

Композит nano-TiO₂/диатомит: синтез, структура и термостойкость

*Т. Я. Дацко, В. И. Зеленцов

*Институт прикладной физики,
г. Кишинев, MD-2028, Молдова, *e-mail: datsko.tatiana@yandex.ru*

Поступила 06.09.2018
После доработки 04.02.2019
Принята к публикации 04.02.2019

Композит nano-TiO₂/диатомит (ДДТ) (наночастицы TiO₂, осажденные на диатомит в качестве подложки) получен с помощью модифицированного метода гетерогенного гидролиза с тетрахлоридом титана в качестве источника (предшественника) TiO₂. Готовые композиты ДДТ прокаливали при температурах от 200 до 1000°C. Изучение структуры композита и присутствия на поверхности nano-TiO₂ выполнено с помощью рентгеновской порошковой дифракции (XRD), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), FT-IR анализа и измерений низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Показано, что TiO₂ в фазе анатаза в основном распределен на поверхности стенок макропор диатомита. Исследована термостойкость этих композитов и показано, что повышение температуры приводит к росту размеров наночастиц диоксида титана и к уменьшению удельной поверхности и объема сорбирующих пор, что связано с усадкой мезопористой структуры. Структура остается мезопористой до 800°C; термическая стабильность, таким образом, улучшается по сравнению с чистой двуокисью титана. Диатомит улучшает термическую стабильность кристаллов TiO₂ и ингибирует фазовое превращение анатаза в рутил. Образцы содержат фазу анатаза без примеси рутиловой фазы вплоть до 800°C. При 1000°C композит становится непористым и содержит смесь наночастиц кристаллического анатаза и рутила со средним диаметром от 5 до 10 нм.

Ключевые слова: диатомит, nano-TiO₂, синтез, анатаз, пористая, кристаллическая структура, термостойкость.

УДК 631.87:541.824

DOI: 10.5281/zenodo.3244405

ВВЕДЕНИЕ

В конце 1930-х годов, когда сообщалось о разложении органики с использованием фотокатализа, TiO₂ был одним из наиболее активных фотокатализаторов [1]. Фотокаталитическая очистка воды и воздуха с использованием наноразмерного TiO₂ является одним из преобладающих прогрессивных процессов окисления (AOP – Advanced Oxidation Process) из-за его эффективности и экологичности [2, 3].

Фотокаталитические и гидрофильные свойства TiO₂ делают его близким к идеальному катализатору вследствие его высокой реакционной способности, пониженной токсичности, химической стабильности и коммерческой доступности [4].

Диоксид титана существует в виде трех полиморфных форм: анатаз, рутил и брукит. Наиболее активными в фотостимулированных каталитических и фотоэлектрических реакциях является диоксид титана в модификации анатаза. Увеличение фотоактивности связано с более высоким положением уровня Ферми анатаза (3,3–3,4 эВ) по сравнению с рутилом (3,1–3,2 эВ).

Лабораторные исследования фотокатализа обычно проводят с использованием наноразмерного катализатора, суспендированного в

реакторе. В этих конструкциях катализатор равномерно диспергируется в растворе при прохождении через реактор. Равномерное распределение катализатора обеспечивает очень высокое отношение площади поверхности к объему с небольшими ограничениями массопереноса.

Однако с точки зрения практического применения и коммерческой пользы наноразмерные частицы диоксида титана (titania nano particles – TNP) проявляют такие недостатки, как: сильная тенденция к агрегации, трудности с извлечением из раствора после обработки и низкая адсорбционная способность. Все это может привести к снижению фотокаталитической эффективности и увеличению стоимости. Чтобы преодолеть эти недостатки, в последнее время многие исследования сосредоточены на иммобилизации TNP на носителях с большой площадью поверхности и хорошей адсорбционной способностью. Этот подход может усилить распределение TNP в суспензии, что позволяет адсорбировать и концентрировать соединения, предназначенные для окисления. Кроме того, целевые вещества могут легко диффундировать с места адсорбции к поверхности фотокатализатора. В последнее время некоторые пористые минералы, такие как перлит, цеолит и другие, из-за их низкой стоимости рассматриваются в качестве

носителей фотокатализаторов на основе TiO_2 [5–10].

Сообщалось, что использование алюмосиликатных материалов в качестве носителя для TiO_2 является весьма эффективным за счет образования более высокой концентрации целевых веществ вокруг фотокаталитических центров вследствие большой адсорбционной способности носителя [11–15].

Использование пористого минерала в качестве подложки TiO_2 способно вызвать синергетический эффект за счет улучшения фотоэффективности иммобилизованных наночастиц диоксида титана. Этот эффект может быть связан с фиксацией TNP на поверхности минерала, что позволяет избежать образования макроскопических агрегатов TNP и уменьшения их фотоактивности. Поскольку реакции гетерогенного катализа происходят на поверхности катализатора, то предварительная адсорбция вещества-мишени вокруг частиц TiO_2 имеет решающее значение для фотодеградации.

В синтезе таких наноматериалов нанокристаллический фотоактивный диоксид титана может быть получен с использованием молекулярных предшественников или коллоидных наночастиц. Однако возникают некоторые трудности, когда наночастицы TiO_2 образуются *in situ* внутри пористой матрицы материала: достижимая загрузка TNP является довольно низкой, а образование фотоактивных кристаллов TNP в процессе прокаливании сильно ограничено температурой нагрева, которую способны выдержать некоторые субстраты.

Таким образом, подложка должна удовлетворять следующим требованиям: обладать высокой адсорбционной емкостью, хорошей термостойкостью и механической стабильностью, быть недорогой и подходящей для процесса нанесения покрытия.

С этой точки зрения диатомит благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам является одним из наиболее подходящих носителей для наночастиц диоксида титана.

Диатомиты (или диатомовая земля) представляют собой минеральные отложения диатомовых водорослей, которые накапливались с миоцена. Диатомит имеется во многих районах мира и обладает такими физическими характеристиками, как высокая проницаемость и пористость (35–65%), небольшие размеры частиц, низкие теплопроводность и плотность, большая площадь поверхности. Основным компонентом диатомита является аморфный кремнезем, составляющий диатомовые раковины, хотя могут присутствовать и некоторые количества других

материалов (оксиды металлов, глины, соли – в основном карбонаты и органическое вещество). Это материал с иерархической пористой структурой, где поры с радиусом 4–40 мкм составляют 15% от общего объема пор, с кажущейся плотностью около 30 г/дм^3 [16–21].

Сочетание диатомита и наноразмерного диоксида титана может быть успешно применено при создании фотокатализатора с большой удельной поверхностью, хорошей термостабильностью и высокой фотокаталитической активностью.

Свойства поверхности диатомита, такие как гидрофобность, растворимость, заряд, кислотность, возможности ионного обмена и адсорбции, сильно зависят от наличия воды, которая частично структурно связана с кристаллической решеткой диатомита, образуя на ней активные гидроксильные группы [22, 23]. Кроме того, на поверхности диатомита существует большое количество гидроксильных групп, связанных с кремнием, которые могут служить ловушками, захватывающими дырки и препятствующими их рекомбинации с электронами [24].

За последнее десятилетие интерес к диатомиту как носителю TNP возрос в огромной степени. В литературе имеется значительное количество работ, посвященных синтезу композитов на основе диатомита и диоксида титана. Каждый из исследователей при этом внес свой вклад в методики синтеза, выбор прекурсоров TiO_2 и последующую термообработку полученных композитов. Большинство работ посвящено получению композитного материала золь-гель методом с органическими соединениями титана в качестве прекурсора [25–30].

Некоторые исследователи сначала получали золь диоксида титана, а лишь потом соединяли его с диатомитом [31, 32].

Однако, следуя принципу рационального подхода к расходам энергии и материалов и руководствуясь доступностью и простотой способа получения композита с требуемыми свойствами, мы остановились на рассмотрении низкотемпературного синтеза композита на основе диатомита и наноразмерного диоксида титана.

Учитывая, что диатомит является одним из наиболее распространенных минералов в Молдове, цель настоящей работы – получить фотокатализатор на основе наноразмерного TiO_2 с местным диатомитом в качестве материала носителя методом низкотемпературного гетерогенного гидролиза с тетрахлоридом титана в качестве прекурсора, а также охарактеризовать его адсорбционно-структурные и кристаллические свойства.

В процессе образования катализатора на основе TiO_2 основную роль играют такие характеристики, определяющие его свойства, как удельная поверхность, степень кристалличности и размер частиц анатаза. Поэтому было необходимо изучить влияние условий синтеза и последующего прокаливания на эти характеристики.

Образование иммобилизованного в диатомит наноразмерного TiO_2 с фазой анатаза методом гетерогенного синтеза включает, как правило, катионный обмен между нативными катионами в структуре минерала и ионами Ti(IV) . В работе [33] показано, что атомы Ti замещают атомы Si в матрице кремнезема с образованием тетраэдрических единиц TiO_4 .

Далее следуют полиоксидация металла в качестве предшественника оксида металла [34] и затем прокаливание с образованием оксида металла.

Фаза анатаза метастабильна и превращается в рутильную структуру при температуре выше 500°C .

В таких нанокompозитах, как $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, фаза анатаза диоксида титана, которая обычно более эффективна в качестве фотокатализатора, чем фаза рутила, может быть сохранена до более высоких температур по сравнению с объемным TiO_2 . Было показано, что нанокompозиты диоксид кремния-диоксид титана сохраняют фазу анатаза даже после прокаливания до 900°C [35–37]. Кроме того, высокая температура прокаливания может снизить объемные дефекты внутри частиц диоксида титана [37, 38].

При взаимодействии между диоксидом титана и диоксидом кремния могут образовываться новые активные центры, которые расширяют возможности применения материалов [39–42].

В этом контексте настоящая работа имела также цель определить, происходит ли взаимодействие подложки (SiO_2) с нанесенным покрытием (TiO_2) и какова его природа.

Получены образцы с разным содержанием TiO_2 (10, 20, 40, 50 и 75 масс.%) и охарактеризованы с помощью дифракции рентгеновских лучей, СЭМ, РФЭС, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), измерения низкотемпературной адсорбции азота, ИК спектроскопии.

На стадии синтеза было изучено влияние pH осаждения (4,5; 7,0), температуры синтеза (20°C – комнатная температура, 2°C – ледяная баня), концентрации TiCl_4 , введенного в суспензию диатомита, на свойства нанокompозита (0,04–0,72 моль/л).

Также исследована термостойкость композита и осуществлена идентификация фазы анатаза

диоксида титана при прокаливании образцов при температурах $200\text{--}1000^\circ\text{C}$.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Диатомит, использованный в исследовании, был получен из месторождения у села Вышкауцы в Оргеевском районе Молдовы. Состав диатомита: SiO_2 – 70,20%, Al_2O_3 – 4,48%, Fe_2O_3 – 1,17%, CaO – 3,33%, MgO – 1,16%, содержание остальных минералов составляло около 3%. Средний размер его частиц – 7,8 μm , площадь удельной поверхности – 36,5 $\text{m}^2/\text{г}$.

Диатомит перед использованием для синтеза композита предварительно очищали: 100 г образца необработанного диатомита диспергировали в 3000 мл воды при перемешивании в течение 25 мин. Затем медленно добавляли к суспензии при комнатной температуре раствор NaOH до $\text{pH} = 10$. Суспензию перемешивали еще 10 мин, а затем к ней добавляли раствор гексаметафосфата натрия. После еще 5-минутного перемешивания суспензию пропускали через сито 0,1 мм. Оставшийся на сите продукт собирали и сушили при 105°C 4 часа. Полученный образец был помечен как негабаритный продукт (пески выветривания).

Продукт, прошедший через сито, оставляли отстаиваться. Осветленную часть сливали, собирали и сушили при 105°C в течение 12 часов. Этот продукт был помечен как глинистый минерал. Осадок обрабатывали раствором HCl концентрации 1:1 при температуре 80°C в течение 60 минут, затем промывали до отсутствия реакции на хлорид-ионы дистиллированной водой, сушили на воздухе 12 часов и при 105°C 4 часа.

Этот продукт был обозначен как очищенный диатомит – Д. Его состав по основным компонентам, %: SiO_2 –79,80; Al_2O_3 – 3,44; Fe_2O_3 – 0,82; CaO – 1,46; MgO – 1,30; $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ – 0,90; TiO_2 – 0,11.

Очищенный диатомит хранили в эксикаторе для дальнейших исследований и получения композита с наноразмерным диоксидом титана, который в дальнейшем обозначали ДДТ.

Тетрахлорид титана (IV) (TiCl_4 , 99,9%) как источник диоксида титана, соляная кислота (HCl , 38%), NaOH чистый для анализа и гидроксид аммония NH_4OH , 25%) были закуплены в Aldrich Germany.

Адсорбционно-структурные свойства материалов изучались при 77 К с использованием микрометрического устройства (модель Autosorb 1MP Quantachrome). Образцы готовили дегазацией в атмосфере азота при 90°C в течение 1 ч и при 200°C в течение 4 ч перед анализом.

Исследование кристаллической структуры проводили методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра DRON-UM1 с излучением Fe- $K\alpha$ ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,9406 \text{ \AA}$) с Mn фильтром. Образец сравнивали со стандартным анатазом и сырым диатомитом. Размеры кристаллитов определяли по ширине характерного пика на половине его высоты по формуле Шеррера:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos \theta},$$

где d – средний размер кристаллитов, нм; λ – длина волны используемого излучения, $\lambda(\text{Fe}K\alpha) = 1,9406 \text{ \AA}$; β – ширина пика на $1/2$ его высоты на дифрактограмме, рад.; θ – угол дифракции (положение пика по 2θ), $k = 1$.

Морфологические исследования проводили по изображениям, снятым на сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 (СЭМ). Элементный состав поверхностных соединений определяли с помощью анализа РФЭС с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра РНИ Versa Probe II 5500, а также с помощью ЭДС метода. Структурные связи в материале определяли с помощью FTIR спектроскопии на приборе Spectrum 100 (Perkin-Elmer).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов ДДТ

Типичный порядок получения композита: 1) 2,0 г очищенного диатомита, диспергированного в 50 мл 0,1 М HCl, перемешивали с помощью магнитной мешалки при 300 об/мин в течение 30 минут; 2) раствор TiCl_4 требуемой концентрации для получения массового содержания TiO_2 10, 20, 40, 50 и 75% добавляли в смесь и оставляли для перемешивания в течение 30 мин; 3) после этого по каплям добавляли раствор NH_4OH до требуемого значения pH и оставляли для перемешивания в течение 60 мин.

Стадии 1) – 3) проводили либо при комнатной температуре, либо в условиях водяной бани.

После этого смесь центрифугировали и осадок отделяли от центрифугата, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид ионы и сушили 12 часов при комнатной температуре, а затем при 110°C в течение 4 часов. Образцы хранили в эксикаторе при комнатной температуре для их дальнейшего исследования и обработки.

Синтетический диоксид титана был получен при тех же условиях, но без диатомита.

Для изучения термостойкости и фазового развития диоксида титана полученные образцы подвергали термической обработке при темпера-

турах $200\text{--}1000^\circ\text{C}$ и определяли их адсорбционно-структурные и фазовые характеристики.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ (РФА).

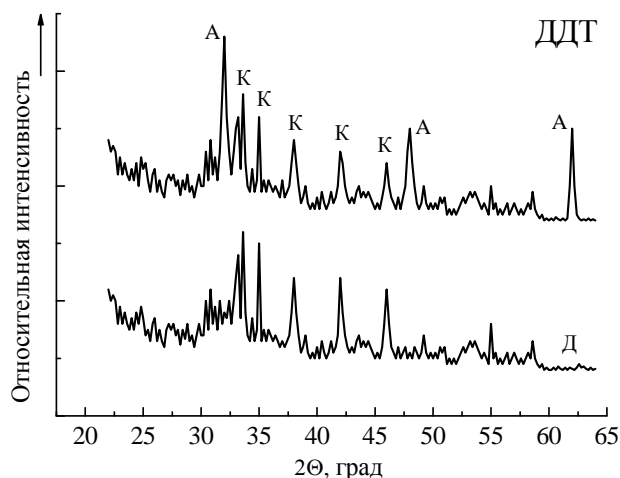


Рис. 1. РФА исходного диатомита Д и композита ДДТ, прокаленного при 600°C ; А – анатаз; К – кремнезем, SiO_2 , излучение Fe- $K\alpha$.

На рис. 1 представлены результаты рентгенодифракционного анализа полученного композита. Диатомит представлен несколькими дифракционными пиками, характерными для кремнезема; у ДДТ наблюдаются смешанные фазы анатаза TiO_2 и кремнезема SiO_2 . На рис. 1 можно видеть три дифракционных пика анатаза ($2\theta = 31,00^\circ$ (101); $48,25^\circ$ (004); $61,80^\circ$ (200)). Идентификация кристаллической фазы анатаза была проведена с помощью сравнения со стандартами [43, 44]. Имеются также два характерных дифракционных пика при $2\theta = 33,51$ и $46,00^\circ$, соответствующих кварцу, а также фазы α - и β -кристобалита и α -тридимита ($2\theta = 35,00$; $37,90$; $42,00^\circ$).

Покрытие диатомита частицами TiO_2 не вызывает каких-либо изменений в положениях и формах пиков SiO_2 по сравнению с чистым диатомитом.

Согласно уравнению Шеррера средний размер частиц TiO_2 составлял 8–11 нм.

Адсорбционно-структурные характеристики исследуемых материалов представлены на рис. 2.

Изотермы на рис. 2 соответствуют образцу чистого диатомита Д, диоксида титана TiO_2 , а также образцу композита ДДТ. На рис. 2 видно, что изотермы ДДТ и TiO_2 имеют S-образный вид и капиллярно-конденсационный гистерезис, что свидетельствует об их неоднородно-пористой структуре. Что касается исходного диатомита, то на его изотерме гистерезисная петля отсутствует, он по своим структурным характеристикам относится к непористым сорбентам. Этот образец с крупными порами проявляет значительную

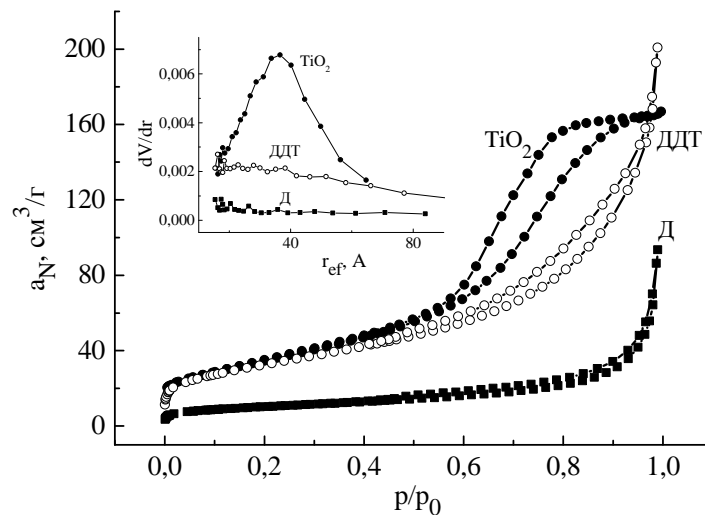


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота образцами диатомита Д, композита ДДТ и диоксида титана TiO₂ при 77 К.

Таблица 1. Адсорбционно-структурные характеристики ДДТ и его прекурсоров

Образец	Удельная поверхность, S , м ² /г	Сорбционный объем пор, V_{ss} , см ³ /г	Объем макропор, V_{ma} , см ³ /г	Радиус пор, $r_{эф}$, Å	Радиус макропор, $r_{ма}$, Å	Диаметр частиц TiO ₂ , $d_{част.}$, нм
Д	36,5	0,136	1,300	17	722	–
ДДТ	118,4	0,288	0,879	16	200	7,7
TiO ₂	128,4	0,492	0,276	37	43	26,0

адсорбционную активность лишь при высоких относительных давлениях адсорбата, на что указывает крутой подъем кривой изотермы при больших p/p_0 . В общем эти изотермы соответствуют типам I и IV по классификации BDDT, что свидетельствует о наличии как микропор, так и мезопор в образцах.

Адсорбция при относительных давлениях ниже 0,05 указывает на микропористость, которая, очевидно, является результатом введения в композит диоксида титана.

Сравнивая адсорбционную способность TiO₂ с ДДТ, можно отметить, что при небольших относительных давлениях азота (0 – 0,45 p/p_0) их адсорбционная способность мало отличается друг от друга, хотя для TiO₂ кривая адсорбции располагается немного выше таковой для ДДТ. Это небольшое отличие проявляется и в величинах удельной поверхности этих образцов: 128,4 и 118,4 м²/г соответственно для двуокиси титана и нанокompозита. В интервале относительных давлений 0,45–0,95 p/p_0 адсорбционная способность TiO₂ всегда выше, чем у модифицированного диатомита. И лишь после относительных давлений 0,95 активность образца ДДТ значительно превышает таковую для TiO₂: сорбционная емкость образца ДДТ по азоту на 60 см³/г больше, чем у TiO₂.

На кривых распределения объемов пор по величинам их эффективных радиусов у двуокиси титана (вставка на рис. 2) имеется максимум в области эффективных радиусов 30–60 Å, в то

время как у ДДТ максимум сдвигается в сторону меньших значений – 16 Å.

Как видно из рис. 2 и табл. 1, ДДТ по своим адсорбционно-структурным параметрам занимает промежуточное положение между исходным диатомитом и синтезированным диоксидом титана.

Увеличение площади поверхности ДДТ (118,4 м²/г) связано с вкладом TiO₂ с большой по сравнению с диатомитом удельной поверхностью (128,4 и 36,5 м²/г соответственно). Объем сорбирующих пор у ДДТ гораздо выше, чем у диатомита, но меньше, чем у диоксида титана, объем макропор у композита значительно меньше, чем у исходного диатомита, очевидно, за счет осажденного диоксида титана. Эффективный радиус пор и радиус макропор также уменьшаются по сравнению с исходным материалом. Однако диаметр частиц TiO₂, осажденных на поверхности и в порах диатомита, у ДДТ значительно меньше, чем у образца чистого диоксида титана. Это, очевидно, связано с закреплением частиц TiO₂ на поверхности диатомита, что препятствует их агломерации при прокаливании и способствует сохранению их первоначальных размеров.

Влияние условий синтеза и выбор оптимальных условий

В табл. 2 представлены результаты влияния условий синтеза – pH осаждения и температуры

Таблица 2. Влияние условий синтеза на адсорбционно-структурные и кристаллические свойства полученных образцов. Образец ДДТ с 20 масс.% TiO₂

№ образца	Условия синтеза		Дифракционный пик анатаза, $d = 3,52\text{Å}$ (101)	Дифракционный пик рутила, $d = 3,25\text{Å}$ (110)	Удельная поверхность, м ² /г	Диаметр частиц, нм
	pH	T, °C				
1	4,5	2°C (водно-ледяная баня)	Очень сильный	Не обнаружен	120,53	11,2
2	4,5	20°C (комнатная температура)	Очень сильный	Не обнаружен	118,37	7,9
3	7,0	2°C (водно-ледяная баня)	Сильный	Не обнаружен	108,30	15,6
4	7,0	20°C (комнатная температура)	Слабый	Очень слабый	88,11	–

Таблица 3. Влияние содержания TiO₂ (%) в композите ДДТ на его адсорбционно-структурные свойства

Образец	S, м ² /г	V _s , см ³ /г	V _{ма} , см ³ /г	r _{эф} , Å	r _{ма} , Å	d _{част.} , нм
Д (0,1% TiO ₂)	36,5	0,136	1,300	74	722	–
ДДТ10 (10% TiO ₂)	45,3	0,185	1,00	52	520	10,8
ДДТ20 (20% TiO ₂)	118,4	0,288	0,880	16	200	7,7
ДДТ40 (40% TiO ₂)	122,7	0,328	0,780	37	180	7,9
ДДТ50 (50% TiO ₂)	109,9	0,281	0,731	29	177	11,9
ДДТ75 (75% TiO ₂)	125,2	0,278	0,715	24	164	12,7
TiO ₂ (100% TiO ₂)	128,4	0,254	0,282	36	43	26,0

среды на некоторые свойства полученного композита.

Данные табл. 2 позволяют сделать заключение о том, что как с экономической точки зрения, так и технологической наиболее рациональными условиями синтеза, обеспечивающими получение композита с наилучшими характеристиками, являются условия опыта 2: комнатная температура синтеза и минимальный расход реагента-осадителя, NH₄OH (до pH 4,5).

*Влияние содержания TiO₂
в композите ДДТ на его свойства*

В табл. 3 представлены адсорбционно-структурные характеристики образцов ДДТ в зависимости от количества введенного диоксида титана (0-100%).

Как видно из данных табл. 3, наилучшим с точки зрения величины удельной поверхности и размера кристаллитов анатаза является образец ДДТ20 с содержанием 20% TiO₂.

Образец с минимальной загрузкой диоксида титана (ДДТ10) по величине объема макропор и их размерам, а также по размерам кристаллитов анатаза мог бы претендовать на ведущую роль в этой группе, но весьма скромные величина удельной поверхности и объем сорбирующих пор не позволяют рекомендовать его на это место.

С увеличением степени загрузки анатаза (образцы ДДТ10, ДДТ20, ДДТ40) величина удельной поверхности и объем сорбирующих

пор увеличиваются благодаря вкладу диоксида титана (табл. 3). Тем не менее с увеличением содержания диоксида титана наблюдается небольшое уменьшение размера мезопор продукта, размеры частиц TiO₂ при этом также возрастают, что является фактом, неблагоприятным с точки зрения их каталитических свойств (рис. 3а). Размеры и объем макропор диатомита по мере заполнения диоксидом титана уменьшаются, но в значительно меньшей степени, чем при переходе от ДДТ10 к образцу с содержанием 20% TiO₂ (рис. 3б).

Анализируя данные табл. 3 и рис. 3, можно заключить, что оптимальным количеством введенного в нанокompозит диоксида титана является 20%, так как меньшее количество не приводит к достаточным величине удельной поверхности и объему пор. Введение большего количества диоксида титана хотя и способствует увеличению удельной поверхности, но сопровождается ростом размеров кристаллитов анатаза и уменьшением сорбционного объема пор.

Кстати, результаты проведенных исследований по адсорбции метиленового голубого и его фотодеградации (здесь не приводятся, так как это тема отдельного сообщения) показали, что не имеется прямой зависимости между величинами удельной поверхности и адсорбции и эффективностью фоторазложения красителя, и подтвердили правильность выбора образца ДДТ20.

Поэтому все последующие операции и исследования мы проводили на образце ДДТ20, обозначив его просто ДДТ.

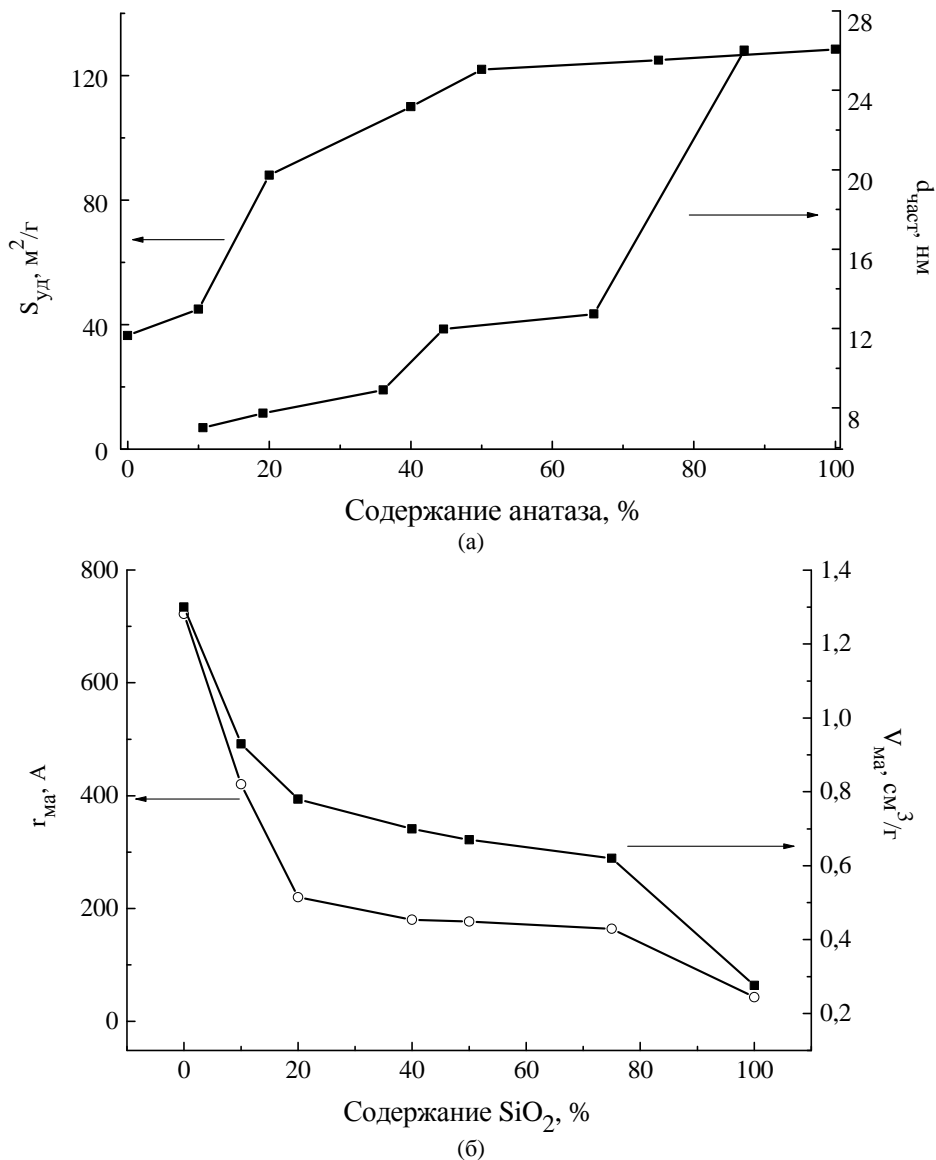


Рис. 3. Удельная поверхность и размер кристаллитов анатаза (а) и радиус и объем макропор (б) в зависимости от содержания TiO_2 в нанокompозите ДДТ.

Физико-химический характер полученного материала

Согласно анализу химического состава (табл. 4) содержание TiO_2 в образце увеличилось от 0,11 до 19,20% после осаждения TiO_2 .

Этот результат вместе с результатом анализа ЭДС (рис. 4, табл. 5) позволяет утверждать, что поверхность диатомита покрыта частицами TiO_2 , в которых при прокаливании образовалась фаза анатаза, согласно данным анализа РФА (рис. 1).

Как видно из анализа данных табл. 4–6, поверхностный слой ДДТ обогащен содержанием диоксида титана. Однако внешняя поверхность композита должна быть более богата Ti, чем следует из данных РФЭС, представленных в табл. 6 – 9,93 ат.% Ti, или 4,59 ат. $\text{Ti}/\text{нм}^2$, по данным ЭДС – 30,26 ат.% Ti (табл. 5) и поверхностная плотность будет, как нетрудно подсчитать, $1,52 \cdot 10^3$ атомов $\text{Ti}/\text{нм}^2$, то есть на пару порядков выше, табл. 7. Это объясняется глуби-

ной проникновения рентгеновских лучей: в методах ЭДС и РФЭС она разная и оценивается микрометрами и нанометрами в обоих случаях [45–49]. Разница в результатах анализов ЭДС и РФЭС показывает, что большинство атомов Ti могут находиться на поверхности внутренних каналов или пор кремнеземной подложки и вне доступности метода РФЭС.

Эти результаты подтверждаются микрофотографиями СЭМ, представленными на рис. 5.

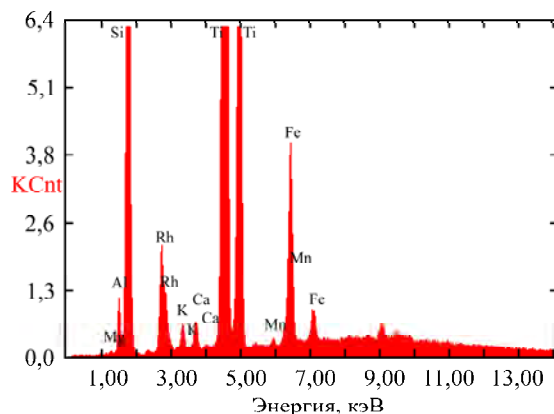
На рис. 5 (1) – микрофотография очищенного диатомита, в котором полностью открыты макропоры тела диатомовых водорослей. Рис. 5 (2) представляет собой изображение ДДТ – диатомитовой подложки после осаждения на ней TiO_2 (19,2%), в которой размеры макропор значительно уменьшились вследствие осаждения диоксида титана, на поверхности видны отдельные агрегаты, которые могут быть отнесены к образованиям TiO_2 . Таким образом, сначала происходит заполнение макропор

Таблица 4. Состав исходного диатомита и ДДТ, по данным атомно-абсорбционного анализа

Образец	Состав, %									
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Потери при прокаливании	Σ, %
Д	79,80	0,11	3,44	0,82	1,46	1,30	0,55	0,35	12,01	100,01
ДДТ	56,00	19,20	2,59	0,53	0,46	0,62	0,25	0,23	10,20	100,14

Таблица 5. Поверхностная концентрация химических элементов в образцах диатомита Д и композита ДДТ по данным ЭДС

Элемент	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Образец	Концентрация, ат.%,							
Д	0,70	3,06	93,41	0,96	0,52	0,37	0,14	0,83
ДДТ	0,98	3,17	63,95	0,42	0,18	30,26	–	1,05

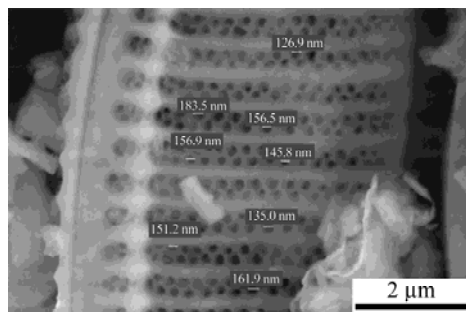
**Рис. 4.** Спектральная идентификация TiO₂ на ДДТ с использованием ЭДС.**Таблица 6.** Поверхностная концентрация элементов (ат.%) на диатомите и ДДТ по данным РФЭС

Элемент/ РФЭ линия	C1s	O1s	Na1s	Mg1s	Al2p	Si2p	Ca2p	Ti2p
Образец	Концентрация, ат.%,							
Д	4,18	65,73	1,84	1,17	3,39	23,20	0,14	0,36
ДДТ	4,75	65,59	3,17	0,87	1,78	13,77	0,15	9,93

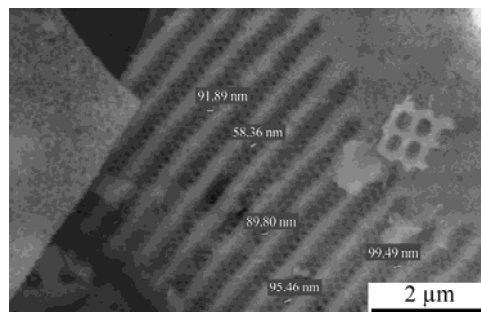
Таблица 7. Удельная поверхность, состав и концентрация TiO₂ в образцах Д и ДДТ по данным РФЭС

Образец	S _{уд} , м ² /г	Массовый % TiO ₂ ^a	Объемная концентрация (ат. Ti/г) ^a	Поверхностная плотность (ат. Ti/нм ²) РФЭС
Д	36,5	0,11	0,065	0,01
ДДТ	118,4	19,20	0,241	4,59

^aРеальная концентрация TiO₂ по данным атомно-абсорбционного анализа (ААС).



(1)



(2)

Рис. 5. Микрофотографии очищенного диатомита Д (1) и композита ДДТ (2).

диатомита, а потом осаждение диоксида титана на свободной поверхности диатомита.

Этот вывод является одним из определяющих для формулирования модели заполнения поверхности диатомита диоксидом титана: сначала заполняются макропоры диатомита

(в соответствии с повышенной поверхностной энергией внутри пор), а затем остальной материал распределяется по поверхности.

В работе [50] показано, что при плотности 4 ат. Ti/нм² на поверхности подложки образуется мономолекулярный слой диоксида титана.

Таблица 8. Энергии связи электронов для образцов Д, ДДТ и TiO₂ по данным анализа РФЭС

Образец	O 1s (эВ)	Si 2p (эВ)	Ti 2p _{3/2} (эВ)
Д (SiO ₂)	533,15	104,67	
ДДТ (20% TiO ₂)	532,06 (36,22)*	103,90	459,70 (25,35)
ДДТ (20% TiO ₂)	534,11(23)		458,59 (21,06)
TiO ₂	530,70		458,50

* Цифра в скобках указывает процентное содержание линии.

Результаты, полученные авторами [50] с помощью метода комбинационного рассеяния, XPS, UVvis-спектроскопии NIR DRS и XANES, очень информативны для фундаментального понимания поверхностных структур молекулярно диспергированных оксидов TiO₂ на кремнеземных подложках. Эта плотность соответствует 20% концентрации диоксида титана. Добавление диоксида титана, очевидно, будет способствовать формированию второго и следующих слоев. Чем больше будет добавлено диоксида титана, тем больше его останется на поверхности и тем больше будет возможности объединяться в более крупные агрегаты у микрочастиц TiO₂, которые после прокаливания превращаются в фазу анатаза. Этот вывод подтверждается результатами измерения размеров кристаллитов анатаза: при увеличении степени заполнения поверхности диатомита диоксидом титана они увеличиваются (рис. 3а).

Определение природы связи подложки с покрытием

Данные РФЭС и FTIR анализов могут успешно служить доказательством присутствия связей Ti-O-Si в смешанных оксидах TiO₂±SiO₂.

РФЭС анализ был использован как для характеристики поверхности, так и для характеристики межповерхностных взаимодействий оксидов титана и кремния в композите ДДТ.

В табл. 8 представлены значения ЭС – энергии связи электронов для Si 2p, Ti 2p_{3/2} и O 1s для образца ДДТ, для чистых диатомита (93,43 ат.% Si) и TiO₂.

РФЭС анализ показывает сильное взаимодействие между SiO₂ диатомита и нанесенного TiO₂. Из-за подавляющего сигнала от полосы O 1s при 533,15 эВ от подложки, содержащей SiO₂ (Si-O-Si связь), только вторая полоса разрешения при 534,11 эВ может быть приписана к кислороду мостиковой связи Ti-O-Si. Относительное изменение значений ЭС Ti 2p_{3/2} на 1,2 эВ выше, чем у чистого TiO₂. Сдвиги ЭС как O 1s, так и Ti 2p_{3/2} в область с большими значениями для образцов ДДТ по отношению к чистому TiO₂ могут быть связаны с образованием связей Ti-O-Si, что приводит к увеличению эффективного положительного заряда на Ti и уменьшению эффективного отрицательного заряда на O, так как атомы Si являются более электроотрица-

тельными и менее поляризуемыми, чем атомы Ti [36, 51]. Эти сдвиги могут быть объяснены увеличением межатомного потенциала из-за уменьшения координационного числа и укорочения связи Ti-O, что предполагает введение катионов Ti⁴⁺ в тетраэдрические участки кремнеземной структуры. Однако поскольку атомы Ti, как уже было сказано, менее электроотрицательны и более поляризуемы, этот сдвиг может быть также объяснен увеличением эффективного положительного заряда на атомах Ti вследствие образования связей Ti-O-Si. Это последнее объяснение подтверждается наблюдением, что значения ЭС и O 1s и Si 2p сдвигаются вниз, что свидетельствует об уменьшении эффективного положительного заряда на Si и увеличении отрицательного заряда на O из-за образования связей Ti-O-Si.

Для подтверждения этого положения были сняты и проанализированы FTIR спектры образцов Д и ДДТ.

На рис. 6 показано изменение структурных связей в образцах согласно данным FTIR.

Фурье-ИК-спектры образцов Д и ДДТ представлены на рис. 6. В спектре исходного диатомита присутствуют колебания 1048 см⁻¹ (на графике не указано) и 1071 см⁻¹ в спектре ДДТ связи Si-O и симметричные валентные колебания при 798 см⁻¹ Si-O-Si-связей кварца [52, 53].

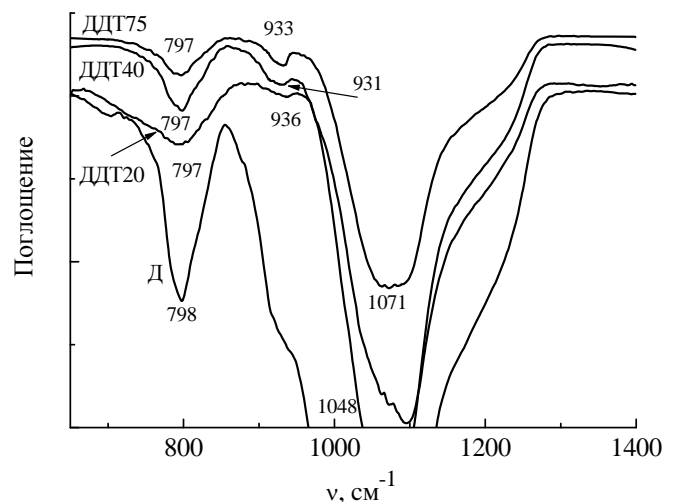


Рис. 6. FTIR спектры образцов Д и ДДТ.

По сравнению с исходным диатомитом спектр ДДТ показывает сдвиг полосы валентного колебания связи Si-O при 1048 см⁻¹ в область более высокого волнового числа около 1071 см⁻¹,

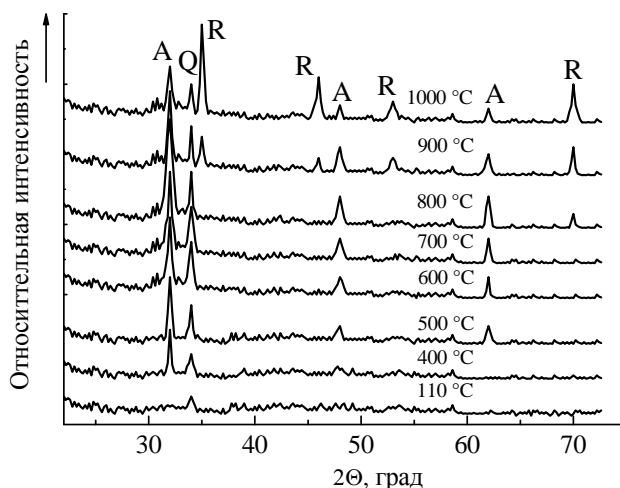


Рис. 7. Влияние температуры прокаливания на степень кристалличности образцов ДДТ. А-анатаз, R-рутил, Q-кварц.

Таблица 9. Влияние температуры прокаливания образцов ДДТ на их адсорбционно-структурные характеристики

Температура прокаливания ДДТ, °С	Удельная поверхность, м ² /г	Объем сорбирующих пор, см ³ /г	Эффективный радиус пор, Å
110	139,5	0,369	18
220	123,8	0,368	16
400	118,4	0,288	16
500	76,3	0,268	18
600	64,7	0,263	19
700	56,7	0,234	21
800	42,6	0,220	85
900	38,2	0,217	86
1000	11,4	0,111	150

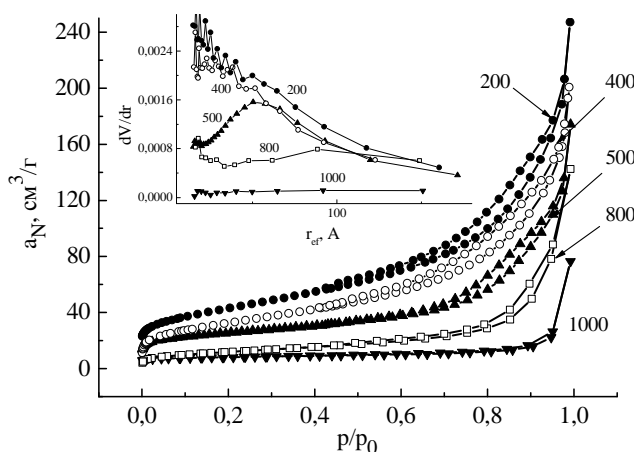


Рис. 8. Изотермы адсорбции азота при 77 К образцами ДДТ, прокаленными при разных температурах. На вставке – распределение объемов пор по размерам.

соответственно вибрации растяжения гидроксильной группы, что указывает на взаимодействие Si с Ti в структуре нанокompозита. Появление полосы при 936 см⁻¹ на спектре ДДТ объясняется вибрацией связи Si-O-Ti, образовавшейся из поляризованной связи Si-O [34, 52, 53].

Добавление диоксида титана уменьшает интенсивность полосы 798 см⁻¹ (Si-O-Si-связей кварца), и новая полоса, обусловленная валент-

ными колебаниями мостиковых связей Ti-O-Si при 931–936 см⁻¹, становится более интенсивной.

Таким образом, из химического сдвига пиков Ti 2p_{3/2} и O 1s и анализа FTIR спектров можно заключить, что частицы оксида титана на поверхности диатомита соединяются с кремнием подложки через образование химической связи Ti-O-Si и что при синтезе нанокompозита ДДТ на поверхности диатомита происходит образование новых активных центров, которые способны

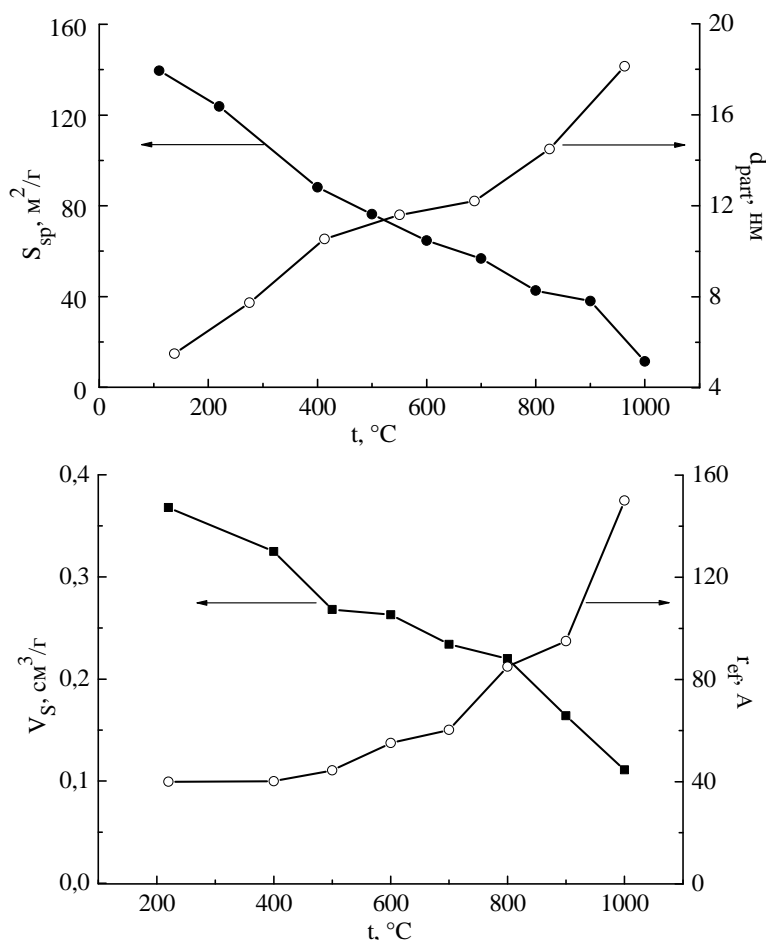


Рис. 9. Изменение адсорбционно-структурных характеристик ДДТ с ростом температуры прокаливании образцов.

усиливать каталитическую активность катализатора [36, 37, 50, 51].

Влияние температуры прокаливании на кристаллическую и пористую структуру

Во время прокаливании композита, состоящего из наноразмерного диоксида титана, привитого на диатомите, возникают два взаимно противоположных процесса, один из которых приводит к увеличению каталитической активности образца – увеличению кристалличности анатаза, а другой – к его уменьшению – снижению удельной поверхности и объема пор подложки. Кристаллическая структура при повышении температуры прокаливании имеет тенденцию к совершенствованию. Однако с $900^{\circ}C$ в структуре ДДТ начинает появляться фаза рутила (рис. 7), которая при дальнейшем увеличении температуры становится все более выраженной, в то время как фаза анатаза сокращается. Но, как следует из данных на рис. 7, фаза анатаза остается устойчивой до температуры $800^{\circ}C$, что значительно выше температуры фазового перехода, известной из литературных источников [54, 55]. То есть имеет место ингибирование фазового перехода анатаз-рутил. Очевидно, это происходит за счет закрепления

кристаллитов анатаза на поверхности диатомита, что не позволяет им сближаться и укрупняться.

Удельная поверхность, сорбционный объем пор и радиус пор при прокаливании образцов ДДТ также испытывают на себе влияние высокой температуры.

Как следует из данных табл. 9, рост температуры прокаливании сопровождается уменьшением удельной поверхности и сорбционного объема пор и увеличением эффективного радиуса пор.

На рис. 8 представлены изотермы низкотемпературной адсорбции азота образцами ДДТ, прокаленными при температурах 200 – $1000^{\circ}C$.

Как видно из рис. 8, наиболее заметные изменения структуры образцов наблюдаются после начала гистерезиса, то есть в период интенсивного формирования мезопористой структуры как наиболее термодинамически устойчивой. Все изотермы обратимы в начальной области относительных давлений и обладают гистерезисом, их размер равномерно уменьшается с увеличением температуры прокаливании. При этом наибольшая величина сорбции азота наблюдается на образцах, прогретых при низких температурах – 110 – $200^{\circ}C$, при которых происходит более полное освобождение пор от физически адсорбированной воды, что сопровож-

дается увеличением удельной поверхности за счет ее разрыхляющего воздействия. Дальнейшее повышение температуры прокаливания образцов вызывает постепенное уменьшение величины их удельной поверхности. Это происходит главным образом за счет исчезновения мелких пор и увеличения относительной доли объема крупных пор, а также за счет уплотнения массы образцов. В результате этого петли гистерезиса уменьшаются в размере и сдвигаются в область больших относительных давлений.

При этом наблюдается пропорциональное уменьшение величины удельной поверхности и объема пор при увеличении температуры прокаливания вплоть до 1000°C (рис. 9).

При увеличении температуры прокаливания, как следует из рис. 9, наблюдается общая тенденция к увеличению размеров кристаллитов анатаза и уменьшению удельной поверхности и объема пор вследствие высокой степени агрегации и спекания между зернами.

Эти изменения в структурных характеристиках образцов при воздействии высоких температур, очевидно, происходят при активном влиянии процессов диффузии – поверхностной, при обработке нанокомпозитов ДДТ при 200–400°C и объемной – при повышенных температурах (500–1000°C), связанных с уплотнением массы образцов за счет спекания мелких частиц. Все эти процессы приводят систему к термодинамически устойчивому равновесию, обладающему наименьшим запасом свободной энергии.

Таким образом, добавление диоксида титана к силикатной подложке увеличивает ее термостойкость до температуры выше 800°C без разрушения пор. Более высокая термостойкость представляет интерес для таких материалов в гетерогенном катализе [37, 51].

Рост температуры от 650 до 1000°C обеспечивает массоперенос во всем материале и ведет к двум термообусловленным процессам: кристаллизации и росту наночастиц TiO_2 , уплотнению и разрушению кремнеземной матрицы. Это означает, что стенки пор сильно изменяются с температурой и что объемы микропор и мезопор уменьшаются [12]. Кроме того, когда температура достигает определенного значения, тепловая энергия достаточно высока, чтобы разрушить мезопористую структуру [51]. Так, для температур от 600 до 800°C измерения адсорбции азота показали, что с ростом температуры объем микропор уменьшается сильнее, чем объем мезопор.

Это согласуется с результатом наличия наночастиц TiO_2 на поверхности стенок пор и с их

ростом и уплотнением при увеличении температуры прокаливания [52]. В то же время матрица кремнезема сама подвергается уплотнению, что также в меньшей степени способствует снижению микропористости. Уменьшение объема мезопор менее важно из-за присутствия плотных наночастиц TiO_2 на поверхности стенок пор, которые, вероятно, укрепили их.

Обычно термическая обработка мезопористой структуры (кремнезем и диоксид титана) всегда сопровождается высокой усадкой мезопористой структуры с последующим ее полным разрушением при температуре от 700 до 800°C (в зависимости от способа синтеза матрицы) [37, 51]. В нашем случае при термической обработке даже после 850°C смешанная матрица $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ остается мезопористой, как показывают результаты адсорбции азота.

Когда температура достигает 1000°C, тепловая энергия достаточно высока, чтобы разрушить мезопористую структуру, при этом образуются более крупные нанокристаллические частицы TiO_2 . Уплотнение, рост размеров и усиление кристалличности наночастиц диоксида титана подтверждены с помощью ИК и рентгеновских измерений (рис. 6–8, табл. 9).

ВЫВОДЫ

Фотокатализатор наноразмерный TiO_2 -диатомит из Молдовы был успешно синтезирован. Полученный материал демонстрирует важные физико-химические свойства, такие как высокая удельная поверхность, сорбционный объем пор и мелкий размер зерен анатаза.

Были определены оптимальные условия синтеза, обеспечивающие максимально развитую удельную поверхность, объем сорбирующих пор и минимальный размер кристаллитов анатаза: pH синтеза 4,5, комнатная температура, нормальное давление. Оптимальная загрузка диоксида титана около 20%, при этом содержании TiO_2 происходит основное заполнение макропор диатомита и на поверхности осаждается мономолекулярный слой диоксида титана.

Химическая природа связи слоя диоксида титана с диоксидом кремния подложки подтверждена через образование мостиковых связей Si-O-Ti.

Диатомит улучшает термическую стабильность кристаллов TiO_2 и ингибирует фазовое превращение анатаза в рутил. Все образцы состоят из фазы анатаза без рутиловой фазы даже при температуре 800°C.

Включение диоксида титана в матрицу кремнезема приводит к увеличению термостойкости композита по сравнению с такими соеди-

нениями, как чистый диоксид кремния или чистый диоксид титана. Это укрепление матрицы объясняется наличием плотного слоя наночастиц диоксида титана на поверхности стенок пор, который является более жестким, чем кремнезем.

Такие мезопористые нанокомпозиты могут быть очень интересными в области фотокатализа, так как наночастицы TiO_2 хорошо диспергированы на поверхности стенок пористой матрицы и сохраняют фазу анатаза даже после термической обработки при 1000°C .

Термостойкость при высоких температурах прокаливании может приводить к уменьшению объемных дефектов анатаза, то есть центров рекомбинации фотовозбужденной электронно-дырочной пары, что весьма желательно для увеличения фотокаталитической активности.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают искреннюю благодарность А.С. Смолянскому (Научно-исследовательский физико-химический институт им. Карпова, Москва, Россия) за предоставленные результаты измерений методами РФЭС и ЭДС.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках институционального проекта № 15.817.02.07.А.

ЛИТЕРАТУРА

- Goodeve C.F., Kitchener J.A. *Trans Faraday Soc.* 1938, **34**, 902–908.
- Zhang A., Zhang R., Zhang N., Hong S.G. et al. *Kinet Catal+*. 2010, **51**, 529–536.
- Besov A.S., Krivova N.A., Vorontsov A.V., Zaeva O.B. et al. *J Hazard Mater.* 2010, **173**, 40–46.
- Chis C., Evstratov A., Malygin A., Malkov A. et al. *Carpath J Earth Env.* 2007, **2**(2), 21–28.
- Song H., Jiang H., Liu X., Meng G. *Am J Environ Sci.* 2006, **2**(2), 60–65.
- De Witte K., Meynen V., Mertens M., Lebedev O.I. et al. *Appl Catal B.* 2008, **84**, 125–132.
- Pucher P., Benmami M., Azouani R., Krammer G. et al. *Appl Catal A-Gen.* 2007 **332**(2), 297–303.
- Mora-Sero Ivan and Fermi Juan Bisquert. *Nano Lett.* 2003, **3**(7), 945–949.
- Wang B., Zhang G., Sun Z., Zheng S. *Powder Technol.* 2014, **262**, 1–8.
- Kibanova D., Sleiman M., Cervini-Silva J., Destailhats H. *J Hazard Mater.* 2012, **211–212**, 233–239.
- Destailhats H., Kibanova D., Trejo M., Destailhats H. et al. *Appl Clay Sci.* 2009, **42**, 563–568.
- Sun Z., Bai C., Zheng S., Yang X. et al. *Appl Catal A.* 2013, **458**, 103–110.
- Rossetto E., Petkowicz D., dos Santos J.H.Z., Pergher S.B.C. et al. *Appl Clay Sci.* 2010, **48**, 602–606.
- Venckatesh K., Rajeshwari Sivaraj. *Int J Eng Sci Technol.* 2010, **2**(8), 3695–3700.
- Zhang G.K., Ding X.M., He F.S., Yu X.Y. et al. *Langmuir.* 2008, **24**(3), 1026–1030.
- Korunic Z. *J Stored Prod Res.* 1998, **34**, 87–97.
- Ilija I.K., Stamatakis M.G. and Perraki Th.S. *Cent Eur J Geosci.* 2009, **1**(4), 393–403.
- Mohamedbakt H. and Burkitbaev M. *The Open Mineralogy J.* 2009, **3**, 12–16.
- Bakr H.E.G.M.M. *Asian J Mater Sci.* 2010, **2**(3), 121–136.
- Goren R., Baykara T., Marsoglu M. *Br Ceram Trans.* 2002, **101**, 177–180.
- Musleh S.M. *Ultra Scientist.* 2012, **24**(3)B, 411–422.
- Ma S.-C., Wang Z.-G., Zhang J.-L. et al. *Appl Surf Sci.* 2015, **327**, 453–461.
- Gao X., Wachs I.E. *Catal Today.* 1999, **51**, 233–254.
- Yuan P., Yang D., Lin Z. et al. *J Non Cryst Solids.* 2006, **352**, 3762–3771.
- Yu L., Kang Y. and Zhao W. *Nanotechnology and Precision Engineering.* 2008, **6**(4), 254–260.
- Wang B., Condi de Godoi F., Sun Z., Zeng Q. et al. *J Colloid Interface Sci.* 2015, **438**, 204–211.
- Su Y.Y., Yang P.S., Zhu X.B. *Adv Mater Res.* 2009, **79–82**, 357–360.
- Jia Y., Hana W., Xiong G., Yang W. *J Colloid Interface Sci.* 2008, **323**, 326–331.
- Toster J., Harnagea C., Iyer K.S., Rosei F. et al. *Cryst Eng Commun.* 2012, **14**(10), 3446–3450.
- Zhang Y., Lia J., Niua F., Sunc J. et al. *J Chromatogr B.* 2014, **960**, 52–58.
- Hsien K.-J., Tsai W.-T., Su T.-Y. *J Sol-Gel Sci Technol.* 2009, **51**, 63–69.
- Liu Y., Zheng S., Du G., Shu F. and Chen J. *Int J Modern Phys B.* 2009, **23**(6–7), 1683–1688.
- Gao X., Bare S.R., Fierro J.L.G., Banares M.A. et al. *J Phys Chem B.* 1998, **102**, 5653–5666.
- Ninness B.J., Bousfield D.W., Tripp C.P. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2003, **214**, 195–204.
- Viswanath R.N., Ramasamy S. *Colloids Surf. A.* 1998, **113**, 49–56.
- Gao X., Wachs I.E. *Catal Today.* 1999, **51**, 233–254.
- Zelenak V., Hornebecq V., Mornet S., Schaf O. et al. *Chem Mater.* 2006, **18**, 3184–3191.
- Lee J.H., Yang Y.S. *Mater Chem Phys.* 2005, **93**(1), 237–242.
- Uekawa N., Kajiwara J., Kakegawa K., Sasaki Y. *J Colloid Interface Sci.* 2002, **250**(2), 285–290.
- Zhang Q., Gao L., Guo J. *Nanostruct Mater.* 1999, **11**(8), 1293–1300.
- Исмагилов З.Р., Цикоза Л.Т., Шикина Н.В., Зарытова В.Ф. и др. *Успехи химии.* 2009, **78**(9), 942–955.

42. Venkatachalam N., Palanichamy M., Murugesan V. *Mater Chem Phys.* 2007, **104**(2–3), 454–459.
43. ASTM-Card No. 21-1276
44. ASTM-Card No. 88-1175
45. Мазалов Л.Н. *Соросовский образовательный журнал.* 2000, **6**(4), 37–44.
46. Kim C.S., Shin J.W., An S.H., Jang H.D. et al. *Chem Eng J.* 2012, **204–206**, 40–47.
47. *Surface Analysis–The Principal Techniques.* 2nd Edition. Edited by John C. Vickerman and Ian S. Gilmore. John Wiley & Sons, Ltd. 2009.
48. Goldstein J.I., Newbury D.E., Echlin P. et al. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis.* 3rd edition. New York and London: Plenum Press, 2003. 679 p.
49. Sun Z., Bai C., Zheng S., Yang X. et al. *Appl Catal A-Gen.* 2013, **458**, 103–110.
50. Lin Y., Wang T., Jin Y. *Powder Technol.* 2002, **123**, 194–198.
51. Xia Y., Li F., Jiang Y. et al. *Appl Surf Sci.* 2014, **303**, 290–296.
52. Boccuti M.R., Rao K.M., Zecchina A., Leofanti G. et al. *Stud Surf Sci Catal.* 1989, **48**, 133–144.
53. Dutoit D.C.M., Schneider M., Baiker A. *J Catal.* 1995, **153**, 165–176.
54. Wetchakun N., Phanichphant S. *Curr Appl Phys.* 2008, **8**(3–4), 343–346.
55. Sun Z., Hu Z., Yan Y., Zheng S. *Appl Surf Sci.* 2014, **314**, 251–259.

Summary

Nano-TiO₂/diatomite composite (DDT) has been prepared (nano-sized TiO₂ particles have been deposited on a Moldovan diatomite as substrate) by a modified heterogeneous hydrolysis with TiCl₄ as precursor of TiO₂. The as-prepared composites DDT were calcined at different temperatures in a range of 200–1000°C. The characterization of the structure and microscopic appearance of nano-TiO₂ has been performed by X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy X-ray photoelectron spectroscopy, energy dispersive spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, and nitrogen adsorption/desorption measurements. It has been shown that TiO₂ in the anatase phase is deposited on the surface of the macropores walls of diatomite. The thermal stability of the prepared material was studied. An increase in the calcination temperature leads to an increase in the size of TiO₂ nanoparticles and to a decrease in the specific surface and pore volume associated with shrinkage of the mesoporous structure. However, the whole structure remains mesoporous up to 800°C; the thermal stability is thus improved compared with pure TiO₂. Diatomite improves the thermal stability of TiO₂ crystals and inhibits the phase transformation of anatase to rutile. All samples contain anatase phase without impurities of rutil phase up to 800°C. At 1000°C, the composite is non-porous and contains a mixture of crystalline anatase and rutile nanoparticles with an average diameter of 5 to 10 nm.

Keywords: composite, nanosized TiO₂-diatomite, synthesis, composition, structure, anatase, thermo stability.

Влияние обтекания стальной детали электролитом на характеристики ее электролитно-плазменного полирования

* П. Н. Белкин, С. А. Силкин, И. Г. Дьяков, С. В. Буров, С. А. Кусманов

*Костромской государственный университет,
г. Кострома, 156005, Россия, *e-mail: belkinp@yandex.ru*

Поступила 11.03.2019

После доработки 12.04.2019

Принята к публикации 22.04.2019

Изучается анодное полирование среднеуглеродистой стали 45 и аустенитной нержавеющей стали 12Х18Н10Т в водных электролитах на основе хлорида аммония или сульфата аммония в условиях естественной конвекции и контролируемой гидродинамики. Измеряются шероховатость поверхности и убыль массы образцов в результате полирования. Показана возможность проведения электролитно-плазменного полирования на установках анодной химико-термической обработки при продольном обтекании деталей электролитом. Определены режимы полирования, обеспечивающие снижение исходной шероховатости сталей по параметру R_a от 1,0 до $(0,21 \pm 0,02)$ мкм за 5 мин при скорости убыли массы образцов $(0,6 \pm 0,1)$ мг/с. Наименьшая шероховатость получена в 3% растворе хлорида аммония при напряжении 300 В и температуре электролита 80°C, подаваемого в электролизер при расходе 0,8 л/мин.

Ключевые слова: электролитно-плазменное полирование, сталь, шероховатость поверхности, скорость растворения.

УДК 544.558+66.088

DOI: 10.5281/zenodo.3244425

ВВЕДЕНИЕ

Среди процессов электролитно-плазменной обработки, применяемых в современной промышленности, одним из ведущих является полирование в водных электролитах. Его достоинствами являются высокая скорость обработки, низкая шероховатость полированного слоя, отсутствие агрессивных и токсичных реагентов, технология реализуется преимущественно в недорогих растворах нейтральных солей [1]. Очевидно, что этот метод не создает остаточных напряжений на поверхности изделия. В настоящее время разработаны режимы обработки и составы электролитов для электролитно-плазменного полирования (ЭПП) различных металлов и сплавов, а также выяснены некоторые физико-химические особенности технологии [2, 3]. Вместе с этим многие базовые вопросы процесса остаются неизученными. К ним относятся роль электрических разрядов и электрохимического растворения в удалении материала с поверхности обрабатываемой детали, связанная с этими процессами природа тока, проходящего через парогазовый слой, свойства и условия образования поверхностной оксидной пленки и другие. Опубликовано много гипотез о характере разряда в парогазовой оболочке (ПГО), которые

называют тлеющим [4], искровым [5], дуговым [6] и даже стримерным [7] без экспериментальных доказательств. Некоторые предположения, например, насчет накопления положительного заряда в ПГО и его взрывного взаимодействия с электронами [8], не вполне увязываются с принятым движением зарядов в электрическом поле. Также вызывает сомнение накопление анионов электролита на поверхности газового пузырька, способного существовать внутри парогазовой оболочки [9].

Многие аспекты ЭПП, включая физико-химические процессы в системе, режимы обработки, составы электролитов и установки для реализации технологии, рассмотрены в монографии [10]. Примеры полирования различных сплавов и рекомендуемые компоненты электролитов приводятся в обзорной статье [11]. Можно считать общепризнанным, что в интервале напряжений, применяемых для ЭПП, существует контакт раствора электролита с поверхностью обрабатываемой детали, без которого невозможно объяснить резкое снижение температуры анода при переходе от режима стационарного нагрева, существующего при более низких напряжениях. Как правило, этот контакт описывается «мостиками» электролита, проникающими через ПГО [12]. Спектральный анализ пульсаций тока при ЭПП

вместе с изучением акустических колебаний позволил выявить взаимосвязь между частотными характеристиками тока и свойствами полируемой поверхности, что может быть использовано для контроля обработки в процессе ее выполнения [13]. Для реализации процесса разработаны опытно-промышленные установки, в которых ЭПП выполняется в условиях естественной конвекции подогреваемого электролита или с его перемешиванием [2]. Большая часть исследований выполнена на плоских образцах или реальных деталях. Для полирования легированных сталей рекомендуются растворы сульфата аммония [14] или хлорида аммония [15].

В данной статье изучается метод ЭПП в электролизере с контролируемой гидродинамикой, который разработан для электролитно-плазменных процессов диффузионного насыщения металлов и сплавов азотом, углеродом или бором [16]. Эти процессы проводятся в режиме стационарного нагрева, где требуется стабилизация температуры охлаждаемого электролита, достигаемая при продольном обтекании цилиндрического образца электролитом, который циркулирует через теплообменник с помощью насоса. Электролитно-плазменные процессы азотирования, цементации, борирования и другие увеличивают износостойкость стальных и титановых сплавов, которая может быть дополнительно повышена операцией ЭПП. Выполнение двух операций на одной и той же установке позволяет существенно сократить продолжительность технологического цикла и снизить его стоимость. Поэтому цель данной работы – оценка роли гидродинамических условий в электролизере на показатели ЭПП среднеуглеродистой стали в водных растворах хлорида и сульфата аммония. Исследование влияния условий продольного обтекания образцов, напряжения, времени обработки, концентрации компонентов электролита и его температуры на шероховатость поверхности, убыль массы образцов и силу тока даст информацию о целесообразности ЭПП на установке для анодной химико-термической обработки.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы-аноды из сталей 45 и 12Х18Н10Т диаметром 10 мм и длиной 15 мм обрабатывались в цилиндрических электролизерах при различных гидродинамических условиях. На рис. 1 показана схема установки с продольным вертикальным обтеканием боковой поверхности образца электролитом, который переливался через край электролизера в поддон,

откуда подавался в теплообменник насосом. Более распространенная при ЭПП схема показана на рис. 2, где полирование осуществляется в условиях естественной конвекции. В качестве электролитов использовались водные растворы сульфата и хлорида аммония, температура которых контролировалась термодарой на расстоянии 30 мм от обрабатываемой поверхности с точностью $\pm 4^\circ\text{C}$. Объем каждого электролита составлял 2 л, что позволяло считать их выработку незначительной в процессе измерений, не превышающих 30 мин. Перед обработкой образцы зачищались наждачной бумагой до поверхностной шероховатости $R_a = (1,00 \pm 0,10)$ мкм и очищались ацетоном в ультразвуковой ванне. При достижении заданной температуры электролита нагреватель отключался. Дальнейшая стабилизация температуры достигалась выделением тепла в системе за счет прохождения тока и повторным включением нагревателя при необходимости. Расход электролита в случае его циркуляции контролировался с помощью ротаметра LZT M15 и поддерживался равным 0,8 л/мин.

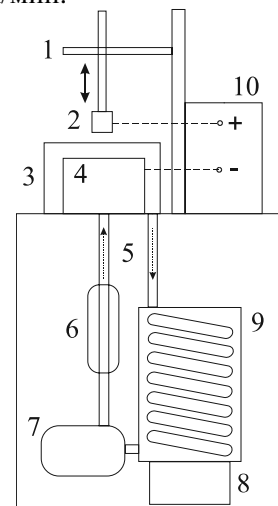


Рис. 1. Схема установки для ЭПП с циркуляцией электролита: 1 – держатель-подъемник образца; 2 – образец-анод; 3 – внешний корпус электролизера; 4 – внутренний контур электролизера-катода; 5 – электролит; 6 – ротаметр; 7 – насос; 8 – нагревательный элемент; 9 – теплообменник; 10 – источник питания.

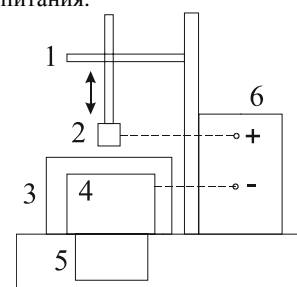


Рис. 2. Схема установки для ЭПП без циркуляции электролита: 1 – держатель-подъемник образца; 2 – образец-анод; 3 – внешний корпус электролизера; 4 – внутренний контур электролизера-катода; 5 – нагревательный элемент; 6 – источник питания.

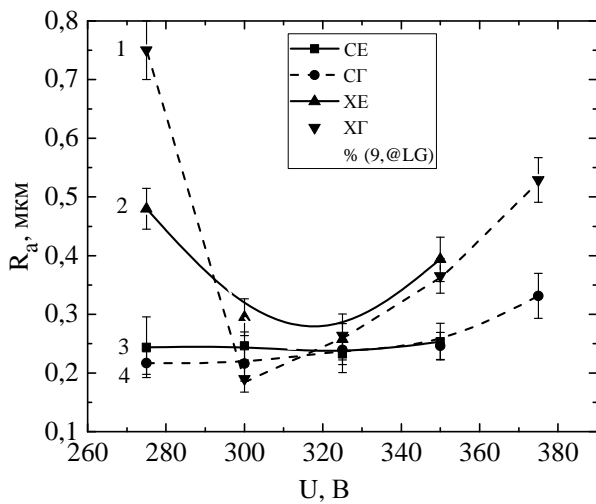


Рис. 3. Зависимость шероховатости поверхности стали 45 после ЭПП от напряжения: 1 – в растворе хлорида аммония (3%) с его циркуляцией; 2 – в растворе хлорида аммония (3%) без его циркуляции; 3 – в растворе сульфата аммония (3%) без его циркуляции; 4 – в растворе сульфата аммония (3%) с его циркуляцией. Температура электролитов составляла 80°C, продолжительность полирования – 300 с, расход электролита при циркуляции – 0,8 л/мин.

После подачи напряжения образцы погружались в электролит на глубину верхнего торца, равную 2 мм, если не указано иное. Погруженная в электролит часть токоподвода изолировалась тефлоновой втулкой, чтобы предотвратить характерное для ЭПП разбрызгивание электролита и растворение токоподвода. Показания тока и напряжения регистрировали с помощью двухканального аналогово-цифрового преобразователя с одновременной записью напряжения и тока с частотой 2 Гц. Для преобразования тока в напряжение использовался шунт сопротивлением 1 Ом с точностью 1% и рассеиваемой мощностью 10 Вт.

Шероховатость поверхности измерялась профилометром TR-200. Изменение массы образцов определялось на электронных аналитических весах CitizonCY224C с точностью $\pm 0,0001$ г после промывания образцов дистиллированной водой для удаления следов солей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наибольшее уменьшение параметра R_a достигается полированием при 275–325 В в сульфатном электролите и при 300–325 В в хлоридном электролите независимо от гидродинамических условий (рис. 3). Концентрации растворов указаны в массовых процентах. При уменьшении напряжения от 300 до 275 В в хлоридном электролите появляются признаки перехода в режим стационарного нагрева. Это состояние также характеризуется небольшим снижением шероховатости и минимальным растворением материала образца (рис. 4).

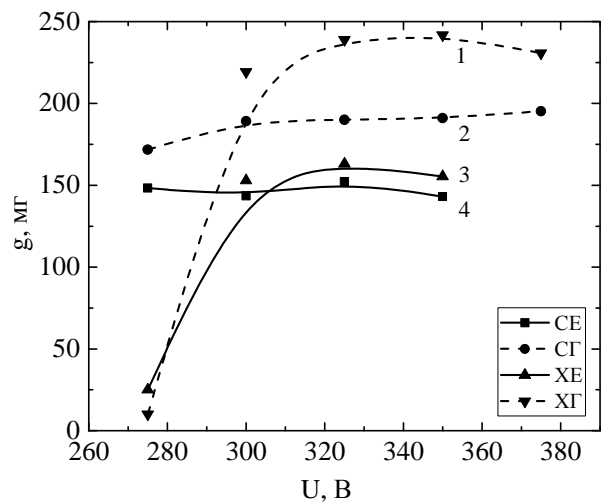


Рис. 4. Зависимость убыли массы образцов из стали 45 при ЭПП от напряжения: 1 – в растворе хлорида аммония (3%) с его циркуляцией; 2 – в растворе сульфата аммония (3%) с его циркуляцией; 3 – в растворе хлорида аммония (3%) без его циркуляции; 4 – в растворе сульфата аммония (3%) без его циркуляции. Температура электролитов составляла 80°C, продолжительность полирования – 300 с, расход электролита при циркуляции – 0,8 л/мин.

В растворе сульфата аммония такой переход не обнаружен, следовательно, изученный интервал напряжений соответствует режиму полирования.

Продольное обтекание образца электролитом существенно влияет на получаемую шероховатость только при использовании раствора хлорида аммония. В сульфатном электролите полирование происходит достаточно эффективно и примерно одинаково при всех напряжениях, независимо от гидродинамических условий. Принудительное течение раствора хлорида аммония приводит к сжатию интервала напряжений, в котором достигается эффективное полирование. Наилучший результат получен при 300 В, где исходная шероховатость уменьшается более чем в 5 раз.

Ожидаемым следствием продольного обтекания является утонение ПГО, что обычно приводит к росту плотности тока и вероятной интенсификации анодного растворения. Действительно, принудительная циркуляция электролита заметно увеличивает убыль массы образцов после полирования стали в растворе сульфата аммония (кривые 1 и 2 на рис. 4). Еще более выражена эта закономерность при использовании хлорида аммония, который характеризуется более высоким выходом по току, чем сульфат аммония, при растворении стали в режиме стационарного нагрева [17]. Напряжение во всех случаях слабо влияет на убыль массы при полировании, что является косвенным аргументом в пользу электрохимического механизма удаления материала образца, для которого определяющим параметром является плотность тока.

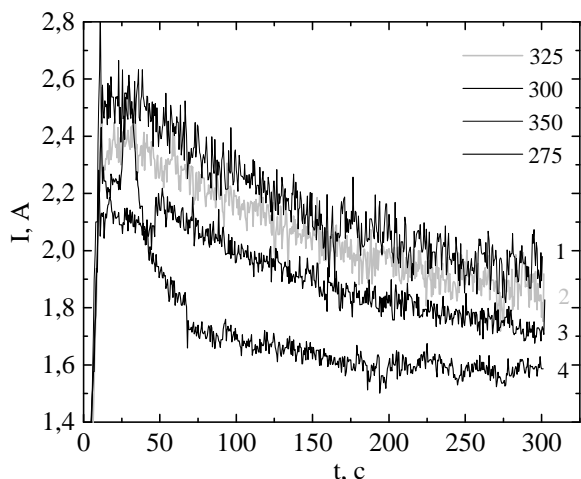


Рис. 5. Зависимость значения тока от времени ЭПП в растворе хлорида аммония (3%) с его циркуляцией при различных напряжениях, В: 1 – 350; 2 – 325; 3 – 300; 4 – 275. Температура электролита составляла 80°C, расход электролита – 0,8 л/мин.

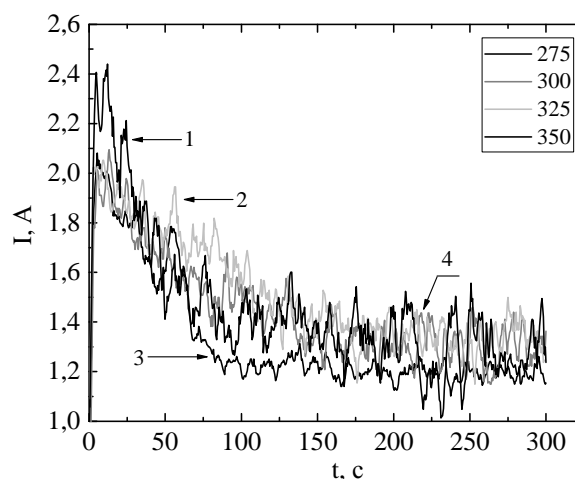


Рис. 6. Зависимость значения тока от времени ЭПП в растворе хлорида аммония (3%) без его циркуляции при различных напряжениях, В: 1 – 350; 2 – 325; 3 – 275; 4 – 300. Температура электролита составляла 80°C.

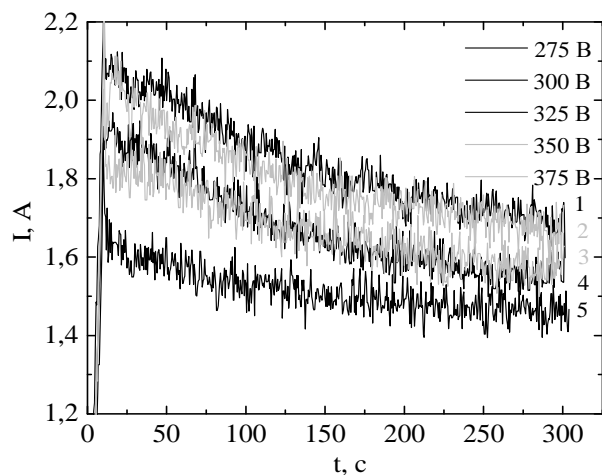


Рис. 7. Зависимость значения тока от времени ЭПП в растворе сульфата аммония (3%) с его циркуляцией при различных напряжениях, В: 1 – 300; 2 – 375; 3 – 350; 4 – 275; 5 – 325. Температура электролита составляла 80°C, расход электролита – 0,8 л/мин.

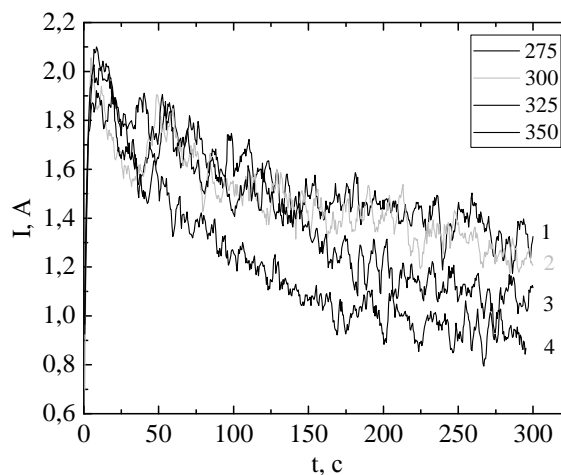


Рис. 8. Зависимость значения тока от времени ЭПП в растворе сульфата аммония (3%) без его циркуляции при различных напряжениях, В: 1 – 275; 2 – 300; 3 – 325; 4 – 350. Температура электролита составляла 80°C.

Измеренные хроноамперограммы представляют собой убывающие зависимости (рис. 5–8), что указывает на увеличение электрического сопротивления многофазной системы, которая содержит последовательно включенные электролит, ПГО и металлический образец. Электропроводность электролита, тем более стального образца, на порядок выше, чем проводимость ПГО. Поверхность образцов остается светлой без визуально выявляемых оксидов железа. Поэтому наиболее вероятно изменение толщины ПГО из-за недостаточной стабилизации температуры в прианодной зоне электролита. Такое предположение подтверждается тем, что циркуляция раствора хлорида аммония увеличивает средние значения тока на 25–30% после 5 мин полирования. В меньшей степени эта закономерность наблюдается в растворе сульфата аммония, где средние значения тока

всегда ниже, чем в растворе хлорида аммония, при прочих равных условиях. В целом изменения плотности тока коррелируют с убылью массы образца при полировании, что не противоречит электрохимическому механизму удаления материала. Полирование стали 45 в сульфатном электролите с циркуляцией раствора идет при меньших значениях тока при снижении убыли массы образцов. Характер влияния напряжения на силу тока в изученных электролитах и отличающихся гидродинамических условиях неодинаков по невыясненным в настоящее время причинам. Не исключена роль неконтролируемых пульсаций ПГО под действием самоорганизованных потоков электролита с турбулентным выходом пара в атмосферу [18].

Шероховатость поверхности после ЭПП быстро убывает при увеличении продолжительности процесса (рис. 9), что соответствует

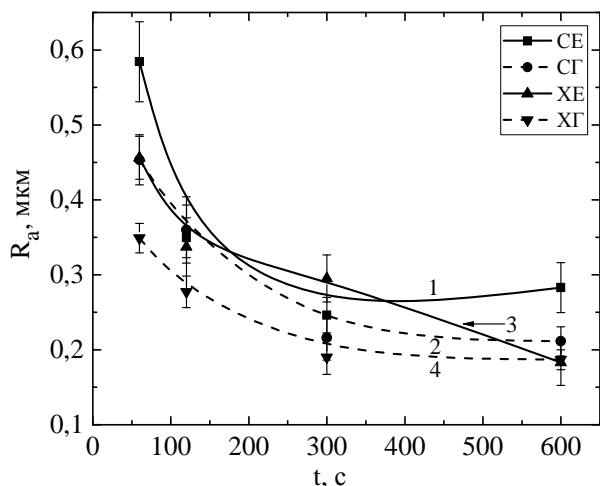


Рис. 9. Зависимость шероховатости поверхности стали 45 после ЭПП от продолжительности обработки: 1 – в растворе сульфата аммония (3%) без его циркуляции; 2 – в растворе сульфата аммония (3%) с его циркуляцией; 3 – в растворе хлорида аммония (3%) без его циркуляции; 4 – в растворе хлорида аммония (3%) с его циркуляцией. Температура электролитов составляла 80°C, напряжение – 300 В, расход электролита при циркуляции – 0,8 л/мин.

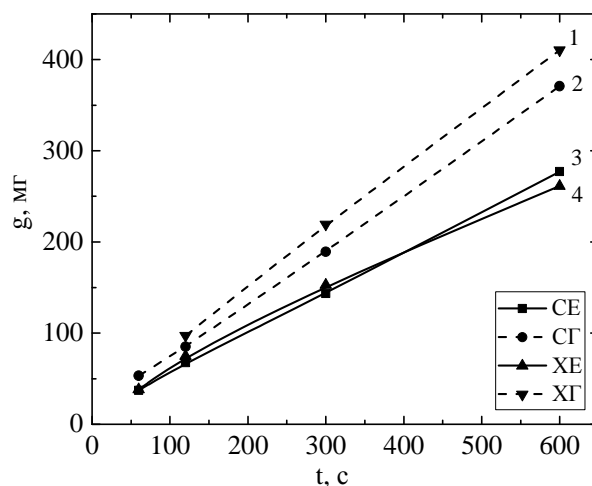


Рис. 10. Зависимость убыли массы образцов из стали 45 при ЭПП от продолжительности обработки: 1 – в растворе хлорида аммония (3%) с его циркуляцией; 2 – в растворе сульфата аммония (3%) с его циркуляцией; 3 – в растворе сульфата аммония (3%) без его циркуляции; 4 – в растворе хлорида аммония (3%) без его циркуляции. Температура электролитов составляла 80°C, напряжение – 300 В, расход электролита при циркуляции – 0,8 л/мин.

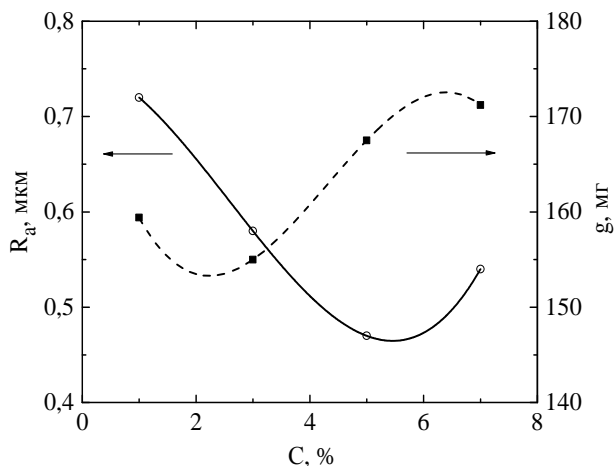


Рис. 11. Зависимость шероховатости поверхности и убыли массы образцов из стали 45 от концентрации сульфата аммония. Температура электролита – 80°C, напряжение – 300 В, продолжительность полирования – 180 с, циркуляция электролита отсутствует.

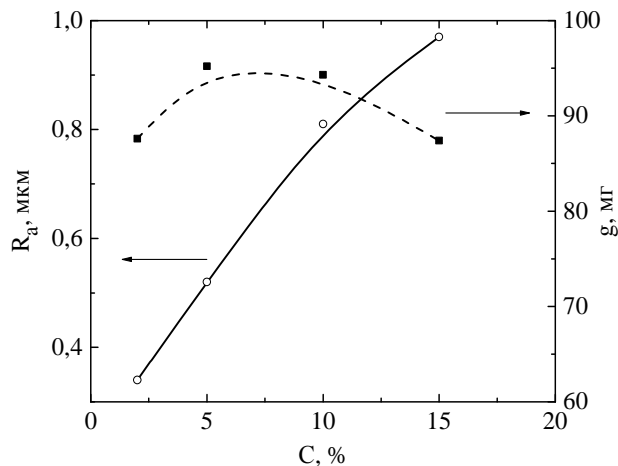


Рис. 12. Зависимость шероховатости поверхности и убыли массы образцов из стали 45 от концентрации хлорида аммония. Температура электролита – 90°C, напряжение – 300 В, продолжительность полирования – 180 с, циркуляция электролита отсутствует.

опубликованным данным [4, 19], и моделируется экспоненциальной функцией [20]. Минимальное значение параметра R_a достигается за 5 мин полирования в хлоридном электролите с его принудительной циркуляцией. Близкие результаты получены в растворе сульфата аммония. Положительное влияние контролируемой гидродинамики дает основание считать, что применяемая скорость обтекания детали не уменьшает толщину диффузионного слоя электролита как аналога противоиэлектрода до величин микровыступов на поверхности образца. В противном случае различие в растворимости выступов и впадин может привести к переходу от режима полирования к травлению с целью развития обрабатываемой поверхности [21]. Линейная зависимость убыли массы образцов от продол-

жительности ЭПП также не противоречит электрохимической природе процесса полирования (рис. 10).

Вариация концентрации солей аммония позволила определить составы, обеспечивающие наибольшее снижение шероховатости. Для сульфатного электролита наилучшей в плане уменьшения R_a является 5% концентрация раствора, позволяющая снизить шероховатость полирования более чем в 2 раза за 180 с (рис. 11). В то же время для минимизации съема материала предпочтительна концентрация 3%. Уменьшение концентрации хлорида аммония до минимального значения 2%, обеспечивающего режим полирования, способствует снижению шероховатости до минимума (рис. 12). Вместе с этим убыль массы образцов не слишком сильно зависит от концентрации электролита.

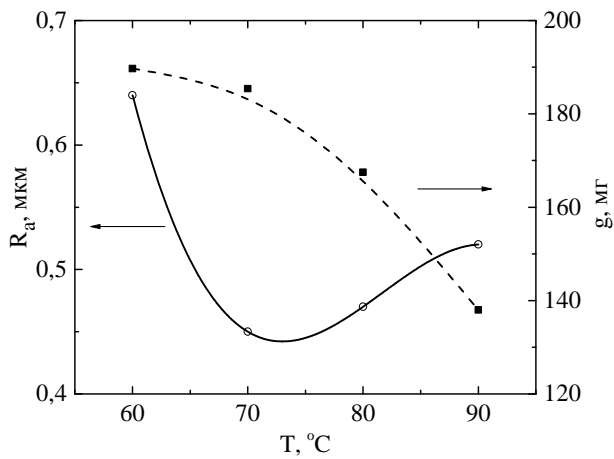


Рис. 13. Зависимость шероховатости поверхности и убыли массы образцов из стали 45 от температуры электролита. Электролит – 5% раствор сульфата аммония, напряжение – 300 В, продолжительность полирования – 180 с, циркуляция электролита отсутствует.

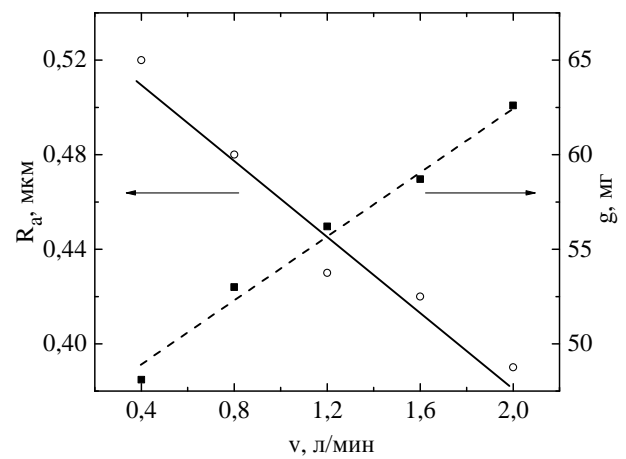


Рис. 14. Зависимость шероховатости поверхности и убыли массы образцов из стали 12X18H10T от величины расхода электролита. Электролит – 2% раствор сульфата аммония, температура электролита – 80°C, напряжение – 300 В, продолжительность полирования – 300 с.

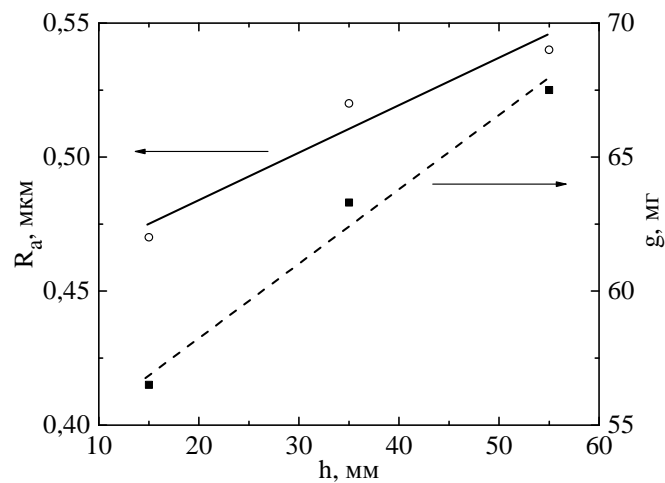


Рис. 15. Зависимость шероховатости поверхности и убыли массы образцов из стали 12X18H10T от глубины погружения образца. Электролит – 2% раствор сульфата аммония, температура электролита – 80°C, напряжение – 300 В, продолжительность полирования – 300 с, расход электролита – 1,2 л/мин.

Изучение влияния температуры электролита на шероховатость поверхности и убыль массы образцов показало, что наибольшее снижение параметра R_a достигается при температурах 70–80°C, а наименьший съём материала линейно зависит от температуры: чем выше температура раствора, тем меньше скорость анодного растворения (рис. 13). Повышение шероховатости с увеличением температуры электролита от 70 до 90°C на фоне монотонного убывания скорости растворения может быть связано с дополнительными процессами на поверхности образца, исследование которых выходит за рамки данной работы.

В таблице представлены результаты, полученные в растворе хлорида аммония с добавлением веществ, применяемых при полировании, либо компонентов, являющихся источниками азота, углерода или бора. Оказалось, что при добавлении щавелевой кислоты и глицерина шероховатость поверхности не изменялась по сравнению с полированием в хлоридном

электролите без добавок, но снизилось значение убыли массы образцов. В остальных случаях наблюдается ухудшение обоих параметров либо интенсифицируется процесс анодного растворения.

В заключение приведем результаты ЭПП аустенитной нержавеющей стали 12X18H10T в растворе сульфата аммония для условий продольного обтекания образца электролитом (рис. 14). Данный состав рекомендуется многими авторами для ЭПП нержавеющей сталей [1–3, 5], в отличие от растворов хлорида аммония с меньшей пассивацией обрабатываемой поверхности [22]. Установлено, что повышение скорости подачи раствора в электролизер и соответственно скорости течения электролита способствует снижению шероховатости более чем в 2 раза. Движение электролита приводит к сжатию ПГО и росту плотности тока, что отражается в увеличении скорости растворения и убыли массы образца. Увеличение глубины погружения образца в электролит не оправдано,

Значения убыли массы образцов g и шероховатости поверхности R_a после ЭПП стали 45 в 2% растворе хлорида аммония с различными добавками (3%) в течение 180 с при напряжении 300 В и температуре электролита 90°C

Добавка	g , мг	R_a , мкм
Без добавки	87,6±0,5	0,34±0,03
Щавелевая кислота	62,8±0,5	0,33±0,04
Сахароза	68,8±0,5	0,50±0,04
Этиленгликоль	70,9±0,5	0,48±0,04
Глицерин	73,0±0,5	0,36±0,04
Изоамиловый спирт	73,4±0,5	0,43±0,02
Борная кислота	91,5±0,5	0,34±0,04
Карбамид	91,9±0,5	0,37±0,03
Нитрат аммония	119,3±0,5	0,95±0,06

ибо оно приводит к повышению шероховатости и интенсивности растворения стали (рис. 15).

ВЫВОДЫ

1. Электролитно-плазменное полирование среднеуглеродистой стали можно проводить на установках анодного диффузионного насыщения металлов и сплавов азотом, углеродом или бором в условиях контролируемой гидродинамики с продольным обтеканием деталей электролитом. Установлено, что циркуляция раствора хлорида аммония сужает интервал рабочих напряжений для полирования до 300–325 В, но дает лучшую шероховатость. При полировании в растворе сульфата аммония гидродинамические условия на достигаемую шероховатость не влияют.

2. Наибольшее снижение шероховатости стали 45 от исходного R_a 1,0 до 0,19 мкм достигается за 5 мин в условиях продольного обтекания образца 3% раствором хлорида аммония при величине расхода 0,8 л/мин, напряжении 300 В и температуре электролита 80°C. Скорость убыли массы при указанных условиях составляет 0,73 мг/с. Полирование стали в том же электролите, но в случае естественной конвекции обеспечивает шероховатость 0,26 мкм (325 В) и более низкую скорость убыли массы 0,54 мг/с.

3. Близкие значения шероховатости стали 45 (0,24±0,02) мкм) получены после полирования в 3% растворе сульфата аммония при 275–350 В и тех же значениях температуры электролита и скорости его течения. Удаление материала при полировании в сульфатном электролите несколько ниже, чем в хлоридном, и составляет (0,6±0,03) мг/с при обтекании образца электролитом и (0,5±0,02) мг/с без него. Наименьшая шероховатость достигается при концентрации сульфата аммония 5%, а минимальная убыль массы стали при 3%. Рекомендуемая температура раствора сульфата составляет 70°C, ее повышение ведет к росту шероховатости.

4. Во всех изученных режимах скорость уменьшения шероховатости быстро убывает.

Продолжительность полирования может быть ограничена 5 мин. Добавка 3% глицерина или щавелевой кислоты способствует уменьшению убыли массы стали 45 при полировании без ухудшения шероховатости поверхности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10094) Костромскому государственному университету.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мирзоев Р.А., Давыдов А.Д. *Анодные процессы электрохимической и химической обработки металлов*. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. 382 с.
2. Синькевич Ю.В., Шелег В.К., Янковский И.Н., Беляев Г.Я. *Электроимпульсное полирование сплавов на основе железа, хрома и никеля*. Минск: БНТУ, 2014, 325 с.
3. Парфенов Е.В., Невьянцева Р.Р., Горбатков С.А., Ерохин А.Л. *Электролитно-плазменная обработка: моделирование, диагностика, управление: монография*. М.: Машиностроение, 2014. 380 с.
4. Vana D., Podhorský Š., Hurajt M., Hanzen V. *IJMER*. 2013, (2), 788–792.
5. Новоселов М.В., Шиллинг Н.Ш., Рудахин А.А., Радкевич М.М. и др. *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение*. 2018, **20**(1), 94–102.
6. Beck U., Lange R., Neumann H-G. *Adv Mater Res*. 2007, **15–17**, 141–146.
7. Cornelsen M., Seitz H., Deitsch C. *Metals*. 2018, **8**(1), 12.
8. Wang J., Suo L., Guan L., Fu Y. *Adv Mater Res*. 2012, **472–475**, 350–353.
9. Плотников Н.В., Смыслов А.М., Таминдаров Д.Р. *Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета*. 2013, **17**(4), 90–95.
10. Куликов И.С., Ващенко С.В., Каменев А.Я. *Электролитно-плазменная обработка материалов*. Минск: Белорусская наука, 2010. 231 с.

11. Nestler K., Böttger-Hiller F., Adamitzki W., Glowa G. et al. *Procedia CIRP*. 2016, **42**, 503–507.
12. Синькевич Ю.В. *Наука и техника*. 2016, **15**(5), 404–414.
13. Мукаева В.Р., Горбатков М.В., Фаррахов Р.Г., Парфенов Е.В. и др. *Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета*. 2017, **21**(3), 32–39.
14. Parfenov E.V., Farrakhov R.G., Mukaeva V.R., Gusarov A.V. et al. *Surf Coat Technol.* 2016, **307**, 1329–1340.
15. Ушомирская Л.А., Новиков В.И. *Металлообработка*. 2008, (1), 22–24.
16. Кусманов С.А., Дьяков И.Г., Белкин П.Н., Грачева Л.А. и др. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2015, (1), 106–112.
17. Ганчар В.И., Згардан И.М., Дикусар А.И. *ЭОМ*. 1994, (4), 69–77.
18. Синькевич Ю.В., Шелег В.К., Янковский И.Н. *Вестник Полоцкого государственного университета, серия В, Промышленность. Прикладные науки*. 2008, (8), 66–72.
19. Cornelsen M., Deutsch C., Seitz H. *Metals*. 2018, **8**(5), 330–339.
20. Мукаева В.Р., Парфенов Е.В. *Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета*. 2012, **16**(6), 67–73.
21. Gamburg Yu.D., Davydov A.D., Kharkats Yu.I. *Russ J Electrochem.* 1994, **30**(4), 422–443.
22. Иванова Н.П., Синькевич Ю.В., Шелег В.К., Янковский И.Н. *Наука и техника*. 2013, (1), 24–30.

Summary

Anodic polishing of medium carbon steel (0.45 wt.% C) and austenitic stainless steel 12X18H10T in aqueous electrolytes based on ammonium chloride or ammonium sulfate is studied under conditions of natural or force convection. Surface roughness, weight loss of the samples, and the current as a result of polishing are measured. A possibility of the plasma electrolytic polishing using a setup for anodic thermal chemical treatment of compounds with their longitudinal flowing by electrolyte is shown. Polishing regimes are determined to decrease the initial surface roughness of the steels from $R_a = 1.0 \mu\text{m}$ to $0.19\text{--}0.22 \mu\text{m}$ for 5 minutes at a rate of the sample weight loss being $0.5\text{--}0.7 \text{ mg/s}$. The minimal surface roughness is obtained using a 3% solution of ammonium chloride at a flow rate of 0.8 l/min , a voltage of 300 V , and an electrolyte temperature of 80°C .

Keywords: plasma electrolytic polishing, steel, surface roughness, dissolution rate.

Характерные размеры кластеров при электроосаждении металлов

*Ю. Д. Гамбург^a, **,***С. А. Баранов^{b,c}

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
г. Москва, 119071, Россия, *e-mail: gamb@list.ru

^bИнститут прикладной физики, г. Кишинев, MD–2028, Молдова, **e-mail: baranov@phys.asm.md
^cПриднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко, г. Тирасполь, ***e-mail: sabaranov07@mail.ru

Поступила 19.02.19

После доработки 11.03.2019

Принята к публикации 28.03.2019

В рамках классической теории нуклеации определены основные размеры кластеров при электроосаждении. Задача рассмотрена также в рамках теории Кана и Хилларда. Основное внимание уделено качественным оценкам размеров частиц при нанонуклеации.

Ключевые слова: размер кластера, поверхностная энергия, метод Гиббса, длина Толмена, теория Кана и Хилларда.

УДК 532.6

DOI: 10.5281/zenodo.3244423

ВВЕДЕНИЕ

Образование твердой фазы в форме наноразмерных выделений, или наночастиц (НЧ), чрезвычайно актуально в современной электрохимии [1–10]. Изучение подобных явлений в настоящее время определяется интенсивным развитием нанотехнологий во всех областях химии и физики (см., например, [5–10]).

Проблемы, связанные с описанием поверхностных эффектов, во многом схожи в разных разделах физики и химии, и они давно рассмотрены, например в монографиях [11–30]. Определяющие идеи в области изучения поверхностной энергии наноразмерных частиц, которые будут затронуты в данной работе, опубликованы и в оригинальных статьях [6–10, 31–83], список которых можно продолжить. Но ниже мы остановимся только на электрохимических аспектах данной тематики и рассмотрим конкретно катодный процесс.

Итак, на первой стадии катодного восстановления металлов (на чужеродном катоде) на поверхности образуются адсорбированные атомы (адатомы) разряжающегося металла – чаще всего по механизму Фольмера-Вебера [5–7]. Эти адатомы после зарождения собираются в кластеры различных размеров – пары, тройки, десятки и т.д., образующие на следующей стадии роста осадка, к примеру, кристаллическую поверхность, часто со ступенями роста, изломами и другими активными местами, к которым могут присоединиться новые адатомы. Возможно также образование аморфной структуры, когда кластеры до оптимального размера растут достаточно быстро,

а потом их скорость замедляется, и новые оптимальные кластеры накрывают старые. В случае основы из того же металла в этой картине могут изменяться лишь детали, но далее мы их рассматривать не будем.

Очевидно, что каждый достаточно крупный кластер, содержащий, например $N_g = 10^2$ атомов, прошел все этапы роста от $N = 1$ до $N = 10^2$ (и более). При рассмотрении таких процессов обычно предполагается, что одновременно присоединяется один атом. Собственно говоря, кластер, состоящий из такого небольшого количества атомов ($N = 10^2$), представляет на самом деле, скорее всего, некоторую фрактальную структуру. Но существенно то, что в этой структуре можно обнаружить некую симметрию, позволяющую рассматривать этот кластер как определенный геометрический объект данной симметрии, имеющий характерные геометрические размеры. Из всех этих параметров можно выделить несколько особенно характерных размеров. Надо отметить, что эти характеристики являются, в первую очередь, модельными.

Обычно в традиционной теории поверхностных явлений [5–10] этими размерами могут быть (ниже мы сделаем более подробное их определение):

1) эквипотенциальный размер кластера [5–10], часто называемый истинным или основным критическим или термодинамическим размером. Этот размер соответствует уравнению Гиббса-Томсона благодаря условию выбора относительной производной вида $[d\sigma/dr] = 0$ [12–20];

2) эквимолярный размер кластера. Это размер, соответствующий стремящейся к нулю адсорбции [68–73];

3) другие модельные размеры кластера [70–74], к которым относятся и размеры из кинетических теорий.

Кроме этих можно выделить и ряд других характеристических размеров, которые подробнее будут рассмотрены в следующей публикации. Отметим, что, вообще говоря, реальные размеры кластеров можно оценить в рамках кинетических теорий. Наряду с размерами кластера часто вводятся такие характеристики, как, например, параметр Толмена. Термодинамическое определение длины Толмена производится в соответствии с известными соотношениями, которые подробнее приведены ниже. Отметим сразу, что в литературе существуют разные определения, и это порождает проблемы, связанные, например, и со знаком и с численным значением этой величины. В классической теории Гиббса данный параметр вводится как термодинамическое определение длины Толмена [11–40]:

$$\delta = r_e - r_s, \quad (1)$$

где r_s – радиус поверхности натяжения. Поверхность натяжения совпадает с истинным размером разделяющей поверхности (в модели Гиббса, когда разделяющая поверхность не имеет «толщины»); r_e – радиус эквимолькулярной разделяющей поверхности.

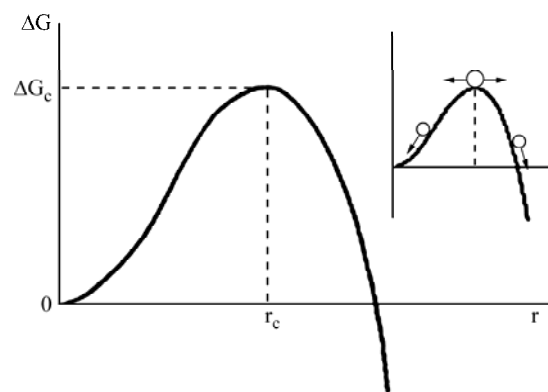
Даже при использовании (1) могут возникать проблемы, связанные с разными определениями радиуса поверхности натяжения. Ниже, чтобы выделить физический смысл этих величин, мы приведем простые модельные оценки для введенных параметров (которые ранее, насколько нам известно, не рассматривались). Как уже отмечено, формирование наноструктур разных размеров в большей степени определяется кинетикой нуклеации (простейшая модель рассмотрена ниже). Но и термодинамика нуклеации определяет не только элементарные фрагменты или акты, но и, собственно, кинетику.

В рамках стационарного процесса и с помощью качественных рассуждений Зельдовича и Френкеля [5–10] можно упростить кинетику. В этом случае могут быть найдены наиболее вероятные размеры наночастиц (НЧ), определяемые из простых термодинамических соотношений теории Гиббса. Кинетику нуклеации можно адекватно описать как цепочечную последовательность процессов, которые мы уже рассматривали. Сначала образуется зародыш НЧ. Этот зародыш должен вырасти до равновесных размеров r_c . Все это заменяется моделью, в которой зародыш НЧ из N атомов, переваливая через так называемый равновесный энергетический барьер, может продолжить рост, который

можно описывать в виде цепочки марковских процессов, но этот рост будет по скорости более медленным. Количественно кинетика процесса в этом простейшем случае может быть описана, как известно, уравнением Эйнштейна-Фоккера-Планка. В электрохимии часто имеет место именно этот процесс – так называемый процесс стационарной нуклеации. Скорость такого процесса определяет безразмерный параметр:

$$G_i = \Delta G_c / kT, \quad (1a)$$

который называется числом Гиббса [11–40]. Пр продемонстрируем теперь, как для описания размеров кластеров применяются методы классической теории и современные методы нанонуклеации.



Зависимость энергии образования зародыша от его радиуса. Такой модельный вид потенциала имеют функции типа $ax^2 + bx^3$ [5–20].

На рисунке представлена простейшая модельная ситуация – так называемый энергетический барьер в простейшей модели Гиббса. В случае данной модели эквипотенциальный размер кластера r_c совпадает с r_s – радиусом поверхности натяжения. Именно этот размер мы называем основным критическим размером кластера [11–40]. Эквимольярный размер кластера [11–40] (далее обсудим подробнее) находится в области от r_c до пересечения модельного потенциала с осью размеров. Добавление к модельному виду потенциала следующих членов, обусловленных анизотропией (с отрицательным коэффициентом), приводит к смещению точки пересечения графика с осью и, следовательно, к уменьшению длины Толмена. Если параметр Толмена при этом станет отрицательным, то это может означать, что образование НЧ с точки зрения термодинамики может быть неустойчиво.

КРИТИЧЕСКИЙ РАЗМЕР КЛАСТЕРА В ТЕОРИИ ГИББСА

Рассмотрим классическую теорию нуклеации при электроосаждении. Ее обычно формулируют в первом варианте теории Гиббса, то есть без

учета размеров промежуточной фазы (влияние промежуточной фазы рассмотрим ниже) [5–7, 11–29].

В электрохимии известно [1–7], что размер зародышей в этом случае зависит от величины перенапряжения η , которой удобно управлять для полученного размера кластера. Также размер зародышей зависит и от удельной поверхностной энергии σ (в которую может входить и адгезия к электроду).

В дальнейшем для простоты рассмотрим радиус в модели сферического критического кластера, образуемого в рамках гомогенной нуклеации (то есть в отсутствие влияния материала электрода). Этот радиус (см. рисунок) определяется [5–7, 11–29] в соответствии с уравнением Гиббса-Томсона (что эквивалентно и капиллярному уравнению Лапласа):

$$r_c = (K_3 \sigma V_m) / \Delta\mu, \quad (2)$$

где σ – удельная энергия поверхности кластера, граничащей с материнской фазой; V_m – мольный объем частицы; $\Delta\mu$ – изменение химического потенциала частицы при нуклеации, размерный фактор формы $K_3 = 2$ для сферической частицы [5–7, 11–20, 51]. Часто просто используют удельную величину изменения электрохимического потенциала:

$$\mu = \Delta\mu / V_m.$$

Уравнение (2) следует из равенства нулю производной $d\Delta G/dr$, где ΔG – энергия образования кластера. При $r = r_c$ эта энергия проходит через максимум (см. рисунок). Данный радиус можно называть основным критическим (термодинамическим) размером классической теории Гиббса, потому что он находится непосредственно исходя из принципов термодинамики (то есть из равенства нулю производной $d\Delta G/dr$). Отметим, что к этому принципу необходимо добавить условие относительно производной вида $[d\sigma/dr]$ (см. Введение).

Для оценки количества атомов радиусу r_c формально можно поставить в соответствие объем сферы, равный

$$V_c^{hom} = (32\pi/3) \sigma^3 V_m^3 / \Delta\mu^3. \quad (2a)$$

Для электрохимической нуклеации (или электрохимической кристаллизации) металла с учетом разности химпотенциалов используется формула (см., например, [6, 7, 24, 51]):

$$\Delta\mu = zF\eta, \quad (2b)$$

где zF – это количество электричества, переносимого при образовании моля металла; η – перенапряжение или смещение потенциала электрода

от равновесного значения. Поэтому из (2a) получим:

$$V_c^{hom} = (32\pi/3) (\sigma^3 V_m^3) / (zF\eta)^3, \quad (3)$$

что соответствует объему сферической критической жидкой капли, лежащей на несмачиваемой поверхности электрода.

Однако кристаллизация часто бывает неомогенной, происходит на твердой поверхности основы, граничащей с электролитом. В этом случае необходимо учитывать физическое взаимодействие материалов зародыша и основы друг с другом, как и с электролитом. Это можно сделать, например, путем введения понятия краевого угла (угла смачивания) α , причем объем гетерогенно образованного кластера в виде сферического сегмента равен:

$$V_c^{het} = V_c^{hom} (0,5 - 0,75 \cos \alpha + 0,25 \cos^3 \alpha) = V_c^{hom} \Phi, \quad (4)$$

где всегда $\Phi \leq 1$: при полном отсутствии смачивания ($\cos \alpha = -1$) $\Phi = 1$, а при полном смачивании ($\cos \alpha = 1$) $\Phi = 0$. Формула (4) справедлива только для достаточно больших капель, поэтому для оценки ограничимся линейным приближением:

$$\Phi \approx 0,5(1 - \cos \alpha). \quad (5)$$

Угол смачивания непосредственно связан с величиной σ , а также с энергией адгезии металла зародыша к основе σ_s , а именно $\sigma_s = \sigma(1 + \cos \alpha)$. Комбинируя это выражение с (5), получаем:

$$\Phi \approx 1 - \sigma_s / 2\sigma. \quad (6)$$

Формула (6) для кластера в виде сферического сегмента приведена как приближенная. Но в [6, 7] показано, что для твердых цилиндрических зародышей, находящихся на инородной основе, она является точной, только вместо множителя $(32\pi/3)$ появляется размерный фактор $2K$ того же порядка, зависящий от типа кристаллографической грани, которая граничит с основой.

Объем гетерогенно образованного трехмерного критического зародыша равен, как это следует из (3), (4) и (6),

$$V_c^{het} = 2K\sigma^3 (1 - \sigma_s / 2\sigma) V_m^3 / (zF\eta)^3,$$

или

$$V_c^{het} = K\sigma^2 (2\sigma - \sigma_s) v^3 / (ze\eta)^3. \quad (7)$$

В (7) использованы атомные единицы: v – объем, приходящийся на один атом; e – заряд электрона. Поделив обе части (7) на v , можно получить выражение для количества атомов g в критическом зародыше, которое позволит говорить о применимости данной термодинамической теории:

$$g = K\nu^2\sigma^2(2\sigma - \sigma_s)/(ze\eta)^3. \quad (8)$$

Фактор формы – K меняется от 4π до $8\sqrt{3}$. Для удобства дальнейших оценок заменим квадрат площади ν^2 кубом с высотой одного слоя атома в зародыше (то есть величиной s^3). Для плотноупакованной структуры, лежащей на поверхности плотноупакованной гранью, можно считать, что $\nu^2 \approx 0,77s^3$. Поскольку $0,77K \approx 10$, то с достаточной точностью получим:

$$g \sim 10s^3\sigma^2(2\sigma - \sigma_s)/(ze\eta)^3. \quad (9)$$

Оценим численное значение величины g . На 1 м^2 поверхности грани металла приходится в среднем около 10^{19} атомов. Величина σ изменяется в пределах $(0,1-1,0) \text{ Дж/м}^2$. Величина параметра Φ плавно меняется от нуля до единицы, и поэтому для оценки можно взять $\Phi = 0,5$. Перенапряжение имеет порядок $0,1 \text{ В}$, а $z = 2$. Отсюда следует, что величину g можно оценить как:

$$g > 10^2, \quad (10)$$

что, как видно, достаточно для применения термодинамики, но критично для применения данной простой теории Гиббса. При вариации параметров величина g может меняться от 10^2 до 10^4 . Таким образом, можно считать, что кластер из g в указанных пределах для атомов металла является критическим (в модели классической теории Гиббса [1, 2, 48, 51]).

В данной модели критический кластер обладает равными вероятностями распада и роста (см. вставку к рисунку). Поэтому его средняя скорость роста стремится к нулю (после достижения основного критического или термодинамического размера), то есть можно сказать, что он является равновесным при соответствующем перенапряжении η . При увеличении размера кластера изменяется и его радиус кривизны. А на поверхности с бесконечно большим радиусом кривизны (то есть на плоской поверхности раздела с электролитом) равновесие в пределе должно достигаться при нулевом (или практически нулевом) перенапряжении.

Таким образом, первый (и фактически главный) характерный размер кластеров может сильно изменяться (в частности, уменьшаться) при увеличении перенапряжения. Этот вывод является принципиальным для электроосаждения металлов, так как получается, что в пределе максимально высоких перенапряжений кристаллизация идет фактически с образованием очень маленьких зародышей. Можно считать, что для предельно больших перенапряжений всякий вновь образованный атом металла становится

зародышем, но этот вывод считается предельным и модельным.

Однако при высоких величинах перенапряжения η оценки (8) и (9), как и уравнения (2)–(4), теряют физический смысл из-за малых размеров НЧ. Особенно важно, что такие размеры не позволяют разделять энергию системы на две части: поверхностную и объемную. В этом случае более корректно применять теорию Кана и Хилларда (КХ) (см, например, [1, 2]), которую мы рассмотрим ниже.

Практическое применение полученного здесь качественного результата теории известно, так как такой переход от структуры достаточно крупных зародышей к образованию нанозародышей должен приводить к полезным изменениям механических свойств осадков [1–7]. Оценка перенапряжения, согласующаяся с экспериментальными данными [1–4], для получения таких предельно малых кластеров [1–7] составляет по порядку величин $(0,6-0,9) \text{ В}$. Для достижения такого перенапряжения (в случае электроосаждения металлов) обычно требуется либо образование комплексных соединений в растворе, либо введение в электролит поверхностно-активных веществ, резко снижающих скорость процесса.

В данном разделе специально проведены оценки размеров НЧ в рамках простой теории Гиббса. И, как ранее отмечалось, при выводе уравнения (10) был применен некорректный прием экстраполяции зависимости размера кластера от перенапряжения в область, где эта зависимость неприменима. Она теряет смысл уже при величине g , которая изменяется в пределах порядка 10^2 . При таких размерах следует вместо макроскопической величины удельной поверхностной энергии σ использовать поверхностную энергию, зависящую от размера НЧ, что будет проделано ниже. Такая величина, по крайней мере, связана с величиной энергии межатомного взаимодействия в кристаллической решетке металла [12–26]. Однако порядок величины перенапряжения по формуле (10) может служить отправной точкой для нулевого приближения. Формулы, позволяющие проводить более точные оценки, приведем ниже.

РАЗМЕР, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЙ ИЗ РАВЕНСТВА НУЛЮ ПОТЕНЦИАЛА ГИББСА

Обсудим значение еще одного важного параметра теории Гиббса. Выше отмечалось, что радиус, который можно называть основным критическим термодинамическим размером классической теории Гиббса, соответствует максимуму энергетического барьера (энергии

образования кластера или зародыша – ΔG), который определяется как:

$$\Delta G = \sigma S - \Delta\mu V / V_m = \sigma S - zF\eta V / V_m. \quad (11)$$

Модельная зависимость энергии образования зародыша от его радиуса показана на рисунке. Критическому радиусу соответствует, как уже отмечено, максимум энергии: после его достижения каждое следующее присоединение атомов приводит к уменьшению энергии. Этот процесс «движения» НЧ по эффективному потенциалу, изображенному на рисунке, можно рассматривать в равновесном кинетическом (сводящемся к термодинамическому) аспекте.

Отметим, что в кинетической теории этот процесс может относиться к переконденсации (или так называемому остальдовскому созреванию). Например, при конденсации пара это процесс, связанный с пересыщенной фазой вещества на поздних временах развития, когда закончен этап нуклеации, а рост крупных НЧ новой фазы (например, капель из пара) происходит за счет более мелких в условиях «подавления» (растворения НЧ без их слипания). Это явление впервые описано Оствальдом. Переконденсация может проходить в двух режимах: в первом случае под управлением поглощающей способности поверхности капель (теория Вагнера, когда длина свободного пробега молекулы много больше радиуса сферического зерна) и в другом случае – под управлением диффузии в паре (теория Лифшица и Слезова). Кинетические аспекты рассмотрим ниже, но здесь отметим, что если рассматривать кинетику роста кластера по классической схеме (см. рисунок), то в случае электрохимической нуклеации такой кластер уже растет с небольшой скоростью и обычно не выделяется, так как быстрый рост меньших кластеров с критическим радиусом их подавляет.

Если рассматривать только термодинамические аспекты, то на рисунке показан еще один термодинамический размер, который соответствует нулю изменения модельного потенциала, то есть соответствует условию:

$$\Delta G = 0. \quad (11a)$$

Это условие приводит в соответствующей области нашей схемы к равенству поверхностной и объемной энергий:

$$\sigma S = zF\eta V / V_m. \quad (12)$$

Точка равенства этих конкурирующих энергий на рисунке пересекает ось абсцисс. Если подставить в уравнение (11) значения для модели капли $S = 4\pi r^2$ и $V = 4\pi r^3/3$, то получим «новый радиус»:

$$r_{\Delta G=0} = 3\sigma V_m / zF\eta. \quad (13)$$

Из-за численного множителя (формально аналогичного размерному фактору формы K) вычисленный параметр $r_{\Delta G=0}$ в 1,5 раза больше, чем классический размер r_c (согласно (2)). Если принять, что $r_{\Delta G=0}$ соответствует r_e , то, основываясь на этой оценке и формуле (1), можно найти, как мы здесь считаем, верхнюю оценку параметра Толмена:

$$\delta < 0,5r_c. \quad (14)$$

Ниже мы еще вернемся к данному граничному значению параметра Толмена (он соответствует критическому значению для данной простейшей модели нуклеации).

Рассматриваемая область между r_c и $r_{\Delta G=0}$ представляет еще и другой интерес в кинетике образования НЧ. Дело в том, что метод Гиббса предполагает равновесие во всей термодинамической системе. Уравнение Гиббса-Томсона описывает в данном случае неустойчивое равновесие (так как ΔG максимально) для подсистемы, включающей кластер. При этом кластер «проходит» через точку нуля производной от энергии Гиббса ΔG (см. схему на рисунке). Но равновесие между молекулами материнского вещества и кластера, находящимися в разных фазах, должно соответствовать равенству их химических потенциалов. Чтобы внести полную ясность в этот вопрос, вернемся к уравнению (12), из которого следует для разности химических потенциалов:

$$\Delta\mu = 3\sigma V_m / r_{\Delta G=0}. \quad (15)$$

Отметим, что соотношение (15) ни в коей мере не противоречит уравнению Гиббса-Томсона, которое можно представить в таком же виде, но с коэффициентом $K = 2$ (а не 3). Полученное соотношение (15) относится не к критическому размеру кластера, а показывает, что частица с радиусом $r_{\Delta G=0}$ будет иметь добавку химического потенциала с величиной, равной:

$$3\sigma V_m / r_{\Delta G=0},$$

по сравнению с фазой, из которой она возникла. Эта добавочная энергия связана конкретно с поверхностной энергией. Действительно, в предельном случае при $r_{\Delta G=0} \rightarrow \infty$ (что соответствует удалению поверхности на бесконечность) получим, что $\Delta\mu \rightarrow 0$.

Для иллюстрации рассмотрим известный случай конденсации пара. Возле капли жидкости с радиусом r , находящейся в равновесии со своим насыщенным паром, давление пара составляет:

$$p = p_0 \cdot \exp[2\sigma V_m / rRT],$$

где p_0 – давление насыщенного пара над плоской (удаленной от капли) поверхностью. По отношению к этой плоской поверхности этот пар возле капли является пересыщенным. Этот факт и описывается уравнением Гиббса-Томсона, которое показывает, что образование указанной капли требует энергии $2\sigma V/r$, где V – объем капли. В то же время очевидно, что работа, необходимая для образования поверхности такой капли, у которой площадь равна $S = 4\pi r^2$, составляет $4\pi r^2\sigma$. Для капли объемом $V = 4\pi r^3/3$ эта величина будет равна $3\sigma V/r$, то есть в 1,5 раза больше, чем энергия из уравнения Гиббса-Томсона. Разница в энергиях состоит в том, что в одном случае рассматривается равновесие возле частицы с пересыщенным паром, а во втором – с паром при давлении p_0 .

ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ОТ ПАРАМЕТРА ТОЛМЕНА

В исследовании размерных явлений большое значение приобретает зависимость поверхностной энергии от радиуса НЧ. Как отмечено выше (см. Введение), Гиббс использовал два основных определения для разделяющей поверхности. В первом подходе он применял разделяющую поверхность без толщины. К такому подходу мы прибегли в предыдущем разделе.

В данном разделе подробнее рассмотрим структуру разделяющей поверхности (в рамках теории Гиббса). Как уже отмечено, расстояние между эквимолярной и эквипотенциальной поверхностями определяет переходную область, которой соответствует длина Толмена. Так как зависимость энергетического барьера можно определять поверхностной энергией, то, вычислив поверхностную энергию как функцию от радиуса НЧ и параметра Толмена, фактически можно решить термодинамическую часть задачи о нуклеации системы.

В термодинамике поверхностную энергию зачастую определяют как интеграл (по поверхности НЧ) от удельной характеристики σ , то есть плотности поверхностной энергии. Заинтересуемся именно этой удельной характеристикой (ограничимся изотермическими процессами). Зависимость поверхностной энергии от радиуса НЧ часто сводят к линейному закону. Этот закон в отечественной литературе называется законом А.И. Русанова (см., например, [81]). Наиболее подробно такой подход используется в серии работ [54–58]. Поэтому зачастую теории предписывается получение коэффициента пропорциональности в

этой зависимости (см., например, [36–39]). Достоверно показано, что немаловажную роль в описании межфазных свойств должна играть и геометрия получаемой поверхности. Известны достаточно обоснованные выводы закона А.И. Русанова [54–69, 81], но отметим, что, на наш взгляд, этот закон не является в общем случае универсальным [37, 48, 82].

Далее будем основываться на том факте [11–40], что с уменьшением размеров наночастиц поверхностная энергия еще больше будет определяться длиной Толмена [36–40], которая характеризует межфазный слой. Толщина этого слоя зависит, например, от температуры, и при приближении к критической точке может достигать значительной величины, причем размеры наночастицы будут фактически «сливаться» с длиной Толмена.

Для описания зависимости поверхностного натяжения от параметра Толмена δ используется дифференциальное уравнение, которое в литературе называется уравнением Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа (Gibbs-Tolman-Koenig-Buff), или ГТКБ [31–35]. Подробное интегрирование этого уравнения в аналитическом виде различными способами осуществлялось, например, в работах [36–40] (и во многих других исследованиях). Здесь мы будем опираться на изложение цитированных работ, но ограничимся только интересующими нас частными случаями.

Аналитически получено, что формы разделяющих поверхностей являются определяющими [36–40] в указанных подходах, и в связи с этим можно сделать следующие замечания. На самом деле, адсорбция определяет форму НЧ и форму разделяющей поверхности. Но если мы эти параметры не можем определить из первых принципов (из молекулярных сил, уравнений молекулярной динамики и т.д.), то мы можем стать на ту позицию, что по заданной форме НЧ с помощью разумных термодинамических соотношений возможно найти аналитическую зависимость адсорбции. Здесь важную роль будут играть радиусы эквипотенциальной и эквимолярной поверхностей. Используя вспомогательные функции, в которые входят эти радиусы, можно рассчитать формулу для энергии поверхностного натяжения. Следуя работам [36–40], введем эти вспомогательные функции (см. подробнее в [37]):

1) геометрическую характеристику НЧ [37]:

$$f = \frac{S'(r)}{V'(r)}, \quad (16)$$

определяющую также и фактор формы – K , который можно оценить из выражения $K \sim rf$ [51];

2) удельную величину адсорбции (связанную с геометрическими соображениями) определим через функцию [37]:

$$g = \frac{\Delta V(r, \delta)}{S(r)}, \quad (17)$$

где

$$\Delta V(r, \delta) = V_e - V_s, \quad (18)$$

величина, непосредственно зависящая от параметра Толмена. (Отметим, что равенство этой вспомогательной функции нулю определяет отсутствие адсорбции и эквимолярный размер кластера.)

Пользуясь этими характеристическими функциями на основе абсорбционного уравнения Гиббса [31–40], получаем уравнением ГТКБ в самом общем виде (подробнее вывод уравнения см. в [37]):

$$\frac{\partial \ln \sigma(\delta)}{\partial \ln r} = \frac{rgf'}{1+gf}. \quad (19)$$

Формальное решение этого достаточно простого на вид уравнения может также выглядеть довольно просто. Однако оно не информативно без конкретизации вспомогательных функций, так как при конкретном вычислении интеграла всякий раз необходимо учитывать вид полиномов, которые возникают из вида характеристических функций. Это связано с тем, что необходимо найти аналитическую ветвь, которая соответствует нужному физическому решению.

В данной статье не будем анализировать все возможные случаи (отметим, что указанный подход позволяет моделировать разные случаи, рассмотренные, в частности, в [31–40]). Приведем только окончательный вид решения для поверхностного натяжения в капельной модели, используя результаты [40] (здесь и ниже использовано обозначение $r_c = R$, что соответствует формулам в работе [40]):

$$\begin{aligned} \ln \frac{\sigma}{\sigma_\infty} = & -\frac{2+2^{\frac{1}{3}}-2^{\frac{2}{3}}}{6} \cdot \ln \left(\frac{2}{3} \frac{\delta^2}{R^2} + \frac{4-2^{2/3}}{3} \frac{\delta}{R} + \frac{1}{1+2^{-1/3}} \right) - \\ & -\frac{1-2^{\frac{1}{3}}+2^{\frac{2}{3}}}{3} \cdot \ln \left(1+2^{-1/3} + \frac{\delta}{R} \right) - \\ & -\frac{2^{\frac{2}{3}}+2^{\frac{1}{3}}}{\sqrt{3}} \cdot \operatorname{arctg} \left(\frac{2^{4/3}-1}{\sqrt{3}} + \frac{2^{4/3}}{\sqrt{3}} \cdot \frac{\delta}{R} \right) - \\ & - (2^{-2/3} - 2^{-1/3}) \cdot \ln(1+2^{-1/3}) + \frac{2^{\frac{2}{3}}+2^{\frac{1}{3}}}{\sqrt{3}} \operatorname{arctg} \left(\frac{2^{4/3}-1}{\sqrt{3}} \right), \end{aligned} \quad (20)$$

где σ_∞ – поверхностное натяжение при $\delta = 0$, когда $R \rightarrow \infty$.

В работе [40] также показано, что при $R \rightarrow \infty$ формула (20) приводит к асимптотике:

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = 1 - 2,009774769 \cdot \frac{\delta}{R}, \quad (21)$$

которая подтверждает наше предположение (14) о том, что поверхностное натяжение должно оставаться всегда положительной величиной.

В работе [40] также найдены в численном виде коэффициенты из (20) (с точностью до пятого знака после запятой) и приведена формула:

$$\begin{aligned} \ln \frac{\sigma}{\sigma_\infty} = & -0,27875 \cdot \ln \left(\frac{2}{3} \frac{\delta^2}{R^2} + 0,80420 \cdot \frac{\delta}{R} + 0,55751 \right) - \\ & - 0,44249 \cdot \ln \left(1,79370 + \frac{\delta}{R} \right) - \\ & - 1,64390 \cdot \operatorname{arctg} \left(0,87748 + 1,45483 \cdot \frac{\delta}{R} \right) + 1,27966. \end{aligned} \quad (22)$$

Уравнения (20)–(22) применимы для положительных и отрицательных значений δ , но в последнем случае с ограничениями (см. [40]).

Известная формула Толмена, как простейшая формула с размерной зависимостью поверхностного натяжения, является приближенной (см. [12–22, 31–40]) и имеет вид:

$$\sigma(T, R) = \sigma_\infty(T) / [1 + 2\delta / R]. \quad (22a)$$

Метод Гиббса обладает достаточной физической наглядностью, но вряд ли численные оценки из приведенных формул адекватно будут отражать функциональные зависимости (в частности, и от перенапряжения η) для НЧ с количеством элементарных частиц, лежащих в пределах от 10^2 до 10^4 . Именно получение таких наночастиц представляет в настоящее время практический интерес [1–5]. Но расчеты поверхностного натяжения из уравнения ГТКБ несомненно расширяют область применимости метода Гиббса.

В заключение в качестве иллюстрации приведем расчет критического размера наночастицы с учетом размерного эффекта при использовании поверхностного натяжения по формуле (22a) (см. [22, 36, 82]). Тогда энергетический барьер Гиббса можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Delta G = & S\sigma_\infty / [1 + 2\delta / R] - \Delta\mu V / V_m = \\ = & S\sigma_\infty / [1 + 2\delta / R] - zF\eta V / V_m. \end{aligned} \quad (22b)$$

По стандартной процедуре, взяв производную и приравняв ее к нулю, получим для критического радиуса (подробнее см. [22, 36, 82]):

$$R = L_0 \left\{ 1 - 2\delta / L_0 + [2\delta / L_0 + 1]^{1/2} \right\}, \quad (22b)$$

где $L_0 = (\sigma_\infty V_m) / \Delta\mu$.

При $\delta = 0$ получается, что

$$r_c = R = 2L_0,$$

а также из условия положительности величины R – менее жесткое условие на параметр Толмена

$$r_c = R > 4/3\delta,$$

чем следующее из формулы (14).

КРИТИЧЕСКИЙ РАЗМЕР В ТЕОРИИ КАНА И ХИЛЛАРДА

Рассмотрим вопрос о структуре межфазной границы наночастицы, который может выходить за рамки методов Гиббса (включая и метод разделяющихся поверхностей с учетом ее конечной толщины). Он требует привлечения специального аппарата статистической механики. Естественно, разговор идет о маленьких НЧ, когда их размер фактически приближается к размеру длины Толмена δ (то есть поверхностного слоя данной НЧ).

Для описания явления нуклеации НЧ в экспериментальных работах [1, 2] предложен другой известный подход. Теория, которая там используется, построена на основе идей Ван дер Ваальса и Ландау и представлена в работах Кана и Хилларда (КХ) [41–50], в частности, как теория нанонуклеации.

Вернемся к работам [1, 2] и представим оценку размера НЧ в рамках теории КХ. Согласно [1, 2, 41–51] формула для радиуса НЧ имеет вид:

$$r_{cc} = K_c (\alpha / A)^{1/2}, \quad (23)$$

где r_{cc} соответствует размерам НЧ в модели КХ и численно оценивается в [1, 2, 41–51] как величина $\sim 10^{-8}$ м.

Параметр α – некий параметр, который можно обозначать как градиент энергии композиционного терма (согласно [1, 2]), определяемый величиной $\sim (10^{-8} \div 10^{-10})$ Дж/м. Этот параметр является по физическому смыслу аналогом удельной энергии поверхностного натяжения σ , но в масштабах НЧ. Отметим, что размерности этих величин (σ и α) не совпадают друг с другом (см. ниже). Величина A – удельная энергия, связанная с изменением химического потенциала (на единицу некоего микроскопического объема V_{m1} , который здесь не рассчитывается, а принимается как подгоночный параметр) при выделении фазы НЧ:

$$A \sim (\Delta\mu / V_{m1}).$$

Число $K_c = 4\pi \sim 10$, которое в дальнейшем для оценок здесь не учитывается.

Следует подробнее остановиться на оценках параметра α . Для оценки α можно использовать следующие соображения: феноменологический параметр удельной поверхностной энергии σ_{in} , имеющий порядок:

$$\sigma_{in} \sim (0,01 \div 1) \text{ Дж/м}^2,$$

должен умножаться на некий эффективный размер (который может быть толщиной поверхностного слоя на плоскости из НЧ – Δ_{in}). Для него можно принять оценку:

$$\Delta_{in} \sim 10^{-8} \text{ м.}$$

Величина Δ_{in} эквивалентна величине параметра Толмена, который в данном случае по численному значению приближается к величине r_{cc} . Представленные здесь рассуждения носят лишь качественный характер. Таким образом, для оценки величины α предлагается следующая формула:

$$\alpha \sim \sigma_{in} \Delta_{in}. \quad (24)$$

На основе экспериментальных данных работ [1, 2] для оценок необходимо принять $\alpha \sim (10^{-8} - 10^{-10})$ Дж/м. Если при этом $A \sim (10^8 - 10^{10})$ Дж/м³, то размер НЧ лежит в пределах нанометров.

В [51] рассмотрен общий подход к взаимосвязи теории Гиббса и КХ. Для получения размеров НЧ предлагается вначале решить уравнение для введенного параметра порядка, аналогичное уравнениям Лагранжа-Эйлера (УЛЭ), которое представим в виде:

$$\theta''(\rho) + ((L-1)/\rho)\theta'(\rho) - F[(a, \rho), \cos\{\theta(\rho)\}, \sin\{\theta(\rho)\}] = 0, \quad (25)$$

где L – размерность пространства (или число компонент параметра порядка), а обозначенный полином

$$F[(a, \rho), \cos\{\theta(\rho)\}, \sin\{\theta(\rho)\}]$$

является аналитической функцией, которая определяется для каждого конкретного случая. Параметр $a = r_{cc}^{-1}$, то есть параметр, определяющий размер НЧ. Уравнение (25) получается из наиболее общих принципов. В этом уравнении угол θ (параметр порядка) представляется, например, как координатный угол [48, 51].

Отметим, что для линейной модели $F[(a, \rho), \theta(\rho)]$ похожее уравнение использовалось в [49, 50] и более поздних работах (см., например, [36, 37]), в которых параметр порядка, аналогичный $\theta(\rho)$, играл роль изменения концентрации частиц в области НЧ.

Ниже ограничимся одномерным пространством, то есть случаем, когда $L = 1$ (см. (25)), который, как увидим, и соответствует теории КХ. При этом получается уравнение, аналогичное уравнению Ландау и Лифшица (ЛЛ) для магнитного спина (одномерный случай), что подробно описано, например, в [51]:

$$\theta''(\rho) = (a) \sin\{\theta(\rho)\} \cos\{\theta(\rho)\}. \quad (26)$$

Если интегрировать (26) для условий, модулирующих как бы переворот спинового состояния (образование НЧ), то в зависимости от их конкретизации можно получить, умножая на $\theta'(\rho) d\rho$ (см. [82, с. 62,63]):

$$[\theta'(\rho)]^2 = (a)^2 \sin^2 \{\theta(\rho)\}. \quad (26a)$$

Физический смысл этого выражения сводится к равенству потенциальной и кинетической энергии в произвольный момент времени, что, в частности, подтверждает теорему вириала (выбраны удобные начальные условия) для данной механической системы, для которой справедлив также и закон сохранения энергии.

Следует решение:

$$\cos \{\theta(\rho)\} = -\text{th} \{a\rho\}. \quad (27)$$

При другом выборе функции $F[(a, \rho), \cos \{\theta(\rho)\}, \sin \{\theta(\rho)\}]$ (представляющей собой потенциальную энергию) получим:

$$[\theta'(\rho)]^2 = (a^2) \cos^2 \{\theta(\rho)\}$$

и решение в виде (см. подробнее в [51]):

$$\sin \{\theta(\rho)\} = \text{th} \{a\rho\}, \quad (28)$$

Вид этих решений в задаче об определении радиуса нуклеации не принципиален; он всегда определяет классическую доменную стенку.

Отметим, что для одномерной модели решение часто представляют в виде (см. Приложение Б):

$$\theta(\rho) = 2\text{arctg} \left\{ \exp \left[\pm a(\rho - \rho_0) \right] \right\}. \quad (29)$$

Приведенные решения не изменяют основного результата для величины размера НЧ, а именно r_{cc} . В математической теории нелинейных уравнений представленная модель часто называется моделью маятника с одной степенью свободы (ММ1) и очень удобна, так как это пример интегрируемого нелинейного уравнения. Удивительно, что для наших целей линеаризованная и нелинейная ММ1 приводят к одинаковым физическим (как известно, и фундаментальным) результатам [51]. Данное утверждение очень важно. Оно предполагает независимость формулы для вычисления величины r_{cc} (размера НЧ) от модели, то есть вида функции F .

Таким образом, можно считать, что устойчиво получен самый важный для нашей задачи параметр r_{cc} :

$$r_{cc} = 1/a \sim (\alpha/A)^{1/2} \sim (\alpha/zF\eta)^{1/2}. \quad (30)$$

Для электрохимической нуклеации этот результат говорит о факте ослабления зависи-

мости от катодного перенапряжения при переходе в область нанометровых размеров для критического размера кластера в теории КХ.

МАКРОСКОПИЧЕСКИЙ КЛАСТЕР

Наконец, можно указать еще одну важную величину радиуса НЧ, но для этого следует перейти от термодинамики к кинетике. Дело в том, что критический зародыш в теории Гиббса имеет нулевую скорость роста (скорость присоединения молекул к нему равна скорости их отщепления), а равновесная капля – ненулевую, хотя и существенно меньшую по сравнению с макроскопической фазой в тех же условиях. Покажем, что «макроскопическая» скорость роста достигается, когда зародыш имеет радиус [10]:

$$r_{macro} = 8\sigma V_m / \Delta\mu. \quad (31)$$

Пока растущий кластер ненамного превышает критическую величину, реальная величина перенапряжения, действующая на этом кластере, много меньше заданной, потому что критический зародыш всегда по определению находится при равновесном потенциале. По этой причине скорость роста таких кластеров невелика, и диффузионных ограничений нет. Кинетику роста в данном случае можно описать электрохимическим уравнением $i = i_0 zF (\eta - 2\sigma V_m / zFr) / RT$, в котором перенапряжение исправлено на смещение, обусловленное малым размером кластера. Отсюда для скорости роста имеем:

$$dr/dt = V_m i_0 (\eta - 2\sigma V_m / zFr) / RT = A - B/r. \quad (32)$$

Обратим внимание, что в очень многих публикациях, касающихся роста зародышей, начиная с критического размера, рассматривается сразу диффузионный режим роста.

Это неверно, так как фактически рост сначала идет с очень малым реальным перенапряжением и описывается не диффузионной, а чисто электрохимической кинетикой, причем в области линейной зависимости плотности тока от перенапряжения. Нас как раз здесь и интересует, при каком размере кластера нужно уже начинать учитывать макрокинетику, включая диффузионные ограничения.

Дифференциальное уравнение (32) имеет решение:

$$t = (r - r_0) / A - B \ln \left[(Ar - B) / (Ar_0 - B) \right] / A^2, \quad (33)$$

причем размер r_0 соответствует моменту $t = 0$. Этот размер можно выбрать произвольно, но если для удобства записи взять $r_0 = 2r_c$, то, подставив $r_c = 2\sigma V_m / zF\eta$, а также выражения для

A и B , то после простых преобразований получается:

$$t = RT \left[(r - r_0) + 0,5r_0 \ln(2r/r_0 - 1) \right] / (V_m i_0 \eta). \quad (34)$$

Расчеты по этому уравнению показывают, что время, необходимое для роста кластера от критического размера r_c до $4r_c$, примерно равно $12\sigma RT / (zF i_0 \eta^2)$, средняя скорость роста за данный период составляет $0,4V_m i_0 \eta / RT$, а к моменту t достигает $V_m i_0 \eta / RT$, что совпадает с макроскопической скоростью роста (без учета малого размера кластера). К моменту t величина логарифмического слагаемого в (22) становится относительно малой, и рост идет по линейному закону, как в случае макроскопического кластера в кинетическом режиме (без диффузионных ограничений). Для условий, рассмотренных в первом разделе, критический кластер состоял из 300 атомов, а макроскопический будет в $4^3 = 64$ раза больше, то есть в нем около $2 \cdot 10^4$ атомов, а радиус примерно $5 \cdot 10^{-7}$ см.

В дальнейшем может стать существенным наличие диффузионных ограничений и необходимо будет рассматривать случай смешанной кинетики. Это целесообразно делать с размера кластера, равного $r_{macro} = 4r_c = 8\sigma V_m / zF \eta$.

Ошибочное рассмотрение диффузионной кинетики с самого начала роста кластера является причиной катастрофического расхождения между вычисленным числом растущих кластеров и реально наблюдаемым под электронным микроскопом.

ВЫВОДЫ

Для процессов электрохимической нуклеации подтверждено, что главным управляющим параметром размеров наночастиц служит величина катодного перенапряжения. Те перенапряжения, которые практически доступны и используются в случае электрохимической нанонуклеации, позволяют получать НЧ в диапазонах ($10-10^2$) нм. В рамках известной теории Гиббса проведены качественные оценки зависимости размеров НЧ от величины перенапряжения. Эти оценки применимы только для больших частиц, диаметр которых существенно больше длины Толмена. Простейший учет размерной зависимости поверхностного натяжения в случае электрохимической нуклеации приводит к выводу об уменьшении величины поверхностной энергии, что при фиксированном перенапряжении должно изменить и размеры оценок НЧ. Однако получаемые в эксперименте размеры НЧ не позволяют проводить оценки в теории Гиббса количественно.

Адекватной теорией для расчета радиуса НЧ может быть теория КХ. В рамках этой теории получено, что с уменьшением размеров НЧ зависимости их диаметра от перенапряжения в пределе уменьшения размера наночастиц будет падать.

В статье не анализируются все кинетические параметры электроосаждения. Это означает, что полученные результаты справедливы для достаточно малых значений напряженностей электрического поля и плотности тока осаждения. Обычно в электрохимии этот критерий предполагается выполненным. Все это связано с тем, что определяющая область катодного восстановления находится в прикатодном слое под управлением специфического прикатодного напряжения. Экспериментально известно, что этот слой (в интересующем нас диапазоне полей и токов) более подвержен внутренним электрохимическим процессам, чем приложенному к электродам внешнему напряжению. Как известно, толщина прикатодного слоя очень мала, поэтому напряженности поля в нем существенно превышают все остальные напряженности в системе [6, 7].

Для других задач электрохимии, несомненно, представляет теоретический интерес уточнение критериев применимости используемого здесь приближения. В общем случае для других химических технологий (см., например, [81]) размер НЧ, разумеется, должен зависеть от большого числа параметров, например, от внешнего поля, электрического тока, температуры и др.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность А.И. Дикусару за обсуждение ряда вопросов по электрохимии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования проекта (№ 15.817.02.05А) «Физико-химические методы и инженерные аспекты получения новых материалов и поверхностей для многомасштабных технологий», а также бюджетного финансирования Приднестровского государственного университета им. Т.Г. Шевченко.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Существуют альтернативные подходы к рассмотрению нуклеации в модели Гиббса. Так, в [8, 9] было установлено, что при стохастическом процессе разряда ионов на поверхности электрода с образованием адатомов стационарную скорость J образования кластеров из g адатомов (g -кластеров) можно выразить как:

$$J = \text{const} \cdot g!(\theta_0)^g \cdot \exp[(g+a)zF\eta/RT], \quad (\text{A1})$$

где θ_0 – равновесная степень заполнения поверхности адатомами, а остальные обозначения стандартны. Вывод этой формулы основывался на нахождении среднего количества двоек, троек, то есть кластеров из $g = 2, 3$ и т.д. частиц при заданном заполнении θ , которое зависит как от равновесной величины θ_0 , так и от потенциала электрода, точнее, от перенапряжения η и плотности тока обмена. При этом J определяется как общее количество частиц, присоединяемых в единицу времени ко всем n -кластерам, находящимся на единице поверхности.

После логарифмирования формула (A1) переходит в

$$\ln J = g \ln \theta_0 + \ln(g!) + [(g+a)zF\eta/RT] + C, \quad (\text{A2})$$

откуда следует:

$$d \ln J / d\eta = (g+a)zF/RT, \quad (\text{A3})$$

что полностью совпадает с выражением, которое из совершенно других соображений выводится в еще одной концепции, а именно в атомистической теории нуклеации [6].

Интересно, что существование критической величины g , согласно уравнениям (A2) – (A3), вызвано не энергетикой, как это было при классической трактовке, но другой причиной. Для того чтобы это стало очевидным, продифференцируем выражение (A2) по g при постоянном перенапряжении. Такое дифференцирование, если воспользоваться тем, что $d \ln(g!)/dg \approx \ln g$, дает

$$d \ln J / dg = \ln \theta_0 + \ln g + zF\eta/RT, \quad (\text{A4})$$

а поскольку $\theta_0 \ll 1$, то есть $\ln \theta_0 \ll 0$, то при некотором g данная производная проходит через ноль:

$$\ln g + zF\eta/RT + \ln \theta_0 = 0,$$

или

$$g = (1/\theta_0) \exp(-zF\eta/RT). \quad (\text{A5})$$

При данной g величина потока J проходит через минимум. Следовательно, именно переход от g^* -кластера к (g^*+1) -кластеру является лимитирующим, то есть определяет скорость всего дальнейшего процесса роста (которая в стационарном состоянии равна скорости этого перехода). Это фактически совпадает с определением критического зародыша: именно с этого размера начинается устойчивый рост. Сопоставление (A5) и (9) показывает, что равновесное заполнение поверхности адатомами θ_0 очень невелико и составляет менее 10^{-5} , что соответствует 10^{14} адатомов на квадратный метр. К сожалению, надежные экспериментальные данные о величине равновесного заполнения в литературе отсутствуют.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Как было отмечено, интересным фактом является то, что в теории нелинейных уравнений модель маятника с одной степенью свободы (ММ1) представляется как пример интегрируемого нелинейного

уравнения. Также уже установлено, что для наших целей линеаризованная и нелинейная ММ1 приводят к одинаковым физическим (как известно, и фундаментальным) результатам [51], и этот результат очень важен и для величины размера зародыша нуклеации. В связи с этим, нам кажется, будет интересен некоторый математический анализ получения решения нелинейного уравнения, принадлежащего к ММ1.

Рассмотрим уравнение (26). Данное уравнение может быть формально преобразовано в следующее уравнение (обоснованность этого показана ранее):

$$d\theta(\rho) / \sin\{\theta(\rho)\} = \pm d\rho / r_{cc}. \quad (\text{B1})$$

Далее, если ввести новую переменную

$$t = \text{tg}\{\theta(\rho)/2\}, \quad (\text{B2})$$

то данной подстановкой нелинейное уравнение (B1) можно превратить в линейное:

$$dt/t = \pm d\rho / r_{cc}, \quad (\text{B3})$$

которое легко интегрируется,

$$\rho / r_{cc} = \pm \ln t + \rho_0 / r_{cc} \quad (\text{B4})$$

(ρ_0/r_{cc} – выбрана как константа интегрирования).

Если вернуться к прежней переменной, то можно получить формулу в виде (29):

$$\theta(\rho) = 2\text{arctg}\left\{\exp\left[\pm(\rho - \rho_0)/r_{cc}\right]\right\}. \quad (\text{B5})$$

Приведенное исследование, на наш взгляд, показывает математическую связь линейной и нелинейной моделей, которую можно сформулировать следующим образом. В случае, если существует преобразование координат, превращающее нелинейное уравнение в линейное, то нелинейная модель будет эквивалентна линейной модели.

ЛИТЕРАТУРА

1. Weston D.P., Gill S.P.A., Fay M., Harris S.J. et al. *Surf Coat Technol.* 2013, **236**, 75–83.
2. Weston D.P., Harris S.J., Shipway P.H., Weston N.J. et al. *Electrochim Acta.* 2013, **55**, 5695–5708.
3. Belevskii S.S., Kosova A.P., Yushchenko S.P., Yahova E.A. et al. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2011, **47**(1), 4–8.
4. Belevsky S.S., Cesiulis H., Tsynysaru N., Dikusar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2010, **46**(6), 42–52.
5. Dubrovskii V.G. *Nanoscience and Technology*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2014. PP. 1–73.
6. Milchev A. *Electrocrystallization: fundamentals of nucleation and growth*. Kluwer Academic Publishing, 2002. 280 p.
7. Gamburg Yu.D., Zangari. J. *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. New York: Springer, 2011, 375 p.
8. Gamburg Yu.D. *Russ J Electrochem.* 2009, **45**, 1397–1400.

9. Gamburg Yu.D. *J Solid State Electrochem.* 2012, **17**, 353–359.
10. Гамбург Ю.Д. *Электрохимия.* 2002, **38**, 1273–1275.
11. Гиббс Д.В. *Термодинамические работы.* М.–Л.: Гостехиздат, 1950. 492 с.
12. Ono S., Kondo S. *Molecular theory of surface tension in liquids.* Berlin: Springer-Verlag, 1960. 280 p.
13. Роулинсон Дж.С., Уидом Б. *Молекулярная теория капиллярности.* М.: Мир. 1986, 376 с.
14. Adamson A.W. *Physical Chemistry of Surfaces.* NY: Interscience, 1967. 600 p.
15. Адам Н.К. *Физика и химия поверхностей.* ГИТТЛ, 1947. 552 с.
16. Jaycock M.J., Parfitt G.D. *Chemistry of interfaces.* N-Y: Ellis Horwood Ltd., 1981, 279 p.
17. Guggenheim B.A. *Thermodynamics.* Amsteldam: Nolth-Holland Publishing Co, 1967. 390 p.
18. Rusanov A.I. *Phasengleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen.* Berlin: Academic-Verlag, 1978. 465 p.
19. Дадашев Р.Х. *Термодинамика поверхностных явлений.* М.: Физматлит, 2008. 280 с.
20. Ролдугин В.И. *Физикохимия поверхности.* Долгопрудный: Изд. дом Интеллект, 2008. 568 с.
21. Магомедов М.Н. *Изучение межатоминого взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах.* М.: Физматлит, 2010. 544 с.
22. Рехвиашвили С.Ш. *Размерные явления в физике конденсированного состояния и нанотехнологиях.* Нальчик: изд-во КБНЦ РАН, 2014. 250 с.
23. Khachaturyan A.G. *Theory of structural transformations in solids.* New York: Wiley, 1983. 401 p.
24. Delahay P. *Double layer and electrode kinetics.* London-New York: Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, 1965. 321 p.
25. Hill T.L. *Thermodynamics of Small Systems.* New York, Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publishers, 1963. (Part 1), 1964 (Part 2) 171 p.
26. Huang K. *Statistical Mechanics.* New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley and Sons, Inc., 1987. 505 p.
27. Abraham F.F. *Homogeneous Nucleation Theory. The Pretransition Theory of Vapor Condensation.* New York: Academic, 1974. 70 p.
28. Пригожин И., Дюфей Р. *Химическая термодинамика.* Новосибирск: Наука, 1966. 601 с.
29. Kashchiev D. *Nucleation: Basic Theory with Applications.* Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000. 150 p.
30. Ma Shang-keng. *Modern Theory of Critical Phenomena.* Ed. W.A. Benjamin. Massachusetts: Inc. Advanced Book Program Reading, 1976. 300 p.
31. Tolman R.C. *J Chem Phys.* 1949, **17**(3), 333–337.
32. Koenig F.O. *J Chem Phys.* 1950, **18**, 449–459.
33. Buff F.P. Kirkwood J.G. *J Chem Phys.* 1950 **18**, 991–1001.
34. Buff F.P. *J Chem Phys.* 1951. **19**, 1591–1596.
35. Buff F.P. *J Chem Phys.* 1955, **23**, 419–423.
36. Rekhviashvili S.S., Kishtikova E.V., Rozenberg B.A. *Tech Phys.* 2009, **79**(12), 10–13.
37. Rekhviashvili S.S., Kishtikova E.V. *Tech Phys.* 2011, **81**(1), 148–152.
38. Rekhviashvili S.S., Kishtikova E.V. *Tech Phys Let.* 2006, **32**(10), 50–55.
39. Rekhviashvili S.S., Kishtikova E.V., Karmokova P.Yu., Karmokov A.M. *Tech Phys Let.* 2007, **33**(2), 1–7.
40. Umirzakov I.H. *Butlerov Communications.* 2014, **39**(9), 125–140.
41. Cahn J.W., Hilliard D.J.E. *J Chem Phys.* 1958, **28**(2), 258–267.
42. Cahn J.W., Hilliard D.J.E. *J Chem Phys.* 1959, **30**(5), 1121–1124.
43. Cahn J.W., Hilliard D.J.E. *J Chem Phys.* 1959, **30**(5), 688–699.
44. Cahn J.W. *Trans. Metallurg. Soc. AIME.* 1968, **242**, 166–170.
45. Cahn J.W., Larch'e F.C. *Acta Metall.* 1982, **30**, 51–56.
46. Hillert M. *Metall Trans A.* 1975, **6**(1), 5–19.
47. Allen S.M., Cahn J.W. *Acta Metall.* 1979, **27**, 1085–1095.
48. Baranov S.A. *Handbook of Nanoelectrochemistry.* Switzerland: Springer International Publishing, 2015. PP. 1057–1069.
49. Hadjiagapiou I.A. *Condens Matter.* 1994, **6**, 5303–5322.
50. Hadjiagapiou I.A. *Condens Matter.* 1995, **7**, 547–562.
51. Baranov S.A. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2017, **53**(2), 124–136.
52. Tarazona P., Cuesta J.A., Martinez-Raton Y. *Lect Notes Phys.* 2008, **753**, 247–341.
53. Anero J.G., Español P., Tarazona P. *J Chem Phys.* 2013, **139**, 1–14.
54. Samsonov V.M., Bazulev A.N., Sdobnyakov N.Yu. *Cent Eur J Phys.* 2003, **1**(3), 474–480.
55. Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M. *Cent Eur J Phys.* 2005, **3**(2), 247–257.
56. Samsonov V.M., Ratnikov A.S. *Colloids Surf.* 2007, **98**(2), 52–57.
57. Samsonov V.M., Bazulev A.N., Shcherbakov L.M. *Расплавы.* 2002, (2), 62–69.
58. Bazulev A.N., Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu. *Russ J Phys Chem.* 2002, **76**(1), 1872–1877.
59. Bykov T.V., Zeng X.C. *J Chem Phys.* 1999, **111**(23), 10602–10612.
60. Bykov T.V., Zeng X.C. *J Chem Phys.* 1999, **111**(8), 3705–3713.

61. Bykov T.V., Zeng, X.C. *J Chem Phys.* 2001, **105**(47), 11586–11594.
62. Bykov T.V., Shchekin A.K. *Коллоидный журнал* 1999, **61**(2), 144–149.
63. Warshavsky V.B., Bykov T.V., Zeng X.C. *J Chem Phys.* 2001, **114**(1), 504–512.
64. Schmelzer J.W.P., Baidakov V.G., Boltachev G.Sh. *J Chem Phys.* 2003, **119**, 6166–6183.
65. Baidakov V.G., Boltachev G.Sh. *Phys Rev E.* 1999, **59**, 469–473.
66. Baidakov V.G., Boltachev G.Sh. *Phys Rev E.* 1997, **59**(1), 5648–5657.
67. Baidakov V.G., Kaveri A.M., Boltachev G.Sh. *J Chem Phys.* 2002, **106**, 167–175.
68. Baidakov V.G., Protsenko S.P., Chernykh G.G., Boltachev G.Sh. *Phys Rev E.* 2002, **65**, 047601-1-16.
69. Baidakov V.G., Kaverin A.M., Boltachev G.Sh. *J Chem Phys.* 1997, **106**(13), 5648–5657.
70. Kidyarov B.I., Atuchin V.V. *Ferroelectrics.* 2007, **360**, 96–99.
71. Kidyarov B.I. *Phys Stat Sol.* 2009, **51**(7), 1357–1360.
72. Tovbin Yu.K., Zaitseva E.S., Rabinovich A.B. *Russ J Phys Chem. A*, 2017, **91**(1), 150–161.
73. Tovbin Yu.K. *Russ J Phys Chem A.* 2018, **92**(1), 1–18.
74. Uvarov N.F. *Uspekhi Khimii.* 2007, **76**(5), 454–473.
75. L'vov P.E., Svetukhin V.V. *Phys Stat Sol.* 2015, **57**(6), 1213–1222.
76. Svetukhin V.V., Sibatov R.T. *Журнал эксп. и теор. физики.* 2015, **120**(4), 678–686.
77. Tikhonchev M., Muralev A., Svetukhin V. *Fusion Sci Technol.* 2014, **66**(1), 91–99.
78. Svetukhin V., Tikhonchev M. *Adv Mat Res.* 2014, **1042**, 52–57.
79. Шебзухова М.А., Шебзухов З.А., Шебзухов А.А. *ФТТ.* 2012, **54**(1), 173–181.
80. Шебзухова М.А., Шебзухов З.А., Шебзухов А.А. *ФТТ.* 2012, **54**(2), 173–181.
81. Русанов А.И. Термодинамика поверхностных явлений. Ленинград: ЛГУ, 1960. 300 с.
82. Рехвиашвили С.Ш., Киштыкова Е.В., Розенберг Б.А. *Химическая физика.* 2009, **28**(12), 72–80.
83. Schmelzer J.W.P., Ropke G., Priezhev V.B. *Nucleation theory and applications.* Dubna: JINR Publishing House, 1999. 526 p.

Summary

In the framework of the classical nucleation theory and kinetic theory, basic cluster sizes at electrodeposition were determined. The problem is also considered from the point of view of the Cahn-Hilliard theory. Attention is focused on calculation of the sizes of nanoparticles at nucleation.

Keywords: surface energy, cylindrical surface, Gibbs method, Tolman length, Cahn-Hilliard theory.

Структуры микроЭГД течений в постоянных электрических полях

* А. И. Жакин, ** А. Е. Кузько, *** С. А. Харламов

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Юго-Западный государственный университет»,
г. Курск, 305040, Россия, *e-mail: zhakin@mail.ru, **e-mail: kuzko@mail.ru, ***e-mail: unanimity@list.ru*

Поступила 13.09.2018

После доработки 15.02.2019

Принята к публикации 15.02.2019

Приводятся результаты наблюдения вихревых электрогидродинамических (ЭГД) течений в различных геометриях электродов в областях размером порядка 1 мм и постоянных внешних электрических полях. В качестве рабочих жидкостей использовался раствор трансформаторного масла с йодом, в котором формировалась униполярная проводимость за счет электрохимической инжекции отрицательных ионов с катода. ЭГД течение в виде микровихрей наблюдалось с помощью оптического микроскопа и снималось цифровой видеокамерой. Линии тока фиксировались треками светорассеивающих микрочастиц микронного размера. Скорости течения составляли до 10 см/с при напряжении на электродах 3 кВ.

Ключевые слова: инжекция, напряжение, жидкость, диэлектрик, ЭГД течение, электрический заряд, электрод.

УДК 537.58

DOI: 10.5281/zenodo.3244407

ВВЕДЕНИЕ

Микроэлектрогидродинамические течения (МЭГДТ) развиваются не только в диэлектрических жидкостях, но и в водных и неводных электролитах. По этой причине для объяснения развития микроЭГД течений необходимо использовать методы самых разных научных направлений: физико-химической гидродинамики, электродинамики, электрохимии и т.д. Масштабы микроЭГД течений изменяются от наноразмеров до размеров порядка 1 мм (рис. 1). В настоящее время это направление интенсивно развивается, о чем свидетельствуют многочисленные публикации в специализированных журналах, например “Microfluid Nanofluid” (см., в частности, обзор [1]).

В настоящее время в области исследований электрогидродинамических (ЭГД) течений широко используются численные методы при униполярной (инжекционной) модели проводимости [2–5]. Следует отметить, что такой подход вызывает в основном теоретический интерес и малоприменим для практического использования. Дело в том, что в высокоомных жидкостях, какими являются жидкие диэлектрики, отсутствуют двойные электрические слои (ДЭС), всегда присутствующие в водных электролитах [6]. Поэтому разрядка инжектируемых ионов на коллекторе имеет активационный характер. Это приводит к их накоплению на коллекторе и, как следствие, затуханию ЭГД течения. Так как время разрядки инжектируемых ионов на

коллекторе, конечно, то приходится отключать напряжение в ячейке на несколько часов, что позволяет восстановить работу ЭГД устройства [7]. Тем не менее, исследование ЭГД течений в постоянных полях вызывает интерес с научной точки зрения для выяснения основных закономерностей развития электроконвекции.

Особый интерес вызывают микро ЭГД течения в пограничных ЭГД слоях [8]. Так, в случае охлаждения горячей плоской поверхности набегающей ЭГД струей теплоотдача происходит через ЭГД пограничный слой, толщина которого имеет размер долей миллиметра. Поэтому инжектирующий острейковый электрод можно располагать на расстоянии порядка 1 мм. В этом случае для развития температурного пограничного ЭГД слоя можно прилагать сравнительно небольшое напряжение на электродах порядка нескольких кВ, например 4–5 кВ, что чрезвычайно важно в технологическом плане.

В данной работе описываются структуры МЭГДТ в диэлектрических жидкостях при максимальном масштабе порядка 1 мм. Исследуются структуры и зависимость скоростей течений от прикладываемых напряжений при различных электродных геометриях и материалах инжектирующих электродов.

МЭГДТ МЕЖДУ ДВУМЯ ЛЕЗВИЯМИ

В настоящее время общепризнано, что ЭГД течения в диэлектрических жидкостях в посто-

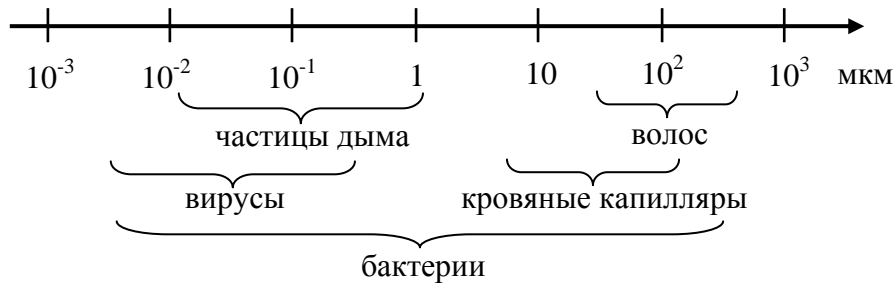


Рис. 1. Масштабы микроЭГД течений.

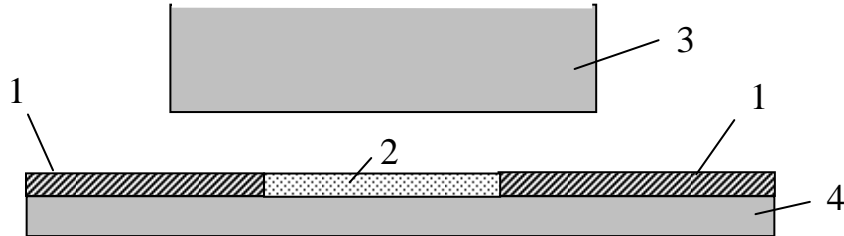


Рис. 2. Схема установки: 1 – электроды; 2 – жидкость; 3 – тубус микроскопа; 4 – оргстекло.

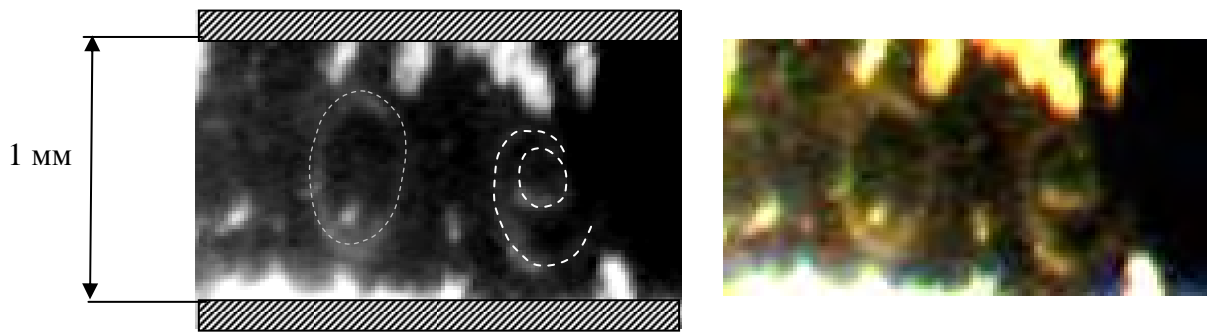


Рис. 3. Структура микровихрей в межэлектродном промежутке (вид сверху).

янных внешних электрических полях развиваются за счет инъекции зарядов с электродов. Наиболее характерно это проявляется в несимметричных электродных системах типа острие-плоскость в неполярных жидких диэлектриках с легирующей добавкой. Например, молекулы растворенного молекулярного йода являются электроноакцепторами, усиливающими инъекцию отрицательных зарядов с катода [9, 10].

Известно, что реальные электроды являются шероховатыми, причем размер микронеоднородностей даже на хорошо полированных электродах имеет порядок 1 мкм и более. При этом коэффициенты усиления напряженности электрического поля на кончиках микронеоднородностей могут достигать значений до 100 и более [11]. Отсюда следует, что микровыступы могут быть эффективными инжекторами зарядов, в окрестности которых могут формироваться вихревые микроЭГД течения. Для проверки этой гипотезы было проведено наблюдение ЭГД течений в межэлектродном промежутке, представляющем собой тонкую щель шириной 1 мм между двумя лезвиями (рис. 2).

В качестве рабочей жидкости использовался раствор трансформаторного масла с йодом (ТМ+J), в котором, как указано выше, реализуется электрохимическая инъекция зарядов с катода. Микронеоднородности на электродах создавались с помощью клея, которым приклеивались лезвия к подложке из органического стекла. Эксперименты показали, что в растворе ТМ+J вблизи микронеоднородностей наблюдаются микровихри (рис. 3). Скорость течения при напряжении на электродах 2 кВ можно оценить по длине треков и времени выдержки кадра (рис. 4), что дает около 0,5 см/с.

Следует отметить, что подобное макроЭГД течение было отмечено в системе «плоский – периодически изогнутый электрод» [9]. Как показывают представленные результаты наблюдений, подобные ЭГД течения наблюдаются и при микромасштабных размерах области.

МЭГДТ В СИСТЕМЕ ОСТРИЕ-ПЛОСКОСТЬ

Геометрии электродных систем представлены на рис. 5. В качестве остриевых электродов использовались медь (проволока диаметром

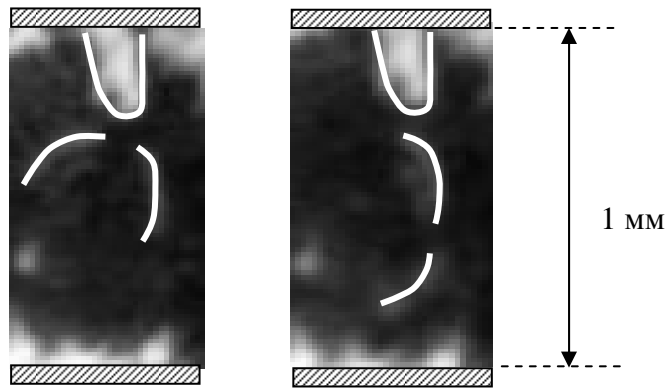


Рис. 4. Последовательные кадры треков светорассеивающих частиц вблизи микровыступа. Время выдержки кадра 1/30 секунды.



Рис. 5. Фото электродных систем.

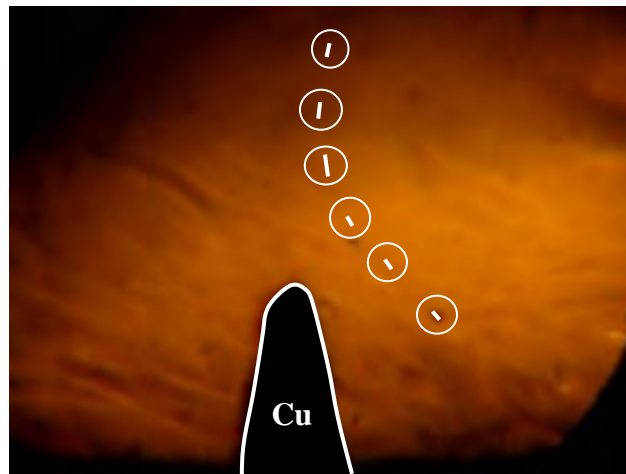


Рис. 6. Треки микрочастиц при медном электроде. Скоростная съемка при 240 кадров в секунду (к/с).

0,25 мм), титан и стальная игла. Плоский противоэлектрод изготовлялся из алюминиевой фольги. Жидкость представляла насыщенный раствор трансформаторного масла с молекулярным йодом, в который добавлялись малые частицы из боросиликатного стекла размером порядка 1 мкм. Острийковые электроды являлись катодами, а плоские – анодами. На электроды подавалось постоянное напряжение 2 кВ.

Как и в предыдущих экспериментах, структура течений фиксировалась цифровой скоростной камерой по трекам светорассеивающих стеклянных частиц. Видеосъемка производилась с помощью микроскопа. Обработка

последовательных кадров позволила построить линии тока и тем самым определить структуру течений. Результаты по обработанным кадрам при различных скоростях съемки представлены на рис. 6–8.

Исследования показали, что течение при любом материале игольчатых электродов направлено от острия и имеет вихревую структуру. При длине трека 0,1 мм и времени выдержки 1/240 с (240 к/с) максимальная скорость течения составляет порядка 2 см/с (см. треки на рис. 6). Наиболее интенсивно микрочастицы прилипают к титановому электроду (см. рис. 7а). Этот эффект обусловлен

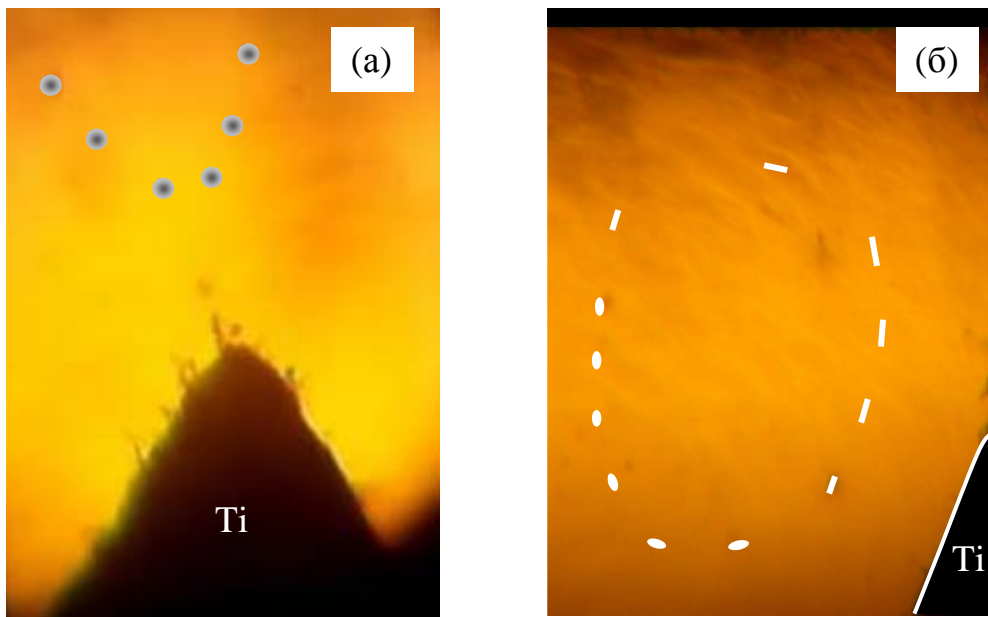


Рис. 7. Структуры течений при титановом электроде: (а) – 240 к/с; (б) – 30 к/с.



Рис. 8. Структуры течений при стальном электроде при 30 к/с.

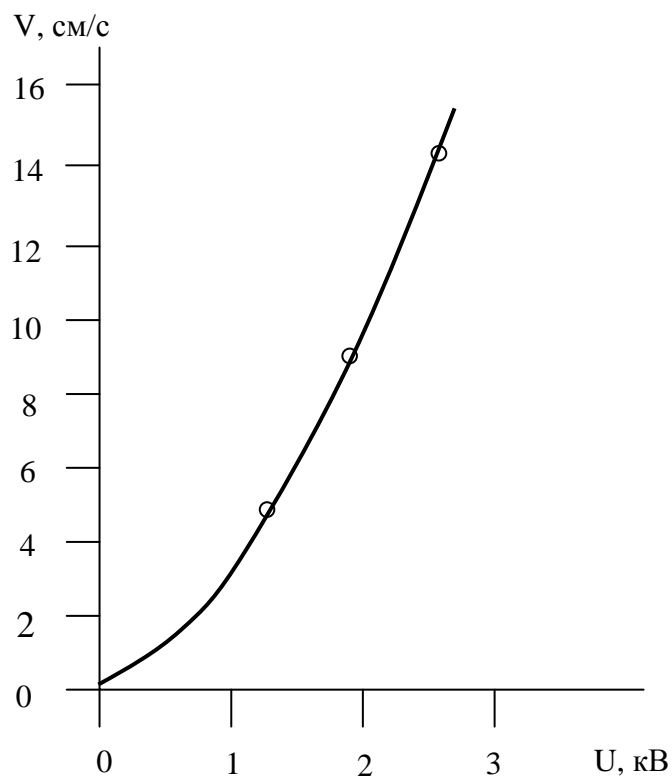


Рис. 9. Зависимость скорости в центральной струе от U при Ti электроде.

сильной его шероховатостью. Эксперименты также показали, что при открытой электродной системе, контактирующей с воздухом, с течением времени в ячейке появляются пылевые частицы, замыкающие электроды (рис. 8). По этой причине электродную систему необходимо делать изолированной. Во всех случаях максимальные скорости течений наблюдаются с кончиков острий (центральные струи – ЦС).

Особый интерес представляет исследование зависимости скорости микроЭГД течений от прикладываемых напряжений при Ті острийковом электроде (рис. 7), так как в этом случае электрод можно считать химически инертным (индифферентным). В этом случае наблюдается только физическая адсорбция легирующей добавки (молекулярного йода J_2), тогда как при медном электроде на его поверхности образуется йодид меди CuJ [12]. Обработка треков микро-частиц в ЦС при Ті электроде и различных напряжениях (рис. 7) позволила построить график зависимости скорости течения от приложенного напряжения U , представленный на рис. 9. Видно, что в этом случае при напряжении 3 кВ скорость течения достигает порядка 15 см/с, а в интервале 1,5–3 кВ линейно зависит от прикладываемого напряжения.

ВЫВОДЫ

1. Структуры вихревых течений МЭГДТ в областях масштаба 1 мм подобны структурам ЭГД течений в областях масштаба порядка 1 см и более.

2. Скорости микроЭГД течений в системе «электродов игла–плоскость» («лезвие–плоскость») достигают значений порядка 5 мм/с при сравнительно низких напряжениях на электродах порядка 2 кВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chong Z.Z., Tor S.B., Ganan-Calvo A.M., Chong Z.J. et al. *Microfluid Nanofluid.* 2016, 20.66, 14 pages. DOI 10.1007/s10404-016-1722-5.
2. Kang Luo, Jian Wu, Hong-Liang Yi and He-Ping Tan. *Phys Fluids.* 2018, **30**(2), 023602. <https://doi.org/10.1063/1.5010421>.
3. Kang Luo, Tian-Fu Li, Jian Wu, Hong-Liang Yi et al. *Phys Fluids.* 2018, **30**(10), 103601. <https://doi.org/10.1063/1.5047283>.
4. Chirkov V.A., Stishkov Yu.K. *J Electrostat.* 2013, **71**, 484–488.
5. Стишков Ю.К., Чирков В.А. *ЖТФ.* 2012, **82**(1), 3–13.
6. Жакин А.И. УФН, 2006, **186**(3), 289–310.
7. Кожевников И.В., Гросу Ф.П., Болога М.К. *ЭОМ.* 2018, **54**(5), 68–74.
8. Жакин А.И., Кузько А.Е. *Теплофизика высоких температур.* 2001, **39**(5), 1–4.
9. Жакин А.И. *Магнитная гидродинамика.* 1982, (2), 70–78.
10. Жакин А.И. *Известия АН СССР. Механика жидкости и газа.* 1986, (4), 3–13.
11. Месяц Г.А. УФН. 1995, **165**(6), 601–626.
12. Жакин А.И., Кузько А.Е. *Сборник докладов X Международной научной конференции «Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей».* 25–28 июня, С.-Петербург, Россия. С.-Петербург: Издательство СОЛО, 2012, с. 59–61.

Summary

The results of EHD flows in a thin gap (1 mm width) with irregular electrodes and constant external electric fields are presented. The liquid was solution of a transformer oil with iodine. The conductivity was unipolar due to electro-chemical injection of negative ions from the cathode. The flow lines were observed using a microscope. The EHD flows represent micro vortexes with an average velocity 10 cm/s at voltage 3 kV.

Keywords: injection, voltage, liquid, dielectrics, EHD flows, electric charge, electrode.

Нелинейные поправки к частотам волн на заряженной цилиндрической струе, движущейся относительно материальной среды

* А. И. Григорьев, Н. А. Петрушов, С. О. Ширяева

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
г. Ярославль, 150000, Россия, *e-mail: grig@uniyar.ac.ru

Поступила 30.01.2017

После доработки 08.08.2017

Принята к публикации 21.08.2017

В асимптотических нелинейных расчетах третьего порядка малости по безразмерной амплитуде капиллярных волн найдено аналитическое решение задачи о расчете формы струи идеальной несжимаемой электропроводной жидкости, движущейся относительно идеальной несжимаемой диэлектрической материальной среды. Найдены нелинейные поправки к частотам для капиллярных волн произвольной симметрии и показано, что они в общем случае имеют комплексный вид, а вещественная их часть знакопеременна, но о их влиянии на критические условия реализации неустойчивости поверхности жидкости в рамках асимптотичности полученного решения говорить нельзя. Однако в области асимптотичности решения нелинейные поправки влияют на величины частот и инкрементов неустойчивости. Рассмотрен качественный вид частот, нелинейных поправок и инкрементов в зависимости от зарядового параметра и параметра Вебера.

Ключевые слова: заряженная струя, материальная среда, нелинейные поправки к частотам.

УДК 532.5.031

DOI: 10.5281/zenodo.3244403

ВВЕДЕНИЕ

Рассмотрим влияние движения цилиндрической заряженной струи идеальной электропроводной несжимаемой жидкости относительно материальной диэлектрической среды, которую будем моделировать идеальной несжимаемой жидкостью, на устойчивость поверхности раздела сред, имеющей в такой системе тангенциальный разрыв поля скоростей. Исследование устойчивости границы раздела представляет интерес как в связи с многочисленными приложениями феномена диспергирования струи в технике и технологии [1–6], так и по чисто гносеологическим соображениям. Как объект исследования такая струя весьма интересна: в указанной системе одновременно могут реализовываться неустойчивости нескольких типов: изгибная [7], электростатическая Тонкса-Френкеля [8] (см. фотографии в [6]), а также Кельвина-Гельмгольца [9]. Взаимодействию различных видов неустойчивостей, качественному анализу нелинейных поправок к частотам волн на поверхности струи и их инкрементам и посвящено настоящее исследование.

ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим задачу об устойчивости капиллярных волн на однородно заряженной

(с поверхностной плотностью заряда χ , вызывающего на поверхности струи появление электрического поля с напряженностью $\vec{E} = 4\pi\chi\vec{e}_r$) цилиндрической поверхности струи радиуса R идеальной несжимаемой идеально проводящей жидкости, с коэффициентом межфазного натяжения σ и плотностью ρ_1 . Примем, что струя движется со скоростью \vec{U}_0 , параллельно \vec{e}_z (\vec{e}_z – орт продольной координаты), в идеальной несжимаемой диэлектрической среде, имеющей плотность ρ_2 и диэлектрическую проницаемость, равную единице. Задачу будем решать в инерциальной системе отсчета, связанной с осью симметрии невозмущенной струи и движущейся со скоростью \vec{U}_0 . Введем цилиндрическую систему координат, орт \vec{e}_z которой сонаправлен \vec{U}_0 и оси симметрии невозмущенной капиллярным волновым движением цилиндрической поверхности струи.

Все исследование проведем в безразмерных переменных, в которых $R = \rho_1 = \sigma = 1$. Примем, что поверхность раздела сред, возмущенная капиллярным волновым движением, описывается соотношением:

$$F = r - 1 - \xi(\varphi, z, t) = 0, \quad |\xi| \ll 1;$$

где $\xi(\varphi, z, t)$ – возмущение цилиндрической поверхности струи $r = 1$, обусловленное капиллярным волновым движением; φ – азимутальный угол.

Полная математическая формулировка задачи имеет вид:

$$\begin{aligned}
& r \leq 1 + \xi(\varphi, z, t): \\
& \partial_t \bar{u}_1(\bar{r}, t) + (\bar{u}_1(\bar{r}, t), \nabla) \bar{u}_1(\bar{r}, t) = -\nabla p_1(\bar{r}, t); \\
& r > 1 + \xi(\varphi, z, t): \\
& \partial_t \bar{u}_2(\bar{r}, t) + (u(\bar{r}, t), \nabla) \bar{u}_2(\bar{r}, t) = -\frac{1}{\rho} \nabla p_2(\bar{r}, t); \\
& \operatorname{div} u_1(\bar{r}, t) = 0; \operatorname{div} u_2(\bar{r}, t) = 0; \operatorname{div} \bar{E}(\bar{r}, t) = 0; \\
& r = 1 + \xi(\varphi, z, t): \frac{dF}{dt} = 0; \\
& (\bar{n}(\bar{r}, t), \bar{u}_1(\bar{r}, t)) = (\bar{n}(\bar{r}, t), \bar{u}_2(\bar{r}, t)); \\
& p_1(\bar{r}, t) - p_2(\bar{r}, t) + p_E(\bar{r}, t) - p_\sigma(\bar{r}, t) = 0; \\
& \Phi(\bar{r}, t) = \Phi_s(t); \\
& r \rightarrow 0: u_1(\bar{r}, t) \rightarrow 0; \\
& r \rightarrow \infty: \bar{u}_2(\bar{r}, t) \rightarrow -\bar{U}_0; \bar{E} \rightarrow 0; \quad (1) \\
& t = 0: \xi(z, \varphi, t) = \zeta_0 \exp(ikz + im\varphi) + (k.c.); \\
& \partial_t \xi(z, \varphi, t) = 0;
\end{aligned}$$

где ζ_0 – амплитуда начальной волновой деформации; k – волновое число; m – азимутальный параметр; $\rho \equiv \rho_2 / \rho_1$ – безразмерная плотность окружающей среды; аббревиатура к.с. означает: слагаемые, комплексно сопряженные к выписанным.

В качестве дополнительных принимаются два условия: постоянства объема струи, приходящегося на длину волны $\lambda \equiv 2\pi / k$,

$$\int_V dV = \pi\lambda,$$

и сохранения заряда на отрезке струи протяженностью λ :

$$\frac{1}{4\pi} \int_S (\bar{n}, \bar{E}) dS = 2\pi\chi\lambda,$$

$$S = \{r = 1 + \xi(z, \varphi, t); 0 \leq \varphi \leq 2\pi; z_0 \leq z \leq z_0 + \lambda\}.$$

В сформулированной задаче $\bar{u}_j \equiv \bar{u}_j(r, \varphi, z, t)$ – поля скоростей течения жидкости в струе ($j = 1$) и в среде ($j = 2$), генерируемые волнами на поверхности раздела сред; $p_j \equiv p_j(r, \varphi, z, t)$ – гидродинамические давления в струе ($j = 1$) и среде ($j = 2$); $p_E(\bar{r}, t)$ – давление электрических сил; $p_E(\bar{r}, t) = E(\bar{r}, t)^2 / 8\pi$; $p_\sigma(\bar{r}, t)$ – давление сил поверхностного натяжения:

$p_\sigma(\bar{r}, t) = \sigma \cdot \operatorname{div} \bar{n}(\bar{r}, t)$ на границе раздела сред; $\bar{E}(\bar{r}, t) = -\vec{E}(\bar{r}, t) = -\nabla \Phi(\bar{r}, t)$, где $\bar{E}(\bar{r}, t)$ и $\Phi(\bar{r}, t)$ – напряженность и потенциал электрического поля; $\Phi_s(t)$ – потенциал поверхности струи; $\bar{n}(\bar{r}, t)$ – орт нормали к возмущенной поверхности струи.

В нижеследующем рассмотрении течения жидкости в струе и среде будем считать потенциальными:

$$\bar{u}_1(\bar{r}, t) = \nabla \psi_1(\bar{r}, t), \quad \bar{u}_2(\bar{r}, t) = -U_0 + \nabla \psi_2(\bar{r}, t)$$

с потенциалами скоростей $\psi_1(\bar{r}, t)$ и $\psi_2(\bar{r}, t)$.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Решение задачи будем искать асимптотическим методом многих временных масштабов [10], выбирая в качестве малого параметра безразмерную амплитуду волны, заданной в начальный момент времени, $\varepsilon \sim \zeta_0$:

$$\begin{aligned}
& \psi_j(\bar{r}, t) = \varepsilon \psi_j^{(1)}(\bar{r}, t) + \varepsilon^2 \psi_j^{(2)}(\bar{r}, t) + \\
& \quad + \varepsilon^3 \psi_j^{(3)}(\bar{r}, t) + O(\varepsilon^4); \\
& p_j(\bar{r}, t) = p_j^{(0)} + \varepsilon p_j^{(1)}(\bar{r}, t) + \varepsilon^2 p_j^{(2)}(\bar{r}, t) + \\
& \quad + \varepsilon^3 p_j^{(3)}(\bar{r}, t) + O(\varepsilon^4); \\
& p_j(\bar{r}, t) = p_j^{(0)} + \varepsilon p_j^{(1)}(\bar{r}, t) + \varepsilon^2 p_j^{(2)}(\bar{r}, t) + \\
& \quad + \varepsilon^3 p_j^{(3)}(\bar{r}, t) + O(\varepsilon^4); \\
& \xi(\varphi, z, t) = \varepsilon \xi^{(1)}(\varphi, z, t) + \varepsilon^2 \xi^{(2)}(\varphi, z, t) + \\
& \quad + \varepsilon^3 \xi^{(3)}(\varphi, z, t) + O(\varepsilon^4); \\
& \Phi(\bar{r}, t) = \Phi^{(0)} + \varepsilon \Phi^{(1)}(\bar{r}, t) + \varepsilon^2 \Phi^{(2)}(\bar{r}, t) + \\
& \quad + \varepsilon^3 \Phi^{(3)}(\bar{r}, t) + O(\varepsilon^4); \\
& \frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial T_0} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial T_1} + \varepsilon^2 \frac{\partial}{\partial T_2} + \varepsilon^3 \frac{\partial}{\partial T_3} + O(\varepsilon^4); \quad (2)
\end{aligned}$$

где $T_j \equiv \varepsilon^j t$ – временные масштабы, $j = 0; 1; 2$.

Разложения (2) подставим в систему (1). Все уравнения и граничные условия группируем по степеням ε , формируя задачи различных порядков малости. Задачи отыскания решений нулевого и первого порядков малости получаются однородными и мало отличаются по внешнему виду от исходных.

НУЛЕВОЙ ПОРЯДОК МАЛОСТИ

Решение задачи (1) нулевого порядка малости описывает равновесное состояние системы:

$$\Phi^{(0)} = -4\pi\chi \ln r; \quad p_1^{(0)} = p_0 - \frac{\rho}{2} \bar{U}_0^2 - 2\pi\chi^2 + 1;$$

$$p_2^{(0)} = p_0 - \frac{\rho}{2} \bar{U}_0^2; \quad (3)$$

которому соответствует неподвижный (в движущейся системе координат) цилиндрический столб жидкости с постоянной поверхностной плотностью заряда χ . При записи потенциала, определяющего электрическое поле вблизи столба жидкости, принималось $\Phi_S^{(0)} = 0$. Динамическое граничное условие в нулевом приближении позволяет определить равновесный перепад давлений на поверхности струи.

ПЕРВЫЙ ПОРЯДОК МАЛОСТИ

Решение задачи (1) в линейном по малому параметру приближении находится стандартными методами [9, 11] и имеет вид:

$$\begin{aligned} \xi^{(1)}(\vec{r}, t) &= \zeta(T_1) (\exp(im\varphi) + \exp(-im\varphi)) \times \\ &\times \left(\frac{s_1}{s_1 - s_2} \exp[is_1 T_0 + ikz] + \frac{s_2}{s_1 - s_2} \exp[is_2 T_0 + ikz] \right) + k.c.; \\ \Phi^{(1)}(\vec{r}, t) &= 4\pi\chi \frac{K_m(kr)}{K_m(k)} \times \\ &\times \zeta(T_1) [\exp(im\varphi) + \exp(-im\varphi)] \times \\ &\times \left(\frac{s_1}{s_1 - s_2} \exp[is_1 T_0 + ikz] + \frac{s_2}{s_1 - s_2} \exp[is_2 T_0 + ikz] \right) + k.c.; \\ \Psi_1^{(1)}(\vec{r}, t) &= i \frac{s_1 s_2}{s_1 - s_2} \frac{I_m(kr)}{k I_m'(k)} \times \\ &\times \zeta(T_1) [\exp(im\varphi) + \exp(-im\varphi)] \times \\ &\times \{ \exp[is_2 T_0 + ikz] - \exp[is_1 T_0 + ikz] \} + k.c.; \\ \Psi_2^{(1)}(\vec{r}, t) &= i \frac{K_m(kr)}{(s_1 - s_2) k K_m'(k)} \times \\ &\times \zeta(T_1) [\exp(im\varphi) + \exp(-im\varphi)] \times \\ &\times \{ s_1 (s_2 - kU_0) \exp[is_2 T_0 + ikz] - \\ &- s_2 (s_1 - kU_0) \exp[is_1 T_0 + ikz] \} + k.c.; \end{aligned} \quad (4)$$

где частоты $s_j \equiv s_{m,k}^{(j)} = b_{m,k} \mp \omega_0(m, k)$ определяются дисперсионным уравнением:

$$\begin{aligned} s_{m,k}^{(j)2} \pm \frac{2\gamma_m}{\beta_m} s_{m,k}^{(j)} + \frac{\kappa_m}{\beta_m} &= 0; \\ b_{m,k} \equiv \frac{\gamma_m}{\beta_m} &\equiv \frac{U_0 k \rho g_m}{h_m - \rho g_m}; \quad \beta_m(k) \equiv \frac{h_m - \rho g_m}{g_m h_m}; \\ \gamma_m(k, U_0) &\equiv \frac{k \rho U_0}{h_m}; \\ \kappa_m(k, \chi, U_0) &\equiv \\ &\equiv \left\{ [1 - m^2 - k^2 - 4\pi\chi^2 (1 + h_m)] - \rho U_0^2 k^2 h_m^{-1} \right\}; \\ h_m(k) &\equiv \frac{k K_m'(k)}{K_m(k)} \equiv m - \frac{k K_{m+1}(k)}{K_m(k)}; \end{aligned}$$

$$g_m(k) \equiv \frac{k I_m'(k)}{I_m(k)} \equiv m + \frac{k I_{m+1}(k)}{I_m(k)};$$

$$\omega_0(m, k) \equiv$$

$$\equiv \sqrt{\left(\frac{k \rho U_0 g_m}{(\rho g_m - h_m)} \right)^2 + \frac{(1 - m^2 - k^2 - 4\pi\chi^2 (1 + h_m)) h_m g_m - \rho U_0^2 k^2 g_m}{(\rho g_m - h_m)}};$$

$s_{m,k}^{(j)}$ – комплексная частота капиллярной волны с волновым числом k и азимутальным параметром m ; $I_m(k)$ и $K_m(k)$ – модифицированные функции Бесселя первого и второго рода порядка m [12]; штрихом при функциях Бесселя обозначается ее производная по аргументу. Величина $b_{m,k}$ имеет смысл частоты волны, претерпевающей неустойчивость типа Кельвина-Гельмгольца, когда $\omega_0(m, k)$ становится мнимым. В свою очередь $\omega_0(m, k)$ в этом случае определяет инкремент нарастания амплитуды волны с частотой $b_{m,k}$. В случае же, когда $\omega_0(m, k)$ вещественно, то это часть полной частоты $b_{m,k} \mp \omega_0$.

Согласно дисперсионному уравнению каждому значению волнового числа k в результате наличия тангенциального разрыва поля скоростей на границе раздела сред можно сопоставить две волны с частотами, определяемыми решениями дисперсионного уравнения. С увеличением скорости струи или плотности ее заряда разность фазовых скоростей таких волн уменьшается и в момент потери этими волнами устойчивости в смысле Кельвина-Гельмгольца, когда подрадикальное выражение в $\omega_0(m, k)$ становится равным нулю, эти волны сливаются в одну.

Корни дисперсионного уравнения решаемой задачи легко выписываются:

$$\begin{aligned} s_{m,k}^{(1)} &= \frac{kg_m \sqrt{\rho We}}{(\rho g_m - h_m)} - \\ &- \sqrt{\frac{k^2 g_m h_m We}{(\rho g_m - h_m)^2} + \frac{(1 - m^2 - k^2 - w(1 + h_m)) h_m g_m}{(\rho g_m - h_m)}}; \\ s_{m,k}^{(2)} &= \frac{kg_m \sqrt{\rho We}}{(\rho g_m - h_m)} + \\ &+ \sqrt{\frac{k^2 g_m h_m We}{(\rho g_m - h_m)^2} + \frac{(1 - m^2 - k^2 - w(1 + h_m)) h_m g_m}{(\rho g_m - h_m)}}; \\ w &\equiv 4\pi\chi^2; \quad We \equiv \rho U_0^2. \end{aligned}$$

Несложно видеть, что из-за различия знаков перед радикалом две волны, определяемые этим выражением, имеют различные фазовые скорости. Волновое движение устойчиво, когда частоты вещественны, то есть подкоренное выражение больше нуля. Как показывает расчет, при изменении зарядового параметра w или параметра Вебера We выражение под радикалом

может уменьшаться, а с ним уменьшается и разность частот $s_{m,k}^{(j)}$, и когда она обратится в ноль, частоты волн сравниваются. Если же при дальнейшем изменении физических параметров системы выражение под радикалом станет отрицательным, то частота будет комплексной: $s_{m,k}^{(j)} \equiv \text{Re } s_{m,k}^{(j)} \pm i \text{Im } s_{m,k}^{(j)}$, что соответствует развитию неустойчивости [11]. Таким образом, критерий реализации неустойчивости волн на границе раздела сред определяется условием перехода подрадикального выражения через ноль:

$$k^2 \text{We} + (1 - m^2 - k^2 - w(1 + h_m))(\rho g_m - h_m) \geq 0.$$

Из этого выражения (учитывая, что h_m отрицательно, а g_m положительно) видно, что изменение величин параметров We и w может привести к дестабилизации струи.

ВТОРОЙ ПОРЯДОК МАЛОСТИ

Задача второго порядка малости является неоднородной, где функции неоднородности выражаются через решения нулевого и первого порядков малости [13]. Ее полная формулировка имеет вид:

$$\begin{aligned} \Delta \psi_j^{(2)} &= 0; \quad (j=1;2); \quad \Delta \Phi^{(2)} = 0; \\ r \rightarrow 0: \psi_1^{(2)} &\rightarrow 0; \quad r \rightarrow \infty: \psi_2^{(2)} \rightarrow 0; \quad \Phi^{(2)} \rightarrow 0; \\ r=1: \\ \frac{\partial \psi_1^{(2)}}{\partial r} - \frac{\partial \xi^{(2)}}{\partial T_0} &= \\ &= \frac{\partial \xi^{(1)}}{\partial T_1} - \xi^{(1)} \frac{\partial^2 \psi_1^{(1)}}{\partial r^2} + \frac{\partial \xi^{(1)}}{\partial \varphi} \frac{\partial \psi_1^{(1)}}{\partial \varphi} + \frac{\partial \xi^{(1)}}{\partial z} \frac{\partial \psi_1^{(1)}}{\partial z}; \\ \frac{\partial \psi_2^{(2)}}{\partial r} - \frac{\partial \xi^{(2)}}{\partial T_0} + U_0 \frac{\partial \xi^{(2)}}{\partial z} &= \\ &= \frac{\partial \xi^{(1)}}{\partial T_1} - \xi^{(1)} \frac{\partial^2 \psi_2^{(1)}}{\partial r^2} + \frac{\partial \xi^{(1)}}{\partial \varphi} \frac{\partial \psi_2^{(1)}}{\partial \varphi} + \frac{\partial \xi^{(1)}}{\partial z} \frac{\partial \psi_2^{(1)}}{\partial z}; \\ \Phi^{(2)} + \partial_r \Phi^{(0)} \xi^{(2)} + \Phi_s^{(2)}(t) &= \\ &= -\frac{1}{2} \partial_{r,r} \Phi^{(0)} (\xi^{(1)})^2 - \partial_r \Phi^{(1)} \xi^{(1)}; \\ \xi^{(2)} + \frac{\partial^2 \xi^{(2)}}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \xi^{(2)}}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \xi^{(1)}}{\partial z} \right)^2 &- \\ - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \xi^{(1)}}{\partial \varphi} \right)^2 - \xi^{(1)} \left(\xi^{(1)} + 2 \frac{\partial^2 \xi^{(1)}}{\partial \varphi^2} \right) &- \\ - \frac{\partial \psi_1^{(1)}}{\partial T_1} - \frac{\partial \psi_1^{(2)}}{\partial T_0} + \rho \frac{\partial \psi_2^{(1)}}{\partial T_1} + & \\ + \rho + \frac{1}{2} \rho \left(\frac{\partial \psi_2^{(1)}}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2} \rho \left(\frac{\partial \psi_2^{(1)}}{\partial \varphi} \right)^2 &- \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &- \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \psi_1^{(1)}}{\partial z} \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \psi_1^{(1)}}{\partial \varphi} \right)^2 - \\ &- \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \psi_1^{(1)}}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{2} \rho \left(\frac{\partial \psi_2^{(1)}}{\partial r} \right)^2 - \\ &- \xi^{(1)} \frac{\partial^2 \psi_1^{(1)}}{\partial r \partial T_0} + \rho \xi^{(1)} \frac{\partial^2 \psi_2^{(1)}}{\partial r \partial T_0} - \\ &- \rho U_0 \frac{\partial \psi_2^{(1)}}{\partial z} - \rho U_0 \xi^{(1)} \frac{\partial^2 \psi_2^{(1)}}{\partial r \partial z} + \\ &+ \frac{1}{8\pi} \left[\left(\frac{\partial^2 \Phi^{(0)}}{\partial r^2} \right)^2 + \frac{\partial \Phi^{(0)}}{\partial r} \frac{\partial^3 \Phi^{(0)}}{\partial r^3} \right] (\xi^{(1)})^2 + \\ &+ 2 \frac{\partial \Phi^{(0)}}{\partial r} \left(\frac{\partial \Phi^{(2)}}{\partial r} + \xi^{(2)} \frac{\partial^2 \Phi^{(0)}}{\partial r^2} \right) + \\ &+ \left(\frac{\partial \Phi^{(1)}}{\partial z} \right) + \left(\frac{\partial \Phi^{(1)}}{\partial \varphi} \right) + \left(\frac{\partial \Phi^{(1)}}{\partial r} \right)^2 + \\ &+ 2 \xi^{(1)} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial \Phi^{(0)}}{\partial r} \frac{\partial \Phi^{(1)}}{\partial r} \right) = 0; \\ &\int_0^{2\pi} \int_{z_0}^{z_0+\lambda} \left[\left(\frac{\partial^2 \Phi^{(0)}}{\partial r^2} + \frac{\partial \Phi^{(0)}}{\partial r} \right) \xi^{(2)} + \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\partial^2 \Phi^{(1)}}{\partial r^2} + \frac{\partial \Phi^{(1)}}{\partial r} \right) \xi^{(1)} + \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^3 \Phi^{(0)}}{\partial r^3} + \frac{\partial^2 \Phi^{(0)}}{\partial r^2} \right) (\xi^{(1)})^2 + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial \Phi^{(2)}}{\partial r} - \frac{\partial \xi^{(1)}}{\partial \varphi} \frac{\partial \Phi^{(1)}}{\partial \varphi} - \frac{\partial \xi^{(1)}}{\partial z} \frac{\partial \Phi^{(1)}}{\partial z} \right]_{r=1} d\varphi dz = 0; \\ &t=0: \xi^{(2)}(\varphi, z, 0) = 0; \\ &\partial_{T_0} \xi^{(2)}(\varphi, z, 0) + \partial_{T_1} \xi^{(1)}(\varphi, z, 0) = 0; \\ &\int_0^{2\pi} \int_{z_0}^{z_0+\lambda} \left(2\xi^{(2)} + (\xi^{(1)})^2 \right) d\varphi dz = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Полное решение сформулированной задачи второго порядка малости громоздко и в данном рассмотрении не приводится (его можно найти в [13, 14]). Приведем лишь аналитическое выражение для поправки второго порядка малости к форме поверхности струи:

$$\begin{aligned} \xi^{(2)}(\varphi, z, T_0) &= \alpha_1 \left\{ \cos \left[2(kz - m\varphi + s_{m,k}^{(1)} T_0) \right] + \right. \\ &\quad \left. + \cos \left[2(kz + m\varphi + s_{m,k}^{(1)} T) \right] \right\} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +\alpha_2 \left\{ \cos \left[2 \left(kz - m\varphi + s_{m,k}^{(2)} T_0 \right) \right] + \right. \\
& \left. + \cos \left[2 \left(kz + m\varphi + s_{m,k}^{(2)} T_0 \right) \right] \right\} + \\
& +\alpha_3 \left\{ \cos \left[2kz - 2m\varphi + \left(s_{m,k}^{(1)} + s_{m,k}^{(2)} \right) T_0 \right] + \right. \\
& \left. + \cos \left[2kz + 2m\varphi + \left(s_{m,k}^{(1)} + s_{m,k}^{(2)} \right) T_0 \right] \right\} + \\
& +\alpha_4 \left\{ \cos \left[2m\varphi + \left(s_{m,k}^{(1)} - s_{m,k}^{(2)} \right) T_0 \right] + \right. \\
& \left. + \cos \left[2m\varphi - \left(s_{m,k}^{(1)} - s_{m,k}^{(2)} \right) T_0 \right] \right\} + \\
& +\alpha_5 \cos \left[2 \left(kz + s_{m,k}^{(1)} T_0 \right) \right] + \alpha_6 \cos \left[2 \left(kz + s_{m,k}^{(2)} T_0 \right) \right] + \\
& +\alpha_7 \cos \left[2kz + \left(s_{m,k}^{(1)} + s_{m,k}^{(2)} \right) T_0 \right] + \\
& +\alpha_8 \cos \left[\left(s_{m,k}^{(1)} - s_{m,k}^{(2)} \right) T_0 \right] + \\
& +\alpha_9 \cos \left[2m\varphi \right]. \quad (6)
\end{aligned}$$

Аналитические выражения для коэффициентов α_j приведены в Приложении А.

ТРЕТИЙ ПОРЯДОК МАЛОСТИ

Отметим сразу, что в расчетах третьего порядка малости определяются нелинейные поправки к частотам (и для струи [15], и для капли [16], и для плоской поверхности жидкости [17, 18]), имеющие сами по себе второй порядок малости. Поправки третьего порядка малости к неизвестным функциям $\xi^{(3)}(\varphi, z, t)$, $\psi_j^{(3)}(\vec{r}, t)$, $\Phi^{(3)}(\vec{r}, t)$ весьма малы по абсолютной величине и обычно в асимптотических решениях не приводятся.

Задачу третьего порядка малости выписывать не будем из-за ее громоздкости. Отметим лишь, что она неоднородна, а функции неоднородности выписываются в элементарной, но громоздкой процедуре через решения нулевого, первого и второго порядков.

Пусть в начальный момент времени возмущение поверхности струи представлено в виде:

$$\begin{aligned}
\xi(\varphi, z, 0) &= \zeta_0 \cos(kz + m\varphi) \equiv \\
&\equiv \frac{\zeta_0}{2} \left(\exp(ikz + im\varphi) + \exp(-ikz - im\varphi) \right).
\end{aligned}$$

Для нелинейных поправок к частотам волн на поверхности заряженной струи, движущейся относительно материальной диэлектрической среды, после трудоемких вычислений получим выражения:

$$\delta_1 = \frac{\zeta_0^2 (H_{11} + H_{12})}{4H_1}; \quad \delta_2 = \frac{\zeta_0^2 (H_{21} + H_{22})}{4H_2}. \quad (7)$$

Коэффициенты H_j , зависящие от физико-химических параметров системы, приведены в Приложении Б.

Отметим, что для каждой из частот волн Кельвина-Гельмгольца (для каждого k) выделяется своя поправка:

$$\begin{aligned}
\omega_1 &\equiv s_{m,k}^{(1)} + \varepsilon^2 \delta_1 + O(\varepsilon^3); \\
\omega_2 &\equiv s_{m,k}^{(2)} + \varepsilon^2 \delta_2 + O(\varepsilon^3); \quad (8)
\end{aligned}$$

где ω_j – полная частота волны, бегущей по поверхности струи.

В итоге полное аналитическое решение для формы осциллирующей поверхности струи будет иметь вид:

$$\begin{aligned}
r &= 1 + 2\varepsilon \cos(m\varphi) \left\{ \frac{s_{m,k}^{(1)}}{\omega_0} \cos \left[\left(s_{m,k}^{(2)} + \varepsilon^2 \delta_2 \right) T_0 + kz \right] + \right. \\
& \left. + \frac{s_{m,k}^{(2)}}{\omega_0} \cos \left[- \left(s_{m,k}^{(1)} + \varepsilon^2 \delta_1 \right) T_0 + kz \right] \right\} - \\
& - \varepsilon^2 \xi^{(2)}(\varphi, z, T_0) + O(\varepsilon^3),
\end{aligned}$$

где $\xi^{(2)}(\varphi, z, T_0)$ определяется выражением (6).

НЕЛИНЕЙНЫЕ ПОПРАВКИ К ЧАСТОТАМ

Согласно общей технике асимптотических вычислений [10], нелинейные поправки δ к частотам $\omega^{(0)}$ появляются вследствие конечности амплитуд волн, в процессе удаления секулярных слагаемых [10] в решениях третьего порядка малости. В итоге частоты волн принимают вид $\omega^{(0)} + \varepsilon^2 \delta$ при условии $\omega^{(0)} \gg \varepsilon^2 \delta$, где $\omega^{(0)}$ – частоты, рассчитываемые в линейном по ε приближении.

Для капли, струи или плоской поверхности жидкости критические условия реализации неустойчивости волн в расчетах первого порядка малости находим из условия $(\omega^{(0)})^2 = 0$. Переход квадрата частоты из области положительных значений в область отрицательных формально эквивалентен переходу частоты с вещественной оси на мнимую ось на комплексной плоскости.

В нелинейных расчетах, когда появляются нелинейные поправки к частотам, можно исходить из таких же посылок, то есть критические условия реализации неустойчивости волн найдем из условия $(\omega^{(0)} + \varepsilon^2 \delta)^2 = 0$. При выполнении соотношения $\omega^{(0)} \gg \varepsilon^2 \delta$ записанное выше условие можно представить в виде $\omega^{(0)} + 2\varepsilon^2 \delta \approx 0$, где $(\omega^{(0)})^2$ и $\varepsilon^2 \delta$ вещественны. Таким образом, малая поправка к частотам должна влиять на

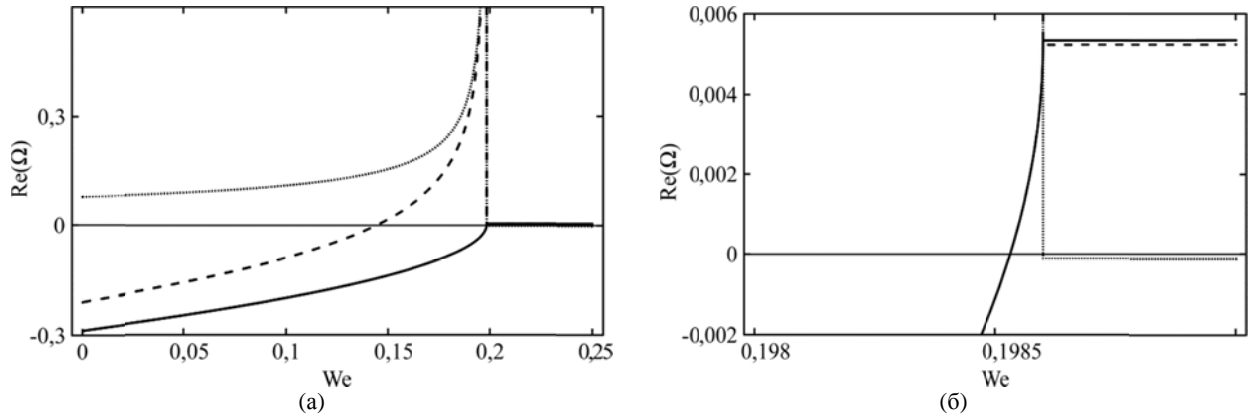


Рис. 1. Зависимость реальной части частот и нелинейной поправки (они все обозначены буквой Ω на оси ординат) от величины параметра We при $m = 0, k = 1,1, \rho = 0,001, \varepsilon = 0,1, w = 0,1$ (а) и в увеличенном масштабе в малой окрестности точки реализации неустойчивости (б).

критические условия реализации неустойчивости волн.

В данной задаче при учете тангенциального скачка скоростей на границе раздела сред для волн на поверхности заряженной цилиндрической струи, движущейся относительно материальной диэлектрической среды, складывается несколько иная картина. Частота волн, вещественная в области их устойчивости, оказывается комплексной в области неустойчивости. Частота складывается из двух слагаемых:

$$s_{1,2} = \left(\frac{\gamma_m}{\beta_m} \mp \sqrt{\left(\frac{\gamma_m}{\beta_m} \right)^2 + \frac{\kappa_m}{\beta_m}} \right); \quad (9)$$

изменяющихся при варьировании свойств жидкости струи и окружающей среды. Следует подчеркнуть, что $\gamma_m, \beta_m, \kappa_m$ – вещественны.

Первое из слагаемых в (9) с увеличением скорости растет, а второе, определяющееся радикалом, – убывает. В расчетах первого порядка критические условия реализации неустойчивости определяются переходом через ноль второго слагаемого (радикала). Заметим, что радикал обращается в ноль при $\left(\frac{\gamma_m}{\beta_m} \right)^2 + \frac{\kappa_m}{\beta_m} = 0$, а одна из частот – при $\kappa_m = 0$ и знаке «минус» у радикала.

В нелинейных расчетах появляются нелинейные поправки δ_j к частотам. Поэтому условие реализации неустойчивости примет вид:

$$\text{Im} \sqrt{\left(\frac{\gamma_m}{\beta_m} \right)^2 + \frac{\kappa_m}{\beta_m}} + 2\varepsilon^2 \text{Im} \delta_j \approx 0.$$

Однако в точке перехода величина поправки $\varepsilon^2 \delta_j$ резко возрастает: она становится бесконечно большой. Следовательно, весь анализ в области, где $s_{m,k}^{(j)} \leq \varepsilon^2 \delta_j$, носит сугубо качественный характер, так как при $s_{m,k}^{(j)} \approx \varepsilon^2 \delta_j$ нарушается требование асимптотичности [10].

При $U_0 = 0$ выражение (9) превращается в $s_{1,2} = \pm \sqrt{\kappa_m / \beta_m}$, и критическим условием реализации неустойчивости является обращение в ноль выражения $1 - m^2 - k^2 - w(1 + h_m)$.

Зададимся целью исследовать нелинейные поправки к частотам волн в зависимости от физических параметров системы. В нижеследующих численных расчетах рассмотрим лишь частоту $s_{m,k}^{(1)}$ и нелинейную поправку $\varepsilon^2 \delta_{1;m,k}$ к ней.

На рис. 1а представлена зависимость реальной части частоты $s_{m,k}^{(1)}$ (сплошная линия), нелинейной поправки $\varepsilon^2 \delta_{1;m,k}$ (точечная линия) и частоты $\omega_1 \equiv s_{m,k}^{(1)} + \varepsilon^2 \delta_{1;m,k}$ (пунктирная линия) от величины параметра Вебера We при фиксированном значении параметра w для осесимметричной ($m = 0$) моды (общим символом Ω на рисунках на оси ординат будем обозначать все величины, представляющие интерес в проводимом исследовании: частоты, поправки к ним и инкременты). Отметим, что в левой части рис. 1а все величины вещественны и становятся комплексными только при переходе через критическое значение параметра We . На рис. 1б (на котором приведены те же зависимости) в увеличенном масштабе показана малая окрестность критической точки, место реализации неустойчивости (где подрадикальное выражение меняет знак).

Из рис. 1 ясно видно, что в левой малой окрестности точки, где имеет место реализация неустойчивости $\varepsilon^2 \text{Re} \delta_{1;m,k}$, становится много больше $\text{Re} s_{m,k}^{(1)}$. Расчеты показывают, что $\varepsilon^2 \text{Re} \delta_{1;m,k}$ обращается в бесконечность именно в точке, где подрадикальное выражение в $s_{m,k}^{(1)}$ меняет знак. Видно также, что от точки перехода

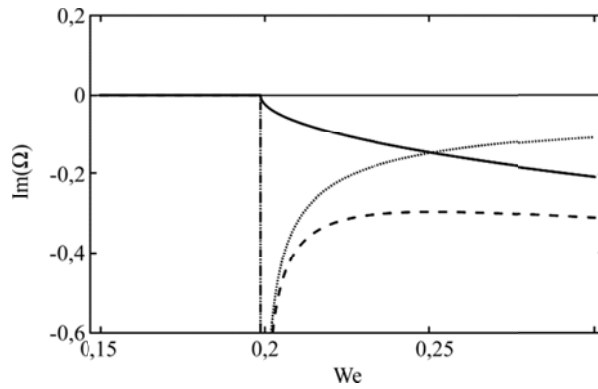


Рис. 2. Зависимость мнимой части частот и нелинейной поправки от величины параметра We при тех же значениях прочих физических величин, что на рис. 1.

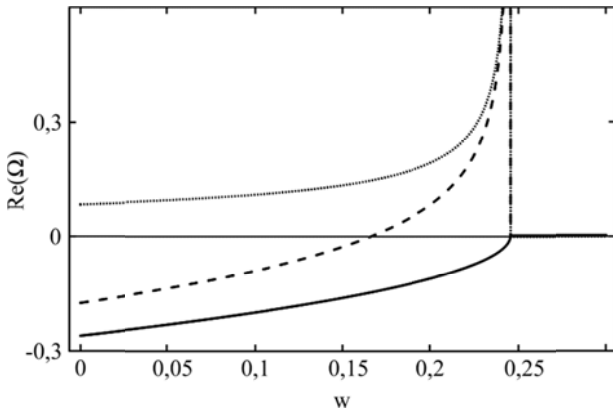


Рис. 3. Зависимость реальной части частот от параметра w при $We = 0,1$ и тех же значениях прочих физических величин, что на рис. 1.

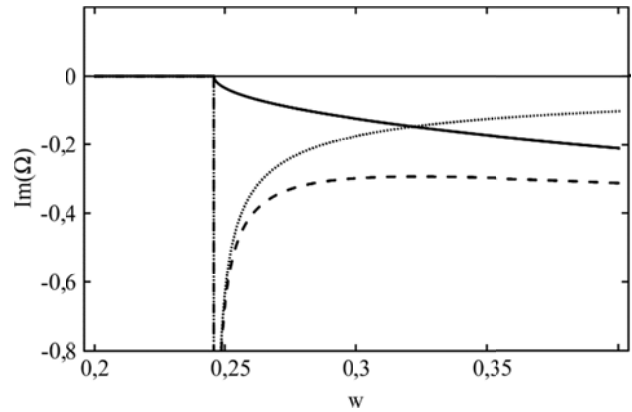


Рис. 4. Зависимость мнимой части частот от параметра w при тех же значениях прочих физических величин, что на рис. 3.

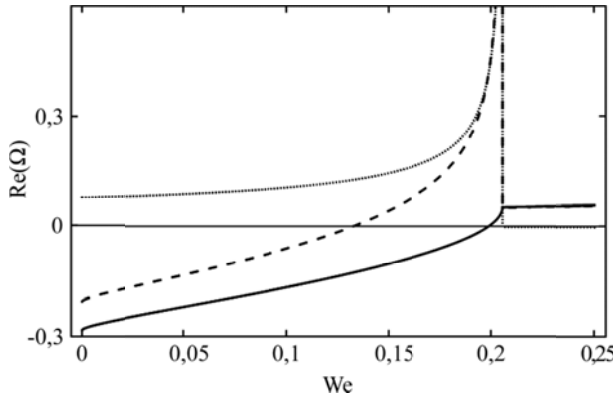


Рис. 5. Зависимость вещественной части частот от параметра We при $\rho = 0,1$ и тех же значениях прочих физических величин, что на рис. 1а.

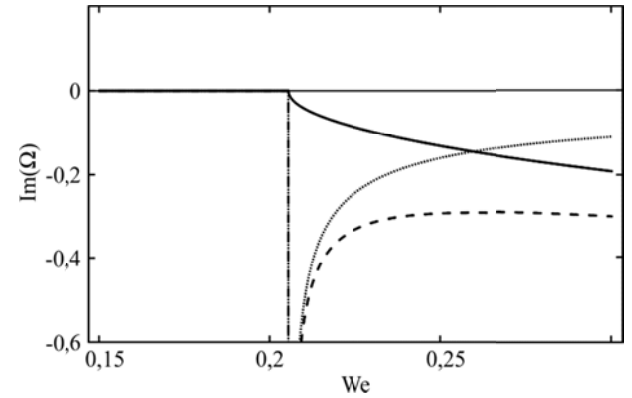


Рис. 6. Зависимость мнимой части частот от параметра We при тех же значениях прочих физических величин, что и на рис. 5.

$s_{m,k}^{(1)}$ через ноль до точки реализации неустойчивости $\left(\left(\frac{\gamma_m}{\beta_m} \right)^2 + \frac{\kappa_m}{\beta_m} = 0 \right)$ вещественная часть частоты $s_{m,k}^{(1)}$ становится положительной. В частности, это означает, что обе волны $s_{m,k}^{(1,2)}$ перед реализацией неустойчивости распространяются в одном направлении, но с разными фазовыми скоростями, которые сравниваются в точке реализации неустойчивости.

На рис. 2 представлена зависимость от We мнимой части тех же величин, что и на рис. 1

(обозначения кривых на рис. 2–6 те же, что на рис. 1). Видно, что мнимые части у частоты $s_{m,k}^{(1)}$ и поправки $\varepsilon^2 \delta_{1;m,k}$ появляются в момент перехода через критическую точку $\left(\frac{\gamma_m}{\beta_m} \right)^2 + \frac{\kappa_m}{\beta_m} = 0$. Мнимая часть $\varepsilon^2 \delta_{1;m,k}$ в малой окрестности указанной точки приходит из минус бесконечности, с увеличением We уменьшается по абсолютной величине. При $We > 0,3$ поправка к инкременту $\varepsilon^2 \text{Im} \delta_{1;m,k}$ уже удовлетворяет требованию асимптотичности, то есть выполняется условие $\text{Im} s_{m,k}^{(1)} \gg \varepsilon^2 \text{Im} \delta_{1;m,k}$.

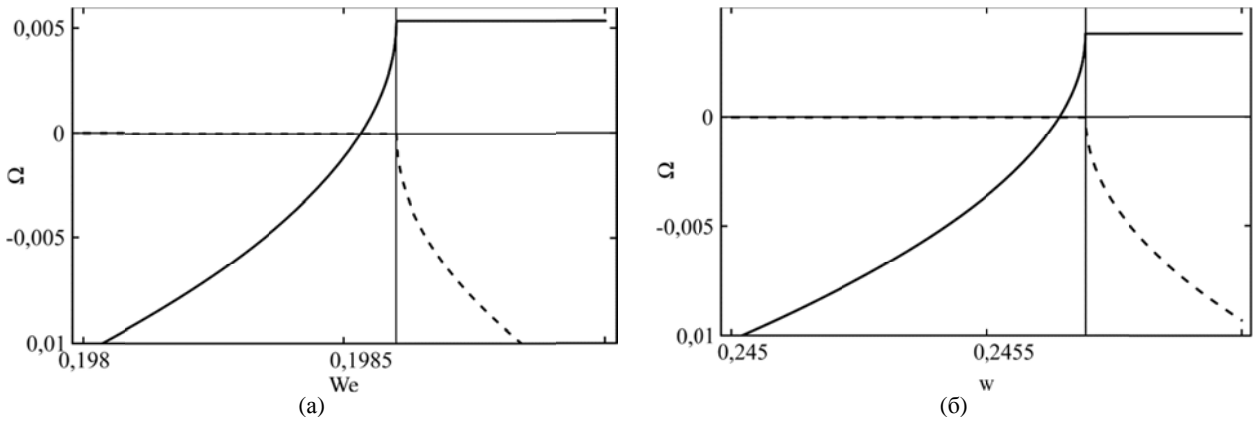


Рис. 7. Зависимости реальной (сплошная линия) и мнимой (пунктирная линия) частей частоты $s_{m,k}^{(1)}$ от параметра We в окрестности критического значения при $w = 0,1$ (а) и от параметра w в окрестности критического значения при $We = 0,1$ (б) и тех же значениях прочих физических величин, что и на рис. 1.

Из рис. 1б видно, что правее точки реализации неустойчивости у частоты $s_{m,k}^{(1)}$ и поправки $\varepsilon^2 \delta_{1,m,k}$ сохраняются небольшие вещественные части: $\text{Re } s_{m,k}^{(1)}$ – положительная, $\varepsilon^2 \text{Re } \delta_{1,m,k}$ – отрицательная. Физически это означает, что реализующаяся неустойчивость будет не апериодической, а колебательной.

На рис. 3 и 4 приведены зависимости тех же вещественных и мнимых частей тех же величин $s_{m,k}^{(1)}$, ω_1 и $\varepsilon^2 \delta_{1,m,k}$ от зарядового параметра w при фиксированном We . В качественном отношении получаемые зависимости аналогичны вышеприведенным и отличаются от них только количественно.

На рис. 5 и 6 приведены зависимости тех же вещественных и мнимых частей $s_{m,k}^{(1)}$, ω_1 и $\varepsilon^2 \delta_{1,m,k}$ от параметра We при фиксированном w , рассчитанные при значении плотности окружающей среды в сто раз большей, чем на рис. 1–4. Из сравнения с рис. 1–2 видно, что критические значения реализации неустойчивости при этом меняются, но незначительно.

На рис. 7а приведены зависимости вещественной (сплошная линия) и мнимой (пунктирная линия) частей частоты $s_{m,k}^{(1)}$ от параметра We при фиксированном значении параметра w . Видно, что при переходе через критическое значение параметра Вебера частота становится комплексной.

На рис. 7б приведены зависимости вещественной (сплошная линия) и мнимой (пунктирная линия) частей частоты $s_{m,k}^{(1)}$ от зарядового параметра w при фиксированном We , качественно подобные изображенным на рис. 7а.

Для мод капиллярных волн с $m = 1$ (изгибных) и $m = 2$ (изгибно-деформационных) в качест-

венном отношении основные тенденции аналогичны вышеописанным, отличия носят чисто количественный характер. Так, для $m = 1$ величины нелинейных поправок меньше по абсолютной величине, чем для $m = 0$, но знакопеременны, а для $m = 2$ поправки всегда отрицательны в вещественной части и знакопеременны в мнимой. Различаются и критические условия реализации неустойчивостей.

Расчеты показывают, что для волны с частотой $s_{m,k}^{(2)}$ обнаруживаемые при численных расчетах зависимости аналогичны вышеприведенным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В аналитических асимптотических расчетах третьего порядка малости по безразмерной амплитуде начальной деформации найдены решения для формы цилиндрической струи идеальной несжимаемой проводящей жидкости, движущейся относительно материальной идеальной несжимаемой диэлектрической среды, и нелинейные поправки к частотам поверхностных волн. Последние имеют второй порядок малости по абсолютной величине и знакопеременны (в зависимости от азимутального параметра), то есть могут как увеличивать, так и уменьшать частоту волн. Поправки к критическим условиям реализации неустойчивости струи в околоскритической по зарядовому параметру и параметру Вебера области в рамках асимптотичности исследованы быть не могут.

Приложение А. Коэффициенты α_j для поправки второго порядка малости к форме поверхности струи:

$$\alpha_1 \equiv -\frac{\zeta_0^2 (2k h_{2m}(2k) I'_{2m}(2k) \beta_m(k))^{-1} (s_{m,k}^{(1)} - s_{m,k}^{(2)})^{-2} (s_{m,k}^{(2)})^2 P_1^{(1)}}{2K_{2m}(2k) \left(4(s_{m,k}^{(1)})^2 - (s_{2m,2k}^{(1)})^2 \right) \left(1 + \frac{2\delta_{2m}(2k)}{(2s_{m,k}^{(1)} - s_{2m,2k}^{(1)}) \beta_m(k)} \right)};$$

$$\alpha_2 \equiv -\frac{\zeta_0^2 (2k h_{2m}(2k) I'_{2m}(2k) \beta_m(k))^{-1} (s_{m,k}^{(1)} - s_{m,k}^{(2)})^{-2} (s_{m,k}^{(1)})^2 P_1^{(2)}}{2K_{2m}(2k) \left(4(s_{m,k}^{(2)})^2 - (s_{2m,2k}^{(2)})^2 \right) \left(1 + \frac{2\delta_{2m}(2k)}{(2s_{m,k}^{(2)} - s_{2m,2k}^{(2)}) \beta_m(k)} \right)};$$

$$\alpha_3 \equiv -\frac{\zeta_0^2 (2k h_{2m}(2k) I'_{2m}(2k) \beta_m(k))^{-1} (s_{m,k}^{(1)} - s_{m,k}^{(2)})^{-2} s_{m,k}^{(1)} s_{m,k}^{(2)} L_1}{K_{2m}(2k) \left(4(b_m(k))^2 - (s_{2m,2k}^{(1)})^2 \right) \left(1 + \frac{2\delta_{2m}(2k)}{(2b_m(k) - s_{2m,2k}^{(1)}) \beta_m(k)} \right)};$$

$$\alpha_4 \equiv \frac{\zeta_0^2 s_{m,k}^{(1)} s_{m,k}^{(2)} K_1}{2m(2m-1)(1+2m-4\pi\chi^2) - (\rho_2 - 1)(s_{m,k}^{(1)} - s_{m,k}^{(2)})^2};$$

$$\alpha_5 \equiv -\frac{\zeta_0^2 (2k h_0(2k) I'_0(2k) \beta_0(k))^{-1} (s_{m,k}^{(1)} - s_{m,k}^{(2)})^{-2} (s_{m,k}^{(2)})^2 Q_1^{(1)}}{K_0(2k) \left(4(s_{m,k}^{(1)})^2 - (s_{0,2k}^{(1)})^2 \right) \left(1 + \frac{2\delta_0(2k)}{(2s_{m,k}^{(1)} - s_{0,2k}^{(1)}) \beta_0(k)} \right)};$$

$$\alpha_6 \equiv -\frac{\zeta_0^2 (2k h_0(2k) I'_0(2k) \beta_0(k))^{-1} (s_{m,k}^{(1)} - s_{m,k}^{(2)})^{-2} (s_{m,k}^{(1)})^2 Q_2^{(2)}}{K_0(2k) \left(4(s_{m,k}^{(2)})^2 - (s_{0,2k}^{(2)})^2 \right) \left(1 + \frac{2\delta_0(2k)}{(2s_{m,k}^{(2)} - s_{0,2k}^{(2)}) \beta_0(k)} \right)};$$

$$\alpha_7 \equiv -\frac{\zeta_0^2 (k h_0(2k) I'_0(2k) \beta_0(k))^{-1} (s_{m,k}^{(1)} - s_{m,k}^{(2)})^{-2} s_{m,k}^{(1)} s_{m,k}^{(2)} Y_1}{K_0(2k) \left(4(b_m(k))^2 - (s_{0,2k}^{(1)})^2 \right) \left(1 + \frac{2\delta_0(2k)}{(2b_m(k) - s_{0,2k}^{(1)}) \beta_0(k)} \right)};$$

$$\alpha_8 \equiv -\zeta_0^2 \frac{2(1+2h_m(k)) s_{m,k}^{(1)} s_{m,k}^{(2)}}{(s_{m,k}^{(1)} - s_{m,k}^{(2)})^2};$$

$$\alpha_9 \equiv \zeta_0^2 \frac{-8m\pi\chi^2(1+2h_m(k)) \left((s_{m,k}^{(1)})^2 + (s_{m,k}^{(2)})^2 \right) + h_m^{-2}(k) g_m^{-2}(k) N_1}{(2m-1)(1+2m-4\pi\chi^2) (s_{m,k}^{(1)} - s_{m,k}^{(2)})^2}.$$

Коэффициенты $P_1^{(j)}$, L_1 , K_1 , N_1 , $Q_1^{(j)}$, Y_1 не приводятся ввиду громоздкости.

Приложение Б. Коэффициенты H_j , через которые выписываются нелинейные поправки к частотам:

$$H_1 = -\frac{2I_m(k) s_{m,k}^{(1)}}{kI'_m(k)} + \frac{2\rho K_m(k) s_{m,k}^{(1)}}{kK'_m(k)} - \frac{2\rho U_0 K_m(k)}{K'_m(k)};$$

$$H_{11} = -\frac{I_m(k) \cdot kin_1^{(1,1,8)} s_{m,k}^{(1)}}{kI'_m(k)} +$$

$$+ \frac{k\chi K'_m(k) \cdot eqv^{(1,1,8)}}{K_m(k)} + \frac{\rho K_m(k) \cdot kin_2^{(1,1,8)} s_{m,k}^{(1)}}{kK'_m(k)} -$$

$$- \frac{\rho U_0 K_m(k) \cdot kin_2^{(1,1,8)}}{K'_m(k)} + din^{(1,1,8)};$$

$$H_{12} = -\frac{I_m(k) \cdot kin_1^{(1,2,7)} s_{m,k}^{(1)}}{kI'_m(k)} +$$

$$+ \frac{k\chi K'_m(k) \cdot eqv^{(1,2,7)}}{K_m(k)} + \frac{\rho K_m(k) \cdot kin_2^{(1,2,7)} s_{m,k}^{(1)}}{kK'_m(k)} -$$

$$- \frac{\rho U_0 K_m(k) \cdot kin_2^{(1,2,7)}}{K'_m(k)} + din^{(1,2,7)};$$

$$H_2 = -\frac{2I_m(k) s_{m,k}^{(2)}}{kI'_m(k)} + \frac{2\rho K_m(k) s_{m,k}^{(2)}}{kK'_m(k)} - \frac{2\rho U_0 K_m(k)}{K'_m(k)};$$

$$H_{21} = -\frac{I_m(k) \cdot kin_1^{(2,2,7)} s_{m,k}^{(2)}}{kI'_m(k)} +$$

$$+ \frac{k\chi K'_m(k) \cdot eqv^{(2,2,7)}}{K_m(k)} + \frac{\rho K_m(k) \cdot kin_2^{(2,2,7)} s_{m,k}^{(2)}}{kK'_m(k)} -$$

$$- \frac{\rho U_0 K_m(k) \cdot kin_2^{(2,2,7)}}{K'_m(k)} + din^{(2,2,7)};$$

$$H_{22} = -\frac{I_m(k) \cdot kin_1^{(1,2,8)} s_{m,k}^{(2)}}{kI'_m(k)} +$$

$$+ \frac{k\chi K'_m(k) \cdot eqv^{(1,2,8)}}{K_m(k)} + \frac{\rho K_m(k) \cdot kin_2^{(1,2,8)} s_{m,k}^{(2)}}{kK'_m(k)} -$$

$$- \frac{\rho U_0 K_m(k) \cdot kin_2^{(1,2,8)}}{K'_m(k)} + din^{(1,2,8)}.$$

Здесь $eqv^{i,j,k}$ – коэффициент в функции неоднородности условия эквипотенциальности третьего порядка малости; $kin_1^{i,j,k}$ – коэффициент в функции неоднородности первого кинематического условия в задаче третьего порядка малости; $kin_2^{i,j,k}$ – коэффициент в функции неоднородности второго кинематического условия в задаче третьего порядка малости; $din^{i,j,k}$ – коэффициент в функции неоднородности динамического условия в задаче третьего порядка малости. Аналитические выражения для этих коэффициентов в данной работе не приводятся из-за громоздкости.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 14-01-00170-а, 14-08-00240-а и 16-31-00095-мол.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ентов В.М., Ярин А.Л. *Итоги науки и техники. Сер. Механика жидкости и газа*. 1984, **18**, 112–197.
2. Cloupeau M., Prunet Foch B. *J Electrostat.* 1990, **25**, 165–184.
3. Аметистов Е.В., Блаженков В.В., Городов А.К. и др. *Монодиспергирование вещества: принципы и применение*. Под ред. В.А. Григорьева. М.: Энергоатомиздат, 1991. 336 с.
4. Jaworek A., Krupa A. *J Aerosol Sci.* 1999, **30**(7), 873–893.
5. Eggers J., Willermaux E. *Rep Prog Phys.* 2008, **71**(036601), 1–79.
6. Kim O.V., Dunn P.F. *Langmuir.* 2010, **26**, 15807–15813.
7. Ширяева С.О. *ЖТФ*. 2010, **80**(4), 24–32.

8. Григорьев А.И. *ЖТФ*. 2009, **79**(4), 35–46.
9. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Петрушов Н.А. *ЖТФ*. 2011, **81**(2), 16–22.
10. Найфе А.Х. *Методы возмущений*. М.: Мир, 1976. 455 с.
11. Левич В.Г. *Физико-химическая гидродинамика*. М.: Физматгиз, 1959. 700 с.
12. Абрамовиц М., Стиган И. *Справочник по специальным функциям*. М.: Наука, 1979. 830 с.
13. Григорьев А.И., Петрушов Н.А., Ширяева С.О. *Известия РАН. Механика жидкости и газа*. 2012, (1), 81–92.
14. Ширяева С., Петрушов Н., Григорьев А. *ЖТФ*. 2013, **83**(5), 41–49.
15. Nayfeh F.H. *Phys Fluids*. 1970, **13**(4), 841–847.
16. Tsamopoulos J.A., Brown R.A. *J Fluid Mech*. 1984, **147**, 373–395.
17. Nayfeh A.H. *J Fluid Mech*. 1971, **48**(3), 463–475.
18. Ширяева С.О., Федоров М.С., Григорьев А.И. *ЖТФ*. 2015, **85**(6), 52–60.

Summary

In asymptotic non-linear calculations of the third order of smallness for the dimensionless amplitude of capillary waves, an analytical solution to the task on calculation of the form of a jet of an ideal incompressible conductive liquid moving relative to a quite ideal incompressible dielectric material medium is found. Non-linear corrections to frequencies for capillary waves of arbitrary symmetry are revealed and it is shown that they generally have a complex appearance and their material part is alternating-sign. Still, in the framework of the asymptotic property of the received solution, it is impossible to speak about their influence on cutoff conditions of implementation of instability of a surface of a liquid. However in the field of the asymptotic property of the found solution, non-linear corrections have an impact on the values of frequencies and increments of instability. A qualitative type of frequencies, non-linear corrections, and increments depending on the charge parameter and Weber's parameter is considered.

Keywords: charged stream, material medium, non-linear corrections to frequencies.

Оптимизация процесса тонкого электроразрядного диспергирования

^{*,**} А. П. Малюшевская, П. П. Малюшевский

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
г. Николаев, 54018, Украина, *e-mail: dpta@ipt.com.ua; **e-mail: ninutsa@ukr.net*

Поступила 19.11.2018

После доработки 12.02.2019

Принята к публикации 13.02.2019

Приводятся результаты исследований по тонкому диспергированию электрическими разрядами в водной среде предварительно измельченных оксидов редкоземельных элементов. Показана возможность получения частиц оксидов размером менее одного микрометра, в том числе из крупных блоков ранее коагулировавших частиц оксидов. Показана целесообразность выбора такого взаиморасположения зоны генерирования волн давления и импульсных гидропотоков, при которых возникают локальные области интенсивной электроразрядной кавитации, обеспечивающей диспергирование. Предложена концепция эффективной электроразрядной камеры-диспергатора.

Ключевые слова: электроразрядное диспергирование, подводный электрический разряд, дисперсная среда, электроразрядная кавитация, электроразрядная камера, оксид иттрия, коагуляция.

УДК 537.528:621.762.2

DOI: 10.5281/zenodo.3244414

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной техники ставит задачу освоения процессов, характеризующихся большими концентрациями энергии, высокими давлениями и температурой. Многолетние исследования физических основ электрического разряда в жидкости и газах [1–5] показали, что этого способа воздействия на вещество перспективно для использования в химико-технологических процессах, процессах металлообработки, разрушения неметаллических материалов, воздействия на дисперсные системы и позволяет значительно их интенсифицировать. Одним из важных преимуществ электроразрядного способа интенсификации является его управляемость и сравнительная простота встраивания стадии электроразрядной обработки в существующие технологические процессы. Однако современные требования к росту эффективности и рентабельности производства ставят перед исследователями новые научные и инженерные задачи.

Так, например, при исследовании разрядно-импульсного процесса получения тонкодисперсных суспензий из оксида иттрия, который используется в качестве лигатуры для легирования алюминиевых сплавов, эмиттерной суспензии для покрытия катодов ламп типа ДРЛ, а также для люминофорных систем на основе водорастворимых связующих, разработчики столкнулись с явлением «приостановки» процесса измельчения частиц после достижения ими размера около 5 мкм. Вероятно, это связано

с тем, что в воде, активируемой некоторыми электроразрядными факторами, а именно комплексом ударно-волновых воздействий и влиянием электромагнитных полей, и, собственно, в самой водной суспензии оксида иттрия развиваются процессы коагуляции [6]. Вследствие этого в суспензии одновременно происходит не только дезинтеграция твердой составляющей, но и быстрое слипание частиц уже измельченного материала до сравнительно крупноразмерных конгломератов. Использование же оксида иттрия для вышеназванных применений предъявляет особые требования к форме и размерам измельченных частиц. Частицы после обработки должны иметь округлую форму с линейными размерами около одного микрометра, а содержание пылевой составляющей нужно свести к минимуму, следовательно, произвольно выбранный режим электроразрядной обработки водно-оксидной суспензии не является оправданным.

Тем не менее электроразрядное измельчение оксида иттрия имеет ряд преимуществ по сравнению с механическим. В частности, разрушение первоначально крупных частиц оксида иттрия (как и оксидов других редкоземельных элементов) происходит по плоскостям спайности и при правильно выбранном режиме электроразрядной обработки частицы приобретают окатанную форму, одновременно отличаясь чистотой зерен. Как показали предварительные исследования, электроразрядное диспергирование оксида иттрия даже в произвольно выбранном режиме практически исключает

появление переизмельченных (пылевидных) частиц. Однако необходимо учитывать, что ввиду исходной малости частиц главную работу электроразрядного диспергирования выполняет электроразрядная объемная кавитация [7, 8], и это обстоятельство должно принципиальным образом влиять на выбор режима обработки.

С точки зрения промышленного применения самым логичным и удобным является непрерывный процесс измельчения оксида иттрия в отдельных электроразрядных камерах, соединенных в линию с помощью трубопровода. В объеме жидкости электроразрядной камеры после каждого электрического разряда (в результате взаимодействия прямых и отраженных от ее стенок и свободной поверхности жидкости волн сжатия-растяжения) формируется неравномерное поле давлений. Этими полями давления и возбуждается мощная объемная кавитация, когда каждый кавитирующий пузырек при пульсациях и схлопывании генерирует интенсивные ударные, с очень коротким передним фронтом волны, наиболее эффективные для тонкого измельчения взвешенных в жидкости твердых частиц. Поле давлений в разрядной камере естественным образом неравномерно, вследствие чего неоднородными являются и кавитационные области в реакторе. Только некоторая часть таких кавитационных областей является эффективной для тонкого измельчения. Именно в такие зоны следует направлять потоки жидкости, несущие взвесь твердых частиц для их тонкого диспергирования. Настоящая работа нацелена на изучение конфигурации полей давлений и сформированных ими областей кавитации в разрядной камере для повышения эффективности процесса электроразрядной дезинтеграции в целом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для решения поставленной научно-технической задачи важно знать не только гидродинамику импульсных потоков жидкости [9], порождаемых электрическими разрядами, но и направление общего движения потока, несущего взвешенные частицы. Последнее обстоятельство может быть сравнительно легко контролируемым за счет взаиморасположения конструктивных элементов разрядной камеры.

Описываемые исследования были выполнены на образцах оксидно-водных взвесей (см. рис. 1), отобранных из реакторов, где в процессе электроразрядного диспергирования произошла «приостановка» измельчения твердой фазы, то есть во взвеси находились частицы с размерами, превышающими пять микрометров.



Рис. 1. Образец водной суспензии частиц оксида иттрия, недоизмельченных при произвольно выбранном режиме электроразрядной обработки.

Обрабатываемая суспензия представляла собой водно-оксидную взвесь из вновь образовавшихся за счет активной коагуляции частиц и была получена предварительной электроразрядной обработкой такой исходной смеси: частицы оксида иттрия от 40 до 60 мкм, вода техническая, массовое соотношение жидкой и твердой фаз 10:1. Исходная смесь была обработана электроразрядами в произвольно выбранном режиме, где основным условием было постоянство энергии в единичном импульсе – 125 Дж. Размер активной зоны разрядной камеры выбирался, исходя из радиуса послеразрядной полости, возбуждаемой единичным разрядом, который рассчитывался согласно [9]. Для вышеописанных условий обработки цилиндрическая разрядная камера имела диаметр 250 мм и общую высоту 400 мм. Линейная противостоящая электродная система типа «стержень-стержень» была выполнена подвижной по высоте и могла располагаться от поверхности дна электроразрядной камеры на расстоянии от 100 до 250 мм. Обеспечивалось также положение свободной поверхности обрабатываемой суспензии на расстоянии 25 мм от крышки реактора.

Как показано в [7, 8], при электрическом разряде в водной суспензии возникает кавитация, выполняющая работу дезинтеграции гидратированных первоначально только снаружи, образовавшихся за счет коагуляции конгломератов частиц оксида иттрия, и превращающая их в более мелкие. Вследствие этого предполагалось повысить активность суспензии в процессах легирования и нанесения на поверхности. Прогнозировалось также увеличение способности суспензии проникать в поры материала подложки за счет изменения структуры воды, происходящего одновременно с диспергированием и активацией частиц оксида иттрия. Согласно [6, 10] при воздействии на водные среды всего комплекса электроразрядных факторов в структуре воды происходят деформация и разрушение водородных связей между

молекулами и ковалентных связей между атомами водорода и кислорода, причем на всех стадиях разряда: предпробойной, канальной и послеразрядной (кавитационной при соблюдении определенных условий). Известно [11], что в результате электроразрядной обработки воды более 70% Н-связей между молекулами оказываются разорванными (такое состояние сравнимо с состоянием воды, нагретой до высокой температуры) и покрытие, выполненное из водной суспензии на основе такой активированной жидкости, может иметь существенно (на 20–25%) увеличенную прочность [12]. Ионы H^+ и OH^- из-за их меньших размеров и большей, чем у молекул воды, подвижности легче проникают в микротрещины, поры и другие дефекты оксидных конгломератов, способствуя дополнительному диспергированию оксида, вовлекая большее количество оксида в реакции гидратации. Кроме того, возникновение электроразрядной кавитации может влиять на вязкость воды [13, 14], что также будет способствовать более плотной упаковке частиц оксида на поверхности – подложке.

Таким образом, необходимость оценки конфигурации и интенсивности поля давлений, а также областей кавитации в активном пространстве электроразрядной камеры, как результата взаимодействия волновых процессов, очевидна. Подробно исследование динамики жидкости в закрытой разрядной камере приведено в [15, 16], а в данной работе были использованы только необходимые для решения поставленной задачи фрагменты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку интенсивность электроразрядной кавитации определяется в первую очередь количеством газовой фазы, выделившейся в предпробойный период, то предпочтительны электрические разряды, осуществляемые при рабочем напряжении от 15 до 30 кВ, так как для этого диапазона пробой происходит по тепловому механизму со значительным выделением газов в разрядный промежуток. При росте рабочего напряжения свыше 30 кВ начинается быстрое снижение интенсивности электроразрядной кавитации по мере перехода к электрическому механизму пробоя, который характеризуется низким газовыделением в разрядном промежутке [17].

В разрядных камерах условия электрического взрыва соответствуют «взрыву в мелкой воде», поэтому электроразрядная кавитация должна развиваться не только благодаря наличию отражающей свободной поверхности жидкости, но и за счет наличия других отражающих

поверхностей, которые являются одновременно нижней (донной) частью разрядной камеры и его стенками. Приведенная на рис. 2 схема расчетной области представляет собой сечение разрядной камеры осевой плоскостью – активную зону.

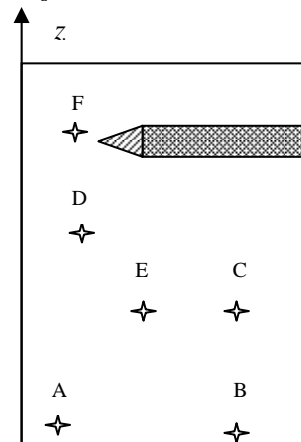


Рис. 2. Схема расчетной области активной зоны разрядной камеры.

В исследуемом осесимметричном пространстве необходимо было оценить влияние дна и стенок активной зоны разрядной камеры на процесс зарождения, развития, а также интенсивность кавитации. Точка *A* размещалась в придонной части камеры, практически на оси исследуемого пространства, в середине длины разрядного промежутка, в условном эпицентре электрического взрыва. Точки *B* и *C* выбирались из соображений необходимости оценки влияния донной части и стенок разрядной камеры на поле давлений, возбуждаемое при каждом электрическом разряде в активной зоне. Здесь, естественно, ожидалась наиболее интенсивная первичная волна давления. Точка *D* размещалась на оси активной зоны разрядной камеры под разрядным промежутком на расстоянии от оси, соответствующем величине радиуса послеразрядной полости. Точка *E* была помещена в плоскости поперечного сечения активной зоны разрядной камеры в пределах досягаемости прямых первичных волн давления подводного электровзрыва и равноудаленно от точки *C*. И, наконец, точка *F* находилась у свободной поверхности жидкости в приосевой зоне, здесь ожидалось наиболее активное взаимодействие прямых и отраженных волн давления при подводных взрывах.

Исследование динамики жидкости в закрытой разрядной камере проводилось с использованием допущения о безвихревом характере течения идеальной сжимаемой жидкости, соответствующем электрическим разрядам в воде. Предложенный подход значительно упрощает алгоритм расчета, позволяя

свести решение задачи к одному нелинейному уравнению относительно потенциала скорости. Алгоритм расчета распространения в замкнутом объеме гидродинамических волн, образующихся при электрическом взрыве в воде [18], был построен при следующих допущениях: среда в канале разряда рассматривалась как идеальная плазма, плотность и давление которой однородны во всем объеме канала, в начальный момент канал разряда представляет собой прямой круговой цилиндр, длина которого равна межэлектродному промежутку; жидкость, окружающая канал разряда, идеальная сжимаемая, а ее движение потенциально. В принятой постановке задачи определение процессов, происходящих в разрядной камере, сводилось к определению потенциала скорости и давления в жидкости как функции пространственной координаты и времени.

Уравнение движения жидкости в потенциальном приближении имеет вид [18]:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = a^2 \nabla^2 \Psi - \frac{\partial (\nabla \Psi)^2}{\partial t}, \quad (1)$$

где Ψ – потенциал скорости жидкости, $a^2 = a_0^2 - (x-1) \frac{\partial \Psi}{\partial t} - \frac{(x+1)(\nabla \Psi)^2}{2}$ – скорость звука в невозмущенной жидкости, м/с.

Выражения для давления (p) и плотности (ρ) через производные потенциала скорости с учетом уравнения состояния для воды [18]:

$$p = -B + (p_0 + B) \left(1 - \frac{x-1}{x} \frac{\rho_0}{\rho_0 + B} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{(\nabla \Psi)^2}{2} \right) \right)^{\frac{x}{x-1}}, \quad (2)$$

где B – коэффициент уравнения состояния для воды, $B = 304,5$ МПа;

$$\rho = \rho_0 \left(1 - \frac{x-1}{x} \frac{\rho_0}{\rho_0 + B} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{(\nabla \Psi)^2}{2} \right) \right)^{\frac{x}{x-1}}. \quad (3)$$

Связь между параметрами в канале разряда устанавливается уравнением баланса энергии [19]:

$$\frac{1}{\gamma - 1} \frac{d(p_k V_k)}{dt} + p_k \frac{dV_k}{dt} = N(t), \quad (4)$$

где p_k – давление в канале разряда, Па; V_k – объем канала разряда, м³; $\gamma = 1,26$ – показатель адиабаты плазмы; $N(t)$ – закон ввода энергии в канал разряда.

При отражении гидродинамических волн от деформируемых препятствий (свободная поверхность, тонкая пластина и т.п.) возникает волна разрежения, которая, взаимодействуя с падающей волной, образует область пониженного давления, это явление называют «разгрузкой». Микропузырьки газа, появившиеся в разрядном промежутке в предпробойной

стадии, в этих условиях образуют многочисленные кавитационные каверны (в том числе и присоединенные к измельчаемым частицам), которые существуют по законам кавитационных явлений, одновременно выполняя работу по дезинтеграции твердых тел.

Расчеты волновых процессов в рассматриваемом варианте производились для таких параметров электрического разряда в жидкости: емкость $C = 0,1$ мкФ, индуктивность $L = 1$ мкГн, рабочее напряжение в начальный момент $U_0 = 28$ кВ, эти параметры соответствовали реально используемым в процессе тонкого диспергирования оксида иттрия. Расчеты проводились для двух режимов: режим 1 при нормальном внешнем давлении $p = 1 \cdot 10^5$ Па, режим 2 – при повышенном внешнем давлении $p = 5 \cdot 10^5$ Па. Временные зависимости давления в точках A, B, C, D, E, F , которые представляют собой поперечные сечения эквипотенциалей, приведены на рис. 3. Сплошные линии на рис. 3 представляют полученные данные для режима 1, а штриховые – для режима 2.

Первый импульс давления амплитудой 12 МПа для режимов 1 и 2 приходит в придонную точку A электроразрядной камеры через 50 мкс и, отражаясь, вызывает понижение давления в придонной области и начало развития в ней кавитационных процессов. Второй импульс давления, генерируемый после разрядной полостью, попадает в эту точку примерно через 140 мкс, пройдя зону начала кавитации, с амплитудой уже 20 МПа. На этом пути он повышает интенсивность схлопывания кавитационных пузырьков, которые коллапсируют теперь под воздействием высокого давления.

В точку B приходят одновременно оба импульса давления с амплитудой 10 МПа примерно через 80 мкс, пройдя путь около 115 мм от продольной оси разряда. Отражаясь, они порождают волну разрежения и распространяют кавитацию в дальнюю придонную зону.

В точке C ярко проявляется сложная картина неустановившегося волнового поля прямых и отраженных волн давления-разрежения. Амплитуды давления 1,0, 1,8; 6,0 и 8,0 МПа подтверждают это, как и временной разброс импульсов с максимумами на 220; 90; 130 и 70 микросекундах соответственно.

В нижней полусфере, в самой близкой к разрядному промежутку точке D , импульс первичной волны давления достигает амплитудного значения 50 МПа (для режимов 1, 2) уже на 20 микросекунде. Отраженные волны, взаимодействуя, вызывают всплески волн сжатия

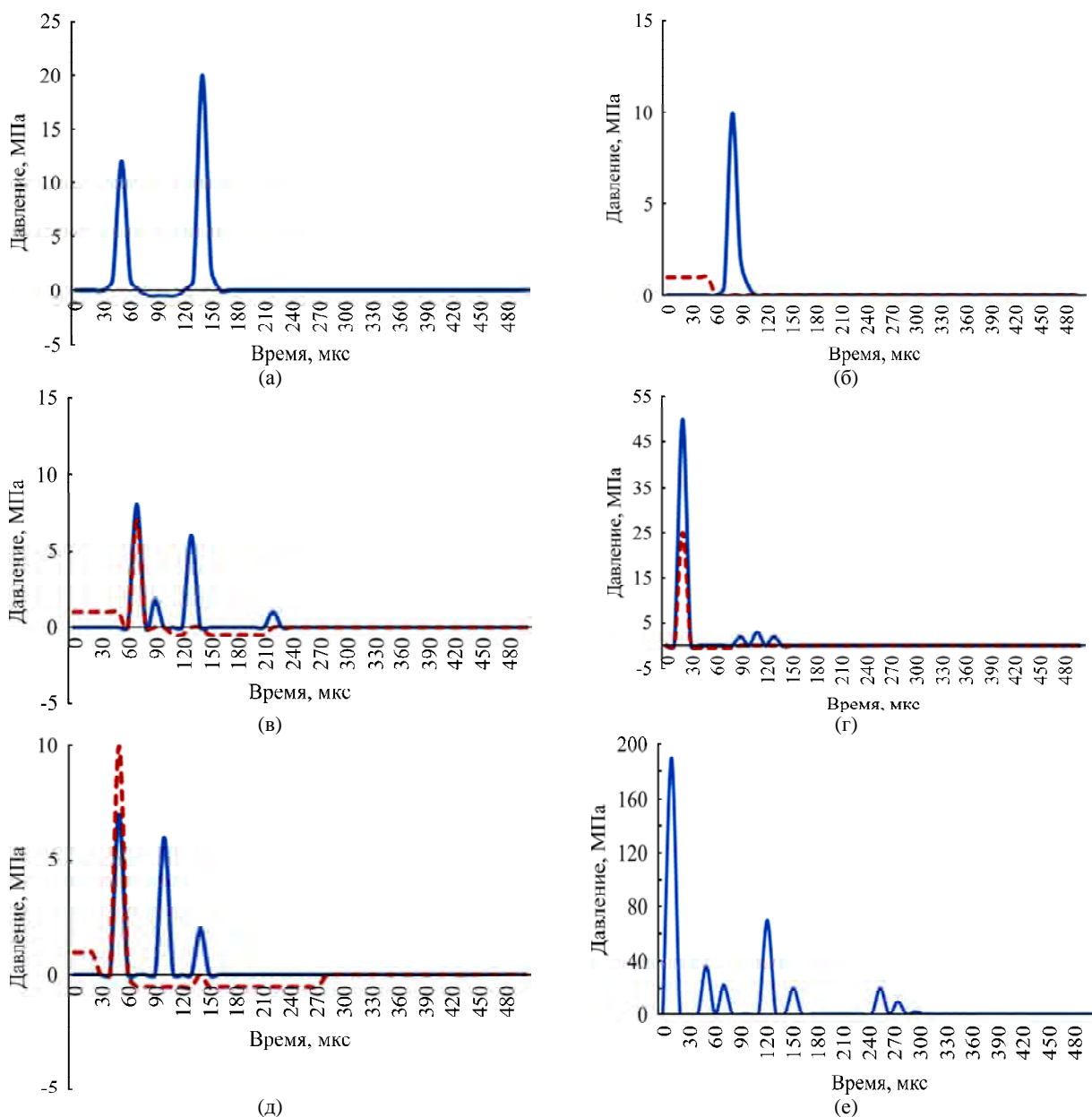


Рис. 3. Временные зависимости давления в точках $A(a)$, $B(b)$, $C(v)$, $D(г)$, $E(д)$ и $F(e)$.

2–3 МПа на фоне волн разрежения на 90, 110, 130 микросекундах.

В точке E волновое поле также характеризуется сложной структурой, когда волны давления умеренной амплитуды 7, 6 и 2 МПа чередуются с волнами разрежения.

Первичная волна сжатия в приповерхностную точку F приходит (с амплитудой 190 МПа) уже через 10–12 мкс, быстро отражается в противофазе, обеспечивая разгрузку и вызывая кавитацию во всей приповерхностной зоне, где всплески волн сжатия (с амплитудой от одного до 39 МПа) чередуются с волнами разрежения, снижают интенсивность кавитации, существенно уменьшая ее по сравнению с интенсивностью кавитации в нижней полусфере разрядной камеры. Тем не менее это и есть завершающая

стадия генерирования объемной электро-разрядной кавитации в данных условиях.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о сложной волновой картине поля давлений в разрядной камере в разные моменты времени.

На рис. 4 показано расчетное изменение объема зоны пониженного давления во всем пространстве камеры. Область пониженного давления, то есть область развития кавитации, пульсируя, охватывает 75% объема жидкости в условиях реализации режима 1 и около 85% – в условиях режима 2, потому что кавитационные каверны, захлопываясь под влиянием повышенного давления, генерируют большее количество новых зародышей кавитации. Важно, что кавитационная область существует на протяжении не менее 400 мкс, то есть развивается

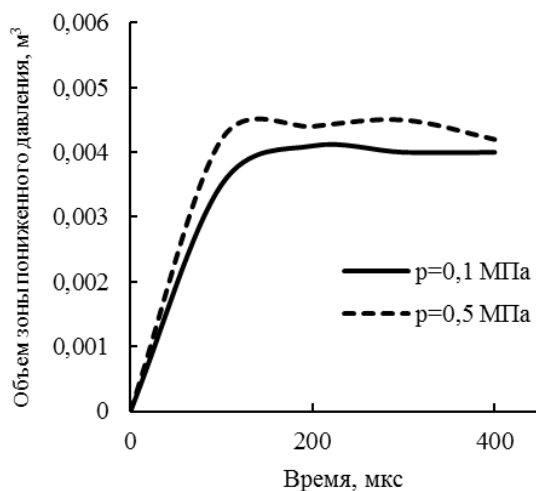


Рис. 4. Изменение объема зоны пониженного давления.

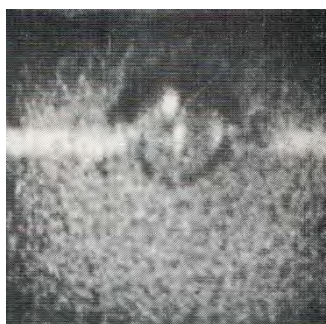


Рис. 5. Объемная электроразрядная кавитация в активной зоне реактора.

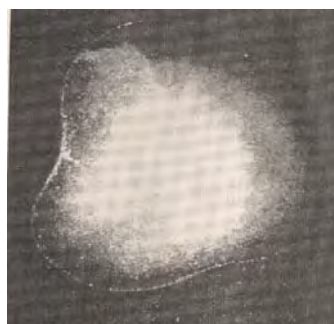


Рис. 6. Образец водной суспензии частиц оксида иттрия, полученных с использованием оптимизации кавитационного режима электроразрядного диспергирования.

самостоятельно, даже когда канальная стадия электрического разряда давно завершилась.

С целью верификации проведенных расчетов были также выполнены эксперименты с фотофиксацией кавитационной зоны в разрядной камере. Один из фотоснимков приведен на рис. 5. Хорошо видно, что практически вся кавитационная область в основном сосредоточена в нижней части камеры (интервал от плоскости, проходящей через точку D параллельно дну камеры, и до плоскости, совмещенной с дном разрядной камеры), и только около 10% объема кавитационной области располагается выше электродной системы и неожиданно на значительном удалении от свободной поверхности жидкости.

Анализ представленного расчетного и экспериментального материала позволил перейти к оптимизации процесса тонкого электроразрядного диспергирования путем разработки новых конструктивных решений, а именно к уточнению места расположения точек и сечений ввода-вывода обрабатываемой суспензии в камеру.

Предлагается следующая конструктивная концепция разрядной камеры эффективного электроразрядного диспергатора:

- необходимым является наличие свободной поверхности обрабатываемой жидкости в разрядной камере;

- электродная система должна иметь линейную геометрию с противостоящими электродами и встраиваться в разрядную камеру в горизонтальном положении;

- важнейшим геометрическим параметром разрядного пространства, в котором генерируется электроразрядная кавитация, является отношение расстояния от горизонтальной оси электродной системы до свободной поверхности к расстоянию от этой же оси до дна разрядной камеры, которое должно выбираться в пределах от 1:2 до 1:3;

- в разрядной камере необходимо направлять поток обрабатываемой жидкости, несущей диспергируемые частицы, так, чтобы они находились как можно более длительное время в зоне электроразрядной кавитации. Как показали настоящие исследования, единственный их путь, отвечающий этому требованию, – это движение по восходящей спирали. Для организации такого рода движения жидкости в камере входные трубопроводы необходимо размещать у придонной части реактора, а выходные трубопроводы – выше электродной системы, в зоне, где кавитация исчезает примерно на расстоянии, которое равно расчетному диаметру послеразрядной полости от продольной оси электродной системы;

– осевые линии входных и выходных патрубков следует направлять по касательным к внутренним стенкам разрядной камеры реактора.

Экспериментальная проверка обоснованных выше конструктивных решений показала, что, используя их и обеспечивая кавитационный режим электрического разряда, из описанной выше исходной оксидно-водной взвеси удастся получить суспензию с частицами оксида иттрия, имеющими размеры 1,5–0,5 мкм, фото которой приведено на рис. 6.

ВЫВОДЫ

Показана сложная и неравномерная структура поля давлений в активной зоне электроразрядной камеры при каждом электрическом разряде.

Выявлено и экспериментально подтверждено, что неоднородность области кавитации в электроразрядной камере определяется неравномерностью поля давлений.

На основании полученных теоретических и экспериментальных данных предложена концепция конструкции разрядной камеры, позволяющая подавать диспергируемый материал непосредственно в зоны наиболее интенсивной кавитации и повысить эффективность электроразрядного метода тонкого диспергирования за счет выбора взаимного расположения конструктивных элементов разрядной камеры и гидротоков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наугольных К.А., Рой Н.А. *Электрические разряды в воде*. М.: Наука, 1971. 154 с.
2. Sunka P. *Phys Plasmas*. 2001, **8**(5), 2587–2594.
3. Midi N.S., Ohyama R., Yamaguchi S. *J Electrostat*. 2013, **71**(4), 823–828.
4. Joshi R.P., Kolb J.F., Xiao S., Schoenbach K.H. *Plasma Process and Polymers*. 2009, **11**(6), 763–777.
5. Shurupov A.V., Zavalova V.E., Kozlov A.V., Shurupov M.A. et al. *JPhysConfSer*. 2018, **946**, 012137.
6. Malyushevskii P.P., Malyushevskaya A.P., Yushchishina A.N. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2017, **53**(4), 383–393.
7. Malyushevskaya A.P., Malyushevskij P.P., Levda V.I. *ЭОМ*. 2004, **40**(1), 46–53.

8. Malyushevskaya A.P., Malyushevskij P.P., Levda V.I. *ЭОМ*. 2004, **40**(2), 40–46.
9. Поздеев В.А. *Прикладная гидродинамика электрического разряда в жидкости*. К.: Наукова думка, 1980. 192 с.
10. Малюшевский П.П., Горовенко Г.Г., Годованная И.Н., Вишневский В.Б. *ЭОМ*. 1981, (5), 62–64.
11. Sunka P., Babický V., Clupek M., Fuciman M. et al. *Acta Phys Slovaca*. 2004, **54**(2), 135–145.
12. Кужекин И.П., Курбанов Э.Д. *Проблемы энергетики*. 2008, (1), 56–64.
13. Szklarczyk M. *Mod Aspect of Electrochem*. 1993, (25), 253–296.
14. Shchukin E.D., Zelenev A.S. *Physical-Chemical Mechanics of Disperse Systems and Materials*. – Boca Raton: CRC Press, 2015. 374 p.
15. Barbashova G.A., Vovchenko A.I. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2016, **52**(2), 135–145.
16. Kosenkov V.M. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2017, **53**(1), 104–110.
17. Ушаков В.Я. *Импульсный электрический пробой жидкостей*. Томск: Изд. Томского ун-та, 1975. 258 с.
18. Галиев Ш.У. *Динамика гидроупругопластических систем*. Киев: Наукова думка, 1981. 276 с.
19. Андреев С.Г., Бабкин А.В., Баум Ф.А. *Физика взрыва*. Под редакцией Л.П. Орленко, издание 3-е, переработанное и дополненное. М.: Физматлит, 2004. 656 с.

Summary

The results of investigations on fine dispersion of rare-earth elements on pre-crushed oxides by electrical discharges in aquatic environment are given. A possibility of obtaining oxide particles with a size less than one micrometer is shown, including from large blocks of previously coagulated oxide particles. A feasibility is shown of choosing such an interposition of zones generating pressure waves and pulsed hydraulic currents, at which local regions of intense electric-discharge cavitation arise, providing dispersion. A concept of an efficient electric discharge dispersing chamber is proposed.

Keywords: electric-discharge dispersion, submersible electric discharge, dispersion environment, electric-discharge cavitation, electric-discharge chamber, yttrium oxide, coagulation.

Воздействие СВЧ-излучения на тонкопленочные полимерные мембраны

*Д. Д. Фазуллин^а, Г. В. Маврин^а, И. Г. Шайхиев^б

^аКазанский федеральный университет,
г. Набережные Челны, 423812, Россия, *e-mail: denr3@yandex.ru

^бКазанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, 420015, Россия

Поступила 26.12.2018

После доработки 24.01.2019

Принята к публикации 24.01.2019

Для улучшения физико-химических свойств тонкопленочных мембран из нейлона и из нейлона с поверхностным слоем из полистирола (ПС) – «нейлон-ПС» провели их обработку сверхвысокочастотным (СВЧ) излучением с частотой 2450 МГц и мощностью 300 Вт в воздушной среде. Выявлено изменение массы мембран в зависимости от времени обработки для мембран из нейлона – до 0,34% и «нейлон-ПС» – до 0,67%. Результаты сканирующей электронной микроскопии показали образование на поверхности мембран расплавленных и уплотненных участков. Установлено повышение гидрофильности и удельной производительности мембран в результате обработки СВЧ-излучением. Выявлено снижение шероховатости поверхностного слоя мембран и изменение в структуре мембраны «нейлон-ПС» по результатам растровой электронной микроскопии. Изменения в надмолекулярной структуре мембраны «нейлон-ПС» подтверждены результатами ИК-Фурье-спектроскопии: выявлено смещение основания полосы поглощения характерной для колебаний связи С-Н фенильной группы ПС. Фенильные группы в макромолекуле полимера препятствуют кристаллизации ПС, смещение основания пика свидетельствует о структурных изменениях в макромолекуле, что приводит к повышению степени кристалличности ПС. Под воздействием СВЧ-излучения в ПС изменяется положение фенильной группы, она располагается, чередуясь по разные стороны основной цепи, что способствует росту числа центров кристаллизации, упорядочению структуры. Повышение интенсивности полос поглощения ИК-спектров после обработки мембраны из нейлона связано с разрушением дефектных областей поверхностного слоя мембраны.

Ключевые слова: мембраны, нейлон, полистирол, поры, смачиваемость, СВЧ-излучение, ИК-Фурье-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия.

УДК 66.086.2

DOI: 10.5281/zenodo.3244416

ВВЕДЕНИЕ

Улучшение физико-механических свойств тонкопленочных мембран является актуальной проблемой, решение которой позволяет существенно повысить проницаемость, задерживающую способность и повысить качество и срок эксплуатации мембранных элементов. Для модификации мембран используют различные химические и физические способы обработки. Физическая модификация мембран предусматривает воздействие на поверхность электромагнитными волнами, низкотемпературной плазмой; ультразвуковую, термическую, вибрационную, радиационную обработку [1–5]. В результате модификации меняются поверхностные свойства мембран: смачиваемость, пористость, шероховатость, размер пор, проводимость.

В последние годы для модификации полимерных материалов широко применяется электромагнитное излучение сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона [6–9]. В частности, показано, что при воздействии СВЧ-излучения повышается устойчивость полимеров, уменьшается влияние термомеханических эффектов, увеличивается механическая прочность более чем в 2 раза, водопоглощение уменьшается в 3 раза [10].

Скорость травления поверхности мембраны в результате воздействия СВЧ-излучения зависит от природы и степени кристаллизации полимера, при этом скорость травления аморфных областей выше, что связано с меньшей плотностью и большей диффузией реакционных газов [11, 12]. Также определено, что скорость травления поверхностного слоя полимера зависит от среды обработки СВЧ-излучением [9].

В работе [8] волокна из нейлона модифицировались 2-акриламидо-2-метилпропан-сульфоновой кислотой, при этом полимеризация осуществлялась с использованием СВЧ-излучения. Полученные волокна нейлона исследовались инфракрасной (ИК) Фурье-спектроскопией, сканирующей электронной микроскопией (СЭМ). Модифицированные волокна показали повышение скорости динамической фильтрации белков по сравнению с нативной мембраной.

Сообщается [13] о цеолитных мембранах NaA с высокой проницаемостью, синтезированных методом микроволнового нагрева в различных условиях: (I) на макропористом субстрате в геле, (II) на мезопористом/макропористом субстрате в геле и (III) на мезопористом/макропористом субстрате в золе. Определено, что мембраны, синтезированные с обработкой СВЧ-излучением, обладали более высокой проницаемостью, чем мембраны, полученные в стандартных условиях.

С помощью СВЧ-излучения авторами работы [14] получена катионообменная фаза нейлон-С(О)ОН для ионной хроматографии. На волокна нейлона с помощью радикальной полимеризации с использованием микроволнового излучения привили полиакриловую кислоту. Поверхность полученных волокон исследовалась методом ИК-Фурье-спектроскопии и СЭМ. Авторы сделали вывод, что полимеризация под действием СВЧ-излучения имеет большой потенциал в качестве обобщенной методологии модификации поверхности полимеров.

В работе [15] авторы модифицировали мембрану из нейлона, которая использовалась для фильтрации азота, СВЧ-излучением. Мощность излучения составила 100 Вт. Изменения физических свойств поверхности авторы исследовали с помощью СЭМ. Они установили, что коэффициент пропускания атомов азота составляет 20% после обработки мембраны СВЧ-излучением в течение 1 минуты. После увеличения времени обработки СВЧ-излучением до 30 минут коэффициент пропускания атомов азота составил 50%. Авторы по результатам СЭМ исследований установили увеличение размеров пор мембран от 5 до 10 мкм в зависимости от времени обработки.

В вышеприведенных работах для установления изменений в составе и свойствах поверхностного слоя мембран после обработки СВЧ-излучением используют методы ИК-Фурье-спектроскопии, СЭМ, методы ядерного магнитного резонанса анализа и весовые методы. Определено, что обработка полимерных мембран СВЧ-излучением приводит к увеличению размера пор, повышению удельной производи-

тельности, изменению смачиваемости поверхности и повышению уровня кристаллизации полимера.

На основании вышеизложенного в настоящей работе исследовалось влияние СВЧ-излучения на изменение структуры поверхности и физико-механические свойства полимерных мембран из нейлона и нейлона с поверхностным слоем из полистирола (ПС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе СВЧ-излучению подвергаются микрофильтрационная мембрана из нейлона 66 и динамическая мембрана на подложке из нейлона 66 с поверхностным слоем из ПС – «нейлон-ПС». Нейлон 66 – полигексаметиленадипинамид относится к группе синтетических полиамидов. Молекулярная формула нейлона имеет вид:



В кристаллических участках макромолекулы нейлонов имеют конформацию плоского зигзага с образованием с соседними молекулами водородных связей между атомами кислорода карбонила и атомами водорода соседних амидных групп. Поэтому нейлоны обладают более высокими по сравнению с полиэфирами и полиалкенами физико-механическими свойствами, повышенной степенью кристалличности (40–60%) и высокими температурами стеклования и плавления.

Мембраны из нейлона представляют собой полупроницаемую пленку с размером пор 0,45 мкм. Динамическую мембрану «нейлон-ПС» получали путем формирования на поверхности пористой основы полупроницаемого слоя из присутствующих в фильтруемом водном растворе ацетона взвешенных микрочастиц ПС с размерами от 81 до 504 нм (рис. 1), который находится в динамическом равновесии с раствором [16]. Размер частиц дисперсной фазы суспензии определили методом динамического светорассеяния с помощью анализатора марки «Nano Brook Omni».

Для стабилизации динамического слоя мембрану подвергали обработке СВЧ-излучением в дециметровом диапазоне волн с помощью лабораторной установки микроволновой системы марки МС-6 в среде атмосферного воздуха. Также обработке СВЧ-излучением подвергали исходную мембрану из нейлона-66. Были выставлены следующие параметры установки МС-6: мощность – 300 Вт, частота рабочего излучения – 2450 МГц, температура – 25°C, время обработки – от 5 до 20 мин. обрабо-

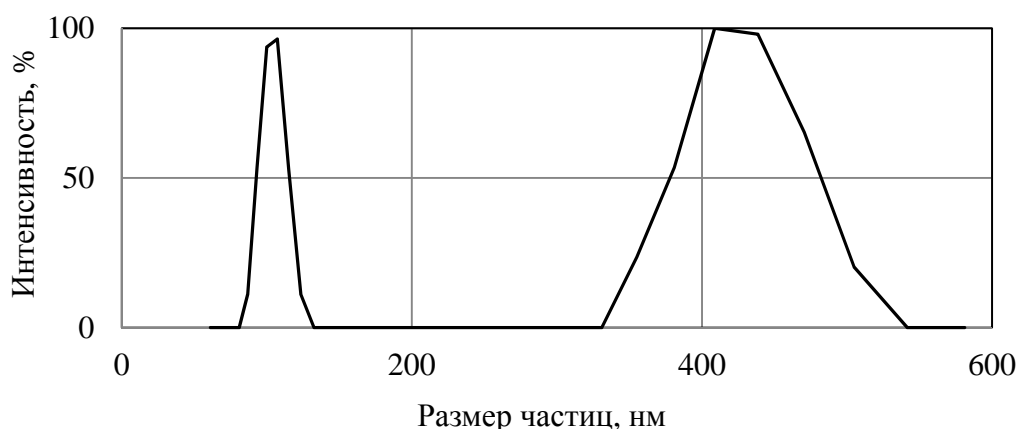


Рис. 1. Распределение размера частиц дисперсной фазы суспензии ПС в водном растворе ацетона.

Таблица 1. Потеря массы мембран после обработки СВЧ-излучением в среде воздуха

Материал мембраны	Содержание ПС, % (по массе)	Время обработки СВЧ, мин	Уменьшение массы мембраны Δ , %
нейлон	—	5	0,11
		10	0,23
		20	0,34
нейлон-ПС	4,1	5	0,38
	4,0	10	0,55
	4,0	20	0,67

танные мембраны хранили в эксикаторе. Влияние СВЧ-излучения на массу мембран определялось с помощью аналитических весов с точностью 0,00001 г по изменению массы мембран до и после обработки.

Для определения изменений в составе мембран после обработки СВЧ-излучением снимались ИК-спектры образцов с помощью ИК-Фурье-спектрометра марки «ИнфраЛЮМ ФТ-08» в интервале частот 600–4000 см^{-1} .

Изменение в структуре поверхности мембран фиксировалось с помощью сканирующего электронного микроскопа марки LEO-1430 VP производства Carl Zeiss. Образцы наклеивались на алюминиевые пластины, золото напылялось на поверхность мембран методом катодного напыления в среде аргона и просматривалось в режиме высокого вакуума.

Методом сидячей капли с использованием аппарата Kruss DSA 20E проведено измерение краевого угла смачивания исследуемых образцов мембран.

Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с применением микроскопа марки Multi Mode V фирмы Veeco получена информация о надмолекулярной структуре исследуемых мембран, определены шероховатость поверхности и наличие поверхностных деформаций мембран в результате обработки СВЧ-излучением.

У мембран из нейлона и «нейлон-ПС», обработанных СВЧ-излучением, определялась удельная производительность в воде. Удельная производительность определялась как отношение количества образующегося фильтрата к произведению площади мембраны и времени процесса в пересчете на $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После обработки СВЧ-излучением у мембраны из нейлона и динамической мембраны «нейлон-ПС» определялось изменение массы (табл. 1).

Из данных табл. 1 следует, что в результате обработки мембран СВЧ-излучением в среде атмосферного воздуха масса мембран из нейлона уменьшается от 0,11 до 0,34%, а масса мембран «нейлон-ПС» уменьшается от 0,38 до 0,67% от исходной массы в зависимости от времени обработки. Данное обстоятельство объясняется травлением поверхностного слоя мембраны и разрушением дефектных областей поверхностного слоя в результате окисления полимера кислородом воздуха. Под действием СВЧ-излучения поверхностный слой из ПС теряет массу интенсивнее, чем исходная мембрана из нейлона.

Подтверждением воздействия СВЧ-излучения на поверхностные свойства мембран являются результаты измерения краевого угла смачивания исследуемых образцов мембран (рис. 2).

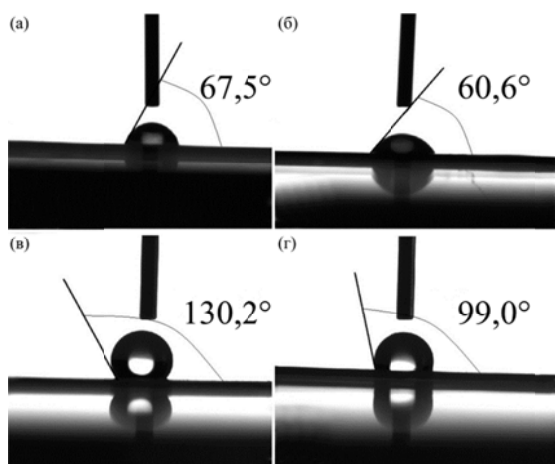


Рис. 2. Краевые углы смачивания исследуемых образцов мембран: (а) мембрана из нейлона; (б) мембрана из нейлона, обработанная СВЧ-излучением в течение 5 мин; (в) мембрана «нейлон-ПС»; (г) мембрана «нейлон-ПС», обработанная СВЧ-излучением в течение 5 мин.

Анализ полученных в ходе исследований данных показывает, что исходная мембрана из нейлона с гидрофильной поверхностью после нанесения динамического поверхностного слоя из частиц ПС становится гидрофобной, краевой угол смачивания дистиллированной водой у мембраны повышается с $67,5^\circ$ до $130,2^\circ$. А последующая обработка мембран из нейлона и «нейлон-ПС» СВЧ-излучением в течение 5 минут приводит к повышению гидрофильности поверхностного слоя. Так, краевой угол смачивания мембраны из нейлона уменьшается на $6,9^\circ$, у мембраны «нейлон-ПС» – на $31,2^\circ$. Повышение гидрофильности мембраны связано с уменьшением шероховатости поверхностного слоя и образованием открытых областей, выступающих участков, состоящих из гидрофильного нейлона бб.

В результате гидрофилизации поверхности происходит увеличение производительности разделения эмульсий с помощью мембран, обработанных СВЧ-излучением в среде атмосферного воздуха.

Изменение шероховатости мембран после обработки СВЧ-излучением подтверждается результатами топографии и изображениями поверхности исследуемых мембран, полученными методом РЭМ на рис. 3.

Структура и топография поверхности образцов мембраны из нейлона как обработанного, так и нативного не имеют значительных различий (рис. 3а,б). В то же время обработка мембраны «нейлон-ПС» СВЧ-излучением приводит к изменению структуры и топографии поверхности. У необработанной СВЧ-излучением мембраны «нейлон-ПС» преобладает аморфная структура (рис. 3в). Под воздействием СВЧ-излучения в ПС изменяется положение

фенильной группы. Последняя располагается, чередуясь по разные стороны основной молекулярной цепи (рис. 4), что способствует росту числа центров кристаллизации и упорядочению структуры.

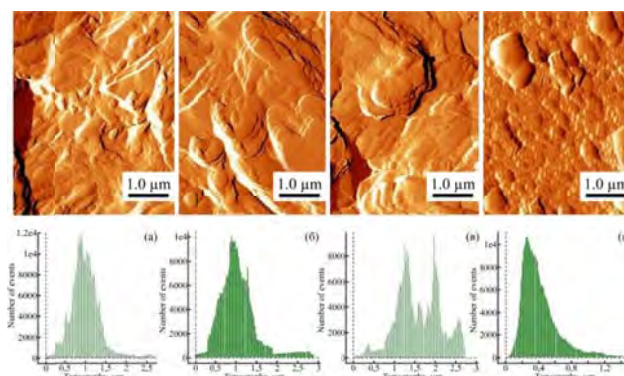


Рис. 3. Изображение поверхности с соответствующими топографическими гистограммами мембраны: (а) нейлон; (б) нейлон после обработки СВЧ-излучением в течение 5 минут; (в) «нейлон-ПС»; (г) «нейлон-ПС» после обработки СВЧ-излучением в течение 5 минут.

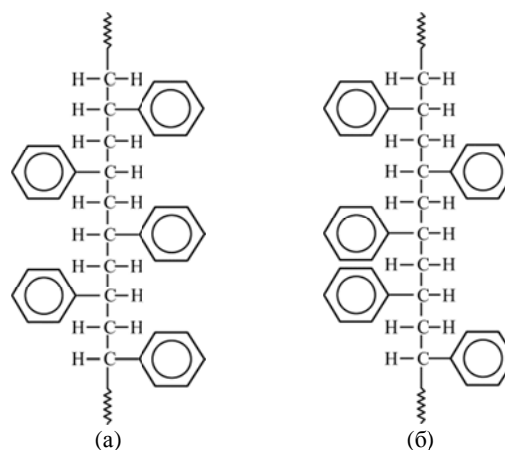


Рис. 4. Структура макромолекулы полистирола: (а) синдиотактического; (б) атактического [17].

В качестве основного топографического параметра учитывалась высота поверхности в данной точке относительно базовой плоскости, которая в данном случае представляет плоскость, соприкасающуюся с самой нижней точкой рассматриваемой поверхности.

Из рис. 3а видно, что для исходной мембраны количеством более из нейлона характерны выступы над базовой линией от 0,25 до 1,5 мкм, а наибольшее число выступов над базовой поверхностью мембраны количеством более 12000 имеет высоту 0,88 мкм. После обработки мембраны из нейлона СВЧ-излучением в течение 5 минут наблюдается незначительное снижение шероховатости поверхностного слоя, наибольшее количество выступов на высоту 0,9 мкм встречается менее 10000 раз. Данное обстоятельство объясняется разрушением дефектных областей поверхностного слоя мембраны в результате окисления кислородом

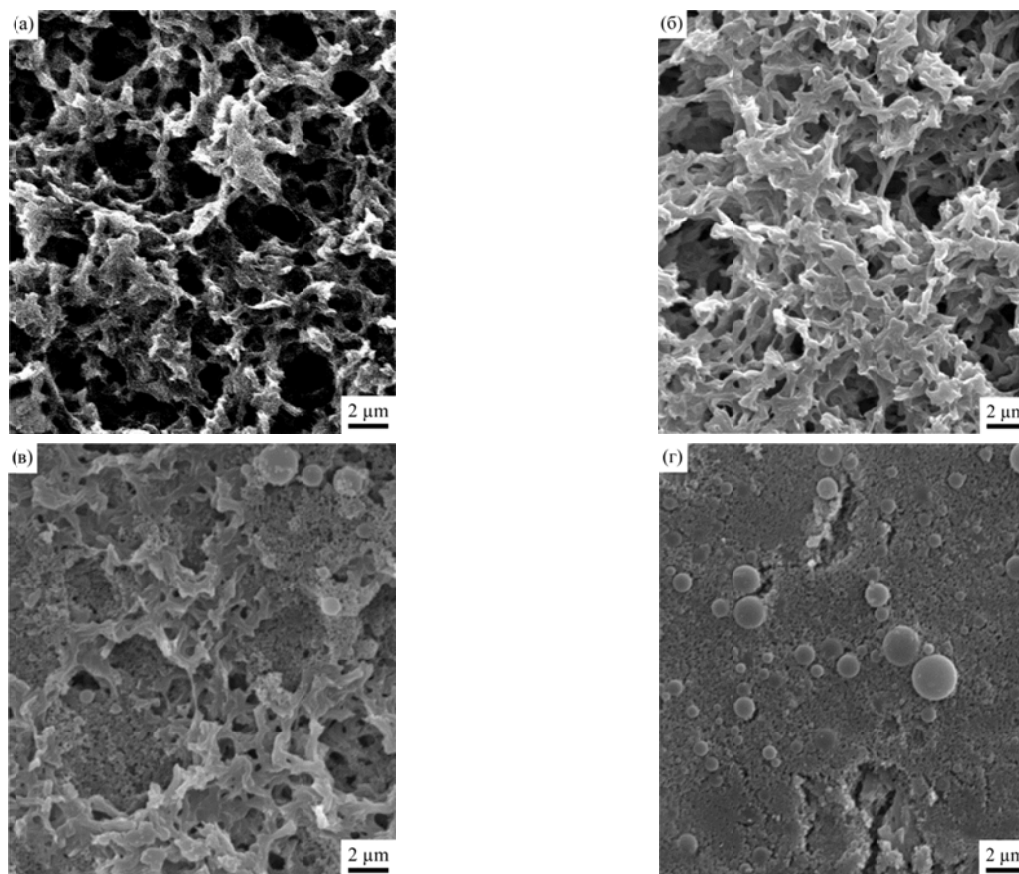


Рис. 5. Электронные микрофотографии мембран: (а) нейлон; (б) нейлон после обработки СВЧ-излучением в течение 5 минут; (в) «нейлон-ПС»; (г) «нейлон-ПС» после обработки СВЧ-излучением в течение 5 минут (увеличение в 3000 раз).

при СВЧ-излучении в среде атмосферного воздуха.

Нанесение на поверхность нейлоновой подложки динамического слоя из ПС способствует тому, что высота выступов на поверхности мембраны «нейлон-ПС» в большинстве своем составляет от 0,75 до 2,75 мкм, а наибольшее количество выступов имеют шероховатость 1,25 и 2 мкм (рис. 3в), что свидетельствует об адгезии ПС на поверхности нейлоновой подложки. Обработка мембраны «нейлон-ПС» СВЧ-излучением приводит к значительному уменьшению высоты выступов над базовой линией до величины от 0,1 до 0,7 мкм, а основное количество выступов над поверхностью мембраны «нейлон-ПС» имеет высоту 0,25 мкм (рис. 3г). Соответственно обработка поверхности мембраны «нейлон-ПС» СВЧ-излучением привела к уменьшению шероховатости в 8 раз.

Воздействие СВЧ-излучения на поверхностные свойства мембран исследовалось также с помощью метода СЭМ. Изображения поверхности исходных и обработанных СВЧ-излучением в среде воздуха мембран из нейлона и «нейлон-ПС» при увеличении в 3000 раз представлены на рис. 5.

Как следует из приведенных фотографий, морфология поверхности мембраны из нейлона

претерпевает изменения после обработки СВЧ-излучением в среде воздуха. После обработки на поверхности мембраны (рис. 5б) наблюдаются слипшиеся и расплавленные участки. Поверхностный слой и поры динамической мембраны «нейлон-ПС» покрыты ПС, основные размеры частиц которого составляют от 81 до 504 нм, также присутствуют единичные, более крупные частицы ПС с размерами до 2 мкм (рис. 5в). В результате воздействия СВЧ-излучения в течение 5 минут на мембрану «нейлон-ПС» наблюдается сглаживание поверхностного слоя последней (рис. 5г).

На рис. 6 представлены ИК-спектры поглощения исходной и обработанной СВЧ-излучением в среде воздуха мембран из нейлона.

Полосы поглощения в ИК-спектре мембраны: 680, 726, 935 см^{-1} соответствуют внеплоскостным деформационным колебаниям 2,5-замещенным связям С–Н. Область полос поглощения 1200–1274 см^{-1} относится к колебаниям С–О связи. Полосы поглощения 1370, 1475, 2855, 2869 см^{-1} соответствуют колебаниям связи –СН₂–, полоса поглощения с волновым числом 1640 см^{-1} характеризует деформационные колебания карбонильной группы, а полоса 1540 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям связи N–H. Полоса поглощения, характеризую-

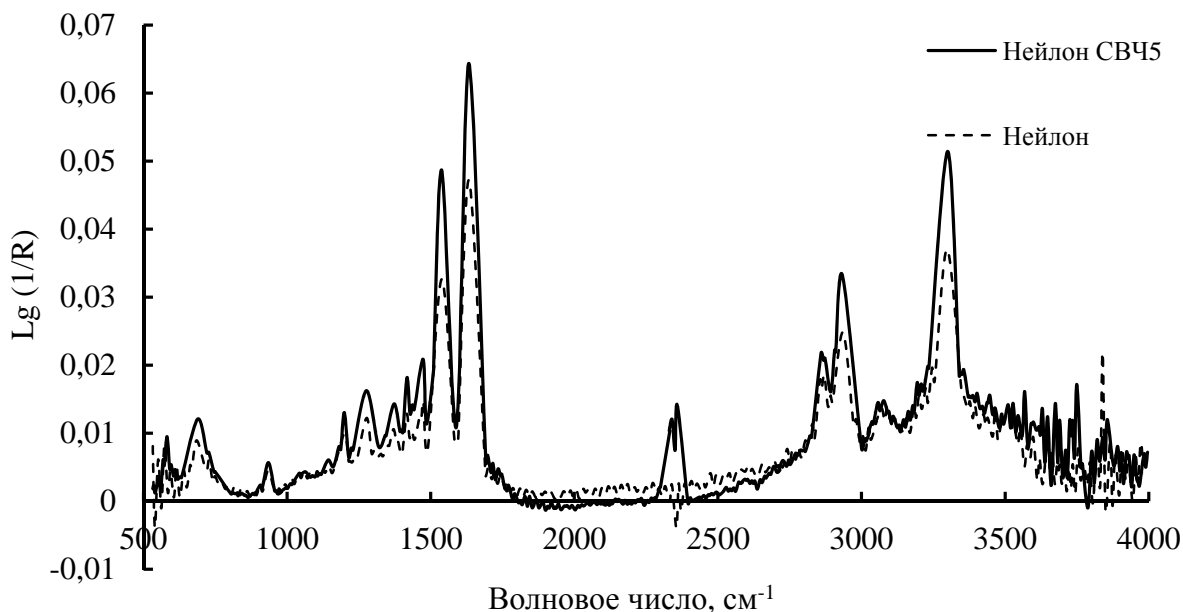


Рис. 6. ИК-спектры поглощения исследуемых образцов мембран: нейлон и нейлон после обработки СВЧ-излучением в течение 5 мин.

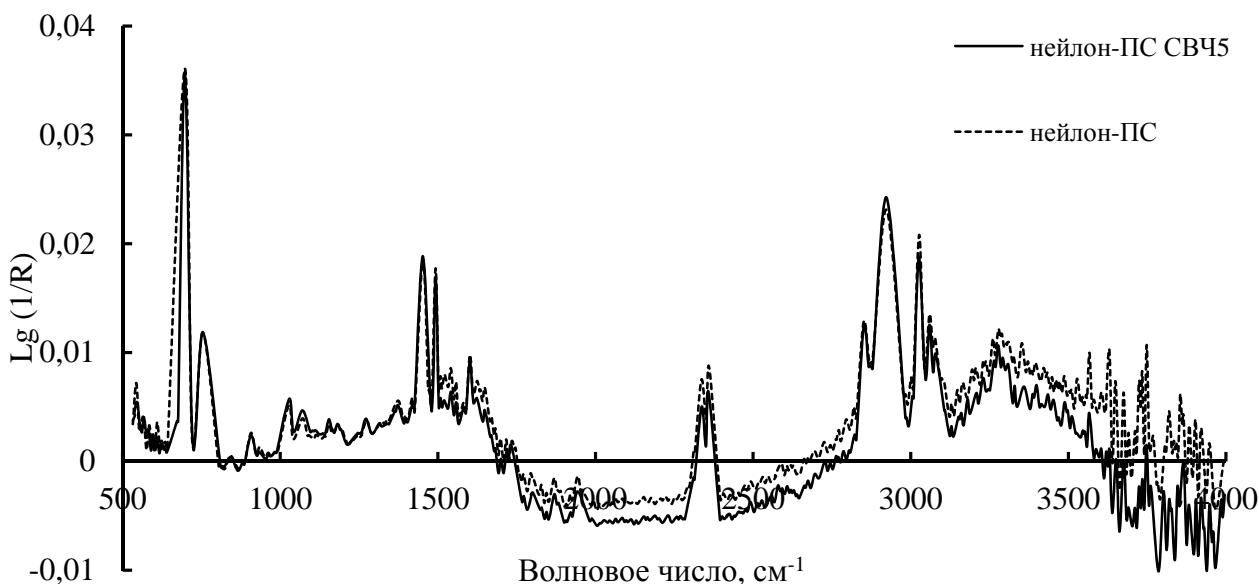


Рис. 7. ИК-спектры поглощения исследуемых образцов мембран: «нейлон-ПС» и «нейлон-ПС» после обработки СВЧ-излучением в течение 5 минут.

щаяся волновым числом 3050 см^{-1} , связана с деформационными колебаниями связи N–H вторичного амида, а полоса поглощения 3300 см^{-1} относится к валентным колебаниям связи N–H вторичных аминов. После обработки мембраны из нейлона в течение 5 минут в среде воздуха наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах в интервале $650\text{--}3500\text{ см}^{-1}$. Также в ИК-спектрах мембран после воздействия СВЧ-излучения в вышеназванном интервале времени отмечено появление новых полос поглощения 2340 и 2358 см^{-1} , которые можно отнести к колебаниям связей солей аминов $\text{R}_2\text{C}=\text{NH}^+$ – либо солей диазония $-\text{N}_2^+$ [18].

ИК-спектры с преобразованием Фурье исходной мембраны «нейлон-ПС» и после воздействия СВЧ-излучения в течение 5 минут представлены на рис. 7.

После обработки мембраны «нейлон-ПС» СВЧ-излучением в течение 5 минут в среде воздуха наблюдается некоторое снижение интенсивности полос поглощения в ИК-спектре в интервале от 1500 до 3500 см^{-1} . Для полос поглощения с пиками 2336 и 2360 см^{-1} (соответствуют колебаниям соли аминов $\text{R}_2\text{C}=\text{NH}^+$), а также 3026 и 3060 см^{-1} (соответствует колебаниям связи RNH_3^+) наблюдается некоторое увеличение интенсивности поглощения. Также отмечается смещение основания полосы погло-

Таблица 2. Удельная производительность мембран из нейлона и «нейлон-ПС» после обработки СВЧ-излучением

Материал мембраны	Содержание ПС, % (по массе)	Время обработки СВЧ, мин	Удельная производительность мембран, $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$	
			исходная	после обработки СВЧ-излучением
нейлон	–	5	3099	3162
		10	3150	3380
		20	3103	3745
нейлон-ПС	4,1	5	745	794
	4,0	10	618	634
	4,0	20	743	705

щения (700 см^{-1}), характерной для колебаний связи С-Н фенильной группы. Последние в макромолекуле полимера препятствуют кристаллизации ПС. По всей видимости, снижение интенсивности и смещение основания пика говорят о структурных изменениях в макромолекуле, связанных с повышением степени кристалличности ПС. Кроме того, изменение интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах после обработки мембраны «нейлон-ПС» СВЧ-излучением в среде воздуха связано с травлением поверхности и разрушением дефектных областей поверхностного слоя мембраны.

В дальнейшем у исходных и обработанных динамических мембран «нейлон-ПС» определялась удельная производительность по дистиллированной воде (табл. 2).

Удельная производительность исходной мембраны из нейлона по дистиллированной воде составляет $\sim 3100 \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$, после обработки СВЧ-излучением наблюдается повышение производительности, причем с увеличением времени обработки производительность также повышается. Данное обстоятельство связано с увеличением размера пор мембран в результате разрушения дефектных областей поверхностного слоя, обработки СВЧ-излучением.

У динамической мембраны «нейлон-ПС» проницаемость по дистиллированной воде составляет от 618 до $745 \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$. В результате обработки мембран СВЧ-излучением в течение 5 и 10 минут производительность повышается на 17 и 12% соответственно, а после 20 минут воздействия СВЧ-излучением – уменьшается на 15%. Повышение производительности мембран после обработки СВЧ-излучением до 10 минут связано с процессом травления поверхности мембран, а снижение производительности после обработки в течение 20 минут объясняется уплотнением и плавлением частиц ПС, присутствующих в поверхностном слое и в порах подложки из нейлона.

ВЫВОДЫ

По результатам проведенных исследований по воздействию СВЧ-излучения на свойства

тонкопленочных мембран из нейлона и «нейлон-ПС» найдено, что обработка последних приводит к снижению массы мембран в зависимости от времени обработки и повышению удельной производительности мембран. Также результатом СВЧ-излучения является снижение шероховатости и повышение смачиваемости поверхностного слоя мембран. Данные изменения объясняются результатами исследования ИК-спектров мембран. После обработки мембраны из нейлона наблюдается увеличение интенсивности ИК-спектров во всем интервале полос поглощения, что связано с травлением поверхностного слоя мембраны и разрушением дефектных областей поверхностного слоя в результате окисления полимера кислородом воздуха. После обработки мембраны «нейлон-ПС» СВЧ-излучением также наблюдается некоторое снижение интенсивности полос в ИК-спектрах. Кроме того, наблюдается смещение основания полосы поглощения, характерной для колебаний С-Н связи в фенильной группировке, которая в макромолекуле полимера препятствует кристаллизации ПС. Смещение основания пика говорит о структурных изменениях в макромолекуле, что приводит к повышению степени кристалличности ПС. Обработку тонкопленочных мембран СВЧ-излучением можно использовать в целях повышения смачиваемости и степени кристалличности, уменьшения шероховатости поверхностного слоя и для стабилизации динамического слоя мембран.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых – кандидатов наук МК-1107.2019.8, при финансовой поддержке Казанского (Приволжского) федерального университета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Гильман А.Б. *Химия высоких энергий*. 2009, **43**(3), 227–234.
2. Сафина Г.Ш., Дряхлов В.О., Галиханов М.Ф., Шайхиев Т.И. и др. *Вестник Казанского*

- технологического университета. 2015, **18**(14), 229–231.
3. Дряхлов В.О., Шайхиев И.Г., Абдуллин И.Ш., Бонев Б.С. и др. *Вода: химия и экология*. 2015, (2), 25–30.
 4. Fazullin D.D., Mavrin G.V., Andreev D.S., Dryakhlov V.O. et al. *Revista Publicando*. 2017, **4**(13), 174–186.
 5. Fazullin D.D., Mavrin G.V., Shaikhiev I.G., Fedotova A.V. et al. *J Fundam Appl Sci*. 2017, **9**(1S), 1569–1580.
 6. Абугалипова Е.М., Стрельцов О.Б., Павлова И.В., Гюльмалиев Э.А. *Нефтегазохимия*. 2016, (4), 51–55.
 7. Шулаев Н.С., Абакачева Е.М., Сулейманов Д.Ф. *Бутлеровские сообщения*. 2011, **24**(1), 95–98.
 8. Jiang Liuwei, Marcus Kenneth R. *Anal Chim Acta*. 2017, **977**, 52–64.
 9. Fazullin D.D., Kharitonova E.A., Gimadieva A.M., Mavrin G.V. *Int J Eng Technol*. 2018, **7**(4.7), 193–196.
 10. Hosur M.V., Menon A., John M.K., Rangari V.K., Jeelani S. *International SAMPE symposium and exhibition*. 2005, **50**, 1659–1669.
 11. Kim K.S., Lee K.H., Cho K., Park C.E. *J Membrane Sci*. 2002, **199**(1–2), 135.
 12. Hai-Yin Yu, Lan-Qin Liu, Zhao-Qi Tang, Meng-Gang Yan et al. *J Membrane Sci*. 2008, **311**(1–2), 216–224.
 13. Xiaobo Chen, Weishen Yang, Jie Liu, Liwu Lin. *J Membrane Sci*. 2005, **255**(1–2), 201–211.
 14. Jiang Liuwei, Kenneth R. Marcus. *Anal Chim Acta*. 2017, **954**, 129–139.
 15. Villegier S., Sixou M., Durand J. *J Phys D Appl Phys*. 2006, **39**(17), 3826–3830.
 16. Fazullin D.D., Mavrin G.V., Shaikhiev I.G., Nizameyev I.R. *Petrol Chem+*. 2018, **58**(2), 145–151.
 17. Odian George. *Principles of Polymerization*. 3rd ed. John Wiley & Sons. New York, 1991. 27 p.
 18. Тарасевич Б.Н. *ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочник*. М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2012. 53 с.

Summary

In order to improve physical-chemical properties of thin-film membranes from nylon and nylon membranes with a surface layer of polystyrene (PS) – nylon-PS, the processing of the latter was carried out with microwave radiation (microwave) at a frequency of 2450 MHz and a power of 300 W in air. As a result of exposure to microwave radiation, changes in the mass of the membranes depending on the processing time for nylon membranes – up to 0.34% and for nylon-PS membranes – up to 0.67% were revealed. The results of scanning electron microscopy showed the formation of melted and compacted areas on the membrane surface. An increase in the hydrophilicity and specific performance of membranes as a result of treatment with microwave radiation has been established. A decrease in the roughness of the surface layer of membranes and changes in the structure of the nylon-PS membrane were revealed according to the results of scanning electron microscopy. Changes in the supramolecular structure of the nylon-PS membrane were confirmed by the results of Fourier-transform infrared spectroscopy: a shift of the base of the absorption band to characteristic vibrations of the C-H bond of the phenyl group of polystyrene has been detected. The phenyl groups in the polymer macromolecule interfere with crystallization of polystyrene and a displacement of the peak base indicates structural changes in the macromolecule, which leads to an increase in the degree of crystallinity of PS. Under the influence of microwave radiation in PS, the orientation of the phenyl group changes: it is located, alternating, on opposite sides of the main chain, which contributes to an increase in the number of crystallization centers, streamlining the structure. An increase in the intensity of the absorption bands of the IR spectra after the treatment of the nylon membrane with microwave radiation is associated with the destruction of the defective regions of the surface layer of the membrane.

Keywords: membranes, nylon, polystyrene, pores, wettability, microwave radiation, Fourier-transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy.

Изменение характеристик полиэтиленовых электретов при введении монтмориллонита

*М. Ф. Галиханов, А. М. Минзагирова, Р. Р. Спиридонова

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
г. Казань, 420015, *e-mail: mgalikhano@yandex.ru

Поступила 08.11.2018

После доработки 23.01.2019

Принята к публикации 23.01.2019

Исследованы композиции полиэтилена и монтмориллонита. Показано изменение электретных, электрических и реологических свойств полимера при введении наноразмерного монтмориллонита. Выяснено, что повышение электретных свойств полиэтилена при добавлении 2 или 4 об.% наполнителя обусловлено изменением химической структуры полимера (появлением в составе макромолекул кислородсодержащих групп вследствие протекания механохимической деструкции), электрических и диэлектрических свойств самого полимера и в большей степени – появлением нового типа ловушек инжектированных носителей зарядов, находящихся на границе раздела фаз «полимер-наполнитель».

Ключевые слова: электрет, полимерная композиция, полиэтилен, монтмориллонит.

УДК 541.124:542.952.6:547.313

DOI: 10.5281/zenodo.3244409

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы широко используются в качестве основы для создания электретов – диэлектриков с постоянным электрическим полем, представляющих интерес с научной, промышленной и технической точек зрения. Электреты могут использоваться в радиоэлектронике – в качестве чувствительных элементов микрофонов, преобразователей, дозиметров и т.п.; в фильтрационных системах – для очистки воздуха от пылевых частиц и биозагрязнений; в медицине – для изготовления антитромбогенных имплантов, аппликаторов, способствующих регенерации тканей организма; в упаковочной промышленности – для продления сроков хранения пищевых продуктов и т.д. [1–7].

Перспектива создания электретов на основе полиэтилена (ПЭ) – самого распространенного полимерного материала – является весьма заманчивой благодаря его дешевизне, доступности, оптимальному комплексу физико-механических, реологических и других свойств. Но электреты на основе полиэтилена уступают по величине и стабильности другим полимерам [1–3, 8]. Это обуславливает поиск путей повышения уровня электретных свойств полиэтилена.

В ранее проведенных исследованиях было доказано, что существенно повысить показатели электретного состояния полиэтилена можно с помощью введения в него добавок различного рода, чаще – твердых дисперсных наполнителей [9–14]. Считается, что улучшение электретных свойств полимерных материалов при введении

наполнителя объясняется рядом факторов. Во-первых, при наполнении полимеров твердыми дисперсными частицами возникают новые структурные отклонения в полимерной матрице, способные служить ловушками носителей зарядов: граница раздела фаз, разрыхленный адсорбционный слой полимера вблизи поверхности наполнителя. Во-вторых, зачастую изменяется химическая структура макромолекул – в процессе получения композиции из-за присутствия наполнителей в полиэтилене образуются карбоксильные, карбонильные, пероксидные и гидропероксидные группы, возникающие в первую очередь на границе раздела полимера с поверхностью наполнителя. Кроме того, вследствие протекания механохимической деструкции при смешении компонентов композиции появляются свободные радикалы, также способные служить энергетическими ловушками зарядов. В-третьих, в гетерогенных системах наблюдается эффект Максвелла–Вагнера – поляризация на границе раздела фаз, обусловленная разностью электропроводности двух компонентов системы. И, в-четвертых, вследствие адсорбции макромолекул полимеров на твердой поверхности дисперсных наполнителей снижается их подвижность, что значительно уменьшает скорость релаксационных процессов.

Одним из наполнителей, широко используемым в полимерных композиционных материалах с оптимальным сочетанием экономических и экологических характеристик, является монтмориллонит (ММ) [15–18]. Этот глинистый

минерал благодаря наноразмерности своих частиц часто используется для получения полимерных нанокомпозитов различного назначения.

Таким образом, цель данной работы – выявление причин изменения электретных характеристик полиэтилена при введении в его состав монтмориллонита через изучение комплекса свойств композиционных материалов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования были выбраны: полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 15803-020 и его композиции с монтмориллонитом марки 15А с плотностью 1,66 г/см³, средним диаметром частиц 6 мкм и удельной поверхностью 700±100 м²/г (после интеркаляции).

Смешение полимера с монтмориллонитом осуществляли на смесителе Brabender Plastograph EC Plus при 180±5°С и времени смешения 5 мин. Образцы в виде пленок толщиной 200 мкм изготавливали на прессе Gotech GT-7014-H10C: композиции нагревали до 190±5°С, затем подавалось давление, после выдержки под давлением (3 мин) образцы охлаждались, находясь по-прежнему под давлением.

Электретирование полимерных пленок осуществляли в поле коронного разряда с помощью электрода, состоящего из 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см² в виде квадрата. Расстояние между пластинкой и электродом составляло 20 мм, напряжение, подаваемое на коронирующий электрод, – 30 кВ, время поляризации – 30 сек. Перед электретированием пленки нагревали в термощкафу до 100°С.

Потенциал поверхности $V_э$, напряженность электрического поля E и эффективную поверхностную плотность заряда $\sigma_{эф}$ определяли с помощью прибора ИПЭП-1, принцип действия которого основан на методе периодического экранирования приемного электрода, находящегося на некотором расстоянии от поверхности электрета. Погрешность измерения, рассчитываемая на основе результатов пяти параллельных опытов, не превышала 3%.

Для определения температурной стабильности электретных свойств исследуемых пленок проводили их выдержку при 130°С в течение 60 мин с последующим охлаждением и измерением электретных свойств пленок до и после нагрева:

$$\Delta V_э = V_{э/н} - V_{э/к},$$

где $V_{э/н}$ – значение потенциала поверхности пленки до термической обработки; $V_{э/к}$ – значение потенциала поверхности пленки после термической обработки.

Измерение показателя текучести расплава композиций проводили на вискозиметре ИИРТ-5м. Инфракрасные спектры (ИК спектры) пропускания пленок получали на инфракрасном Фурье-спектрометре «Инфралюм ФТ-50» в диапазоне 600–4000 см⁻¹. Термомеханический анализ проводился на приборе ТМА 402 F фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 30–220°С, со скоростью нагрева 5°С/мин, при постоянной нагрузке 1 Н.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения электретов на основе полимерных диэлектриков часто используется коронный разряд, который создается при высоком напряжении между двумя асимметричными электродами. Один из электродов выполняется в виде иглы (или набора игл), проволоки, ножа, а другой, расположенный на определенном расстоянии от образца, – в виде заземленной пластинки, вала. Высокий потенциал точечного электрода вызывает ионизацию воздуха. Образующиеся ионы собственного знака (отрицательные или положительные) ускоряются электрическим полем (эффект ионного ветра) и, достигая образца, взаимодействуют с полимером [3]. Если на коронирующий электрод на воздухе подают положительный потенциал, то в составе ионного ветра преобладают ионы типа $(H_2O)_nH^+$, причем число n увеличивается с ростом относительной влажности. В случае низкой относительной влажности доминируют $(H_2O)_nNO^+$ и $(H_2O)_n(NO_2)^+$ группы. Если же на коронирующий электрод на воздухе подают отрицательный потенциал, то преобладают ионы CO_3^- , а при 50% относительной влажности 10% всех ионов составляют ионы типа $(H_2O)_n^-$ [19].

Некоторые из ионов вызывают химические изменения поверхности материалов, другие ионы инжектируются (проникают) в объем материала, где они захватываются энергетическими ловушками различных уровней – электрически активные дефекты материала, в качестве которых могут выступать примеси, структурные аномалии, граница раздела между кристаллической и аморфной фазами и т.п. [1–3]. По энергии захвата носителей заряда различают мелкие и глубокие ловушки. Величина и стабильность электретных характеристик диэлектрика зависят от количества носителей заряда, захваченных энергетически глубокими ловушками. Зависимость значений $V_э$ (рис. 1), E и $\sigma_{эф}$ полиэтиленового короноэлектрета от времени носит экспоненциальный характер. Резкий спад потенциала поверхности в первые сутки хранения обусловлен высвобождением

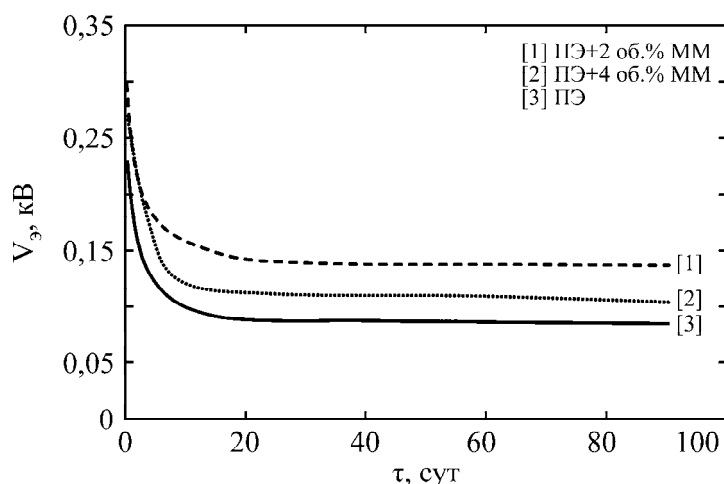


Рис. 1. Изменение потенциала поверхности для пленок на основе полиэтилена (3) и композиций полиэтилена с 2 об.% (2) или 4 об.% монтмориллонита (1) с течением времени.

Таблица 1. Электретные свойства исследуемых образцов

Композиция	Начальное значение			На 20-е сутки			На 90-е сутки		
	V_z , кВ	E , кВ/м	$\sigma_{эф.}$, мкКл/м ²	V_z , кВ	E , кВ/м	$\sigma_{эф.}$, мкКл/м ²	V_z , кВ	E , кВ/м	$\sigma_{эф.}$, мкКл/м ²
ПЭ	0,24	15,43	0,13	0,12	7,6	0,07	0,11	7,5	0,06
ПЭ + 2 об.% ММ	0,30	18,7	0,17	0,17	9,53	0,08	0,16	9,17	0,08
ПЭ + 4 об.% ММ	0,28	17,4	0,15	0,14	8,23	0,08	0,13	8,33	0,07

носителей заряда из мелких поверхностных энергетических ловушек. Считается [20], что в ПЭ присутствуют в основном мелкие ловушки. Поэтому величина потенциала поверхности ПЭ, определяемая количеством инжектированных носителей заряда, попавших в более глубокие энергетические ловушки, низка (рис. 1, кривая 3).

Изменение показателей напряженности электрического поля и эффективной поверхностной плотности заряда полиэтилена во времени аналогично изменению потенциала поверхности (табл. 1).

Известен способ изменения уровня электретных свойств полимеров с помощью введения в их состав дисперсного наполнителя [9–14]. В этом случае в составе материала появляются новые структурные элементы, способные выступать в качестве ловушек инжектируемых носителей зарядов. Это и граница раздела фаз «полимер-наполнитель», и дипольные группировки, образующиеся в результате протекания механохимической деструкции во время смешения компонентов композиционного материала. Кроме того, при введении дисперсного наполнителя меняются структура и свойства (в том числе электрические, диэлектрические) самого полимера.

Одним из самых перспективных дисперсных наполнителей для изменения свойств полимеров являются наночастицы, среди которых особую популярность имеет ММ [14–17], благодаря своей доступности и высоким адсорбционным

свойствам [21]. Эффективность применения этих слоистых алюмосиликатов для полимерных материалов обусловлена их способностью к интеркаляции (внедрению) макромолекул в пространство между слоями их наночастиц с последующим расслоением (эксфолиацией) на монослой нанометровой толщины. Получаемые при этом нанокompозиты обладают повышенными значениями модуля упругости, тепло- и термостойкости (и даже огнестойкости), улучшенными барьерными свойствами, высокой стабильностью размеров. При этом перерабатываемость полимерного материала существенно не ухудшается [22].

Исследования показали, что введение наночастиц в полиэтилен способствует повышению его электретных характеристик (рис. 1, табл. 1). Видно, что электретные свойства композиции полиэтилена с 2 или 4 об.% монтмориллонита выше, чем ненаполненного полиэтилена на 25 и 17% соответственно. Для поиска путей большего увеличения уровня и стабильности электретных свойств композиции полиэтилена с монтмориллонитом необходимо выяснить, какая из вышеперечисленных причин изменения характеристик полимеров при наполнении имеет наибольшее значение.

Изменение электретных характеристик полиэтилена при наполнении может быть обусловлено изменением величин объемного и удельного поверхностного электрического сопротивления полиэтиленовых пленок [16] вследствие высоких диэлектрических свойств монтморил-

лонита [15]. Однако выяснилось, что введение монтмориллонита не приводит к принципиальному изменению объемного и удельного поверхностного электрического сопротивления полиэтилена (табл. 2), а значит, повышение электретных свойств ПЭ при наполнении не связано с изменением его электропроводности.

Таблица 2. Показатели объемного и удельного поверхностного сопротивления полиэтиленовых и композиционных пленок

Композиция	$\rho_v \times 10^{14}$, Ом·см	$\rho_s \times 10^{12}$, Ом
ПЭ	3,2	4,5
ПЭ + 2 об.% ММ	4,4	4,5
ПЭ + 4 об.% ММ	4,5	4,6

Известно [23, 24], что при наполнении полиэтилена в составе его макромолекул возникают кислородсодержащие (карбокисильные, карбонильные, пероксидные и гидропероксидные) группы. Кроме того, вследствие протекания механохимической деструкции при смешении компонентов композиции появляются свободные радикалы (а в процессе поляризации – и ион-радикалы). Под действием электрического поля в ПЭ образуются радикалы с пониженной энергией активации разрыва некоторых связей, по которым происходит разрыв с последующим образованием двойной связи. Кислородсодержащие группы обладают значительными дипольными моментами, для С=C-связей характерна высокая поляризуемость из-за наличия подвижных π -электронов. Будучи концевыми, эти атомные группы могут легко ориентироваться под действием внешних сил либо выступать в роли энергетических ловушек инжектированных носителей зарядов. Это, безусловно, может сказываться на электретных свойствах полиэтилена и его композиций. Об изменении химической структуры поверхности полиэтилена при введении монтмориллонита можно судить по ИК спектрам исследуемых систем. Применение метода ИК спектроскопии для исследуемых композиций показало, что на их ИК спектрах пики, соответствующие колебаниям группы $-\text{CH}_2-$ образцов ПЭ и ПЭ с ММ, практически не отличаются. Также интенсивность полос, соответствующих колебанию кислородсодержащих групп ($1080-1880 \text{ см}^{-1}$), заметно не изменилась, что говорит о незначительном протекании процессов окисления макромолекул полиэтилена при создании композиционного материала. Следовательно, и эта причина изменения электретных свойств полиэтилена при наполнении наночастицами монтмориллонита не является определяющей.

На стабильность электретного состояния полимеров оказывает влияние подвижность их макромолекул. Известно, что гибкость макромолекул вблизи поверхности твердых частиц наполнителя ограничивается адсорбционными процессами, протекающими при смешении, при возникновении контакта «полимер-наполнитель» [25]. О степени подвижности макромолекул полимера можно судить по его реологическим характеристикам, например по показателю текучести расплава (ПТР). Изменение ПТР полиэтилена при введении монтмориллонита показано в табл. 3.

Таблица 3. Показатели ПТР полиэтилена и композиционных материалов на его основе

Композиция	ПЭ	ПЭ + 2 об.% ММ	ПЭ + 4 об.% ММ
Значение ПТР, г/10 мин	0,90	0,80	0,55

Снижение ПТР ПЭ на ~11% при введении 2 об.% ММ и на ~40% при введении 4 об.% ММ связано с тем, что твердые частицы наполнителя не деформируются в расплаве, что препятствует течению полимера. Повышение вязкости системы происходит и за счет столкновения частиц при течении и дополнительных затрат энергии на их взаимное трение. Основной же причиной повышения вязкости полиэтилена при наполнении является наличие на поверхности частиц монтмориллонита адсорбированных макромолекул полимера. Часть макромолекулы адсорбируется на твердой поверхности и оказывается неподвижной. Эта неподвижность передается на некоторое расстояние по длине макромолекулы, уменьшая ее подвижность. Чем ближе сегмент адсорбированной макромолекулы к твердой поверхности, тем меньшим количеством степеней свобод он обладает. Однако видно, что прямой взаимосвязи величины снижения значений ПТР и роста значения V_s , E , $\sigma_{\text{эф}}$ полиэтилена при наполнении не наблюдается. Таким образом, происходит снижение подвижности макромолекул в присутствии наночастиц (следовательно, и улучшение межфазного взаимодействия на границе полимера с наполнителем), но эта причина изменения электретных свойств полимера не носит решающего характера.

В ряде работ [9, 12, 26, 27] при изучении композиций полимеров с дисперсными наполнителями было выяснено, что энергетическая глубина ловушек, характерных для ненаполненного полимера, изменяется при введении дисперсного наполнителя. Кроме этого, при наполнении полимеров наблюдается появление новых уровней захвата (то есть новых категорий ловушек) инжектированных носителей зарядов.

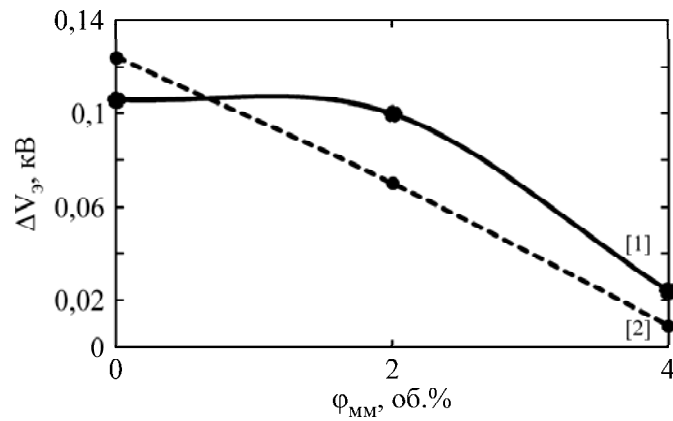


Рис. 2. Изменение потенциала поверхности исследуемых композиций через 1 ч (1) и через 24 ч (2) после термического воздействия.

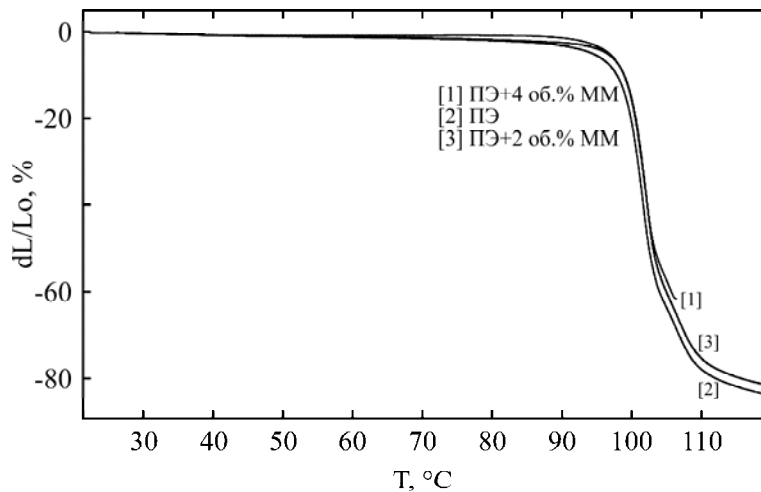


Рис. 3. Термомеханическая кривая полиэтилена (2) и композиций полиэтилена с 2 об.% (3) или 4 об.% монтмориллонита (1).

Выделить роль той или иной ловушки в составе полимерной композиции в проявлении ею электретных свойств достаточно сложно. Однако в случае энергетических ловушек, находящихся на границе раздела фаз «полимер-наполнитель», можно предложить следующий прием. Известно, что энергетические ловушки, находящиеся в объеме полимерного материала, при нагревании выше температуры плавления $T_{пл}$ или текучести $T_{тек}$ исчезают и при этом значения электретных свойств полимера снижаются до нуля. Однако при подобном термическом воздействии граница раздела фаз «полимер-наполнитель» не исчезает, следовательно, композиционный материал остается в электретированном состоянии, хотя, безусловно, уровни их электретных характеристик снижаются [9, 12, 27].

Исследуемые электретные пленки были подвергнуты термическому воздействию – выдержке при температуре 130°C в течение 60 мин. На рис. 2 показана разница потенциалов поверхности образцов (ΔV_3) между начальным значением и значением через час после термического воздействия (кривая 1) и между начальным значением и значением через 24 часа после термического воздействия (кривая 2).

Из рис. 2 видно, что стабильность потенциала поверхности полиэтиленовых пленок с увеличением объемного содержания монтмориллонита в композиции растет – изменение электретных свойств композиций полиэтилена с 4 об.% наполнителя при нагреве минимально.

Конечно, можно предположить, что введение наполнителя в полиэтилен повысило его $T_{пл}$, что привело к большей температурной стабильности электретных свойств материала и именно с этим связано наблюдаемое улучшение электретных характеристик полимера. Однако термомеханический анализ показал, что наполнитель никакого влияния на изменение температурных характеристик полиэтилена не оказывает (рис. 3).

ВЫВОДЫ

Исследования показали, что введение в полиэтилен природного нанонаполнителя монтмориллонита позволяет повысить величину и стабильность его электретного состояния. Проведенные испытания доказали, что повышение электретных характеристик и их стабильность связаны с появлением нового типа ловушек инжектированных носителей зарядов, находящихся на границе раздела фаз «полимер-

наполнитель». Появление кислородсодержащих групп в макромолекулах полимера, образующихся в результате протекания механохимической деструкции во время смешения компонентов композиционного материала, изменение структуры, электрических и диэлектрических свойств самого полимера, безусловно, играют свою роль, но далеко не определяющую.

ЛИТЕРАТУРА

- Sessler G.M., Gerhard-Multhaupt R. (editors). *Electrets*. California, USA: Laplacian Press, 1998. 472 p.
- Kestelman V.N., Pinchuk L.S., Goldade V.A. *Electrets in Engineering: Fundamentals and Applications*. New York: Springer Science & Business Media, 2000. 281 p.
- Yovcheva T. *Corona charging of synthetic polymer films*. New York: Nova Science Publishers Inc, 2010. 60 p.
- Boisseau S., Despesse G., Ricart T., Defay E. et al. *Smart Mater Struct*. 2011, **20**(10), art. no. 105013.
- Galikhanov M., Guzhova A., Borisova A. *Bulg Chem Commun*. 2014, **46**(Special Issue B), 142–145.
- Wang Y., Sun X., Wang Q., Yang J. et al. *J Bioact Compat Pol*. 2018, **33**(4), 426–438.
- Tandon B., Magaz A., Balint R., Blaker J.J. et al. *Adv Drug Deliv Rev*. 2018, **129**, 148–168.
- Рычков А.А., Бойцов В.Г. *Электретный эффект в структурах полимер-металл*. СПб.: РГПУ, 2000. 249 с.
- Galikhanov M.F., Pavlova T.K. *Russ J Appl Chem*. 2010, **83**(5), 921–923.
- Godzhaev E.M., Magerramov A.M., Zeinalov S.A., Osmanova S.S. et al. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2010, **46**(6), 615–619.
- Рамазанов М.А., Гусейнова А.С. *ЭОМ*. 2013, **49**(2), 8–11.
- Galikhanov M.F. *Russ J Appl Chem*. 2015, **88**(3), 418–422.
- Aliev M.I., Gadzhieva N.N., Akhmedova G.B. *Polym Sci A*. 2016, **58**(3), 438–442.
- Ismailova R.S., Magerramov A.M., Kuliev M.M., Akhundova G.A. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2018, **54**(1), 6–11.
- Третьякова В.Д., Бахов Ф.Н., Демиденко К.В. *Вестник евразийской науки*. 2011, **4**(9), 7–11.
- Магеррамов А.М., Мамедова Р.Л., Исмаилов И.М., Багирбеков Х.В. *ЖТФ*. 2017, (9), 1367–1370.
- Yas M.H., Khorramabadi M.K. *JSM*. 2018, **10**(1), 124–129.
- Jamil A., Oh P.C., Shariff A.M. *Sep Purif Technol*. 2018, **206**, 256–267.
- Giacometti J.A., Oliveira Jr.O.N. *IEEE Trans Electr Insulation*. 1992, **27**, 924–943.
- Боев С.Г., Лопаткин С.А., Ушаков В.Я. *Электретный эффект и электрическая релаксация в твердых диэлектриках*. Межвузовский сборник. М.: Изд. МИЭМ, 1988. С. 71–73.
- Reid-Soukup D.A., Ulery A.L. Smectites. In: Dixon J.B., Schulze D.G. (Ed.) *Soil Mineralogy with Environmental Application*. Madison, Wisconsin, USA, 2002, p. 467–499.
- Вольфсон С.И. и др. *Журнал прикладной химии*. 2010, **83**(1), 126–129.
- Иванов В.С. *Радиационная химия полимеров. Учебное пособие для вузов*. Л.: Химия, 1988, 320 с.
- Бондарев Б.В. Кинетика гибели стабилизированных электронов в полиэтилене. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 1985, **27**(12), 2589–2593.
- Липатов Ю.С. *Физическая химия наполненных полимеров*. М.: Химия, 1977. 304 с.
- Гольдаде В.А., Воронежцев Ю.И., Пинчук Л.С., Снежков В.В. и др. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 1988, **30**(7), 511–514.
- Galikhanov M.F. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2018, **54**(1), 111–116.

Summary

The compositions of polyethylene and montmorillonite are investigated. The changes of electret, electrical and rheological properties of the polymer with the introduction of nanosized montmorillonite into it is shown. It was found that an increase in electret properties of polyethylene with the addition of 2 or 4 vol.% of filler results from the appearance of new types of high-energy traps at a polymer-filler interphase boundary.

Keywords: electret, polymer composite, polyethylene, montmorillonite.

Исследование влияния отжига на морфологию и элементный состав пиролитического карбидохромового покрытия на стальной подложке

* О. В. Сомов^а, ** В. А. Пашкин^б, *** С. В. Савушкина^с, **** Б. Л. Крит^{д,е}

^аНаучный центр порошкового материаловедения, г. Пермь, 614013, Россия, * e-mail: ovsomov@mail.ru

^бООО «Пирохром», г. Дзержинск, 606023, Россия, ** e-mail: pash-viktor@yandex.ru

^сГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», г. Москва, 125438, Россия, *** e-mail: nanocentre@kerc.msk.ru

^дФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»
г. Москва, 125993, Россия

^еМосковский государственный технологический университет «СТАНКИН»,
г. Москва, 125993, Россия, **** e-mail: bkrit@mail.ru

Поступила 12.01.2019

После доработки 26.02.2019

Принята к публикации 15.03.2019

Представлены результаты определения элементного состава поверхности, рентгено-структурного анализа и металлографических исследований пиролитических карбидохромовых покрытий (ПКХП). Покрытия на стальной подложке получены осаждением из газовой фазы с применением хромосодержащей металлоорганической жидкости «Бархос» с последующим отжигом при 700–1000°C. Отжиг образцов с ПКХП проводили при дискретных значениях температуры 700, 800, 900 и 1000°C на воздухе и в вакууме. Показана перспективность применения ПКХП для модификации поверхности стальных изделий, эксплуатирующихся при температурах до 1000°C.

Ключевые слова: пиролитическое карбидохромовое покрытие, отжиг, толщина покрытия.

УДК 621.793.164

DOI: 10.5281/zenodo.3244418

ВВЕДЕНИЕ

Одним из слабых элементов в системе «материал – рабочая среда», определяющих допустимые условия эксплуатации и ресурс всей системы, является поверхность материала. В процессе эксплуатации изделий имеют место значительные потери материалов от коррозии, износа рабочих поверхностей, воздействия высоких температур и агрессивных сред. Эти воздействия воспринимаются в основном поверхностью.

Уровень развития современной техники повышает требования к материалам, работающим в условиях высоких температур, давлений, в различных агрессивных средах. Создание новых материалов для пар трения, подшипников скольжения является актуальной научной проблемой, решение которой направлено на повышение их срока службы в качестве изделий для металлургической и машиностроительной промышленности, работающих в условиях интенсивного износа при высоких температурах.

Одним из способов снижения потерь металла, а также повышения надежности и ресурса изделий является применение различных защитных покрытий. Широко применяют вакуумные технологии нанесения покрытий, например, плазменное нанесение покрытий на

основе сплава Ni-Cr-B-Si с добавкой карбида вольфрама и наночастиц оксида алюминия [1], реактивное распыление в атмосфере низкого давления плазмы композитного покрытия TiN [2], магнетронное распыление в плазме магнетронного разряда тонких пленок Co-Cr-Cu-Fe-Ni [3], магнетронное распыление наноструктурированных покрытий TiN/VN [4]; нанесение защитных покрытий методами газотермического напыления, например, высокоскоростное осаждение порошкообразного материала на основе железа [5], электродуговая металлизация на основе твердого сплава карбонитрида титана и связующего кобальта [6], распыление порошковой проволоки с различным составом [7]. Применяют методы холодного нанесения защитных покрытий, таких как холодное распыление покрытия, например Cu/Cu₂O [8], покрытия из металлокерамики Ti-WC на подложки из нержавеющей стали под действием высокого давления холодного спрея [9]. Также перспективно получение коррозионно-стойких покрытий с применением технологий электрохимического осаждения: нанесение нанокомпозитных пленок ZrO₂ и TiO₂ путем погружения нержавеющей стали в золь-гелевый раствор [10], электролитическое осаждение Co-Cr-W на поверхность низкоуглеродистой стали [11], поверхностная модификация углеродграфитовых материалов плазменным

электролитическим оксидированием [12], модификация поверхности алюминиевых материалов частицами карбида кремния [13], получение оксидных керамикоподобных оксидных покрытий методом плазменного электролитического оксидирования [14–15], гальваническое осаждение композитного покрытия SiC на металлической матрице [16]. Часто проводят нанесение защитных покрытий методами газовой фазы осаждения: физическое осаждение (PVD) из паровой фазы покрытий Ti-Al-Mo-N [17], нанесение тонких пленок TiSiN термическим химическим осаждением из паровой фазы (CVD) [18], осаждение тонких пленок ZnO путем термического разложения (пиролиза) металлоорганических соединений (MOCVD) [19].

Основным преимуществом метода осаждения из газовой фазы являются получение покрытия хорошего качества на изделиях сложной формы, имеющих выступы и изгибы поверхности, внутренние полости, глухие и сквозные отверстия, с применением доступных расходных материалов, в частности металлоорганических соединений (MOC), например хромоорганической жидкости (ХОЖ) «Бархос». С использованием «Бархоса» получают пиролитические карбидохромовые покрытия (ПКХП), имеющие в своей структуре металлический хром, карбиды хрома (Cr_3C_2 , $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3). Уникальные свойства ПКХП (высокая термостойкость, химическая стойкость, износостойкость и твердость), а также технологичность и безотходность процесса нанесения, доступность расходных MOC обуславливают перспективы применения ПКХП в качестве защитного износостойкого покрытия для повышения ресурса работы различных изделий машиностроения, работающих в условиях интенсивного износа [20].

В данной работе приведены результаты исследования ПКХП с целью определения возможности использования ПКХП на стальных изделиях (сталь 40X) при температурах эксплуатации до $1000^\circ C$ с сохранением целостности покрытия со стальной подложкой при отжиге.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований были изготовлены образцы из стали 40X \varnothing 50 мм и толщиной 10 мм. Подготовка образцов проводилась следующим образом: обезжиривание, промывка дистиллированной водой, химическое травление в 36% соляной кислоте в течение 10–20 секунд при температуре травления $15\text{--}25^\circ C$, промывка водой, сушка теплым сжатым воздухом.

ПКХП наносили в реакторе установки ПКХП методом химического осаждения из паровой фазы термическим разложением MOC (ХОЖ «Бархос»). Состав расходной ХОЖ «Бархос» (массовая доля):

- хромоорганические соединения – не менее 94% (в том числе содержание хрома не менее 16%);
- органические примеси – не более 6%.

При подаче в реактор MOC переводится в испарителе до парообразного состояния ($T = 240\text{--}260^\circ C$), пары MOC контактируют в вакуумном реакторе с подложкой образцов, нагретой до температуры $450\text{--}470^\circ C$, необходимой для разложения паров ХОЖ «Бархос» и осаждения на подложке хрома или его соединений. Образующиеся при этом газообразные продукты откачиваются из зоны реакции и конденсируются в азотной ловушке. Схема нанесения ПКХП представлена на рис. 1.

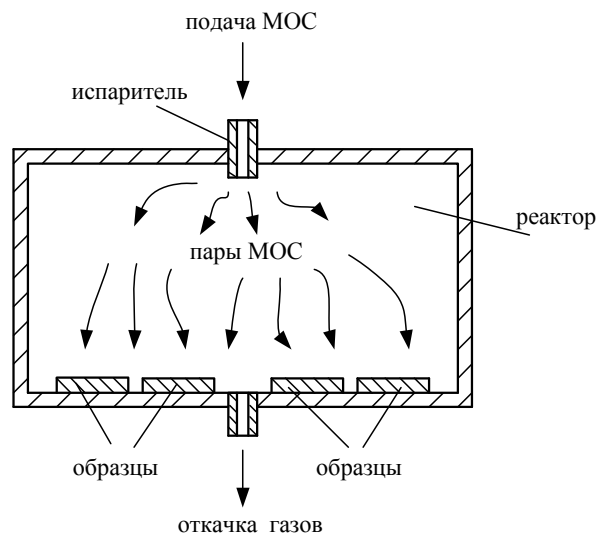


Рис. 1. Схема нанесения ПКХП.

Для получения идентичного покрытия на поверхности (торцевую и цилиндрическую) всех образцов ПКХП нанесли одной садкой, за одну операцию в реакционной камере (рис. 1) при следующих режимах: температура подложки (образцов) $450\text{--}470^\circ C$; давление в реакторе – 10–20 Па; продолжительность процесса – предварительный нагрев 1 час, 3 часа подачи ХОЖ «Бархос»; скорость нанесения (расход ХОЖ) – 150 г/час. После завершения процесса нанесения ПКХП образцы охлаждали и извлекали из реактора. Затем образцы с нанесенным покрытием подвергали отжигу на воздухе в муфельной печи ВТП-0,6 и в вакуумной электропечи СЭНВЭ-5,5/15-И1 (оборудование центра коллективного пользования (ЦКП) «Порошковое материаловедение и наноматериалы»). Для проведения каждого режима отжига на воздухе и в вакууме при

дискретных значениях температуры 700, 800, 900, 1000°C использовали отдельные образцы. Время выдержки после достижения установленных температур отжига составляло 2 часа. Продолжительность отжига определяется временем формирования износостойких карбидных фаз (Cr_3C_2 , Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3) в исходном аморфном ПКХП в процессе отжига. Одно кольцо с ПКХП (исходное) отжигу не подвергали.

Для получения изображений поверхности ПКХП и определения элементного состава использовали растровый электронный микроскоп FEI Quanta 600 FEG с системой рентгеновского микроанализа TRIDENT XM 4. Для получения изображений поверхности использовали режим вторичных электронов и режим высокого вакуума (около 10^5 мбар). Ускоряющее напряжение электронов –20 кэВ. Определение элементного состава проводили в трех точках ПКХП с использованием энергодисперсионного спектрометра рентгеновского излучения. Спектральное разрешение энергодисперсионного детектора – 130 эВ. Количественный анализ проводили путем сравнения интенсивностей излучения эталонного элемента I_0 с имеющейся I . Глубина анализа при ускоряющем напряжении электронов 20 кэВ – до 1 мкм.

Для проведения металлографических исследований ПКХП кольцо разрезали под углом 90° к поверхности, вырезая из него сектор с углом 30°, после чего делали шлиф с использованием смолы. Металлографические исследования ПКХП проводили с использованием оптического микроскопа OLYMPUS PME3 фирмы LECO, анализатора изображения IA32. Измеряли толщину ПКХП, применяя анализатор изображений на шлифах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для каждого образца были получены изображения поверхности ПКХП и спектры энергодисперсионного детектора по трем участкам поверхности ПКХП площадью $\sim 150 \times 150$ мкм. На рис. 2–6 представлены примеры изображения поверхности ПКХП исходного образца и образцов по каждому из режимов отжига.

Поверхность характеризуется глобулярной структурой с размером глобул до 15 мкм, что позволяет предположить наличие столбчатой микроструктуры. Каждая из глобул состоит из нескольких столбчатых кристаллитов диаметром 0,5–1 мкм. Между крупными скоплениями кристаллитов расположены вертикальные поры толщиной до 1 мкм (рис. 2).

Проведение отжига при 700°C приводит к спеканию структуры покрытия: значительно уменьшается шероховатость и улучшается однородность морфологии поверхности. В покрытии практически исчезают глобулярная структура и большая часть вертикальных пор на их границах. В покрытии появляется структура из вытянутых зерен и отдельных кристаллитов размером до 5 мкм. Значительных отличий структуры поверхности покрытия после отжига на воздухе и в вакууме при 700°C не выявлено (рис. 3).

После отжига при 800°C на воздухе глобулярная структура покрытия и поры на границах глобул исчезают. На поверхности появляются мелкие пластинчатые зерна субмикронного размера (предположительно Cr_7C_3). При этом после отжига в вакууме структура покрытия отличается. Для нее характерны зерна размером до 5 мкм (рис. 4).

При увеличении температуры отжига до 900°C на поверхности покрытия наблюдается однородная структура из мелких пластинчатых зерен. После отжига в вакууме на поверхности также наблюдается мелкозернистая структура, однако покрытие сохраняет исходный рельеф, характерный для покрытия с глобулярной структурой (рис. 5).

В результате проведения отжига при температуре 1000°C на воздухе островки пленки приобретают более вытянутую форму, увеличиваются в размерах и покрывают всю поверхность, в структуре покрытия появляются продольные трещины. Это может быть связано с окислением включений Cr. После отжига в вакууме происходит рост отдельных зерен до микрометрового размера, сопровождающийся появлением областей с мелкозернистой структурой и более крупных зерен (рис. 6).

Результаты определения элементного состава поверхности ПКХП (усредненные значения по каждому из трех участков поверхности) после отжига на воздухе представлены в виде графиков на рис. 7, после отжига в вакууме – на рис. 8.

При отжиге на воздухе увеличение температуры отжига приводит к возрастанию содержания кислорода в покрытии (от 5 вес.% в покрытии без отжига до 35 вес.% при температуре 1000°C), при этом содержание углерода падает от 35 до 8 вес.%. Содержание хрома практически не отличается от значения содержания в исходном покрытии и при различных температурах отжига составляет ~ 65 вес.%. Увеличение содержания кислорода и уменьшение содержания углерода позволяют предположить формирование фрагментарной пленки оксида хрома и образование CO_2 .

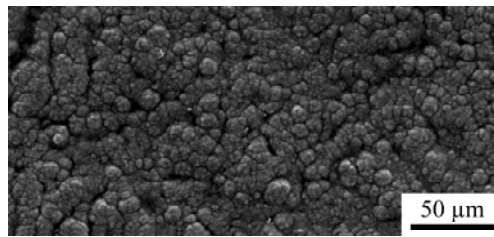


Рис. 2. РЭМ-изображение участка поверхности ПКХП исходного образца.

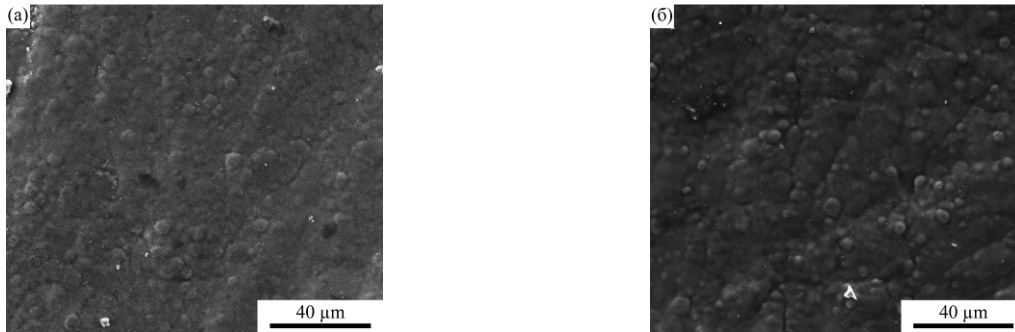


Рис. 3. РЭМ-изображение участка поверхности ПКХП (а) после отжига на воздухе при 700°C; (б) после отжига в вакууме при 700°C.

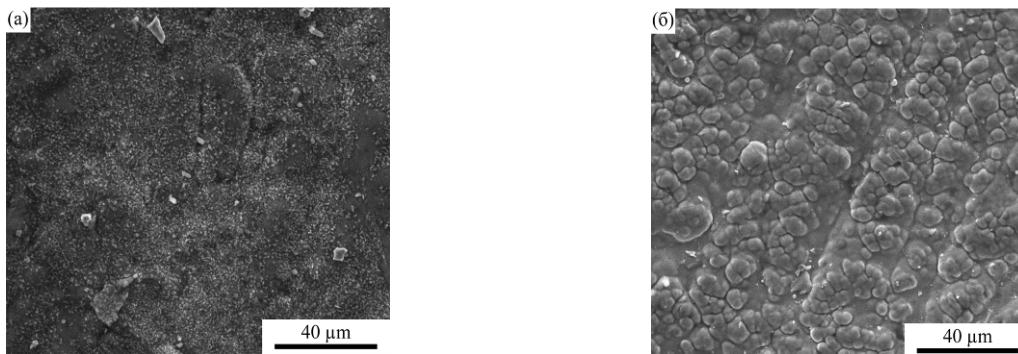


Рис. 4. РЭМ-изображение участка поверхности ПКХП (а) после отжига на воздухе при 800°C; (б) после отжига в вакууме при 800°C.

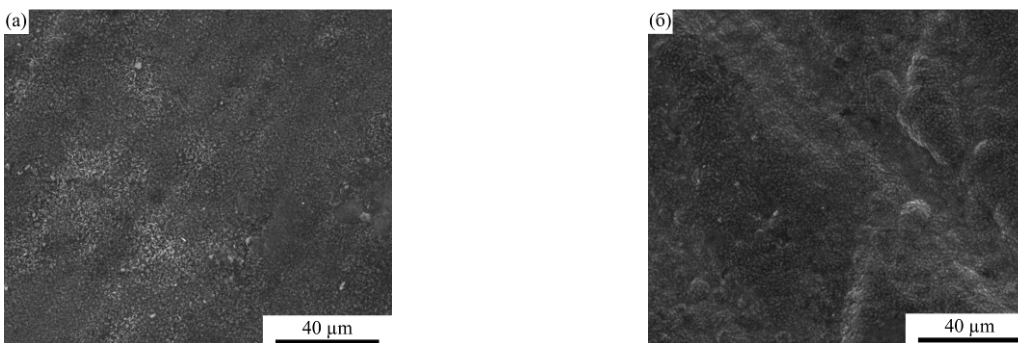


Рис. 5. РЭМ-изображение участка поверхности ПКХП (а) после отжига на воздухе при 900°C; (б) после отжига в вакууме при 900°C.

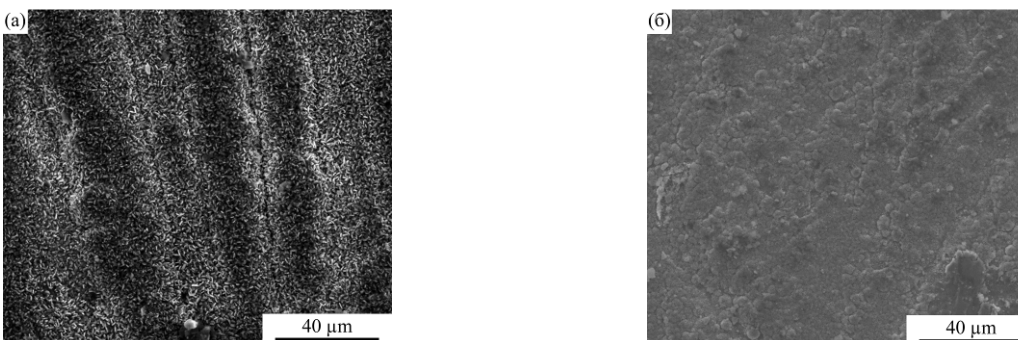


Рис. 6. РЭМ-изображение участка поверхности ПКХП (а) после отжига на воздухе при 1000°C; (б) после отжига в вакууме при 1000°C.

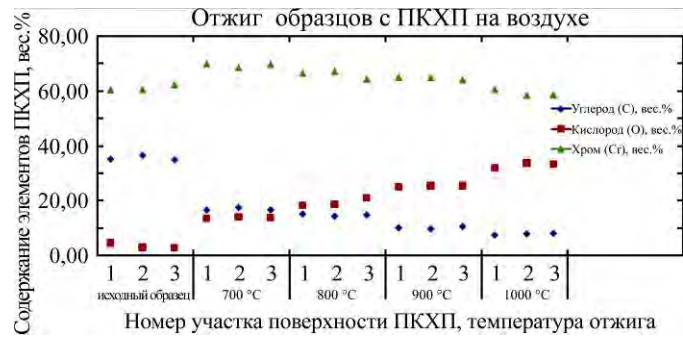


Рис. 7. Графическое распределение элементов поверхности ПКХП после отжига на воздухе.

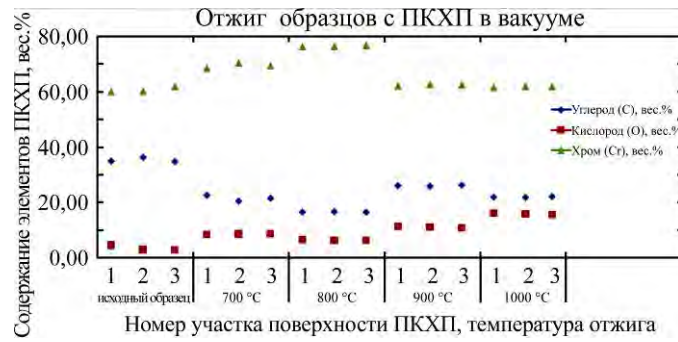


Рис. 8. Графическое распределение элементов поверхности ПКХП после отжига в вакууме.

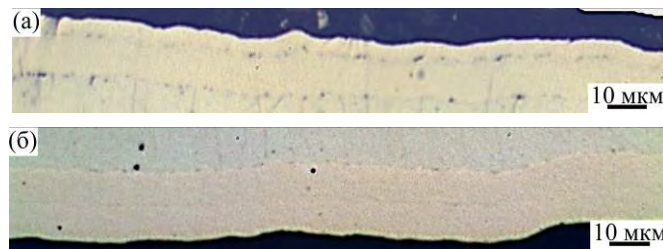


Рис. 9. ПКХП после отжига (а) на воздухе при 700°C; (б) в вакууме при 700°C.

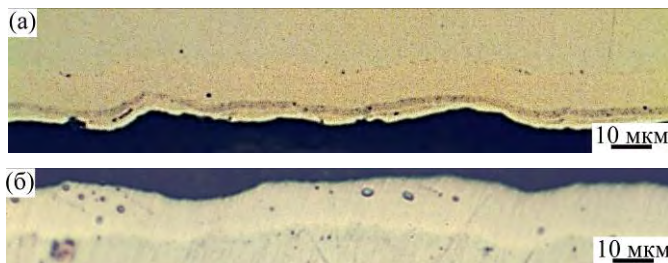


Рис. 10. ПКХП после отжига (а) на воздухе при 800°C; (б) в вакууме при 800°C.

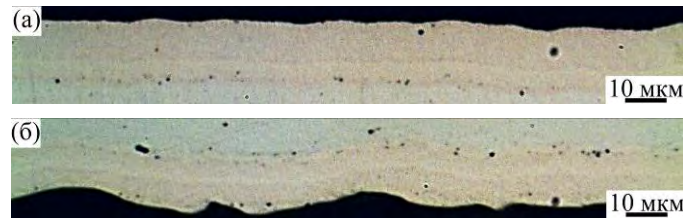


Рис. 11. ПКХП после отжига (а) на воздухе при 900°C; (б) в вакууме при 900°C.

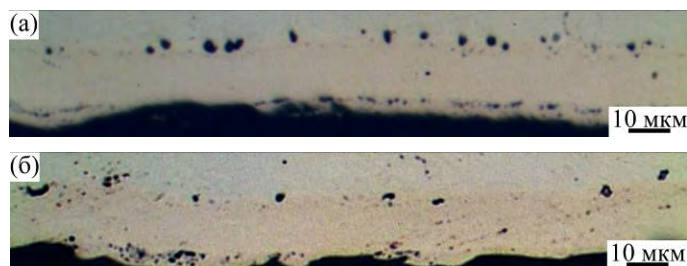


Рис. 12. ПКХП после отжига (а) на воздухе при 1000°C; (б) в вакууме при 1000°C.

При отжиге в вакууме содержание кислорода увеличивается от 5 вес.% в покрытии без отжига до 15 вес.% при температуре 1000°C, а углерода – уменьшается от 35 до 17 вес.%. Содержание хрома – 60 вес.% – практически идентично в исходном образце и после отжига при 1000°C.

При металлографических исследованиях ПКХП получение снимков покрытия на поперечных шлифах проводили от центра кольца к периферии при 200-кратном увеличении. Делали три снимка по направлению от центра кольца к периферии. На рис. 9–12 представлены фотографии покрытия (по средней линии кольца) на образцах, прошедших режимы отжига в воздухе и вакууме.

Исследование поперечных шлифов показало, что после отжига на воздухе при 700°C покрытие имеет плотную структуру с разделением покрытия на две части и наличием отдельных пор в переходном к стальной основе слое. После отжига в вакууме при 700°C покрытие имеет плотную беспористую структуру толщиной около 20 мкм. Также заметно разделение на два приблизительно равных по толщине слоя. Отслоений покрытия в обоих случаях отжига от стальной основы не наблюдается.

При увеличении температуры отжига до 800°C на воздухе в покрытии происходит формирование поверхностного слоя толщиной до 5 мкм, включающего предположительно оксид свободного металлического хрома. После отжига в вакууме при той же температуре покрытие сохраняет целостную структуру. После отжига при 800°C отслоений покрытия от стальной основы не наблюдается.

После отжига при 900°C на воздухе структура покрытия более однородная, чем после отжига при 800°C. Заметны два слоя покрытия: внутренний – толщиной до 7 мкм и внешний – толщиной до 15 мкм. После отжига в вакууме при 900°C покрытие имеет схожую структуру из двух слоев, однако внешний слой приблизительно равен по толщине внутреннему. Замечены отдельные поры в переходном слое, но отслоений покрытия от стальной основы при отжиге 900°C не наблюдается.

После отжига при 1000°C на воздухе в покрытии на поверхности формируется пористая тонкая пленка, предположительно оксида, также поры появляются в переходном с основной слое. После отжига в вакууме при 1000°C наблюдается аналогичный результат. Отслоения покрытия при отжиге 1000°C не наблюдается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ элементного состава поверхности ПКХП, рентгеноструктурные и металлографические исследования ПКХП, полученных

осаждением из газовой фазы с применением хромосодержащей металлоорганической жидкости «Бархос» на стальной подложке, после проведенного отжига показал следующие результаты.

Отжиг ПКХП при температуре от 700 до 1000°C как на воздухе, так и в вакууме приводит к возрастанию содержания кислорода в покрытии от 5 до 35 вес.% (на воздухе) и до 15 вес.% (в вакууме), содержание углерода падает от 35 до 8 вес.% (на воздухе) и 17 вес.% (в вакууме), содержание хрома практически составляет 60–65 вес.%.

В процессе отжига покрытия при 700°C на воздухе и в вакууме происходят спекание структуры и сглаживание поверхности по сравнению с исходной (без применения отжига), улучшается морфологическая однородность поверхности. При температуре отжига 800°C на воздухе поры на границах глобул исчезают, появляются мелкие пластинчатые зерна, предположительно Cr_7C_3 , и происходит формирование поверхностного слоя с оксидом хрома. Отжиг ПКХП при 900°C как на воздухе, так и в вакууме приводит к образованию более однородной мелкозернистой пластинчатой структуры поверхности покрытия. При температуре отжига ПКХП 800–900°C покрытие сохраняет достаточно целостную структуру. Отжиг ПКХП при 1000°C на воздухе и в вакууме приводит к появлению незначительных продольных трещин и формированию отдельных пор как на поверхности покрытия, так и в переходном слое со стальной подложкой.

Проведенные в работе исследования показывают, что термическое воздействие на ПКХП продолжительного отжига при температуре 1000°C не приводит к отслоению покрытия от стальной подложки и нарушению его целостности. Это подтверждает возможность использования пиролитических карбидохромовых покрытий на стальных изделиях (например, из стали 40X) при температурах эксплуатации вплоть до 1000°C.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность доктору технических наук С.А. Оглезневой руководителю ЦКП «Порошковое материаловедение и наноматериалы» Пермского национального исследовательского политехнического университета (Пермь, Российская Федерация) за техническую поддержку и предоставленное оборудование.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ,

уникальный идентификатор Соглашения
RFMEFI57718X0288.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kravchenko I.N., Kolomeichenko A.V., Sharifullin S.N., Kuznetsov Yu.A. et al. *J Phys Conf Ser.* 2018, **1058**, 012046. DOI: 10.1088/1742-6596/1058/1/012046.
2. Xiujuan Fan, Geoffrey Darut, Marie-Pierre Planche, Xiaohua Feng et al. *J Therm Spray Tech.* 2019, **28**(1–2), 265–272. <https://doi.org/10.1007/s11666-018-0777-0>
3. Shaginyan L.R., Britun V.F., Krapivka N.A., Firstov S.A. et al. *Powder Metall Met Ceram.* 2018, **57**(5–6), 293–300. <https://doi.org/10.1007/s11106-018-9982-0>.
4. Yang Qi, Bielawski Mariusz, McKellar Robert C. *Metallography, Microstructure, and Analysis.* 2012, **1**(3–4), 150–157. <https://doi.org/10.1007/s13632-012-0025-9>.
5. Bakaeva R.D., Baldaev L.Kh., Ishmukhametov D.Z., Rashkovskii A.Yu. *Metallurgist.* 2018, **62**(7–8), 707–713. <https://doi.org/10.1007/s11015-018-0712-0>
6. Stolin A.M., Bazhin P.M., Mikheyev M.V., Averichev O.A. et al. *Weld Int.* 2015, **29**(8), 657–660. <https://doi.org/10.1080/09507116.2014.960703>.
7. Lyalyakin V.P., Murzaev V.P., Solovev R.Yu., Slinko D.B. *Weld Int.* 2017, **31**(9), 729–732. DOI: 10.1080/09507116.2017.1315078.
8. Rui Ding, Xiangbo Li, Jia Wang, Weihua Li et al. *J Mater Eng Perform.* 2018, **27**(11), 5947–5963. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3580-7>.
9. Tang J., Saha G.C., Richter P., Kondás J. et al. *J Therm Spray Technol.* 2018, **27**(11), 1153–1164. <https://doi.org/10.1007/s11666-018-0762-7>.
10. Bu A., Ji G., Liu Q., Shi Z. *J Mater Eng Perform.* 2018, **27**(10), 5321–5328. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3639-5>.
11. Kuznetsov V.V., Filatova E.A., Telezhkina A.V., Kruglikov S.S. *J Solid State Electrochem.* 2018, **22**(7), 2267–2276. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-3929-8>.
12. Другов П.Н., Яковлев С.И., Кравецкий Г.А. *Вестник МГТУ. Серия Машиностроение.* 1992, (2), 25–34.
13. Markov M.A., Previslov S.N., Krasikov A.V., Gerashchenkov D.A. et al. *Russ J Appl Chem.* 2018, **91**(4), 543–549. <https://doi.org/10.1134/S107042721804002X>.
14. Savushkina S.V., Ashmarin A.A., Apelfeld A.V., Borisov A.M. et al. *J Phys Conf Ser.* 2017, **857**, 012037. Conference 1. DOI: [10.1088/1742-6596/857/1/012037](https://doi.org/10.1088/1742-6596/857/1/012037).
15. Agureev L., Savushkina S., Ashmarin A., Borisov A. *Metals.* 2018, **8**, 459–461. DOI: 10.3390/met8060459
16. Ji R., Liu Y., Xu C., Li X. et al. *Int J Adv Manuf Tech.* 2017, **89**(5–8), 1875–1886. <https://doi.org/10.1007/s00170-016-9244-6>.
17. Sergevnin V.S., Blinkov I.V., Belov D.S., Smirnov N.I. et al. *Int J Adv Manuf Tech.* 2018, **98**(1–4), 593–601. <https://doi.org/10.1007/s00170-018-2235-z>.
18. Guha S., Das S., Bandyopadhyay A. et al. *Appl Phys A.* 2018, **124**:35. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1455-7>.
19. Olofinjana B., Mbamara U.S., Ajayi O., Lorenzo-Martin C. et al. *Friction.* 2017, **5**(4), 402–413. <https://doi.org/10.1007/s40544-017-0154-x>.
20. Vasin V.A., Krit B.L., Nevrovskii V.A., Somov O.V. et al. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2016, **52**(5), 475–479. <https://doi.org/10.3103/S1068375516050136>.

Summary

Results of the elemental composition detection, of the X-ray diffraction analysis, and of metallographic research on pyrolytic chromium-carbide coatings (PCCC) are presented in the article. Coatings on a steel substrate are obtained by deposition from a gas phase using "BARHOS"s (a chrome-containing metalorganic liquid) and by further annealing at 700–1000°C on air and in a vacuum. The research showed good prospects for PCCC to be used for modification of the steel products surface that are operated at temperatures up to 1000°C.

Keywords: pyrolytic chromium-carbide coatings, annealing, coating thickness.