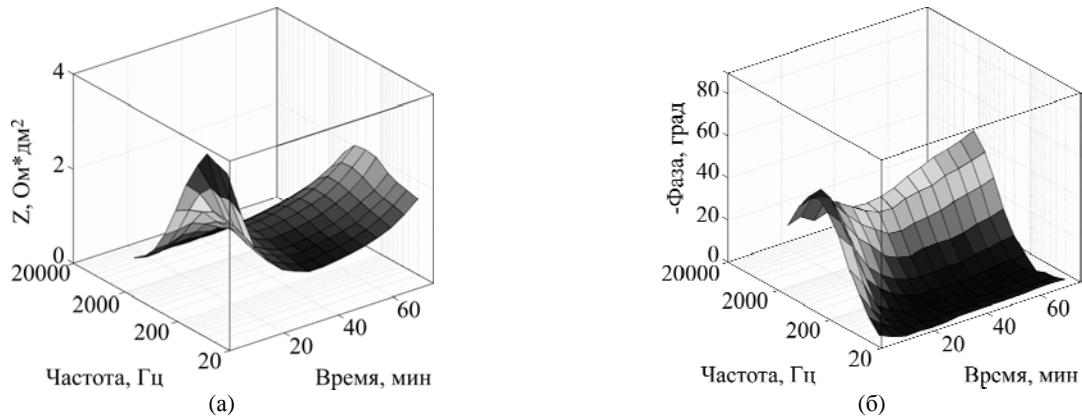


Рис. 5. Изменение оценок импедансных спектров в ходе твердого анодирования сплава АК6 при плотности тока 2,5 А/дм<sup>2</sup>: (а) – модуль; (б) – аргумент.

меньший по размеру полукруг в нижней полуплоскости, указывающий на наличие параллельной  $RL$  – цепи, влияющей на КЧХ в области низких частот и, по различным данным, отражающей процесс изменения концентрации адсорбированных промежуточных продуктов реакций или наличие отрицательной емкости, моделирующей процесс перераспределения зарядов [12].

Рассмотрим общий вид изменения оценок импедансных спектров во времени (рис. 5).

Модуль  $Z$  изменяется во времени по-разному в области низких и высоких частот. В области низких частот модуль  $Z$  сначала резко уменьшается с 3,0–3,5 до 1,0–1,5 Ом\*дм<sup>2</sup> за 20–30 минут, затем начинает плавно повышаться. Аргумент остается отрицательным для большинства частот и уменьшается по абсолютному значению. Такое поведение может быть связано с влиянием формирования барьерного слоя, его перехода в пористый за счет диффузии алюминия от осно-

вания пор к стенкам под действием электропластического эффекта и дальнейшего роста пористого слоя [25]. В области высоких частот модуль и аргумент по абсолютной величине монотонно увеличиваются от 0,5 до 2,5 Ом·дм<sup>2</sup> и от 50 до 90 градусов соответственно, что можно связать с толщиной покрытия, так как указанные параметры сильно коррелированы. Как видно из табл. 2, коэффициенты парной корреляции толщины покрытия с количеством электричества достаточно высоки, что не противоречит закону Фарадея. Кроме того, корреляция толщины покрытия с модулем импеданса на частоте 1500 Гц ненамного слабее, следовательно, приведенные параметры процесса ТА могут быть использованы для диагностики толщины покрытия в ходе формирования покрытия.

**Таблица 2.** Коэффициенты парной корреляции толщины покрытия  $h$  с параметрами процесса ТА для различных сплавов

	АК6	Д16Т
Количество электричества ( $q$ )	0,926	0,970
Модуль импеданса на частоте 1500 Гц ( $Z_{1500}$ )	0,897	0,794
Напряжение ( $U$ )	0,909	0,838

Сплайновая аппроксимация оценок импедансных спектров представлена на рис. 6. Аппроксимация проводилась таким образом, чтобы действительная  $Z'$  и мнимая  $Z''$  части импеданса соответствовали линеаризованной системе, обладающей свойством причинности, что проверяется по соотношениям Крамерса-Кронига [26]:

$$Z'(\omega) - Z'(\infty) = \frac{1}{\pi} v.p. \int_{-\infty}^{\infty} \frac{Z''(\chi)}{\chi - \omega} d\chi, \quad (9)$$

где  $\chi$  – переменная интегрирования, *v.p.* – взятие интеграла в смысле главного значения (по Коши).

Пример валидации оценок *in situ* импедансных спектров с помощью соотношения Крамерса-Кронига для твердого анодирования сплава АК6 приведен на рис. 7, где из значений мнимой части импеданса  $Z''$  получена действительная  $Z'$  с достаточной точностью. Расхождение графиков объясняется заменой бесконечных интервалов интегрирования в (9) на конечные,  $\pm 10^6$  Гц. Дальнейший анализ рис. 6 показывает, что импеданс процесса ТА можно достаточно точно описать последовательно-параллельной эквивалентной электрической схемой  $R_1 + R_2 \parallel C + R_3 \parallel L$  (рис. 8).

Полученные спектры после сплайновой аппроксимации анализировались в программе *Zview (Scribner Associates, Inc.)*. В представленной на рис. 8 схеме элемент  $R_1$  имеет физический

смысл сопротивления электролита. Так как в технологической установке в качестве электролита используется водный раствор серной кислоты с концентрацией 300–380 г/л, проводимость которого достаточно велика, сопротивление электролита  $R_1$  не различимо на фоне шумов, поэтому при дальнейшем анализе было принято  $R_1 = 0$ .

На рис. 9 представлено изменение во времени параметров эквивалентной электрической схемы замещения процесса твердого анодирования сплава АК6 для пяти повторных экспериментов различной длительности. Значения сопротивления  $R_2$  и индуктивности  $L$  ведут себя подобно модулю импеданса  $|Z|$  на низких частотах: сначала падают, затем растут. Значение сопротивления  $R_3$  монотонно возрастает и значительно коррелирует с ростом толщины покрытия  $h$ , а также со значением емкостного сопротивления  $X_C = 1/(\omega C)$ , увеличивающегося с уменьшением емкости при росте толщины покрытия  $h$  по оценочной формуле:

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 S}{h}, \quad (10)$$

где  $S$  – площадь поверхности,  $\varepsilon\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость покрытия. В связи со значительной пористостью покрытия (диаметр пор порядка десятков-сотен нанометров [3]) оценка эффективной площади поверхности крайне затруднена, поэтому формула (10) оказывается непригодной для диагностики толщины покрытия в условиях производства.

На рис. 10 приведено изменение элементов схемы замещения во времени для твердого анодирования различных сплавов: АК6, АК7ч, Д16Т, из которого следует, что для всех рассматриваемых сплавов характер изменений общий.

Представленный выше анализ позволяет заключить, что по результатам *in situ* импедансной спектроскопии возможна оценка толщины покрытия по диагностической модели в ходе твердого анодирования.

Для работы автоматизированной установки ТА была разработана регрессионная модель, позволяющая оценивать толщину покрытия  $h$  по текущим значениям электрических параметров, таких как напряжение  $U$ , количество электричества  $q$ , а также по модулю импеданса на частоте 1500 Гц:

$$h = b_0 + b_1 \cdot U + b_2 \cdot q + b_3 \cdot Z_{1500}. \quad (11)$$

Коэффициенты модели рассчитаны методом наименьших квадратов для различных сплавов и встроены в программу АСУ ТП ТА.

На рис. 11 представлен график роста толщины покрытия в ходе процесса ТА. Сплошной линией показана толщина покрытия  $h$ , определяемая по

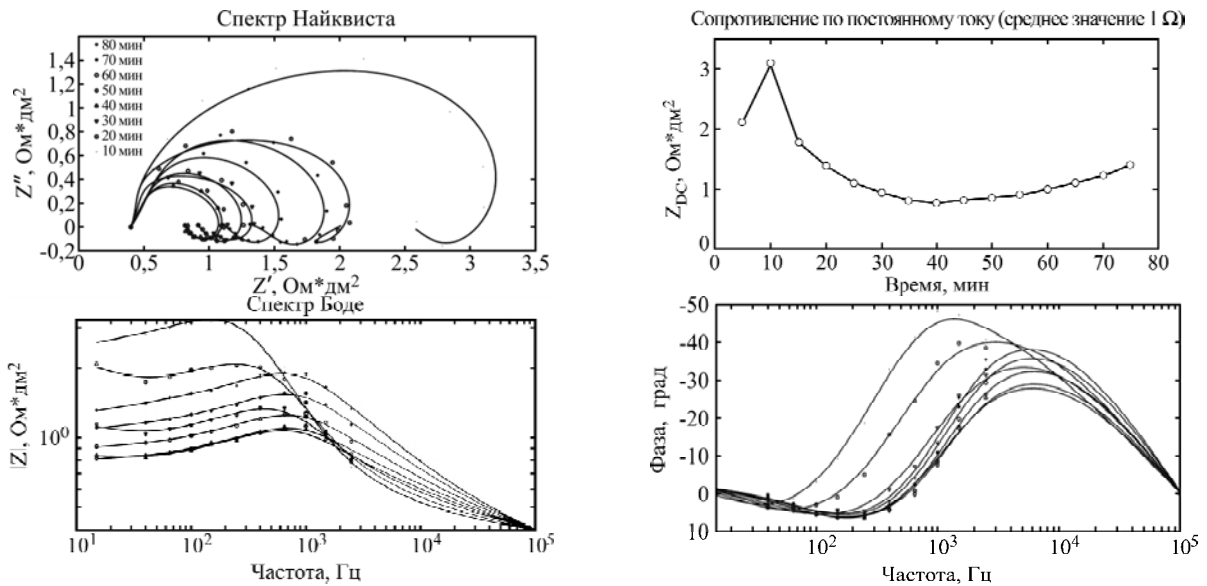


Рис. 6. Сплайновая аппроксимация оценок *in situ* импедансных спектров при твердом анодировании сплава АК6 при плотности тока  $2,5 \text{ A/дм}^2$ .

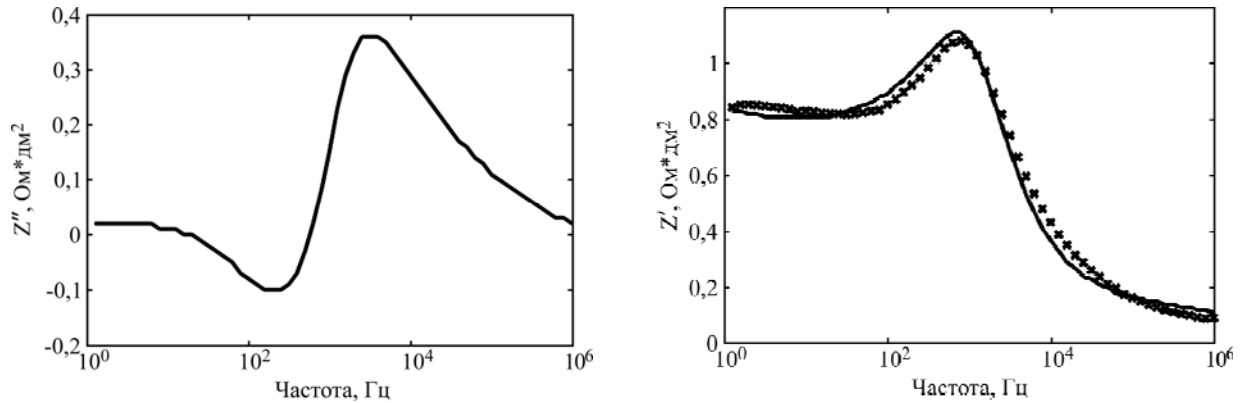


Рис. 7. Пример валидации оценок *in situ* импедансных спектров с помощью соотношения Крамера-Кронига для твердого анодирования сплава АК6 при плотности тока  $2,5 \text{ A/дм}^2$  для времени  $t_m = 40 \text{ мин}$ .

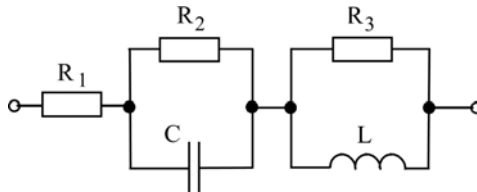


Рис. 8. Эквивалентная электрическая схема замещения процесса твердого анодирования как электрической нагрузки.

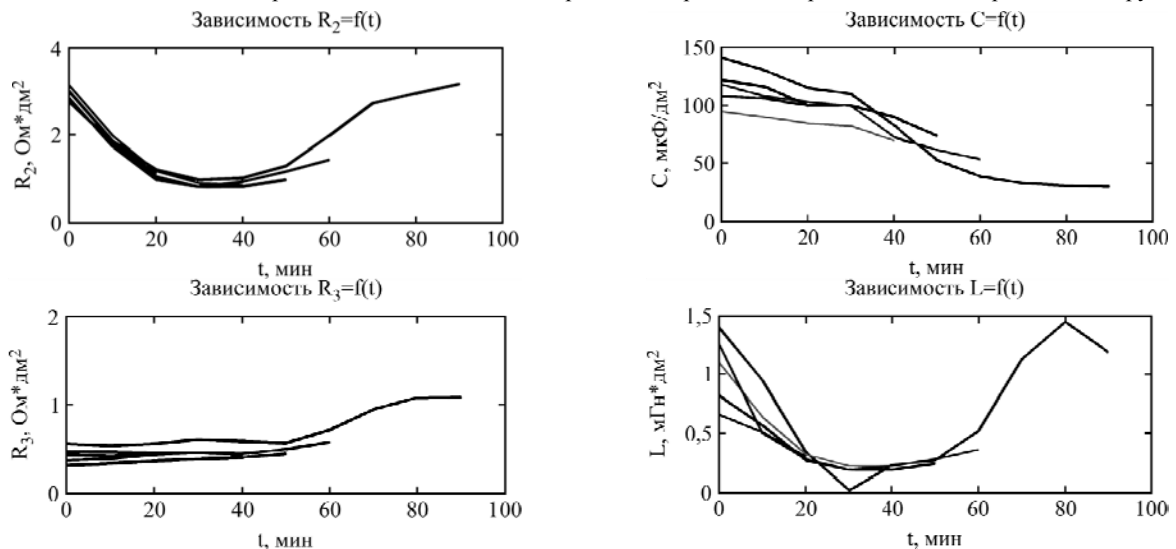


Рис. 9. Изменение параметров эквивалентной схемы замещения в ходе твердого анодирования сплава АК6 при плотности тока  $2,5 \text{ A/дм}^2$ .

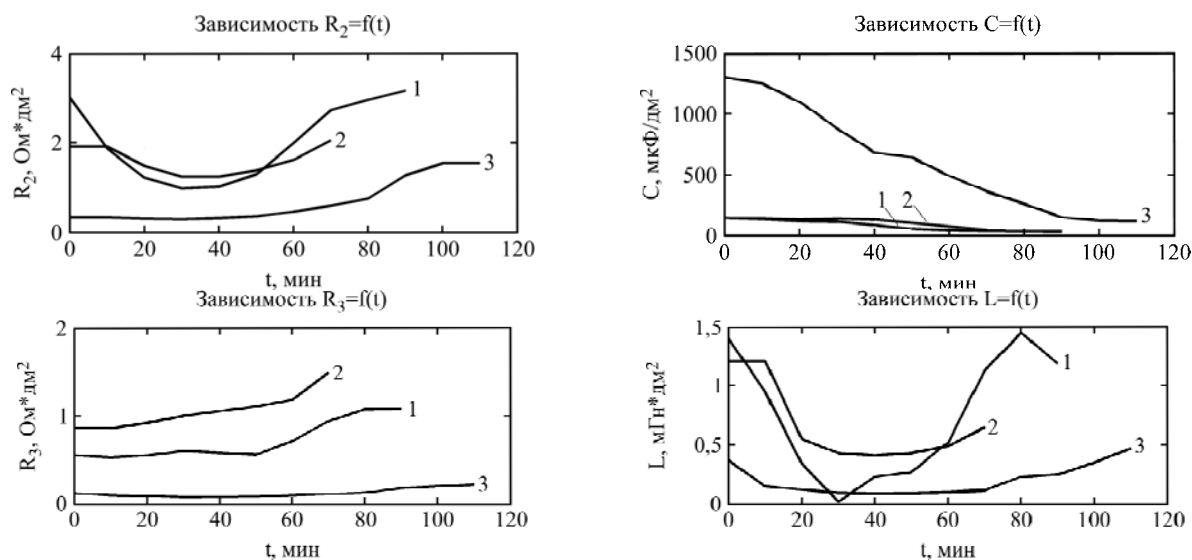


Рис. 10. Изменение параметров эквивалентной схемы замещения в ходе твердого анодирования сплавов: 1 – АК6; 2 – АК7с; 3 – Д16Т.

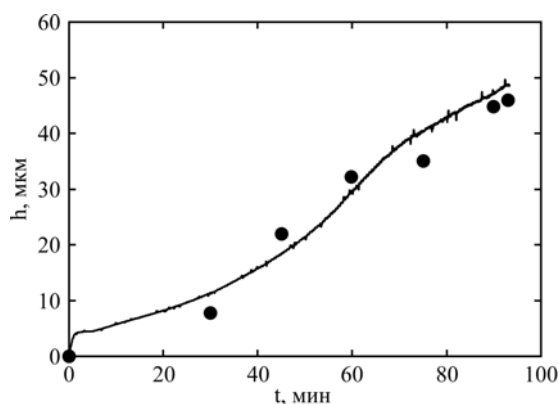


Рис. 11. Рост толщины покрытия в ходе твердого анодирования сплава АК6 при плотности тока  $2,5 \text{ А/дм}^2$ : • – по металлографическим шлифам; линия – по диагностической модели.

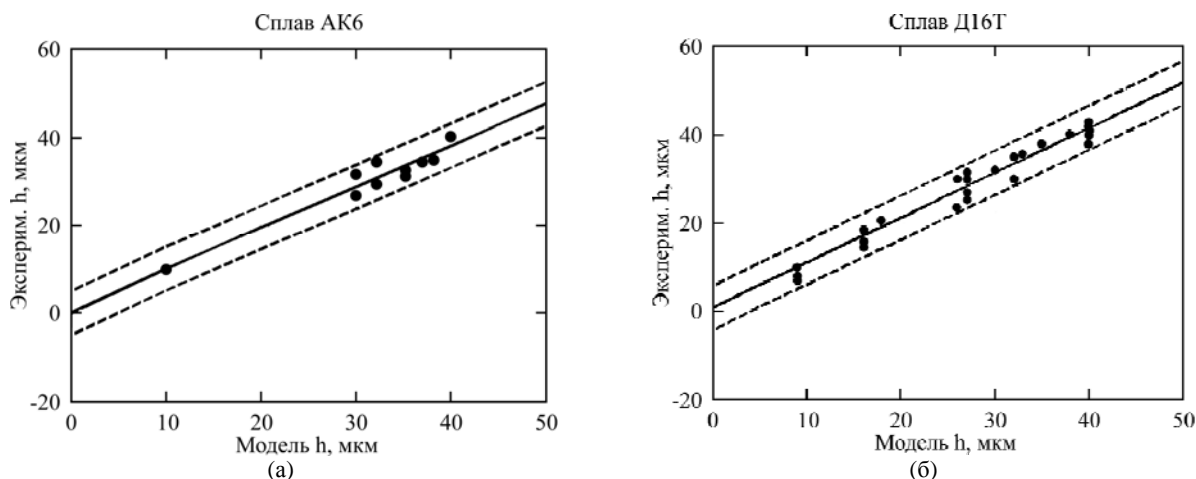


Рис. 12. Диаграммы рассеяния для экспериментальных замеров толщины покрытия и значений, полученных по диагностической модели для анодирования серийных деталей вертолетов из алюминиевых сплавов: (а) – АК6; (б) – Д16Т.

методу *in situ* диагностики в ходе обработки, а точками указана толщина покрытия, измеренная после анодирования по металлографическим шлифам. На рис. 12 показаны диаграммы рассеяния для экспериментальных замеров толщины покрытия и значений, полученных по диагностической модели для анодирования серийных деталей вертолетов из алюминиевых сплавов АК6 и Д16Т. Как видно из рис. 12, диагностированные

и экспериментальные значения толщины покрытия лежат в заданном коридоре точности диагностики  $\pm 5$  мкм, что подтверждает адекватность диагностической модели.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье рассмотрен метод *in situ* диагностики процесса твердого анодирования по импедансным спектрам, основанный на анализе оценок

изменяющихся во времени комплексных частотных характеристик сопротивления электролизера в ходе обработки. Представлены результаты аппроксимации оценок импедансных спектров, которые достаточно точно описываются последовательно-параллельной эквивалентной электрической схемой  $R_1 + R_2 \parallel C + R_3 \parallel L$ , характерной для многих электрохимических систем. Рассчитаны параметры эквивалентной схемы замещения и установлено, что характер их изменения имеет общий вид для различных алюминиевых сплавов. Установлена информативность импедансных спектров, а именно модуля импеданса на частоте 1500 Гц и параметров эквивалентной электрической схемы замещения процесса твердого анодирования, позволяющих идентифицировать толщину покрытия в ходе процесса. Результаты работы внедрены в производство деталей вертолетной техники на ОАО «Кумертауское авиационное производственное предприятие».

Авторы выражают благодарность Министерству образования и науки РФ (Грант Президента РФ для поддержки молодых российских ученых № МД-2870.2014.8) и ОАО «Кумертауское авиационное производственное предприятие» за финансовую поддержку исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Starke E.A., Jr. Staley J.T. Application of Modern Aluminum Alloys to Aircraft. *Prog Aerospace Sci.* 1996, **32**(2-3), 131–172.
- Murphy M. Anodizing. *Metal finishing.* 1995, **93**(2), 30–31.
- Jani A.M. Md., Losic D., Voelcker N.H. Nanoporous Anodic Aluminium Oxide: Advances in Surface Engineering and Emerging Applications. *Prog Mater Sci.* 2013, **58**(5), 636–704.
- Томашов Н.Д., Тюкина М.Н., Заливалов Ф.П. Толстослойное анодирование алюминия и его сплавов. М.: Машиностроение, 1968. 156 с.
- Saenz de Miera M., Curioni M., Skeldon P., Thompson G.E. Modelling the Anodizing Behaviour of Aluminium Alloys in Sulphuric Acid Through Alloy Analogues. *Corros Sci.* 2008, **50**(12), 3410–3415.
- Коленчин Н.Ф. Перспективы применения вращающегося многоигольчатого катода при анодировании алюминиевого сплава Д16Т. *Фундаментальные исследования.* 2013, (10–11), 2422–2426.
- Li X., Nie X., Wang L., Northwood D.O. Corrosion Protection Properties of Anodic Oxide Coatings on an Al–Si Alloy. *Surf Coat Tech.* 2005, **200**(5–6), 1994–2000.
- Rajasekaran B., Sundara Raman S.G., Rama Krishna L., Joshi S.V., Sundararajan G. Influence of Microarc Oxidation and Hard Anodizing on Plain Fatigue and Fretting Fatigue Behaviour of Al–Mg–Si Alloy. *Surf Coat Tech.* 2008, **202**(8), 1462–1469.
- Huang Y., Shih H., Huang H., Daugherty J., Wub S., Ramanathan S., Chang C., Mansfeld F. Evaluation of the Corrosion Resistance of Anodized Aluminum 6061 using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). *Corros Sci.* 2008, **50**(12), 3569–3575.
- Zhao X., Zuo Y., Zhao J., Xiong J., Tang Y. A Study on the Self-sealing Process of Anodic Films on Aluminum by EIS. *Surf Coat Tech.* 2006, **200**(24), 6846–6853.
- Kus E., Mansfeld F. An Evaluation of the Electrochemical Frequency Modulation (EFM) Technique. *Corros Sci.* 2006, **48**(4), 965–979.
- Curioni M., Koroleva E.V., Skeldon P., Thompson G.E. Flow Modulated Ionic Migration during Porous Oxide Growth on Aluminium. *Electrochim Acta.* 2010, **55**(23), 7044–7049.
- Parfenov E.V., Yerokhin A.L., Matthews A. Impedance Spectroscopy Characterization of PEO Process and Coatings on Aluminium. *Thin Solid Films.* 2007, **516**(2–4), 428–432.
- Chesterfield L. Changing the Properties of the Anodic Coat by Changing Process Variables. *Aluminium International Today.* 2004, **16**(3), 35.
- Poeton Opens New High-capacity Automatic Hard Anodizing Line. *Aluminium International Today.* 2003, **15**(4), 56–57.
- Parfenov E.V., Yerokhin A. Methodology of Data Acquisition and Signal Processing for Frequency Response Evaluation during Plasma Electrolytic Surface Treatments. In *Process Control: Problems, Techniques and Applications.* Ed. Werther S.P. New York: Nova Publishers, 2012, 63–96.
- ГОСТ 9.305-84. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий.
- Schneider M., Lammel C., Heubner C., Michaelis A. In-situ Temperature Measurement on the Metal/Oxide/Electrolyte Interface during the Anodizing of Aluminium. *Mater Corros.* 2013, **64**(1), 60–68.
- Fratila-Apachitei L.E., Duszczyc J., Katgerman L. AlSi(Cu) Anodic Oxide Layers Formed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at Low Temperature using Different Current Waveforms. *Surf Coat Tech.* 2003, **165**(1), 232–240.
- Парфенов Е.В., Ерохин А.Л., Невьянцева Р.Р., Мукаева В.Р., Горбатов М.В. Управление электролитно-плазменными и электрохимическими технологическими процессами на основе контроля состояния объекта методом импедансной спектроскопии. *Труды XII Всероссийского совещания по проблемам управления «ВСПУ-2014».* Москва, Институт проблем управления им. В.А. Трапезникова РАН. 2014, С. 4348–4359.
- Горбатов М.В., Парфенов Е.В., Мукаева В.Р., Ерохин А.Л. Импульсный блок спектральной диагностики электролитно-плазменных и электрохимических процессов. *Материалы международной объединенной конференции (V конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», IV конференции «Электрохимические и электролитно-плаз-*

- менные методы модификации металлических поверхностей»). Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново. 2013, с. 95.
22. Котельников В.А. О пропускной способности «эфира» и проволоки в электросвязи. *Успехи физических наук*. 2006, (7), 762–770.
23. Парфенов Е.В., Фаткуллин А.Р., Лазарев Д.М., Шевчук И.Ю., Даутов А.И. Автоматизированная технологическая установка твердого анодирования деталей вертолетов с диагностикой толщины покрытия. *Вестник УГАТУ*. 2014, **18**(3), 73–79.
24. Стойнов Э.Б., Графов Б.М., Саввова-Стойнова Б.С., Елкин В.В. *Электрохимический импеданс*. М.: Наука, 1991. 336 с.
25. Garcia-Vergara S.J., Skeldon P., Thompson G.E., Habazaki H. A Flow Model of Porous Anodic Film Growth on Aluminium. *Electrochimica Acta*. 2006, **52**(2), 681–687.
26. Barsoukov E., Macdonald J.R. *Impedance Spectroscopy. Theory, experiment, and applications*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. 606 p.

Поступила 06.11.14

После доработки 22.01.15

### Summary

This article discusses an *in situ* method for the diagnostics of the hard anodizing process based on the impedance spectroscopy, which allows for the estimation of the coating thickness during treatment. The experimental results are given for the hard anodizing of aluminum alloys used in the aircraft industry. Parameters of an equivalent circuit of the electrolyzer were specified and the regularities of their evolution were established. A diagnostic model was proposed and its efficiency was demonstrated for an industrial serial production.

*Keywords:* hard anodizing, impedance spectroscopy, coating thickness, aluminum alloy, diagnostics.

# Высоковольтная технологическая установка по электронной обработке текучих пищевых продуктов в порционном режиме

Э. Д. Гурбанов

ОАО “Азерсу”,  
Московский проспект, 67, г. Баку, AZ 1012, Азербайджанская Республика,  
e-mail: [KurbanovEJ\\_mpei@mail.ru](mailto:KurbanovEJ_mpei@mail.ru)

Исследуется разработка высоковольтных электроимпульсных установок по электронно-ионной обработке текучих пищевых продуктов в порционном режиме в готовой упаковочной таре под воздействием сильных электромагнитных полей с целью инактивации микроорганизмов, содержащихся в них, и продления сроков их хранения. Приведена методика расчета и согласования основных параметров импульсного источника питания и нагрузки (обрабатываемого продукта в таре) для более эффективного приложения энергии источника на нагрузку. Выявлено, что с уменьшением фронта импульса (единицы наносекунд) и увеличением его амплитуды можно достичь оптимальных режимов обработки с наименьшими удельными энергозатратами без предварительного нагрева продукта в теплообменнике.

*Ключевые слова:* высоковольтная установка, генератор импульсных напряжений, фронт импульса, длительность импульса, текучий пищевой продукт, электромагнитное поле, рабочая камера, разрядный промежуток, инактивация микроорганизмов, продление сроков хранения.

УДК 537.528

## ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе научно-технического прогресса все большее внимание уделяется развитию высокотехнологичных методов обработки различных сред и материалов, среди которых методы электронно-ионной активации сильными электромагнитными полями занимают приоритетное положение [1–3]. Они обладают целым рядом положительных характеристик, таких как низкая температура нагрева обрабатываемой среды, максимальный вклад энергии в активационные процессы и соответственно низкие удельные энергозатраты, не присущие другим общеизвестным методам обработки [4–6].

В этом контексте научно-исследовательские работы, направленные по разработку высоковольтных высокочастотных электроимпульсных устройств с целью энергоэффективного решения многих промышленных задач, вызывают у ученых огромный интерес. С участием автора опубликовано достаточное количество работ по электроимпульсной очистке газовых выбросов вредных производств, обеззараживанию питьевой и сточных вод, водосодержащих сред от патогенных микроорганизмов [7–12].

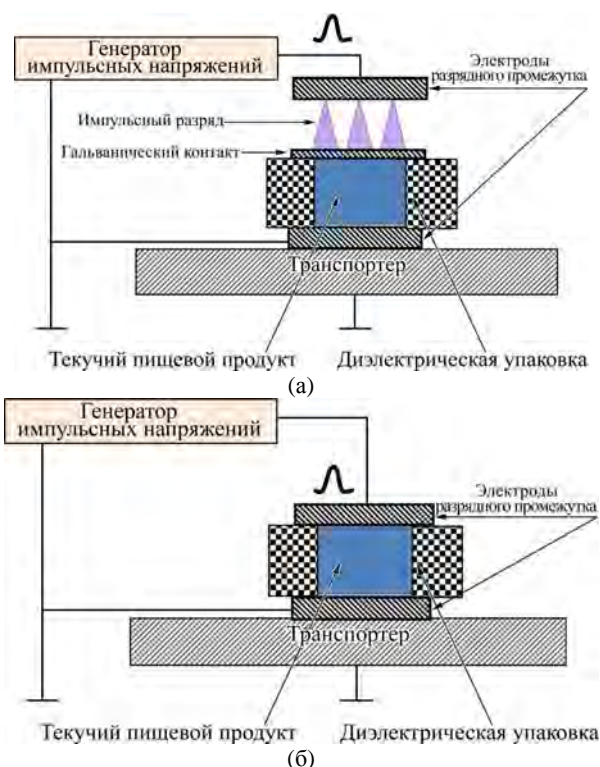
Наблюдаемый переход от низкочастотных методов электронно-ионной обработки различных сред и материалов к сверхвысокочастотным вызван в силу ряда причин, оснополагающей из которых является максимально полезное приложение энергии источника на нагрузку. В этой связи правильный учет и согласование основных

параметров источника энергии и нагрузки при разработке высокотехнологичного оборудования имеют важное значение. К числу таких установок можно отнести также оборудование по высоковольтной электроимпульсной обработке текучих пищевых продуктов, где в качестве источника энергии применяются высоковольтные генераторы импульсных напряжений, а нагрузки – рабочие камеры с пищевым продуктом.

В предлагаемой статье рассматриваются особенности технологических процессов по электронно-ионной обработке текучих пищевых продуктов в порционном режиме с целью инактивации в них патогенных микроорганизмов и продления сроков их хранения, а также методика расчета основных взаимовлияющих параметров установки. В качестве нагрузки импульсного генератора используются рабочие камеры оригинальной конструкции с содержащимся в них обрабатываемым пищевым продуктом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В статье рассматриваются два варианта порционной электроимпульсной обработки текучих пищевых продуктов: а) при наличии гальванического контакта (проводящего электрода) между разрядным промежутком и обрабатываемым продуктом и б) при электроимпульсной обработке упаковочной тары с содержащимся внутри пищевым продуктом. Схемы обоих вариантов представлены на рис. 1. В рассматриваемых случаях в качестве источника высоковольтных



**Рис. 1.** Схема электроимпульсной обработки текучих пищевых продуктов в готовой упаковочной таре на технологической линии.

импульсных воздействий применяются разработанные нами генераторы импульсных напряжений, исполненные по различным электрическим схемам: а) на основе высоковольтного повышающего трансформатора на переменном напряжении с искровыми воздушными разрядниками и б) на основе тиристорного генератора и импульсного трансформатора с обостряющим многозачерным искровым разрядником на выходе.

Рассмотрим вначале 1-й вариант технологической линии, когда производится электроимпульсная обработка текучих пищевых продуктов при наличии гальванического контакта между разрядным промежутком и исследуемым объектом (рис. 1а). При помощи транспортеров рабочие камеры с обрабатываемым продуктом подаются к электродной системе на выходе высоковольтного генератора импульсных напряжений. Когда рабочая камера находится в пределах электродной системы, осуществляется подача на нее высокого импульсного напряжения и в межэлектродном пространстве зажигается электрический разряд. После прекращения электронно-ионной обработки тары с продуктом транспортеры отводят рабочую камеру с продуктом из разрядной зоны и подводят туда очередную рабочую камеру с водосодержащей средой.

Представленная порционная обработка (при наличии гальванического контакта) обычно используется в лабораторных исследованиях, когда требуется обработать малое количество того или иного продукта. Основным ее преимуществом

является то, что после такой обработки продукт может содержаться в рабочей камере, как в упаковке, и быть извлечен из нее лишь в требуемый момент. Для применения данной технологии в массовом масштабе необходимо решить следующие задачи:

- определить с материалом (должен иметь высокую электрическую прочность) и его себестоимостью (с приемлемой ценой для потребителя);
- обеспечить минимальные удельные энергозатраты при условии отсутствия дополнительных теплообменников, что является непростой задачей;
- предотвратить вторичное заражение пищевого продукта микроорганизмами при перемещении его в другой сосуд, если опытная рабочая камера не является упаковочной тарой;
- принять меры по предотвращению пробоя внешнего корпуса камеры при отклонении ее от требуемого безопасного рабочего положения в электродном промежутке.

Схема технологического процесса по электроимпульсной обработке текучих пищевых продуктов в упаковочной таре представлена на рис. 1б. Диэлектрическая тара с исследуемым текучим пищевым продуктом подается в разрядный промежуток (между плоскопараллельными электродами) высоковольтного импульсного генератора, где происходит ее обработка сильными электромагнитными полями. При таком воздействии на объект сильные высокочастотные

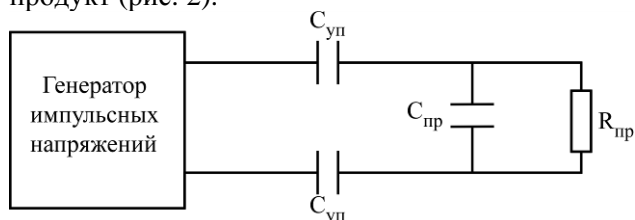


электрические поля способны проникнуть в глубь продукта. Электромагнитные волны содержат широкий непрерывный спектр частот, благодаря чему пищевой продукт в диэлектрической таре может достаточно равномерно обрабатываться без его перемешивания путем встряхивания тары, так как разные частоты имеют различную глубину проникновения в продукт. Кроме того, помимо традиционного высокочастотного и сверхвысокочастотного нагрева появляется новый действующий фактор – высокая напряженность импульсного электрического поля, которая позволяет снизить требуемый для эффективной обработки нагрев, а в пределе и вовсе его исключить. Многократная поляризация и деполяризация биомолекул, органелл микроорганизмов при воздействии коротких широкополосных импульсов сильного электрического поля могут оказаться эффективным инактивирующим фактором.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для правильной разработки высоковольтного технологического оборудования по электронно-ионной обработке текучих пищевых продуктов в проточном и порционном режимах сильными электромагнитными полями нужны учет и согласование всех взаимовлияющих параметров как в высоковольтной, так и в низковольтной (нагрузочной) части схемы. В статье мы рассмотрим основные параметры технологической установки по обработке пищевых продуктов в готовой упаковочной таре, учет которых необходим при ее разработке.

Схема замещения разрядной цепи при наличии в разрядном промежутке упаковочной тары с продуктом представлена на рис. 2. При расчете учитываются как электрофизические параметры тары, так и обрабатываемого продукта. На схеме рабочая камера замещается конденсатором, диэлектриком которого служит обрабатываемый продукт (рис. 2).



**Рис. 2.** Схема замещения разрядной цепи:  $C_{уп}$  – емкость стенки упаковочной диэлектрической тары;  $R_{пр}$ ,  $C_{пр}$  – активное сопротивление и емкость обрабатываемого продукта в таре.

Выделяемая мощность  $P$  в единичном объеме продукта определяется из соотношения [13]:

$$P = 2\pi \cdot f \cdot \varepsilon_0 \cdot E^2 \cdot \varepsilon' \cdot \operatorname{tg} \delta, \quad (1)$$

где  $f$  – частота электромагнитного поля;  $E$  – напряженность электрического поля;

$\varepsilon'$  – действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости среды;  $\operatorname{tg} \delta$  – тангенс угла диэлектрических потерь.

По мере распространения электромагнитной волны от поверхности вещества в глубь продукта мощность ее уменьшается по экспоненциальному закону [14]:

$$P_x = P \cdot e^{-\alpha x}, \quad (2)$$

где  $P_x$  – мощность на расстоянии  $x$  от поверхности вещества;  $P$  – мощность на поверхности вещества;  $\alpha$  – коэффициент затухания:

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda_0} \left[ \frac{\varepsilon' \sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta} - 1}{2} \right]^{1/2}, \quad (3)$$

где  $\lambda_0$  – длина волны в свободном пространстве.

Мощность, рассеиваемая в единице объема продукта за счет наведенных токов проводимости, рассчитывается по формуле [13]:

$$P_p = j_2 E_2 = \gamma_2 E_2^2, \quad (4)$$

где  $E_2$  – напряженность поля в продукте;  $j_2$  – плотность тока проводимости в продукте.

Физика процесса при электроимпульсной обработке текучих пищевых продуктов в диэлектрической таре сходна с той, что имеет место при электроимпульсной инактивации микроорганизмов в воде [9]. Роль цитоплазматической (клеточной) мембраны для продукта при этом играет диэлектрическая тара. Отличие состоит лишь в том, что если поле внутрь тары не проникает, а прикладывается полностью к ней, то продукт (в отличие от клетки с пробоем мембраны) остается необработанным (или испорченным в случае пробоя диэлектрической тары). Кроме того, соотношение между толщиной  $d_m$  мембраны и характерным размером клетки  $d_k$ , с одной стороны, и толщиной стенки диэлектрической тары (бутылки)  $d_{yn}$  с ее характерным поперечным размером  $d_m$ , с другой стороны, может быть существенно разным. При близких к действительности  $d_m \approx 10^{-8}$  м,  $d_k \approx 10^{-6}$  м,  $d_{yn} \approx 5 \cdot 10^{-3}$  м,  $d_T \approx 7 \cdot 10^{-2}$  м получим:

$$\frac{d_m}{d_k} = 10^{-2} < \frac{d_{yn}}{d_T} = 7 \cdot 10^{-2}. \quad (5)$$

При  $d_{yn} = (0,5-1)$  мм неравенство (5) приближается к равенству:

$$\frac{d_m}{d_k} \approx \frac{d_{yn}}{d_T}. \quad (6)$$

Чем меньше отношения  $d_m/d_k$ ,  $d_{yn}/d_T$ , тем большая часть наведенного внешним импульсным электрическим полем напряжения прикладывается к внутреннему содержимому клетки и к продукту в упаковке.

Средняя мощность  $N_{cp}$ , выделяемая в обрабатываемом продукте объемом  $V_0$ , определяется из следующего соотношения:

$$\begin{aligned} N_{cp} &= V_0 t_u f_{cl} P_{\Sigma} = V_0 t_u f_{cl} (P + P_p) = \\ &= V_0 t_u f_{cl} (2\pi f \epsilon_0 E_2^2 \epsilon_2' \operatorname{tg} \delta + \gamma_2 E_2^2), \end{aligned} \quad (7)$$

где  $t_u$  – длительность импульса;  $E_2^2$  – напряженность электрического поля в обрабатываемой среде;  $\gamma_2$  – электропроводность среды;  $f$  – частота импульса  $\sim 1/t_u$ ;  $\operatorname{tg} \delta$  – тангенс угла диэлектрических потерь, равный  $\epsilon_2''/\epsilon_2' \approx 0,1$  [13, 15], где  $\epsilon_2''$ ,  $\epsilon_2'$  – мнимая и действительная части комплексной диэлектрической проницаемости продукта соответственно;  $f_{cl}$  – частота следования импульсов ( $f_{cl} = 10^3 \text{ с}^{-1}$ ). Потерями мощности при ее распространении в глубь продукта можно пренебречь.

Из рис. 2 следует, что не все импульсное напряжение от генератора импульсов прикладывается к продукту, находящемуся в таре. Действительно:

$$U = 2U_1 + U_2 \approx 2E_1 d_1 + E_2 d_2 = E_2 \left( 2 \frac{\epsilon_2'}{\epsilon_1'} d_1 + d_2 \right), \quad (8)$$

где  $U_1$ ,  $U_2$  – напряжения, приложенные к стенке упаковки и к продукту соответственно;  $\epsilon_1'$ ,  $\epsilon_2'$  – действительные части комплексной диэлектрической проницаемости материала упаковки и продукта соответственно. В (8) величина напряженностей поля в диэлектрике упаковки  $E_1$  и в продукте  $E_2$  обратно пропорциональна диэлектрическим проницаемостям этих веществ.

Общее сопротивление  $Z$  упаковки, заполненной продуктом, и среднюю мощность, поступающую в  $Z$ , можно определить из нижеследующих соотношений:

$$Z = \frac{2}{\omega C_{yn}} + \frac{\frac{R_{np}}{\omega C_{np}}}{\frac{1}{\omega C_{np}} + R_{np}} = \frac{2 + 3R_{np} \omega C}{\omega C (1 + R_{np} \omega C)} = \quad (9)$$

$$= \frac{2 + 3R_{np} \cdot 2\pi C / t_u}{(2\pi C / t_u) \cdot (1 + R_{np} \cdot 2\pi C / t_u)},$$

$$N_{cp,z} = \frac{U^2}{Z} t_u f_{cl}. \quad (10)$$

Следует отметить, что сложности при создании высоковольтного импульсного генератора связаны с получением импульса с коротким фронтом (наносекундного диапазона) и с небольшой величиной сопротивления самой нагрузки (единицы Ом). Увеличить мощность генератора можно путем увеличения амплитуды выходных импульсов при той же частоте их сле-

дования ( $f_{cl} \approx 10^3 \text{ с}^{-1}$ ). В то же время увеличение мощности генератора ограничивается пробивным напряжением диэлектрической стенки упаковки – тары.

Отметим, что длинные импульсы электрического поля ( $t_u > 50 \text{ нс}$ ) практически не проникают внутрь замкнутой диэлектрической оболочки тары с обрабатываемым продуктом, а на сверхвысоких частотах ( $f \sim 10^{10} \text{ Гц}$ ,  $\tau_u \sim 10^{-10} \text{ с}$ ) становится заметным скин-эффект. При этом глубину проникновения  $\Delta$  (в метрах) электромагнитного поля в продукт можно определить из нижеследующего выражения [13]:

$$\Delta = \frac{9,55 \cdot 10^7}{f \sqrt{\epsilon'} \operatorname{tg} \delta}. \quad (11)$$

Экспериментальные результаты показывают, что при электроимпульсной обработке продуктов в диэлектрической таре рациональным представляется воздействие на среду импульсами с длительностью  $t_u = (1-10) \text{ нс}$  [9].

Технология обработки продуктов в диэлектрической таре при помощи коротких ( $t_u = 1 \text{ нс}$ ) импульсов находится на начальном этапе своего развития, но в то же время является весьма перспективной благодаря сочетанию достаточно высокой наведенной напряженности в продукте и наличию высоких характерных частот в непрерывном спектре  $0 \leq f \leq 0,35/t_f$ , где длительность фронта  $t_f \leq 0,5 \text{ нс}$  может обеспечить высокую степень инактивации без существенного нагрева среды. При этом не требуется наличия дополнительного теплообменника для нагрева продукта по сравнению с СВЧ-обработкой [16].

## ВЫВОДЫ

В настоящей статье приведена методика разработки высоковольтных технологических установок по электронно-ионной обработке текучих пищевых продуктов в порционном режиме сильными электромагнитными полями с целью инактивации содержащихся в них патогенных микроорганизмов и продления сроков их хранения. Показано, что порционный режим обработки пищевых продуктов с гальваническим контактом между рабочей камерой с продуктом и разрядной зоной перспективен при проведении лабораторных исследований. В технологических процессах эффективность применения данной технологии будет зависеть от решения ряда технических задач, указанных в тексте.

В статье был также рассмотрен вариант электроимпульсной обработки текучих пищевых продуктов в готовых диэлектрических тарах для инактивации содержащихся в них микроорганизмов и продления сроков их хранения. Про-

анализированы физические процессы, происходящие при воздействии сильных электрических полей при различных параметрах исследуемого объекта, и показана перспективность данного метода обработки материалов по сравнению с существующими технологиями. В целях эффективного приложения энергии источника на нагрузке приведена методика расчета основных взаимовлияющих электрических параметров установки и характеристик обрабатываемой среды. Выявлено, что в перспективе с разработкой высоковольтных генераторов импульсных напряжений с предельно минимальным фронтом и максимальной амплитудой импульса связана возможность достичь необратимой инактивации микроорганизмов в текучих пищевых продуктах и продлить сроки их хранения при минимальных удельных энергозатратах и без предварительного нагрева самого продукта.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Горин Ю.В., Кулахметов, Ф.Х., Курбанов Э.Д. Модификация поверхности композиционных материалов в факельном разряде. *ЭОМ*. 1991, (3), 48–52.
2. Джуварлы Ч.М., Горин Ю.В., Кулахметов Ф.Х., Курбанов Э.Д. Комплексная электроразрядная модификация поверхности материалов. *Тезисы докладов 4-й научно-технической конференции «Вакуумные покрытия-87»*. 8–10 октября 1987 года, Рига, Латвия. ч. 2, с. 62.
3. Курбанов Э.Д. Комбинированная обработка поверхности стекловолокон неравновесными электрическими разрядами в технологии производства стеклопластиков. *Вестник МЭИ*. 2009, (3), 42–46.
4. Горин Ю.В., Кулахметов Ф.Х., Курбанов Э.Д. Влияние диэлектрических волокон на характеристики барьерного разряда. *ЭОМ*. 1993, (6), 24–26.
5. Курбанов Э.Д., Горин А.В., Горин Ю.В. Активация комбинированных структур на основе волокон в тлеющем разряде. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2010, (1), 8–10.
6. Курбанов Э.Д. Модификация поверхности стекловолокон в барьерном электрическом разряде в процессе производства стеклопластиков. *Электричество*. 2009, (2), 32–36.
7. Кузнецов В.Г., Гашимов А.М., Курбанов Э.Д. Исследование структуры наносекундного стримерного разряда методом электрографии. *Техническая электродинамика*. 2009, (6), 17–22.
8. Курбанов Э.Д. Комплексное исследование характеристик наносекундного стримерного разряда в резконеоднородном поле при наличии в промежутке диэлектрических пластин. *Известия НАН Азербайджана*. 2009, 29(5), 78–93.
9. Гашимов А.М., Курбанов Э.Д. Высоковольтное импульсное воздействие на биологическую клетку. *ЭОМ*. 2009, 45 (5), 74–79.
10. Курбанов Э.Д. Процессы активации и пробоя твердых диэлектриков при воздействии на них сильных электрических полей. *Вестник МЭИ*. 2009, (2), 68–71.
11. Gurbanov E.J. Plasma Processes in Water under Effect of Short Duration Pulse Discharges. *Bulletin of the American Physical Society*. The 66-th Annual Gaseous Electronics Conference GEC-2013, 30 September–04 October 2013, Princeton (USA), 2013, 58(8), p. 47.
12. Kalenikov A., Kuzhekin I.P., Kurbanov E.D. Treatment of Water by High Electrical Fields and Pulsed Discharges. *Book of abstracts 28-th International conference "ICPIG-2007"*. July 15-20, 2007, Praga, p. 450.
13. Остапенков А.М., Птушкин А.Т. *Электрооборудование пищевых предприятий*. М.: Агропромиздат, 1989, с. 215.
14. Ашнер А.М. *Получение и измерение импульсных высоких напряжений*. М.: Энергия, 1979, с. 120.
15. Бенгтссон Н.Е. (Bengtsson N.E.), Олссон Т. (Ohlsson). СВЧ-нагрев в пищевой промышленности. *Труды института инженеров по электротехнике и радиоэлектронике*. 1974, (1), 52–66.
16. Ананин И.А., Каданер Я.Д., Урусова Л.М., Шмырев В.В. Импульсный микроволновой способ повышения стойкости напитков. *Хранение и переработка сельхозсырья*. 1998, (5), 12–13.

Поступила 24.08.15  
После доработки 28.09.15

#### Summary

The present article deals with the development of high-voltage electropulse installations for the electronic batch-mode processing of packed fluid foodstuffs under the influence of strong electromagnetic fields. The purpose of such processing is to inactivate microorganisms in the processed foodstuffs, thus prolonging their shelf-life period. The technique is suggested for the calculation and coordination of the main parameters of the pulsed power supply and loading (of the packed fluid foodstuffs) for more effective application of the source energy at loading. It is revealed that when reducing the pulse front (nanoseconds) and increasing its amplitude it is possible to reach the optimum processing regimes with the lowest specific energy consumption without preliminary heating of the product in a heat exchanger.

*Keywords:* high-voltage installation, generator of pulsed tensions, pulse front, duration of pulse, fluid foodstuffs, electromagnetic field, working chamber, discharge interval, inactivation of microorganisms, extension of shelf-life period.

# Электрическая обработка жидких сред в отсутствие контакта с электродами

А. А. Авдеев, М. К. Болога

*Институт прикладной физики АН Молдовы,*

*ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: [avdeev.alexandru@mail.ru](mailto:avdeev.alexandru@mail.ru)*

Обсуждается роль нагрева при плазмолизе. Экспериментально исследован нагрев электролита через диэлектрический барьер при использовании различных источников переменного тока и напряжения ультразвуковой частоты. Отмечены особенности и сопутствующие нагреву эффекты для различных источников энергии и электролитов.

*Ключевые слова: плазмолиз, электролит, нагрев, источники тока и напряжения, осциллограммы.*

УДК 664.1.033

Среди разновидностей плазмолиза позитивно выделяется процесс, проводимый при электрическом воздействии как в части его хорошей управляемости, так и в повышении эффективности обработки растительного сырья.

На протяжении последних десятилетий уделяется заслуженное внимание осуществлению плазмолиза на переменном, постоянном напряжении и в импульсных полях. Одним из спорных, не решённых вопросов остаются эрозия и растворение материалов электродов и их влияние на качество экстрагируемых продуктов. В этой связи представляется интересным и практически важным проведение процесса в условиях исключения непосредственных контактов обрабатываемой среды и электродов. Использование нового подхода к изучению плазмолиза, в том числе технически, порождает интересные задачи, которые не всегда очевидны, поскольку принципиально важно, как вводится электрическая энергия. Подсчитать количество выходного продукта и сделать заключение об эффекте процесса проблематично, поскольку каждый вариант электроплазмолизной камеры и источника питания представляется уникальным по набору случайных параметров. В свою очередь, это затрудняет или даже исключает возможность использования результатов других исследователей и практиков, поскольку не известно влияние каждого из многочисленных параметров в отдельности.

Предпринятый авторами подход к методологии предполагает расчленение процесса на отдельные составляющие и изучение каждой из них, чтобы синтезировать его вновь оптимальным образом. После прояснения роли каждой составляющей следует составить жёсткий алгоритм для инженерного расчёта и проектирования всего процесса в зависимости от поставленной задачи. В работе рассмотрены две группы ком-

понентов плазмолиза: нагрев и те, которые не приводят к заметному нагреву, с учётом методологии подхода и аппаратного оснащения экспериментов.

Нагрев жидкого сырья при плазмолизе способствует увеличению выхода сока из мезги и является фактором, влияющим на эффективность процесса. С повышением температуры эффект усиливается и одновременно с этим в соке могут происходить негативные изменения, в том числе химические взаимодействия с материалом электродов, тем вероятнее, чем больше электрический ток проходит по рабочей зоне. Чтобы исключить эти явления и приблизить электрический нагрев к традиционному нагреву, который используется при приготовлении пищи, можно изолировать электроды слоем диэлектрика. В качестве источника тепловой энергии следует использовать переменный ток, что должно исключить перенос материала электрода в мезгу в результате электрохимических процессов и прохождения диэлектрического барьера. Для увеличения энергетической эффективности процесса целесообразно работать на ультразвуковой частоте.

С целью обоснованного выбора источника электрической энергии следует рассмотреть мезгу как нагрузку и заменить её электролитом, как близким и более точно воспроизводимым объектом. Попытки составить эквивалентную электрическую схему нагрузки (кюветы с электролитом) с помощью измерительного моста оказались безуспешными, поскольку электродные потенциалы вносят сильные искажения в измерения. Использовались два источника напряжения прямоугольной формы и близкой к синусоидальной, в качестве электролита служил одномолярный раствор хлорида калия, в качестве диэлектрика – стеклянные пробирки.

На осциллограммах показаны напряжения и токи для обоих случаев. Для прямоугольного напряжения (рис. 1) частота менялась от 8 до 100 кГц. Характер осциллограмм не менялся. Видно, что осциллограммы токов представляют собой производные от напряжений. Импульсы тока очень короткие и совпадают по времени с фронтами напряжения. На рис. 2 показана осциллограмма, близкая к синусоиде, от источника напряжения с индуктивным выходом. Частота равна 10 кГц. Как видно (рис. 2), ток опережает напряжение на четверть периода. Оба источника работали на одну и ту же кювету с одним и тем же электролитом.

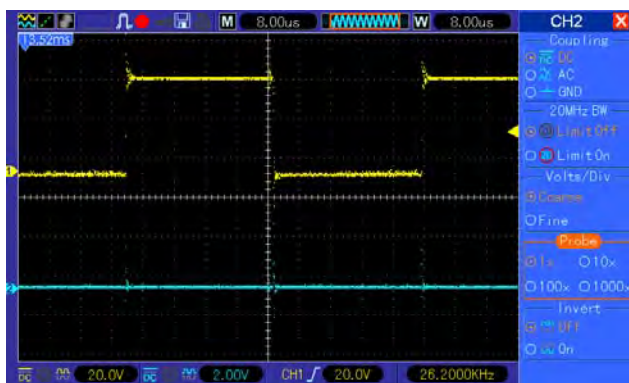


Рис. 1. Осциллограмма; источник напряжения с емкостным выходом.

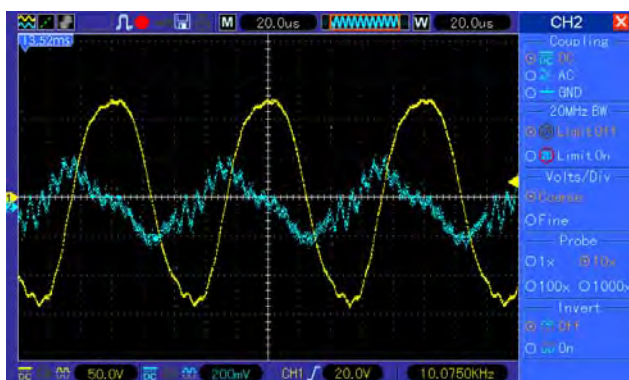


Рис. 2. Осциллограмма; источник напряжения с индуктивным выходом.

Далее эксперименты велись с кюветой, представляющей собой пластмассовую трубку с ёмкостными вводами большой площади по концам. Диэлектрическим барьером служила фторопластовая плёнка. Использовался резонансный источник тока, который поддерживал ток на постоянном уровне, в зависимости от напряжения питания. Вольт-амперная характеристика источника тока обеспечивалась его естественной выходной характеристикой без применения регулирования и обратной связи.

Из-за схемных особенностей ток в источнике имел частоту примерно в три раза большую, чем напряжение. Также наблюдается сдвиг фазы между током и напряжением в начале каждого

периода напряжения. На рис. 3 ток принимает форму с изломом. Фаза тока совпадает с фазой напряжения. Начало периода находится в точке излома тока. Это изменение происходит с увеличением температуры электролита. Из-за резкого уменьшения тока мощность, вводимая в электролит, падает, электролит охлаждается, и режим возвращается к первоначальному варианту (рис. 4). Режимы меняются резко, поэтому эффект можно назвать эффектом теплового триггера.

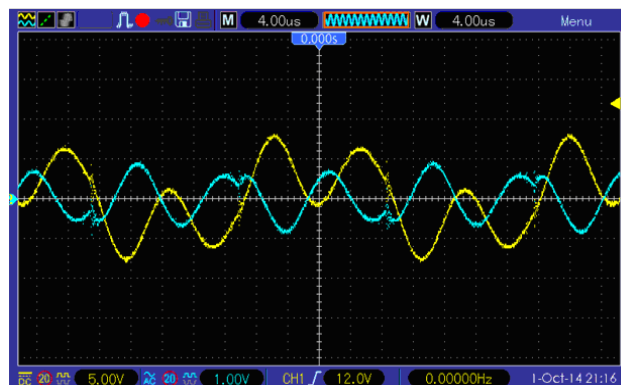


Рис. 3. Осциллограмма; источник тока, нагруженный на электролит (морская вода) с температурой выше 40°C.

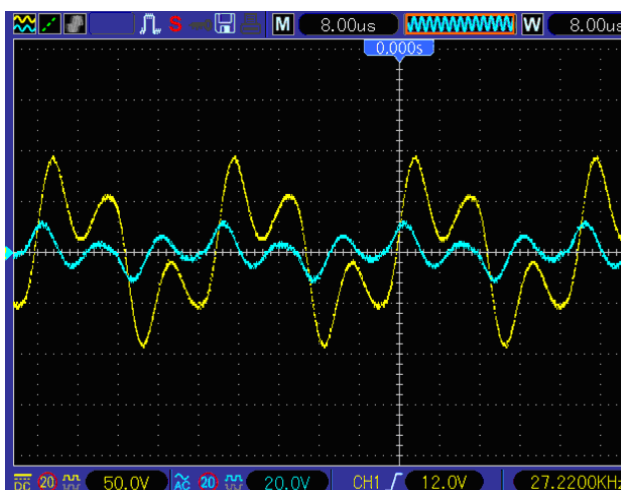


Рис. 4. Осциллограмма; источник тока с индуктивным выходом в номинальном режиме.

Эксперименты проводились с разными электролитами, в том числе с морской водой. При пропускании тока был выявлен интересный эффект. После нагрева электролита выше 40°C ток резко уменьшался.

Для последних осциллограмм (рис. 2–4) источник можно заменить в первом приближении колебательным контуром, который нагружен на кювету с электролитом. Между источником и нагрузкой находится ёмкость диэлектрического барьера. Нагрузка представляет собой ёмкость с параллельным активным сопротивлением электролита. Чем более вытянута кювета, тем меньше ёмкость и больше активное сопротивление. Для

осциллограммы (рис. 1) источник можно заменить ёмкостью и последовательным ключом.

## АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

На осциллограмме (рис. 1) ток представляет собой короткие пики, совпадающие по фазе с фронтами напряжения, – типичная картина продифференцированного прямоугольного напряжения. На известных установках плазмолиза ток имеет такую же форму и совпадает с моментами открывания силовых ключей. Этот ток может вывести из строя мощные тиристоры, если мощность и ёмкость сети большие. Средний нагрев при таком токе незначительный.

На осциллограммах (рис. 2 и 3) ток опережает напряжение на четверть периода тока и также является производной от напряжения. Поскольку эти осциллограммы сняты с нагрузки, такой характер объясняется дифференцирующей ролью диэлектрического барьера. На осциллограмме (рис. 4) ток и напряжение не совпадают по фазе на 135 угловых градуса, то есть ток находится скорее в противофазе к напряжению, что объясняет его малую величину. Тем более что ток имеет уже не синусоидальную форму. Природа данного эффекта, по-видимому, в системе источник-нагрузка. Причиной эффекта является температура электролита, но его дальнейшее развитие имеет системный характер. На осциллограммах (рис. 3 и 4) иллюстрируются температурный эффект от тока и его фазы. Можно отметить, что за нагрев ответственна активная часть тока нагрузки, что подтверждается температурными измерениями.

Из отмеченных наблюдений, полностью совпадающих с теорией, можно сделать практические выводы об источниках питания. Если преследуется цель нагрева электролита, надо использовать источник с индуктивностью на выходе в случае трансформатора, например с индуктивностью рассеяния необходимой величины. Если нагревать электролит не желательно, источник на выходе должен иметь ёмкость и, разумеется, силовой ключ.

В связи с изложенными результатами отметим, что в [1] приводятся данные об увеличении выхода сока при работе от РС генератора. Предположим, что в мезгу вводится небольшая порция энергии с большой скоростью. Скорость намного больше, чем конвекция и теплопередача на расстояния, способствующие равномерному распределению энергии. Между электродами имеются электрическое поле и аккумулированный заряд в ёмкостях сети и источника, который способствует разряду на нагрузке. После открывания силового ключа электроды способны отдать в мезгу определённое количество электри-

ческой энергии. Происходят явления по аналогии с грозовым разрядом, но только в жидкой среде. По мере прохождения тока и нагрева в локальной области образуется паровая фаза. Аналогия только усиливается. Возникает перепад давления, как при взрыве, что, вероятно, способствует разрушению растительного сырья.

Эта модель хорошо проработана во многих областях, например в технике высоких напряжений. Известно, что при таких процессах происходят высокотемпературные химические реакции: образование озона и окислов азота в том числе [2], и качество сока при таком процессе ухудшается [1]. Логично допустить, что увеличение выхода сока происходит из-за локальной взрывной волны, и возникает вопрос – не легче ли обеспечить данный эффект при помощи ультразвука? В отсутствие тока снимается проблема химического взаимодействия мезги с электродами и образование озона, окислов азота и других трудно контролируемых химических соединений. Разряд ёмкости порождает взрывные процессы не только в мезге, но и в элементах источника питания. Ограничение коротких ёмкостных токов сводит к нулю возможный положительный эффект увеличения выхода сока от микровзрывов в мезге.

Нельзя не упомянуть газообразование при нагреве электролита. В частности, в [3] отмечается большая роль растворённых газов в природной воде. В некоторых случаях отмечено выделение газа в виде запаха. При заметном нагреве в трубке с электролитом образовывались газовые пузыри. Электролиты изготавливались из химически чистых реактивов и дистиллированной воды. Возможно, обильное газообразование связано с пробоем диэлектрического барьера и реакцией с электродами. В [3] выдвинута идея о возможности кавитации при наличии микроскопических пузырьков газа и электромагнитных полей. Такие процессы имеют большой энергетический потенциал по разрушению органических оболочек в водных растворах.

Отмеченный тепловой эффект триггера может быть связан с образованием пузырьков газа, возможно, микроскопического размера. В выполненных экспериментах, не исключено, были два разных эффекта: в морской воде – тепловой, в других электролитах – связанный с образованием газовых пузырьков, отличающийся от теплового эффекта характерным шумом, сопровождающимся не стабильной работой измерительных приборов при отсутствии видимых процессов и небольшом нагреве порядка 50°C. Этот эффект нельзя отнести к порогу, выше которого стойкость барьера нарушается, поскольку шум исчезает при дальнейшем увеличении напряжения.

Возможно, эффект связан с внутренними свойствами источника тока или с газообразованием.

Таким образом, тепловые составляющие плазмолиза заслуживают внимания и требуют детального исследования, как и вопросы источников энергии. С последними также связана проблема согласования источника и нагрузки, имеющая отношение не только к плазмолизу, но и к импульсной электрохимии и электрической обработке в электролитах вообще.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лазаренко Б.Р., Фурсов С.П., Щеглов Ю.А., Бордиян В.В., Чебану В.Г. *Электроплазмолиз*. Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1977. 80 с.
2. Бейер М., Бек В., Меллер К., Цаенгль В. *Техника высоких напряжений: теоретические и практиче-*

*ские основы применения*. М.: Энергоатомиздат, 1989. 555 с.

3. Гак Е.З. *Магнитные поля и водные электролиты в природе, научных исследованиях, технологиях*. Санкт-Петербург: Элмор, 2013. 535 с.

*Поступила 10.02.15*

#### Summary

The role of heating at plasmolysis is discussed. The heating of the electrolyte through the dielectric barrier by using various sources of an alternating current and voltage of the ultrasonic frequency is investigated experimentally. The features and effects associated with heating for different sources of energy and electrolytes are described.

*Keywords: plasmolysis, electrolyte, heating, sources of current and voltage, oscillogram.*