Том 60, Номер 2

ISSN 0044-1856 Март – Апрель 2024



ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ





Том 60, номер 2, 2024

Физико-химические процессы на межфазных границах	
Молекулярный анализ понятия расклинивающего давления в двухфазных пористых системах	
Е.С. Зайцева, Ю.К.Товбин	115
Гидрофобные покрытия на основе органоалкоксисиланов	
В. М. Акулова, А. Е. Соломянский, Г. Б. Мельникова, З. С. Гурина, В. Е. Агабеков	130
Физико-химическое исследование адсорбции ионов меди(II) углеродными сорбентами	
В. И. Дударев, Е. Г. Филатова	136
Равновесия и термодинамические характеристики ионного обмена в системе иминокарбоксильный ионообменник — катион-комплексообразователь (II) — глутаминовая кислота	
Л. П. Бондарева, А. В. Астапов, Ю. С. Перегудов, О. Ю. Стрельникова	143
Анализ структурных трансформаций и состояния воды в микрофильтрационной полиамидной мембране	
С. И. Лазарев, Ю. М. Головин, Д. Н. Коновалов, Э. Ю. Яновская, Д. С. Лазарев	150
Контроль стабильности металл-органических каркасных структур методом кварцекристаллического микровзвешивания на кварцевых резонаторах продольных колебаний	
В. Н. Симонов, А. А. Фомкин, А. В. Школин, И. Е. Меньщиков, О. В. Соловцова, М. К. Князева, А. А. Ширяев	160
Наноразмерные и наноструктурированные материалы и покрытия	
Фотоэлектрокаталитическая активность тонкопленочных фотоанодов WO ₃	
В. В. Емец, В. А. Гринберг, А. А. Аверин, А. А. Ширяев	174
О применении критерия манна—уитни к исследованию процессов самоорганизации нанодисперсных сред	
Н. И. Сидняев, Л. С. Скляринский	182

Новые вещества, материалы и покрытия

Физико-химическая механика поверхностных слоев антифрикционного материала, функционирующего в поверхностно-активной смазочной среде

Л. И. Куксенова, В. И. Савенко

Влияние плотности тока импульса плазменно-электролитического оксидирования титана BT1-0 в силикатно-фосфатном электролите на защитные свойства формируемых покрытий	
А. А. Касач, Е. О. Богдан, А. А. Ширвель, А. В. Поспелов, И. И. Курило	209
Исследование свойств вакуумно-дуговых покрытий на основе системы оксида алюминия	
А. А. Тулина, А. Ю. Назаров, Е. А. Корзникова, К. Н. Рамазанов, М. С. Сыртанов, Р. К. Нафиков, В. Р. Мухамадеев	219

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2024, том 60, № 2, с. 115–129

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.12+536.77

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АНАЛИЗ ПОНЯТИЯ РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ В ДВУХФАЗНЫХ ПОРИСТЫХ СИСТЕМАХ

© 2024 г. Е. С. Зайцева^{*a*}, Ю. К. Товбин^{*a*,*}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 09.09.2023 г. После доработки 01.10.2023 г. Принята к публикации 05.10.2023 г.

Проведен анализ молекулярных двухфазных распределений внутри щелевидной и цилиндрических пор с однородными стенками в широком диапазоне давлений и температур, когда в ней находятся жидкость и пар. Стенки пор считаются недеформируемыми, они формируют внешнее поле для флюида. Состояние обеих фаз "жидкость в поре" и "пар в поре" удовлетворяют равенству химического потенциала с химическим потенциалом объемной фазы и между собой. Расчет распределений молекул проведен в рамках модели решеточного газа (МРГ) с простейшим парным потенциалом взаимодействия ближайших соседей. Распределение плотности молекул в неоднородном поле стенок пор связано с локальными распрелелениями лвух вилов лавлений: изотермического, связанного с химическим потенциалом системы, и внутреннего механического давления (или давления расширения в терминах МРГ). Разность каждого из двух видов давлений с соответствующим давлением в объемной фазе определяет расклинивающее давление, которое активно используется при термодинамической интерпретации характеристик тонких прослоек в зависимости от их ширины. Теория позволяет учесть влияние потенциала взаимодействия адсорбент-адсорбат и его протяженности, отличие геометрии поры от исходной щелевидной формы, температуры, на значения расклинивающего давления. Молекулярная теория на базе МРГ позволила дать термодинамический анализ расклинивающего давления как характеристики ограниченных систем, отличающихся от макроскопических систем. Показано, что понятие расклинивающего давления в двухфазной системе может быть расширено на любые плотности флюида (от пара до жидкости) и на любые геометрии пор.

Ключевые слова: молекулярно-статистическая теория, малые системы, поры, размерный фактор, расклинивающее давление

DOI: 10.31857/S0044185624020011, EDN: NRJLKR

введение

Понятие расклинивающего давления П [1] активно используется при анализе гистерезиса процесса адсорбции и десорбции, а также гистерезиса краевых углов на открытых поверхностях в задачах смачивания поверхностей и во многих других вопросах [1-3]. Молекулярный анализ понятия П проводился ранее методами молекулярной теории [3–6]. Основным ограничением этих работ была проблема учета строго химического равновесия с объемной фазой. В работе [7] молекулярный анализ понятия П был проведен в рамках молекулярной дискретно-континуальной теории на базе модели решеточного газа (МРГ), которая по своему построению обязательно сохраняет химическое равновесие в системе. Было получено, что возможно существо-

вание двух видов расклинивающего давления по отношению к изотермическому (выражаемому через химический потенциал) и внутреннему механическому (выражаемому через давление расширения) давлениям в объемной фазе. Оба вида расклинивающего давления могут быть введены для флюида произвольной плотности (от пара до жидкости) и для пор любой геометрии при их достаточной ширине, а не только для жидкости по отношению к щелевидной геометрии системы. Уменьшение характерного размера поры увеличивает величину расклинивающего давления. Чем больше потенциал взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом, тем выше величина расклиниваюшего давления. Уменьшение протяженности потенциала адсорбент-адсорбат уменьшает величину расклинивающего давления из-за разного характера его убывания от стенки вглубь поры. С уменьшением температуры расклинивающее давление, полученное через химический потенциал, не меняется, а расклинивающее давление, полученное через внутренние давления, уменьшается в жидкости и увеличивается в паре.

Эти же термодинамические аспекты по анализу величины П с микроскопической точки зрения рассматриваются в данной работе для двухфазных систем флюида, находяшегося внутри щелевидных и цилиндрических пор (см. Приложение). Также использована молекулярная теория на базе МРГ, которая позволяет с единой точки зрения рассматривать три агрегатных состояния системы: расслаивающийся пар и жидкость, а также стенки пор. Проведен анализ молекулярных двухфазных распределений внутри щелевидной и цилиндрической пор с однородными стенками, формирующими внешнее поле для флюида. Состояние фаз "жидкость в поре" и "пар в поре" определяется согласно условию, что обе "фазы в поре" находятся в химическом равновесии с насыщенным паром в объеме, что соответствует исходному определению расклинивающего давления по Дерягину с прямой связью с объемной фазой.

Двухфазные состояния хорошо известны в адсорбции [9–12], которые традиционно связываются с заполненными и свободными порами при данном внешнем давлении адсорбата. Их одновременное присутствие в пористой системе определяется размером данного локального участка пор, имеющих давление насыщенного пара Р_s(H) для пор шириной H. Для пор шириной $H_1 > H$ пора шириной H_1 свободна, а при $H_2 \le H$ пора шириной H_2 – заполнена ($H_1 > H_2$). Долгое время интерпретация этих закономерностей связывалось с уравнением Кельвина. Однако, в конце 20 века экспериментальные и теоретические исследования однозначно показали, что уравнение Кельвина является некорректным, и оно было исключено из процедур обработки экспериментальных данных в порометрии [9, 13, 14].

Понятие расклинивающего давления Π было введено для макроскопических систем, которые являются аналогами щелевидных пор. Оно было введено двумя способами [1], которые не являются идентичными. Первый способ определяет $\Pi = P_1 - P_0$, как разность между давлениями в прослойке на поверхности стенки P_1 (в ограниченной по высоте щели) и в объемной фазе P_0 , чтобы обеспечить механическое равновесие прослойки (стр. 31–32 [1]), и через разность давлений на прослойку в жидкой и парообразной (в газовом пузырьке) фазах (стр. 32–33 [1]), здесь разность $P_1 - P_0$ заменяется уравнением Лапласа–Юнга, и считается выполненным условие химического равновесия $\Pi = -RTln(P / P_s) / v_0$, где P_s – давление насыщенного пара, v_0 – объем, приходящийся на молекулу.

Анализ термодинамической части понятия расклинивающего лавления. как термолинамической характеристики ограниченной по размеру системы обсуждается в Приложении. Следует отметить, что эти две ситуации возникли из-за использования в термодинамических подходах представления о квазистатическом процессе, который является основным процессом в равновесной термодинамике, и он не различает времена релаксации процессов переноса импульса (уравнения гидродинамики) и массы (уравнения диффузии) [15]. В такой ситуации условия механического равновесия считаются эквивалентными условию химического равновесия, хотя времена релаксации давления и химического потенциала в парожидкостных системах отличаются от трех-четырех порядков и более [15, 16].

В работе сопоставлены обе размерные зависимости от ширины поры *H*, введенные для механического (внутреннего) и изотермического (внешнего) давлений. Основы МРГ многократно публиковались, поэтому ниже дано краткое их напоминание. В расчетах варьируются характеристики потенциала адсорбат—адсорбент, а также геометрия пор и температура. В адсорбционных системах стенки пор считают инертными, что относится к сильнонеравновесным состояниям, т.к. между компонентами твердого тела и адсорбатом нет обмена частиц, а состояние адсорбента слабо меняется под влиянием адсорбата.

МОДЕЛЬ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА

В расчетах используется простейший вариант МРГ с учетом взаимодействия ближайших соседей в квазихимическом приближении (КХП) на жесткой решеточной структуре с числом соседей z = 6 [7–9, 15]. Рассматривается система, представляющая собой поровое пространство шириной H, которое разбивается на ячейки со стороной λ (λ – среднее расстояние между молекулами в жидкой фазе). Все размеры в статье представлены в безразмерных величинах, нормированных на величину λ . Ячейки объединяются по номеру монослоя q (плоского в щелевидной поре и цилиндрического в цилиндрической поре), отсчитываемого от стенки поры, $1 \le q \le H/2$, где q = 1 — монослой у стенки, q = H/2 — монослой в центре поры. Также ячейки объединяются по типу узлов f (всего t типов: $1 \le f \le t$).

Узлы одного типа f обладают общими физико-химическими свойствами, т.е. между собой они образуют однородную область. Под общий тип f объединяются узлы, которые имеют одинаковое структурное окружение, например, удаленность от стенки поры. В случае однородной поверхности стенок пор и однофазного состояния флюида все узлы одного монослоя q имеют одинаковую плотность, т.е. имеют один и тот же тип f. В настоящей работе рассматривается однородная поверхность стенок пор и двухфазное состояние флюида в поре (см. рис. 1) (без рассмотрения переходной области между "паром в поре" и "жидкостью в поре"), в которой число типов узлов f в монослое удваивается, так что плотность отличается со стороны "пара в поре" и со стороны "жидкости в поре". В итоге, общее число типов узлов в системе N равно удвоенному числу монослоев между стенкой поры и центром поры: N = H.

Каждый тип узлов f составляет долю F_f от общего числа узлов в системе: $\sum_{f=1}^{t} F_f = 1$. В случае двух фаз в щелевидной поре значения F_f для всех f равны: $F_f = 1 / H$ (выражение записано для случая полной симметрии относительно одинаковых однородных стенок пор), в случае двух фаз в цилиндрических порах величина F_f зависит от радиуса кривизны $R_{q|f}$ соответствующего монослоя q, в котором лежит узел типа f: $F_f = 4R_{q|f} / H$.

Каждый узел системы f имеет всего z число связей с окружающими узлами, т.е. имеет z число ближайших соседей. Число связей одного узла типа f с узлами типа g обозначим как z_{fg} . Для них выполняется баланс: $\sum_{g} z_{fg} = z$.

Система уравнений на равновесное распределение молекул имеет общую структуру для щелевидных и цилиндрических пор, отличающихся значениями чисел z_{fg} ($g \neq f$) и долями узлов разного типа F_f . Выполняется баланс $F_f z_{fg} = F_g z_{gf}$. Также в цилиндрических порах выполняются следующие зависимости от радиуса кривизны цилиндрического монослоя q, $R_{q|f}$, для чисел пар внутри одного монослоя f, z_{ff} и между соседними монослоями $f \pm 1$, $z_{ff\pm 1}$ (по аналогии с [15]):

$$z_{ff-1}(R_{q|f}) = z^*_{ff\pm 1}(1-1/R_{q|f}),$$

$$z_{ff+1}(R_{q|f}) = z^*_{ff\pm 1},$$
(1a)

$$z_{ff}(R_{q|f}) = z_{ff}^* - z_{ff\pm 1}^* (1-2) / R_{q|f}$$
(16)

где $z_{ff\pm 1}^*$ и z_{ff}^* – числа пар на плоской решетке, т.е. при $R_{q|f} \to \infty$; данный набор числа пар отвечает термодинамическим построениям.

Состояния фаз "жидкость в поре" и "пар в поре", и в частности, локальные плотности в узлах f, θ_f определяются согласно условию, что обе "фазы в поре" находятся в химическом равновесии с насыщенным паром в объеме, что соответствует исходному определению расклинивающего давления [1]. Состояние насыщенного пара в объеме определяется по положению секущей Максвелла относительно изотермы для химического потенциала (см. работы [8, 15]).

Тогда молекулярные распределения частиц флюида, задаваемые плотностями θ_f частиц A в узлах типа f, $1 \le f \le t$, описываются в КХП следующей системой уравнений

$$a_{f}P = \frac{\theta_{f}}{1 - \theta_{f}}\Lambda_{f}, \quad \Lambda_{f} = \prod_{g \in G(f)} \left(1 + xt_{fg}\right)^{z_{fg}},$$
$$x = \exp(-\beta\varepsilon_{AA}) - 1, \quad t_{fg} = 2\theta_{f} / \left[\delta_{fg} + b_{fg}\right], \quad (2)$$
$$\delta_{fg} = 1 + x\left(1 - \theta_{f} - \theta_{g}\right), \quad b_{fg} = \left[\delta_{fg}^{2} + 4x\theta_{f}\theta_{g}\right]^{1/2},$$

где θ_f^i — вероятность нахождения частицы *i* в узле *f*; t_{fg}^{ij} — условная вероятность нахождения частицы *j* в узле *g* при наличии частицы *i* в соседнем узле *f* (для простоты записи $\theta_f = \theta_f^A$ и $t_{fg} = t_{fg}^{AA}$); *P* — изотермическое давление в объеме или давление насыщенного пара в объеме; $a_f = a^0 \exp(\beta Q_f)$ — константа Генри молекул в узлах *f*, a^0 — предэкспоненциальный фактор, Q_f — потенциал поля стенки в узле *f*, нормированный на ε_{AA} (в настоящей работе задавался потенциал в пристеночном монослое поры $Q = Q_{q=1}$, а в следующих монослоях потенциал рассчитывался как $Q_{2 \leq q \leq h} = Q_{q=1} / q^3$, где h = 9 — монослой поры, до которого действует потенциал стенки поры включительно, $Q_{q>h} = 0$), ε_{AA} — параметр латерального



Рис. 1. Схема разбивки узлов по типам в двухфазной системе в поре шириной *H*.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 60 № 2 2024

взаимодействия ближайших соседей, $\beta = (k_{B}T)^{-1}$, k_{B} – постоянная Больцмана, T – температура. Дополнительно учитываются следующие нормировочные соотношения для парных вероятностей $\theta_{fg}{}^{ij}$, $\theta_{fg}{}^{ij} = \theta_{f}{}^{i}t_{fg}{}^{ij}$ нахождения частиц *i* и *j* на соседних узлах в слоях *f* и *g*: $\theta_{fg}{}^{AA} + \theta_{fg}{}^{AV} = \theta_{f} \equiv \theta_{f}^{A}$ и $\theta_{fg}{}^{VA} + \theta_{fg}{}^{VV} = \theta_{f}^{V} = 1 - \theta_{f}$ (индекс V означает вакансию – свободный узел), а также $\theta_{f}^{A} + \theta_{f}^{V} = 1$. Данная система решается по отношению к величинам плотности и химического потенциала, получаемого при равновесии фаз в объеме при фиксированной температуре. Это позволяет рассчитать локальные слоевые плотности внутри пор со стороны "пара в поре" и "жидкости в поре".

Равновесное распределение частиц по всему множеству узлов $\{\theta_j\}$ находили итерационным методом Ньютона из системы уравнений (2), задавая равенство химического потенциала $\ln(a_0 P)$ в объеме и во всех узлах поры. Точность решения этой системы не менее чем 0.1%. Химический потенциал $\ln(a_0 P)$ сосуществующих газовой и жидкой фаз в объеме определялись с помощью построения Максвелла [8, 17].

Отметим, что те же самые профили плотности стенка — "жидкость в поре" и стенка — "пар в поре" можно также получить, решая отдельно две системы для "жидкости в поре" и "пара в поре" при прежнем условии равенства химического потенциала $\ln(a_0P)$ в объеме и во всех узлах поры. Получаемые два решения отвечают состоянию системы в точках на ветви жидкости и ветви пара изотермы адсорбции в поре, в которых их пересекает прямая на уровне химического потенциала в объеме.

Знание концентрационных профилей $\{\theta_f\}$ между противоположными стенками поры со стороны "жидкости в поре" и со стороны "пара в поре" позволяет ввести для каждой из "фаз в поре" по две усредненные по ширине поры величины расклинивающего давления, получаемые через локальные химические потенциалы $\mu_f(3)$ и через локальные внутренние давления π_f (4), в виде

$$\Pi\left(\mu \mid H\right) = \frac{1}{\nu_0} \sum_f F_f\left(\mu_f - \mu_0\right),$$

$$\mu_f = -\frac{1}{\beta} \ln\left(a_f P(H)\right), \qquad (3)$$

$$\Pi\left(\pi \mid H\right) = \sum_{f} F_{f}(\pi_{f} - \pi_{0}),$$

$${}_{0}\pi_{f} = -\beta^{-1} \ln \theta_{f}^{V} - \frac{1}{2}\beta^{-1} \sum_{g \in G(f)} \ln \left(\frac{\theta_{fg}^{VV}}{\theta_{f}^{V} \theta_{g}^{V}}\right), \quad (4)$$

V

где сумма по *f* ведется по одной из "фаз в поре"; μ_0 и π_0 – химический потенциал и давление молекул в объемной фазе, выражающиеся в данной модели и следующие через плотность объемной фазы θ_0 : $\beta\mu_0 = \ln \theta_0 - \ln (1 - \theta_0) + z \ln(1 + xt^{AA})$, и

$$v_0 \pi_0 = -\beta^{-1} \ln \theta^V - \frac{z\beta^{-1}}{2} \ln \frac{\theta^{VV}}{\left(\theta^V\right)^2}, \quad \theta^V = 1 - \theta_0, \quad \text{где}$$

 v_0 — объем одной ячейки со стороной в межмолекулярное расстояние λ .

УСЛОВИЯ РАСЧЕТА

Рассматривается равновесное парожидкостное расслаивание аргона в объеме при заданной приведенной температуре $\tau = 0.86$, $\tau = T/T_{cr}$, $T_{cr} -$ критическая температура расслаивания аргона в объеме. При том же равновесном для объема химическом потенциале рассматривается жидкое или парообразное состояние аргона в щелевидной поре шириной H и цилиндрической поре диаметром H (измерения в числах монослоев λ , где λ есть среднее расстояние между молекулами в плотной фазе).

Вариант с двухфазной системой демонстрирует важную особенность термодинамического анализа Π – влияние потенциала стенки на внутренние состояния флюида. В полной системе, содержащей прослойку флюида, в щели устанавливается полное фазовое равновесие между паром в объеме и жидкостью в объеме расслаивающего флюида (т.е. есть три равновесия [18]: механическое, тепловое и химическое). В системе также устанавливается химическое равновесие между паром в объеме и паром в поре и между жидкостью в поре и жидкостью в объеме, а также между паром в поре и жидкостью в поре. В то же время между внутренними фазами не реализуется механическое равновесие.

Это различие в их механических состояниях будет компенсировано потенциалом стенки, хотя между этими внутренними фазами есть химическое равновесие. Иными словами, состояние пара и жидкости внутри общей поры формируется не их прямым механическим контактом, а потенциалом стенки поры и химическим потенциалом в объемной фазе.

Потенциал поля стенки составляет в первом монослое q = 1, примыкающем к стенке, величину Q в единицах энергии взаимодействия ε^{AA} и убывает как $Q_q = Q/q^3$ вплоть до монослоя h = 9, так что при q > h прямое взаимодействия молекул аргона со стенкой отсутствует. Параметр h

отражает протяженность действия потенциала адсорбент—адсорбат, например, для потенциала стенки Q = 5 с h = 9 потенциал убывает как 5: 0.63: 0.19: 0.078: 0.04: 0.023: 0.015: 0.0098: 0.0069. Такие малые значения потенциала гарантируют полноту учета влияния потенциала при анализе фазовых состояний адсорбата в порах разной геометрии и гистерезисных явлений по сравнению с общепринятыми оценками h = 5.

Рассматривается парожидкостное расслаивание аргона в щелевидных и цилиндрических порах с шириной/диаметром H = 40 и 100 межмолекулярных расстояний (все расстояния в данной работе представлены, будучи нормированными на среднее расстояние между атомами молекулами в жидкой фазе λ) и при потенциале стенок пор $Q/\epsilon^{AA} = 0, 0.5, 1.5$ и 5. Приведенные значения величины Q отражают диапазон энергий взаимодействия адсобент—адсорбат, встречающихся в адсорбции [9]: 5.0 — аргон-силикагель, 1.5 — полимерные матрицы со слабым притяжением с атомами аргона, 0.5 — плохо смачиваемые полимерные матрицы, содержащие фтор, 0 — отсутствие взаимодействия адсорбата с адсорбентом.

Величины расклинивающего давления приводятся в виде Πv_0 в единицах кал/моль, где v_0 – объем ячейки – фиксированная величина в рассматриваемой жесткой МРГ.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Диапазон возможных двухфазных состояний сосуществующих фаз (плотности и химического потенциала) в поре можно оценить по петле Ван-дер-Ваальса на изотерме адсорбции, по которой также можно определить величины плотностей сосуществующих фаз в поре при заданном химическом потенциале.

На рис. 2 показаны изотермы адсорбции аргона в щелевидной поре шириной H = 40 (кривые 1 и 3) и 100 (2 и 4) и потенциалом стенок пор Q = 0 (1 и 2) и 5 (3 и 4). Для каждой изотермы адсорбции поперек петли Ван-дер-Ваальса сплошной линией проведена своя секущая Максвелла. Данные секущие устанавливаются на уровне химического потенциала, отвечающего давлению насыщенного пара в поре $P_s(H,Q)$ для заданных H и Q. На рис. 2 также пунктирной линией отмечен химический потенциал, соответствующий давлению насыщенного пара в объеме $P_s(bulk)$.

Согласно рис. 2, в отсутствие взаимодействия адсорбата со стенкой Q = 0 (1 и 2) давление насыщенного пара в поре $P_s(H,Q)$ растет с



Рис. 2. Изотермы адсорбции аргона в щелевидной поре шириной H = 40 (1 и 3) и 100 (2 и 4) и потенциалом стенок пор Q = 0 (1 и 2) и 5 (3 и 4) (по обеим осям отложены безразмерные величины).



Рис. 3. Изотермы адсорбции в щелевидной (кривая *1*) и цилиндрической (кривая *2*) порах (по обеим осям отложены безразмерные величины).

уменьшением ширины поры H, т.е. выполняется $P_s(H,Q) \ge P_s(\text{bulk})$ при Q = 0 и любых H. А при адсорбции на смачиваемый силикагель Q = 5 (3 и 4) давление насыщенного пара в поре $P_s(H,Q)$ уменьшается с уменьшением ширины поры H, т.е. выполняется $P_s(H,Q) \le P_s(\text{bulk})$ при Q = 5 и любых H.

Ширина петель Ван-дер-Ваальса на рис. 2 иллюстрирует множество двухфазных состояний в поре при заданном химическом потенциале. В целом, для заданных параметров поры H u Q можно получить двухфазное расслаивание в пределах давлений ниже верхнего экстремума $P_{\max}(H,Q)$ и выше нижнего экстремума $P_{\min}(H,Q)$ соответствующей изотермы адсорбции.

Ниже на рис. З сравниваются изотермы адсорбции аргона в щелевидной (кривая 1) и цилиндрической (2) порах шириной/диаметра H = 100

со смачиваемыми стенками при Q = 1.5. Для каждой изотермы адсорбции поперек петли Ван-дер-Ваальса сплошной линией проведена своя секущая Максвелла (для обеих изотерм l и 2 секущие оказались практически на одном уровне и поэтому слились в одну прямую). Пунктирной линией отмечено давление насыщенного пара в объеме $P_{\rm e}$ (bulk).

В случае цилиндрических пор доля узлов F_f в пристеночной области выше, чем в случае щелевидных пор. Поэтому для цилиндрических пор возрастает влияние пристеночной области на состояние фаз в поре, в частности, растет плотность "жидкости в поре" и "пара в поре". На рис. 3 хорошо видно, что плотность пара на изотерме 2 как при $P_s(H,Q)$, так и при P_s (bulk) для цилиндрической поры заметно выше, чем на изотерме 1 для щелевидной поры. Ниже приведены молекулярные распределения в порах, полученные при фиксированном давлении насыщенного пара в объеме P_s (bulk), что означает, что в случае отсутствия взаимодействия стенок пор с адсорбатом Q = 0 задается давление P ниже давления насыщенного пара в соответствующей поре $P_s(H,Q)$, т.е. смотрится перегретая жидкость в поре, а для смачиваемых стенок, например, при Q = 5, наоборот, задается давление P выше давления насыщенного пара в соответствующей поре $P_s(H,Q)$, т.е. смотрится пересыщенный пар в поре.

На рис. 4 приведены профили плотности (рис. 4a, 4б) и внутреннего давления (рис. 4в, 4г) жидкости (рис. 4a, 4в) и пара (рис. 4б, г) в щелевидной поре шириной H = 40 при потенциале стенок пор Q = 0 (кривая 1), 0.5 (2), 1.5 (3) и 5 (4). На рис. 4г не показана вся область значений $\pi_q v_0$ для кривых 3 и 4, поэтому там, где обрываются



Рис. 4. Профили плотности и внутреннего давления в щелевидной поре (пояснения в тексте) (плотности и номера монослоев отложены по осям в безразмерных величинах).

кривые, указана величина внутреннего давления в монослое q = 1: $\pi_q v_0 = 242$ кал/моль при Q = 1.5и $\pi_q v_0 = 1063$ кал/моль при Q = 5, до которого внутреннее давление $\pi_q v_0$ монотонно растет, начиная с точки обрыва кривой.

Получено, что в отсутствие взаимодействия адсорбата со стенкой Q = 0 (1) концентрация молекул аргона в пристеночной области ниже их концентрации в центре поры как в жидкости (рис. 4а), так и в паре (рис. 4б). В этом случае и внутренние давления (рис. 4в, 4г) в пристеночной области также ниже, чем в центре поры. В отсутствие смачиваемости стенки O = 0.5 (2) концентрация молекул жидкого аргона (рис. 4а) в пристеночной области ниже их концентрации жидкости в центре поры, а концентрация молекул парообразного аргона (рис. 4б) в пристеночной области выше их концентрации пара в центре поры. При смачиваемости стенок O = 1.5 (3) и 5 (4) концентрация молекул аргона в пристеночной области выше их концентрации в центре порыкаквжидкости (рис. 4а), такивпаре (рис. 4б). Внутренние давления в случае наличия взаимодействия адсорбата со стенкой при Q = 0.5 (2), 1.5 (3) и 5 (4) всегда выше в пристеночной области, чем в поре для любого фазового состояния адсорбата. При этом, чем сильнее взаимодействие адсорбата со стенкой, т.е. чем больше Q, тем выше концентрации и внутренние давления адсорбата в пристеночной области.

На рис. 5 приведены профили плотности (рис. 5а) и внутреннего давления (рис. 5б) пара

(a)

в щелевидной поре шириной H = 30 (кривая 1), 100 (2), 10³ (3) и 10⁴ (4) при потенциале стенок пор Q = 1.5. На рис. 5 также показаны профили плотности и внутреннего давления для жидкости в виде вставок на полях рис. 5а и 56 соответственно (вид данных профилей для жидкости не зависит от ширины H).

Согласно рис. 5 локальные плотности (рис. 5а) и внутренние давления (рис. 5б) до монослоя q = 4 включительно совпадают в жидкости и паре. В данной области, $1 \le q \le 4$, локальные плотности (рис. 5а) и внутренние давления (рис. 5б) пара не зависят от ширины поры *H*: все кривые 1-4 совпадают. Данную область можно назвать пристеночной пленкой (отметим, что это не тоже самое, что межфазная прослойка, которой называют флюид по всей ширине поры при рассмотрении расклинивающего давления [1-3]), которая характеризуется однородными свойствами вдоль стенок поры вне зависимости от фазового состояния флюида в центре поры. За пределами данной пленки появляются различия между профилями плотности (рис. 5а) и внутреннего давления (рис. 5б), в жидкости (вставки на рис. 5) и паре (1-4 на рис. 5), а в переходной области стенка – пар появляется размерная зависимость от ширины поры Н для профилей плотности (рис. 5а) и внутреннего давления (рис. 5б): профили сдвигаются к центру поры с ростом Н.

На рис. 6 сравниваются профили плотности (рис. 6а) и внутреннего давления (рис. 6б)

(**б**)



Рис. 5. Профили плотности и внутреннего давления в щелевидной поре различной ширины H = 30 (кривая 1), 100 (2), 10³ (3) и 10⁴ (4) при Q = 1.5 (плотности и номера монослоев отложены по осям в безразмерных величинах).



Рис. 6. Профили плотности и внутреннего давления в щелевидной и цилиндрической порах при H = 100 и Q = 1.5 (плотности и номера монослоев отложены по осям в безразмерных величинах).

в жидкости (кривые 1 и 2) и паре (3 и 4) в щелевидной поре (1 и 3) и в цилиндрической поре (2 и 4) шириной/диаметра H = 100 со смачиваемыми стенками при Q = 1.5.

Согласно рис. 6, отличия между жидкостью в щелевидной поре (1) и жидкостью в цилиндрической поре (2) практически несущественны. Наблюдается отличие между щелевидной и цилиндрической порами в молекулярных распределениях пара в пристеночной области: в случае цилиндрических пор (4) градиент плотности и внутренних давлений сдвинут к центру поры больше, чем в случае щелевидных пор (3).

На рис. 7 приведены изотермы расклинивающего давления Π в щелевидной поре (т.е. размерные зависимости Π от ширины щелевидной поры H) по определениям через химический потенциал $\Pi(\mu)$ (кривая I), через внутреннее давление в жидкости $\Pi(\pi|L)$ (2) и через внутреннее давление в паре $\Pi(\pi|V)$ (3). Ширина щелевидной поры H варьируется от минимального значения $H_{\min} = 30$ до макроскопического $H_{macro} = 10^4$, при котором расклинивающее давление обращается в ноль, при потенциале стенок пор Q = 0 (рис. 7а), 0.5 (рис. 76), 1.5 (рис. 7в) и 5 (рис. 7г).

Определение через химический потенциал дает общее значение $\Pi(\mu)$ (1 на рис. 7) для жидкости в поре и для пара в поре, т.е. данное определение расклинивающего давления дает постоянное значение Π вдоль всей ширины поры, независящее от фазового состояния адсорбата в поре, а зависящее от параметров стенок пор H и Q. Таким образом, в случае нулевого потенциала поля стенок пор Q = 0 (1 на рис. 7а), расклинивающее давление $\Pi(\mu)$ отсутствует в поре для любой ее ширины *H* для любого фазового состояния адсорбата.

Определение через $\Pi(\mu)$ (1) дает наибольшие значения расклинивающего давления Π по сравнению с другими определениями (2, 3), за исключением случая Q = 0 (рис. 7а), когда расклинивающее давление по определению $\Pi(\mu)$ обращается в ноль для любой ширины H.

Определение через внутреннее давление дает два значения для расклинивающего давления: для жидкости в поре $\Pi(\pi|L)$ (2 на рис. 7) и для пара в поре $\Pi(\pi|V)$ (3 на рис. 7), т.к. данное определение расклинивающего давления дает зависимость Π от фазового состояния адсорбата, а значит, в случае двухфазного расслаивания в поре, расклинивающее давление непостоянно вдоль поры. При этом определения $\Pi(\pi|L)$ и $\Pi(\pi|V)$ так же, как и $\Pi(\mu)$, дают зависимость Π от параметров стенок пор H и Q.

Определение через внутреннее давление дает значение Π для жидкости в поре $\Pi(\pi|L)$ по модулю большее, чем для пара в поре $\Pi(\pi|V)$ при любой ширине H.

С ростом потенциала стенки Q относительное отклонение между значения Π по разным определениям сокращается, т.е. разница между различными определениями нивелируется. Так, для ширины поры H = 40 при Q = 0.5 (рис. 76) относительная разница между $\Pi(\mu)$ (1) и $\Pi(\pi|V)$ (3) составляла ($\Pi(\mu) - \Pi(\pi|V)$) / $\Pi(\pi|V) = 5.45$, а при Q = 5 (рис. 7г) та же относительная разница равна 0.15.

Флюид между стенками поры создает либо положительное расклинивающее давление,



Рис. 7. Изотермы расклинивающего давления в щелевидной поре (на оси абсцисс Н отложено в безразмерных единицах).

препятствующее их соединению, либо отрицательное, приводящее к утончению поры в случае ее равновесной ширины. В отсутствие взаимодействия адсорбата с молекулами стенки пор, Q = 0 (рис. 7а), наблюдается разряжение адсорбата у стенки (рис. 4), и тогда мы получаем отрицательные значения расклинивающего давления Π как для жидкости $\Pi(\pi|L)$, так и для пара $\Pi(\pi|V)$. В остальных случаях при ненулевом взаимодействии адсорбата со стенками поры, Q > 0(рис. 76–7г), были получены положительные значения расклинивающего давления Π .

С ростом ширины поры H величина расклинивающего давления Π по обоим определениям уменьшается по модулю, достигая нуля при ширине H^* , величина которой зависит от Q. В отсутствие взаимодействия адсорбата с молекулами стенки пор, Q = 0 (рис. 7а), $H^* = 400$, при Q = 0.5 (рис. 76) $H^* = 3000$, при Q = 1.5 (рис. 7в) $H^* = 8000$, при Q = 5 (рис. 7г) $H^* = 10^5$. Таким образом, чем сильнее поле стенки поры Q, действующее на флюид в ней, тем раньше появляется расклинивающее давление при уменьшении ширины поры H, соответственно тем больше будет Π при заданной ширине H.

Большие значения H^* в данной работе, особенно при Q = 5, связаны с учетом вклада в значение расклинивающего давления Π приповерхностной области с прямым действием поля стенки на молекулы адсорбата (где локальные внутренние давления на несколько порядков превосходят давление в объеме). При малых значениях H существенный вклад в величины расклинивающего давления $\Pi(\pi|L)$, $\Pi(\pi|V)$ дает размерная зависимость плотности и внутренних давлений фаз в поре, полученная в данной работе благодаря учету непрямых взаимодействий между молекулами.

Таким образом, пространство поры можно поделить на три области, дающие вклад в величину расклинивающего давления *П*:

 вклад от пристеночной области в переходной области стенка — флюид с прямым влиянием потенциала стенки поры;

2) вклад от части переходной области стенка флюид без прямого влияния потенциала стенки поры, но с косвенным его влиянием через взаимодействие молекул флюида;

3) вклад от центральной области с однородными свойствами, которые однако могут отличаться от свойств объема при появлении размерных эффектов за счет молекулярных взаимодействий на границе с переходной областью стенка флюид.

Третий вклад демонстрирует, что даже когда переходные области стенка — флюид от противоположных стенок не пересекаются, свойства флюида в центральной области поры может отличаться от его свойств в объеме (этот вклад обычно опускается при рассмотрении расклинивающего давления в работах других авторов).

Первый вклад всегда является преобладающим при наличии потенциала стенки поры, отличного от величины межмолекулярного взаимодействия флюида. Данный вклад демонстрирует, что даже если свойства флюида в центре поры совпадают со свойствами в объеме, расклинивающее давление все еще может быть отлично от нуля. В итоге, благодаря первому вкладу, расклинивающее давление обращается в ноль только когда вклад от пристеночной области становится бесконечно малым. Этот факт также обычно опускается при рассмотрении расклинивающего давления в других работах.

Введенное определение через химический потенциал $\Pi(\mu)$ способно учесть только первый вклад, а определение через внутренние давления $\Pi(\pi)$ позволяет учесть все три вклада.

Ниже сравниваются изотермы расклинивающего давления, определенных как $\Pi(\pi|L)$ (1 и 4), $\Pi(\pi|V)$ (2 и 5) и $\Pi(\mu)$ (кривые 3 и 6), в щелевидных (1–3) и цилиндрических (4–6) порах со смачиваемыми стенками при Q = 1.5.

Согласно рис. 8, для цилиндров (4–6) наблюдается более резкое изменение расклинивающего давления Π с уменьшением ширины/диаметра поры H, чем для щелей (1–3). Также относительная разница между различными определениями Π для цилиндров меньше, чем для щелей, т.е. выбор определения Π играет большую роль для щелевидных пор, чем для цилиндрических. Так, для щелевидной поры шириной H = 100 относительная разница между $\Pi(\mu)$ (3) и $\Pi(\pi | V)$ (2)



Рис. 8. Изотермы расклинивающего давления в щелевидной и цилиндрической порах (на оси абсцисс *H* отложено в безразмерных единицах).

составляла ($\Pi(\mu) - \Pi(\pi|V)$) / $\Pi(\pi|V) = 0.62$, а для цилиндрической поры шириной H = 100 относительная разница между $\Pi(\mu)$ (6) и $\Pi(\pi|V)$ (5) составляла ($\Pi(\mu) - \Pi(\pi|V)$) / $\Pi(\pi|V) = 0.60$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дан термодинамический анализ понятия расклинивающего давления как средней по ширине поры характеристики прослойки в ограниченном объеме, описание которой выходит за рамки понятий макроскопических фаз Гиббса. Использование последних результатов термодинамики малых систем [15, 19] приводит к необходимости учета экспериментальных значений времен релаксаций процессов переноса импульса и массы, что связано с заменой механической модели прослойки, использованной в [1], на термодинамическую. Это выражается в замене в определении расклинивающего давления нормальной компоненты тензора давления на его среднее значение, сохраняя сам принцип введения величины П как избыточной величины давления или функции от него внутри прослойки по отношению к объемной фазе в ограниченной системе.

В *Приложении* сформулированы три фактора, определяющие термодинамическую специфику объектов, в которых можно ввести расклинивающее давление:

 это ограниченный объем систем, когда влиянием стенок в термодинамические потенциалы изучаемых систем нельзя пренебречь;

 наличие химического равновесия с материнской объемной фазой; 3)описание ограниченной системы по аналогии с макрофазами общими для всей системы термодинамическими параметрами. Для простоты изложения рассматривается Л–Д флюид внутри ограниченных щелевидных и цилиндрических пор.

Важно отметить, что щелевидная пора является моделью для широкого круга систем в коллоидной химии, для которых фактор ограниченности объема прослойки не связан однозначно с наличием жесткой связи между двумя поверхностями твердых тел за счет боковых искривленных продолжений или отростков (неконсолидированная система твердых тел) [1-3], как это имеет место в реальных пористых материалах (консолидированная система твердых тел) [9-12]. Несмотря на неоднозначность введения понятия "расклинивающего давления" через разные избыточные функции давления прослойки (через давление в термодинамическом описании (см. ссылки [7, 20, 21] и в данной работе), через нормальные компоненты тензора давления [1] и химический потенциал в [1]), его термодинамическая природа, выражаемая тремя факторами, является важным обобщением подхода Гиббса с одной границей внутри макросистемы на наличие двух и более границ в ограниченных системах. Термин "расклинивающее давление" используется не только для щелевидных прослоек [22], поэтому его применение отражает широту термодинамического подхода к любым геометриям систем, обладающим тремя указанными выше факторами, активно рассматриваемых в коллоидной химии.

Как все малые системы, ограниченный объем прослойки имеет внутри себя неоднородное распределение молекул, вызванное влиянием поверхности твердого тела, вкладом которого нельзя пренебречь. Это приводит к необходимости использовать для расчета расклинивающего давления усредненное значение локальных внутренних давлений по сечению поры. Данное усреднение реализуется во всех молекулярных подходах статистической физики при условии сохранения химического потенциала молекул во всей изучаемой системе. Результаты данной работы полностью коррелируют с построениями работы [5] (теория интегральных уравнений жидкости), основанной на строгом выполнении условия равенства химического потенциала системы, и в определенной мере отражают ее уравнения в отсутствие потенциала между стенками щели (кроме того, в самой статье [5] не

было численных расчетов). Отметим также, что в [5] нет никакого утверждения о необходимости использования нормальной компоненты тензора давления (точно также, как в чисто термодинамическом подходе [21]). Данная работа дает микроскопическую расшифровку термодинамического понятия расклинивающего давления. Тогда как для многих численных техник молекулярной динамики и Монте-Карло выполнение условия постоянства химического потенциала является сложной проблемой [6].

Исследовано расклинивающее давление Леннард—Джонсовского флюида при парожидкостном расслаивании внутри щелевидной и цилиндрической поры заданной ширины H. Состояние флюида в любой области пор заданной ширины H определялось из условия химического равновесия с насыщенным паром в объеме. Распределение плотности молекул в неоднородном поле стенок пор связано с локальными распределениями двух видов давлений: изотермического $\Pi(\mu)$, связанного с химическим потенциалом системы, и внутреннего механического давления $\Pi(\pi)$ (или давления расширения π в терминах МРГ).

В результате определение расклинивающего давления Π через химический потенциал μ показывает, что вклад в величину $\Pi(\mu)$ дает исключительно область поры с прямым влиянием стенок ($q \leq h$). Данный вклад имеет место для любой ширины H, и с ростом H вес данного вклада уменьшается, стремясь к нулю. Чем ниже будет потенциал стенок пор Q, тем быстрее расклинивающее давление обратится в ноль. Для силикагеля Q = 5 расклинивающее давление обращается в ноль только при H порядка $H = 10^5$. В отсутствие взаимодействия стенок пор с адсорбатом Q = 0 расклинивающее давление $\Pi(\mu)$ отсутствует для любой ширины поры H.

Определение расклинивающего давления $\Pi(\pi)$ через внутренние давления в поре показывает, что локальные внутренние давления как в переходной области стенка — флюид, так и в центре поры (в области "фазы в поре") отличаются от внутреннего давления фаз в объеме, поэтому в этом случае мы получаем вклад в расклинивающее давление от всей ширины порового пространства. Более того, внутренние давления также отличаются и в разных фазовых состояниях флюида в поре, так как соблюдается их равновесие с соответствующей фазой в объеме, а не прямое механическое равновесие между фазами пара и жидкости в поре. Стабилизация двух внутренних фаз происходит без прямого

механического равновесия между фазами за счет поверхностного потенциала в условиях равновесия внутренних фаз с объемной расслаивающейся фазой.

В итоге, определение расклинивающего давления $\Pi(\pi)$ через внутренние давления в поре дает близкие значения П, что и определение через химический потенциал μ , и величина Π по обоим определениям практически с одной скоростью уходит в ноль с ростом ширины поры. При этом относительная разница между значениями П по разным определениям уменьшается с ростом поля стенок поры O и переходом от щелевидных пор к цилиндрическим. Последнее связано с тем, что в цилиндрических порах вклад пристеночной области больше, чем в щелевидных порах, поэтому можно обобщить: относительная разница между значениями П по разным определениям уменьшается с ростом влияния стенок поры на состояние флюида в поре.

Сформулированные в данной работе термодинамические принципы для расчета расклинивающего давления должны сохранять свой смысл для любых молекулярных моделей, привлекаемых для расчета поверхностного потенциала. Они позволяют проводить многообразные обобщения использованного Леннард—Джонсовского потенциала в МРГ в данной работе: учет внутренних движений молекул, несоразмерность ширины прослойки и размера молекул (вызывающей осцилляции внутреннего давления для малой ширины поры), мягкость решетки и деформацию адсорбента [23, 24].

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

ПРИЛОЖЕНИЕ

РАСКЛИНИВАЮЩЕЕ ДАВЛЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИКА ОГРАНИЧЕННЫХ СИСТЕМ

Расклинивающее давление в [1] выражается через потенциал Гиббса *G* в виде производной $\Pi(H) = -\partial G / \partial H_{T,P,\mu}$ (формула (II.10) на стр. 35), по ширине прослойки *H* в системе, содержащей объемную фазу флюида и ограниченную подсистему внутри нее с тем же флюидом. Фиксация переменных *T*, *P*, μ сохраняет свойства объемного флюида неизменными при варьировании

ширины прослойки флюида Н в ходе равновесного-обратимого изменения системы, в результате которого толщина прослойки, также находящейся внутри объемного флюида, меняется от H до H + dH. Положение двух плоскостей твердых тел удерживается внешней силой $\Pi(H)$, названной расклинивающим давлением и определяемой как $\Pi(H) = P - P_0$, где P – давление на поверхности прослойки, P_0 – гидростатическое давление в объемной фазе. На стр. 39 [1] было введено представление, что внутреннее давление *Р* можно ассоциировать с нормальной к поверхности пленки компонентой тензора давления в пленке $P = P_N$, которая остается постоянной во всех сечениях прослойки. Понятие о Р_N означает, что вся прослойка по аналогии с объемной однородной фазой трактуется как единое целое с одной величиной параметра давления. Наличие компонент тензора давления есть признак неоднородных распределений молекул системы. Отметим, что нормальная компонента тензора давления является естественной характеристикой для классической механики сплошных сред, в которой однородная область контактирует со своей границей. Поэтому главным является вопрос о том, может ли быть величина P_N термодинамическим параметром прослойки или нет.

Производная от *G* для $\Pi(H) = -\partial G / \partial H_{T,P,\mu}$ в [1] берется при фиксированных внешних термодинамических параметрах Т, Р, µ, которые являются естественными переменными для потенциала Гиббса полной системы, но не являются таковыми для прослойки (прослойка есть подсистема полной системы). Т.е. для термодинамических переменных прослойки потенциал Гиббса с полным дифференциалом $dG = -SdT + VdP + \mu dN$ не является характеристической функцией (здесь для простоты рассматривается однокомпонентный флюид). Поэтому формула (II.10) в [1] не является корректной - в ней спутаны понятия "система" и ее "подсистема". Правильным термодинамическим потенциалом, чтобы ввести термодинамическое определение расклинивающего давления как производной от него по ширине прослойки *Н*, является потенциал большой статистической суммы: J = -PV = F - G(J по терминологии [25]), либо Ω (по [17] и другим авторам). Для него характеристическая функция имеет полный дифференциал по естественным переменным (Т, V, μ) и записывается как $dJ = -SdT - PdV - N\mu$. В этом случае $\Pi(H) = P(H) - P_0,$ где $P(H) = -\partial J / \partial H_{T, \mu}$ при фиксированной площа-ди прослойки А: $V_{sl} = AH$, V_{sl} – объем прослойки

(здесь "щель"). Данное несоответствие ансамблей ранее было отмечено в работах по порам [20] и в монографии [26] без объяснения причин ошибки [1] (хотя построения самого потенциала *J* в [26] не очень строгое). Также следует отметить, что в работе [21] была попытка построения расклинивающего давления $\Pi(H) = P - P_0$ через внутреннюю энергию прослойки (в стиле Гиббса), также не очень строгое, но никак не через потенциал Гиббса *G*.

Тем не менее, сама постановка вопроса о введении расклинивающего давления [1] имеет важное значение для коллоидных систем и означает введение нового термодинамического объекта:

1) ограниченных по объему систем, когда влиянием стенок в термодинамические потенциалы изучаемых систем нельзя пренебречь;

2)обязательного химического равновесия флюида прослойки с объемной макрофазой;

3)описания ограниченной системы по аналогии с макрофазами общими термодинамическими параметрами для данной ограниченной системы. Эти три положения составляют термодинамическую часть общей трактовки о расклинивающем давлении Π , в отличии от разнообразных моделей молекулярного уровня, относящихся к физическим представлениям о природе поверхностного потенциала.

Ограниченные системы. В работе [1] был впервые в коллоидной химии поставлен вопрос о рассмотрении свойств ограниченной (по одной из координат трехмерной) системы, которая отличается по своим свойствам от свойств макроскопических фаз Гиббса. Одновременно сформулирован способ трактовок свойств ограниченной системы по аналогии с макрофазами: использование средних величин внутри прослойки вдоль ограниченной координаты системы, хотя само давление в полях двух ограничивающих поверхностей твердых тел переменно, т.к. переходные области от каждой из поверхностей могут перекрываться.

В последующих работах основное внимание было уделено именно природе поверхностного потенциала, тогда как термодинамическая часть трактовки Π оставалась без обсуждений. Причиной этого является тот факт, что вопросу термодинамики малых систем в литературе практически не уделялось внимания [15, 27, 28]. Эти работы показали, что классическая термодинамика не может быть использована для описания малых систем и поверхностного натяжения между фазами — малые системы могут описываться только методами статистической физики. Наличие ограничений в системах связано с присутствием твердого тела. Оно влияет на распределения молекул около его поверхностности, что делает систему неоднородной по пространству, а вкладом пристеночных областей нельзя пренебречь.

Модели статистической физики [3-9, 15-17] указывают на необходимость использования микроскопического распределения молекул по пространству (по нормали к стенкам щели), тогда как термодинамическое описание ограниченных систем оперирует только одной (средней) величиной термодинамического параметра. Это автоматически приводит к необходимости взвешивания локальных значений любого термодинамического параметра (плотности, давлений и т.д.) по сечению поры. Тем более, когда это относится к характеристикам, которые предполагаются одними и теми же по сечению прослойки, как в случае величины Р. Поэтому введение ограничений в термодинамическую систему по объему приводит к тому, что все ее термодинамические характеристики становятся функциями ее размера Н. Это формально упрощает ее термодинамическое описание (сохраняя описание как в макросистемах), однако смысл такого описания становится условным - он относится к средним величинам неоднородной системы. В данной работе это приводит к тому, что на основе микроскопических значений П_a, получаемых в рассматриваемой молекулярной модели для каждого монослоя q, формируется средняя величина П (см. формулы (3) и (4), также [7]).

Природа "расклинивающего давления". Выше указаны корректные способы введения величины П через соответствующие термодинамические потенциалы прослойки. Все они являются строго термодинамическими, т.е. нахождение П должно определяться из эксперимента или методами статистической физики. Тем не менее, в начале прошлого века получили активное распространение механические модели на основе так называемого гидростатического подхода [21, 29]. В этих моделях математическая плоскость Гиббса, разделяющая две соседние фазы, заменялась моделью переходной области конечной ширины с введением компонент тензора давления, т.к. состояние границы между сосуществующими фазами является сильно неоднородным по плотности. Началом таких работ послужил вывод

известной формулы Беккера для поверхностного натяжения σ в случае плоских границ раздела [30] (см. формулу (II.11) в [1] на стр. 36). Переход от термодинамического введения σ к механическим моделям позволил выразить σ через нормальные P_N и тангенциальные P_T компоненты тензора давления внутри переходной области конечной ширины. Эту аналогию с поведением флюида в механической модели границы раздела фаз Дерягин использовал в ошибочной формуле (II.10) в [1], использовав тот факт, что величина P_N постоянная внутри прослойки.

С формальной точки зрения термодинамики работы [20, 21] указывают, что величина Π должна вводиться без привлечения механических моделей, и поэтому переход к P_N выглядит, как выходящий за рамки строгой термодинамики. С другой стороны, сам факт постоянства P_N внутри прослойки создает впечатление, что это может быть полезным допущением, хотя давление всегда является механической характеристикой в том смысле, что величина *PV* вносит вклад механической энергии в полную энергию системы. Окончательную точку в этом вопросе поставили последние результаты в термодинамике малых систем с помощью анализа времен релаксаций термодинамических параметров [15, 19].

Времена релаксаций. Качественно новым результатом последнего времени [15, 19] является тот факт, что была обнаружена неточность Гиббса, связанная с его разделением классической термодинамики на равновесную и неравновесную [18]. Это связано с отказом Гиббса учитывать во втором начале термодинамики релаксационный этап перехода из неравновесного состояния в равновесное, отражаемый знаком (≤), и ограничением только знаком равенства. В итоге, Гиббс отказался от учета реальных экспериментально измеренных величин времен релаксаций процессов переноса импульса (τ_P) и массы (τ_{μ}) [15]. Эксперимент в изотермических условиях указывает на сильное отличие $\tau_P \ll \tau_{u}$ (неравенство достигает до 3-5 порядков для газа и до 10-15 порядков для твердого тела [15, 16]). Анализ [15, 19] показал, что в подходе Гиббса было заложено обратное соотношение $\tau_P \gg \tau_{\mu}$. Следует отметить, что некорректность условия $\tau_P \gg \tau_{\mu}$ была отмечена самим Гиббсом в задаче по анализу состояния однофазного флюида в поле гравитации: он получил, что $P = P(\mu, T)$ [18] вместо традиционной ошибочной записи $\mu = \mu(P, T)$. Однако, в задаче о расслаивании фаз в поле гравитации Гиббс оставил условие $\tau_P \gg \tau_{\mu}$ [18]. Выбор условия $\tau_P \ll \tau_{\mathfrak{u}}$ нарушает основное правило

термодинамики: термодинамические связи не могут не соответствовать экспериментальным данным или искажать их.

Микроскопический анализ малых систем [15, 19] показал, что наличие P_N в качестве термодинамического параметра отвечает нарушению экспериментально измеренных времен релаксаций $\tau_P \ll \tau_{\mu}$ и соответствует $\tau_P \gg \tau_{\mu}$. Поэтому любое использование механических моделей с величинами P_N является некорректным при строгом выполнении равенства для химического потенциала по всей системе. Чисто термодинамические трактовки [20, 21] для определения П сохраняют для него термодинамическую природу. Поэтому для получения корректных расчетов следует исключить механическую модель прослойки с нормальной компонентой тензора давления, как это введено в [1]. Вместо нее нужно в качестве Р использовать среднее по компонентам тензора давления (а не его нормальную компоненту), т.е. просто само давление.

По сути, это различие не меняет смысл самой концепции о *П*, данное в [1], т.к. помимо механической модели прослойки Дерягин ввел в [1] и второе определение *П*, через химический потенциал, которое сохраняет свой смысл при микроскопическом анализе времен релаксаций. Указанные уточнения термодинамической части концепции расклинивающего давления оставляют в силе все молекулярные модели, привлекаемые для его расчета.

Величина $\Pi(\mu)$. Второе определение для расклинивающего давления П(µ) было введено в работе [1] (оно использовано в данной работе и [7]), как альтернативная мера слежения за состоянием свойств системы внутри ограниченной прослойки. Величина П(и) непосредственно связана с величиной химического потенциала молекул и позволяет следить за выполнением условия постоянства полного химического потенциала молекул в системе: в объемной фазе и внутри ограниченной системы, когда молекулы находятся в поле действия поверхностного потенциала, поэтому полный химический потенциал молекул состоит из его внутреннего потенциала и вклада от поверхностного потенциала, что полностью аналогично полному потенциалу по Гиббсу для молекул, находящихся в поле действия сил гравитации [18, 31]. Поверхностный потенциал меняет вероятность нахождения молекул около поверхности, т.е. меняется локальная плотность молекул в поле действия потенциала около поверхности.

Локальная величина $\Pi_{a}(\mu)$ определяется как $\Pi_{q}(\mu) = \mu_{q} - \mu_{bulk} = -k_{B}Tln[(aP)_{H}/(aP)_{bulk}],$ или $\Pi_{q}(\mu) = -k_{B}Tln[P_{H}/P_{bulk}]$ при $(a_{0})_{q} = (a_{0})_{bulk}$. Она традиционно используется в задачах полислойной адсорбции и смачивания [1-3]. Производные от $\Pi_{a}(\mu)$ по ширине поры *H* входят в выражение для потоков пленок вблизи поверхности в виде dП(µ) / dH [7] (см. также [32–34]). Средняя величина $\Pi(\mu)$ определяется в формуле (3) через взвешивание локальных значений $\Pi_a(\mu)$, как пояснено выше. В работе [7] показана пропорциональность размерных производных $d\Pi(\mu) / dH$ и $d\Pi(\mu) / dH$, используемых в моделях транспорта внутри ограниченных систем. В общем случае, знание двух величин П необходимо для корректной записи уравнений переноса в неравновесных системах, чтобы контролировать лимитирующую стадию (с учетом условия $\tau_P \ll \tau_{\mu}$), является ли это перенос массы или импульса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Дерягин В.Б., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 400 с.
- Чураев В.Н. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 26–38. (*Churaev N.V.* // Russian Chemical Reviews. 2004. V. 73. № 1. Р. 25–36).
- Бойнович Л.Б. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. C. 510–528. (Boinovich L.B. // Russian Chemical Reviews. 2007. V. 76. № 5. Р. 471–488).
- Gao J., Luedtke W.D., Landman U. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 20. P. 4013–4023.
- Мартынов Г.А. // Коллоидный журнал. 2000. Т. 62.
 № 3. С. 393–399.
- 6. Бродская Е.Н., Захаров В.В., Лааксонен А. // Коллоидный журнал. 2002. Т. 64. № 5. С. 596-602.
- 7. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2024. Т. 60. № 1. С. 3–13.
- Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ – твердое тело. М.: Наука, 1990. (*Tovbin Yu.K.* Theory of physical chemistry processes at a gas – solid surface processes. Boca Raton, FI: CRC Press, 1991).
- Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с. (*Tovbin Yu.K.* Molecular theory of adsorption in porous solids. Boca Raton, Fl: CRC Press, 2017).
- 10. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с. (*Gregg S.J., Sing K.G.W.* Adsorption, Surface Area, and Porosity. London: AcademicPress, 1982).
- Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. (Adamson A. W. Physical chemistry of surfaces. Third edition. New York–London–Sydney– Toronto: Wiley, 1975).
- 12. Плаченов Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. Л.: Химия, 1988. 176 с.
- 13. Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M. V. 16. Springer Science & Business Media, 2012.

- 14. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S. // Pure and applied chemistry. 2015. V. 87. P. 1051–1069.
- Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с. (*Tovbin Yu.K.* Small systems and fundamentals of thermodynamics. Boca Raton, Fl: CRC Press, 2019).
- Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т. 1: Теория равновесных систем: Термодинамика. М.: Едиториал УРСС, 2002. 238 с.
- 17. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. (*Hill T.L.* Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: Mc-Graw–Hill Book Comp.Inc., 1956).
- Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с. (The collected works of J.W. Gibbs: In two volumes. V. 1. N.Y. etc.: Longmans, Green and Co., 1928).
- 19. Товбин Ю.К. // ЖФХ, 2021. Т. 95. № 4. С. 483-507.
- 20. Balbuena B., Berry D., Gubbins K.E. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 937–943.
- 21. *Русанов А.И*. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 387 с.
- 22. Rusanov A.I., Brodskaya E.N. // Russian Chemical Reviews 2019. V. 88. № 8. P. 837–874.
- 23. *Товбин Ю.К.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 1. С. 3–18.
- 24. *Kolesnikov A., Budkov Yu.A., Gor G.Y.* // Journal of Physics: Condensed Matter. 2022. V. 34 P. 063002.
- 25. *Кубо Р.* Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304 с. (*Kubo R.* Thermodynamics. North-Holland Publ. Company, Amsterdam: 1968).
- Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. Долгопрудный: Издательский дом "Интеллект", 2008. 568 с.
- Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 1. New York–Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publ., 1963.
- Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 2. New York–Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publ., 1964.
- 29. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. (Ono S., Kondo S. Molecular Theory of Surface Tension in Liquids. Berlin: Springer, 1960; Moscow: Inostr. Liter., 1963).
- Bakker G., Kapillaritat und Oberflachenspannung, Handbuch der Experimentalphysik. Bd. VI/ Hrsg. v. Wien W., Harms F. Leipzig, 1928.
- Gibbs J.W. // Trans. Connect. Acad. 1877–1878. V. 3. P. 343–524.
- 32. *Хейфец Л.И., Неймарк А.В.* Многофазные процессы в пористых телах. М.: Химия, 1982. 320 с.
- 33. *Food E.A.* // The structure and properties of porous materials. London. 1958. P. 151.
- 34. *Тимофеев Д.П.* Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 252 с.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 60 № 2 2024

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2024, том 60, № 2, с. 130–135

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 678.043.53:539.216.2

ГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ОРГАНОАЛКОКСИСИЛАНОВ

© 2024 г. В. М. Акулова^{*a*, *}, А. Е. Соломянский^{*a*},

Г. Б. Мельникова^b, З. С. Гурина^a, В. Е. Агабеков^a

^аИнститут химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Ф. Скорины 36, Минск, 220141 Республика Беларусь

^bИнститут тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, П. Бровки 15, Минск, 220072 Республика Беларусь

*e-mail: myfavoritecheese@mail.ru

Поступила в редакцию 29.02.2024 г. После доработки 07.03.2024 г. Принята к публикации 15.03.2024 г.

Изучены смачиваемость, трибологические и оптические свойства покрытий на основе олигомеров гексадецилтриметоксисилана, гептадекафтортетрагидродецилтриэтоксисилана (ГЕФС), сформированных на подложках из монокристаллического кремния, силикатного стекла, стали марки 12Х17 методом центрифугирования, а также на хлопчатобумажной и льняной тканях – пропиткой. Показано, что значения краевого угла смачивания водой данных покрытий превышает 100°. Установлено, что покрытия на основе олигомеров ГЕФС повышают светопропускание силикатного стекла в диапазоне длин волн от 450 до 700 нм и увеличивают износостойкость поверхностей – кремниевой в 50, стеклянной в 34 и стальной в 18 раз.

Ключевые слова: гидрофобное покрытие, органоалкоксисиланы, краевой угол смачивания, сканирующая зондовая микроскопия, трибометр

DOI: 10.31857/S0044185624020025, EDN: NRHBYZ

введение

В настоящее время для защиты от влаги и загрязнений стекол транспортных средств, бетонных сооружений, металлических и полимерных изделий, а также одежды и обуви широко используются гидрофобные покрытия, характеризующиеся значениями краевого угла смачивания (КУС) водой равным и выше 90° [1, 2]. Для формирования таких покрытий на гладких и текстурированных поверхностях применяют различные методы: "dip-coating" (погружение), "spin-coating" (центрифугирование), адсорбции (самоорганизации) кремнийорганических соединений и фторполимеров из их растворов или паров [1-3]. На основе органохлор- и алкоксисиланов с алкил- и/или фторсодержащими заместителями можно создавать гидрофобные слои толщиной не более 10 нм с КУС водой в интервале 90-104° [1, 4-6], которые позволяют

улучшить антифрикционные свойства прецизионных узлов трения и микроэлектромеханических систем [7]. Однако применение данных кремнийорганических соединений в качестве материала покрытий затруднено по причине их спонтанного гидролиза в процессе формирования слоев методами самоорганизации из растворов, погружения или центрифугирования, который приводит к уменьшению их стойкости к механическому воздействию и/или КУС водой [7-11]. В частности, показано, что гидрофобность слоев на основе смеси димеров и тримеров гептадекафтортетрагидродецилтриэтоксисилана (ГЕФС) и олигомеров гексадецилтриметоксисилана (ГЕМС) выше, чем у покрытий из ГЕФС и ГЕМС [7, 9, 11]. Цель данной работы — создание гидрофобных покрытий на основе олигомеров ГЕМС (о-ГЕМС) и ГЕФС (о-ГЕФС) на кремниевых, стеклянных, стальных поверхностях, а также хлопчатобумажной и льняной тканях.

Для получения тонких пленок на основе кремнийорганических соединений на твердой поверхности использовали метод центрифугирования, который позволяет оптимизировать скорость и время вращения, ускорение, и тем самым обеспечивает эффективное управление морфологией и толщиной слоев [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидролиз ГЕМС осуществляли в гексане в присутствии соляной кислоты. В 10% раствор ГЕМС добавляли 200 мкл 1 М HCl и диспергировали полученную смесь в ультразвуковой ванне (Sonorex Bandelin, Германия) в течение 10 мин. Затем о-ГЕМС сушили при 160°С в течение 5 мин и растворяли фракцию димеров и тримеров ГЕМС в тетрагидрофуране. Гидролиз ГЕФС проводили в изопропиловом спирте с добавлением 50 мкл 25.0% водного раствора аммиака в 10 мл его 2.0% раствора в изопропаноле. Затем смесь диспергировали в ультразвуковой ванне (Сапфир, Россия) в течение 10 мин. Полученные о-ГЕФС сушили придавлении 10 ммрт. ст. в течение 36 ч и растворяли фракцию димеров и тримеров ГЕФС в гексафторбензоле (степень чистоты ≥99.0%, Sigma-Aldrich). Покрытия из о-ГЕМС и о-ГЕФС формировали на пластинах монокристаллического кремния, стали марки 12X17 и силикатного стекла прямоугольной формы площадью 1.5 см² методом центрифугирования [12] из их растворов концентрацией 20 и 25 мг/мл в тетрагидрофуране и гексафторбензоле соответственно на высокоскоростной центрифуге ЦВ 01/1 (НПО "Центр", Беларусь). Предварительно кремниевые и стеклянные подложки гидрофилизировали в растворе "пираньи" (H₂O₂ и H₂SO₄ в соотношении 1 : 2.5 по объему) в течение 45 мин при температуре 50.0°С. Стальные пластины несколько раз промывали хлороформом. Скорость вращения подложек варьировали в диапазоне от 600 до 6000 об/мин для получения покрытий о-ГЕМС или о-ГЕФС различной толщины.

Гидрофобизацию лоскутов квадратной формы площадью 2 см² хлопчатобумажной (х/б) и льняной тканей осуществляли, выдерживая их в соответствующих растворах о-ГЕМС или о-ГЕФС с концентрацией 20 мг/мл в течение 15 минут. Затем полученные образцы тканых материалов сушили при температуре 20°С в течение 30 минут.

Морфологию и шероховатость (R_a) покрытий на основе олигомеров ГЕМС и ГЕФС ис-

следовали методом атомно-силовой микроскопии (ACM) на приборе Nanoscope IIID (Veeco Instrument, США), используя кантилеверы с константой жесткостью 16 Н/м. Скорость сканирования составляла 3–5 Гц. Толщину слоев о-ГЕМС или о-ГЕФС оценивали, анализируя профиль сечения поверхности через искусственно созданный зондом микроскопа дефект в их структуре [13].

Краевой угол смачивания образцов измеряли методом "неподвижной" капли дистиллированной воды или гексадекана объемом 3 мкл на приборе DSA100E (Kruss, Германия) [13].

Спектры пропускания силикатного стекла до и после формирования на его поверхности покрытий о-ГЕМС или о-ГЕФС измеряли на спектрофотометре Maya2000 Pro (Ocean Optics, США) в диапазоне длин волн от 450 до 700 нм.

Триботехнические испытания образцов проводили на микротрибометре возвратно-поступательного типа при нормальной нагрузке 1.0 H [13]. В качестве индентора использовали шарик диаметром 3.0 мм из стали марки 95X18. Линейная скорость скольжения индентора 4.0 мм/с, длина его хода 3.0 мм, в цикле (в прямом и обратном направлениях) — 6 мм. Тестирование образцов прекращали при достижении значений коэффициента трения (k_f) ~0.4 для покрытий о-ГЕМС или о-ГЕФС на кремниевых [14] и ~0.5 на стальных [15], стеклянных поверхностях [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Значение КУС ≤ 5.0° гидрофильной кремниевой поверхности увеличивается до $106.8 \pm 2.2^{\circ}$ и 113.1 ± 1.2° после формирования на ней покрытий, толщиной 65.0 ± 15.0 нм из о-ГЕМС (табл. 1) и 120.0 ± 20.0 нм из о-ГЕФС (рис. 1а). При этом удаление материала данных покрытий из зоны контакта поверхностей и их повреждение в паре трения сталь 95Х18 (сфера) – кремний (плоскость) наблюдается после 57 \pm 3 для о-ГЕМС (табл. 1) и 49 ± 5 циклов скольжения для о-ГЕФС (рис. 1б), а k_f кремниевой поверхности уменьшается с 0.2 до 0.07. Увеличение толщины покрытий на основе олигомеров данных кремнийорганических соединений сопровождается ростом шероховатости и уменьшением их однородности. Так, значения R_a < 0.5 нм кремниевой поверхности увеличивается с 2.5 нм до 6.6 нм при изменении толщины слоя о-ГЕМС от 65.0 ± 15.0 нм до 230.0 \pm 50.0 нм. Значение R_a покрытия о-ГЕФС также возрастает с 1.5 нм

АКУЛОВА и др.



Рис. 1. Зависимость КУС (а) и количества циклов (б) от толщины покрытий на основе о-ГЕФС, сформированных на кремнии до удаления материала покрытия из зоны поверхностей и их повреждения.

Подложка	Толщина покрытия, нм	КУС,∘	Количество циклов до удаления материала покрытия из зоны контакта поверхностей и их повреждения
	0	≤ 5	1
	65.0 ± 15.0	106.8 ± 2.2	57 ± 3
Vennumanag	76.0 ± 20.0	104.6 ± 1.3	102 ± 15
кремниевая	140.0 ± 20.0	105.5 ± 1.9	122 ± 21
	176.0 ± 38.0	100.2 ± 3.5	129 ± 15
	230.0 ± 50.0	100.3 ± 5.8	126 ± 54
	0	82.0 ± 0.2	4
	41.0 ± 15.0	109.2 ± 1.8	41 ± 6
Creatives	66.0 ± 20.0	108.6 ± 1.4	53 ± 5
Стальная	124.0 ± 16.0	106.2 ± 2.4	87 ± 14
	142.0 ± 30.0	101.4 ± 1.2	116 ± 24
	164.0 ± 50.0	102.2 ± 4.2	93 ± 38
	0	18.0 ± 1.0	2
	52.0 ± 10.0	107.1 ± 1.7	49 ± 4
Стеклянная	88.0 ± 23.0	105.7 ± 1.1	76 ± 8
	106.0 ± 29.0	104.2 ± 1.4	93 ± 11
	165.0 ± 15.0	102.5 ± 2.2	107 ± 14
	189.0 ± 22.0	103.6 ± 4.8	106 ± 22

Таблица 1. Толщина, значения КУС водой и трибологические свойства покрытий на основе о-ГЕМС



Рис. 2. АСМ-изображения покрытий из о-ГЕМС с КУС водой 106.8 \pm 2.2° (а) и о-ГЕФС с КУС водой 113.1 \pm 1.2° (б), сформированных на кремнии.

до 5.2 нм при увеличении его толщины от 120.0 ± 20.0 нм до 190.0 ± 30.0 нм.

мкм

0

Покрытия на основе о-ГЕМС в отличие от слоев из о-ГЕФС содержат в своей структуре агломераты олигомеров ГЕМС (рис. 2a), способствующие уменьшению значений их КУС по сравнению с КУС для о-ГЕФС [11].

Формирование покрытий на основе о-ГЕМС (табл. 1) или о-ГЕФС на стальных и стеклянных подложках (рис. 3) также позволяет придавать им гидрофобные свойства. Наибольшими значениями КУС, $112.5 \pm 1.0^{\circ}$ и $113.4 \pm 1.6^{\circ}$, характеризуются покрытия из о-ГЕФС толщиной 120.0 ± 10.0 нм и 110.0 ± 10.0 нм, полученные на стали и стекле соответственно. Удаление материала данных покрытий из зоны контакта поверхностей и их повреждение в парах трения сталь 95Х18 (сфера) – сталь 12Х17, стекло (плоскость) наблюдается после 71 ± 15 циклов скольжения для о-ГЕФС на стали и 68 ± 8 циклов на стекле (рис. 3), а k_f стеклянной и стальной поверхностей уменьшается с 0.2 до 0.08. Значения КУС покрытий из о-ГЕФС на стали толщиной 234.0 ± 10.0 нм и стекле 213.0 ± 10.0 нм составляют $109.6 \pm 1.2^{\circ}$ и $108.7 \pm 1.8^{\circ}$ соответственно, что также обусловлено ухудшением их однородности при увеличении толщины.

Необходимо отметить, что формирование на поверхности силикатного стекла о-ГЕМС не оказывает существенного влияния, а о-ГЕФС увеличивает его светопропускание в диапазоне длин волн от 450 до 700 нм (рис. 4). В частности, покрытие из о-ГЕФС с наибольшим значением КУС водой на силикатном стекле повышает его светопропускание при длине волны 550 нм с 91.2 \pm 0.2 % до 94.8 \pm 0.1 % (рис. 4, кривая 3).

мкм

Повышение пропускающей способности достигается благодаря покрытию из о-ГЕФС, которое уменьшает отражение и преломление света при его прохождении через силикатное стекло [17]. Значения КУС гексадеканом гидрофобных покрытий из о-ГЕМС и о-ГЕФС менее 40° и 80° соответственно, что указывает на отсутствие у них олеофобных свойств.

Пропитка изначально гидрофильных льняной и х/б тканей с КУС водой менее 5° о-ГЕМС или о-ГЕФС позволяет придавать им гидрофобные, а в случае с о-ГЕФС – и олеофобные свойства (табл. 2), обусловленные наличием в о-ГЕФС фторсодержащих радикалов [1].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что формирование покрытий на основе о-ГЕМС и о-ГЕФС на подложках из монокристаллического кремния, силикатного стекла, стали марки 12Х17 и хлопчатобумажной, льняной тканях центрифугированием и пропиткой соответственно позволяет придавать им гидрофобные свойства. Значения КУС водой данных покрытий превышает 100°. Покрытия из о-ГЕФС, характеризующиеся КУС водой более 110°, увеличивают износостойкость кремниевой, стеклянной и стальной поверхностей в 50, 34 и 18 раз соответственно. Формирование на поверхности силикатного стекла покрытия о-ГЕФС увеличивает его светопропускание в диапазоне длин волн от 450 до 700 нм. Значения КУС водой и гексадеканом пропитанной о-ГЕФС льняной ткани составляют $138.6 \pm 5.2^{\circ}$,

АКУЛОВА и др.



Рис. 3. Зависимость КУС (а, в) и количества циклов (б, г) от толщины покрытий на основе о-ГЕФС, сформированных на стали 12X17 (а, б) и силикатном стекле (в, г) до удаления материала покрытия из зоны поверхностей и их повреждения.

Таблица 2. Значения КУС водой и гексадеканом тканых материалов,	обработанных о	о-ГЕМСио	-ГЕФС
---	----------------	----------	-------

Ткань	КУС водой,°		КУС гексадеканом,°		Количество вещества на материале, мг	
	ο-ΓΕΦϹ	о-ГЕМС	ο-ΓΕΦϹ	о-ГЕМС	ο-ΓΕΦϹ	о-ГЕМС
х/б	136.4 ± 6.5	125.3 ± 1.7	125.0 ± 2.0	<5	1.8 ± 0.5	9.5 ± 1.9
льняная	138.6 ± 5.2	127.4 ± 5.4	124.0 ± 1.5	<5	1.7 ± 0.5	17.5 ± 1.8



Рис. 4. Спектры пропускания силикатного стекла до (1) и после формирования на его поверхности покрытий о-ГЕМС (2) и о-ГЕФС (3).

127.4 \pm 5.4° соответственно. Разработанные гидрофобные покрытия на основе о-ГЕМС и о-ГЕФС могут быть использованы для увеличения сроков эксплуатации микроэлектромеханических и оптоэлектронных устройств, а также защиты поверхности текстильных, стеклянных и металлических изделий различного функционального назначения от влаги и органических загрязнений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнялась в соответствии с Договором с БРФФИ №Х23В-001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 7. С. 619–638.
- Jiang B., Li G.-J., Liu H.-Q. et al. // J. Iron Steel Res. Int. 2018. V. 25. P. 975–983.
- 3. *Khan M.Z., Baheti V., Militky J.* // J. Ind. Text. 2020. Vol. 50. № 4. P. 543–565.
- Yuryevna L., Adikovna A. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2020. V. 953. P. 1–8.
- 5. Venkata Jagadeesh R., Lakshminarayanan V.//J. Appl. Electrochem. 2020. V. 50. № 11. P. 1129–1138.

- Li M., Su B., Zhou B. et al. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 508. P. 1–8.
- 7. *Fan Z., Zhi C., Wu L. et al.* // Coatings. 2019. V. 9. № 11. P. 1–10.
- 8. *Kumar A., Gogoi B.* // Tribol. Int. 2018. V. 122. P. 114–118.
- Zhang L., Lin N., Zou J. et al. // Opt. Laser Technol. 2020. V. 127. P. 1–10.
- 10. *Dhotel A., Xu Z., Delbreilh L. et al.* // MATEC Web of Conferences. 2013. V. 3.
- 11. Akamatsu Y., Hamaguchi S. Water-repellent solution and method of forming water-repellent film on substrate by using the solution / P. US6235833. Publ. date: 22.05.2001.
- *Tyona M.D.* // Advances in Materials Research. 2013. V. 2. №4. P. 195–208.
- 13. Akulova V., Salamianski A., Chishankov I., Agabekov V.// Soft Materials. 2022. V. 20. № 2. P. 161–167.
- Salamianski A.E., Zhavnerko G.K., Agabekov V.E. // Surface and Coating Technology. 2013. V. 227. P. 62–64.
- 15. Sahoo R.R., Biswas S.K. // Journal of Colloid and Interface Science. 2009. V. 333. № 2. P. 707–718.
- *Zhang P., Xue Q., Du Z. et al.* // Wear. 2000. V. 242.
 № 1–2. P. 147–151.
- 17. Matin A., Baig U., Akhtar S. et al. // Progress in Organic Coatings. 2019. V. 136. P. 105–192.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 546.562

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ(II) УГЛЕРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

© 2024 г. В. И. Дударев^{*a*}, Е. Г. Филатова^{*a*, *}

^аИркутский национальный исследовательский технический университет, ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074 Россия

*e-mail: efila@list.ru

Поступила в редакцию 11.03.2023 г. После доработки 20.03.2023 г. Принята к публикации 25.03.2023 г.

Исследована адсорбция ионов меди(II) углеродными сорбентами АД-05-2 в интервале температур 293–333 К. При 293 К величина адсорбции составила 0.447 ммоль/г (28.4 мг/г), а при 333 К составила 0.531 ммоль/г (33.7 мг/г). Рост величины адсорбции с ростом температуры можно объяснить активированной адсорбцией ионов меди(II). Экспериментальные данные обработаны с применением моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радушкевича. Определены константы этих уравнений. Показано, что адсорбцию ионов меди(II) на углеродных сорбентах АД-05-2 наилучшим образом описывает модель Ленгмюра. Рассчитаны термодинамические показатели адсорбции при 293 К: $\Delta G^0 = -6.548$ кДж/моль, $\Delta H^0 = -15.447$ кДж/моль и $\Delta S^0 = -30$ Дж/моль К. Значения свободной энергии адсорбции, рассчитанные по модели Дубинина–Радушкевича, изменяются от 5.29 до 6.77 кДж/моль и указывают, что механизм адсорбции ионов меди(II) имеет комбинированную природу. Это возможно за счет поэтапного осуществления электростатического притяжения ионов меди(II) к поверхности сорбента и последующего донорно-акцепторного образования устойчивых хелатных соединений.

Ключевые слова: адсорбция, углеродные сорбенты АД-05-2, модели адсорбции, ионы меди(II) **DOI:** 10.31857/S0044185624020036, **EDN:** NRFRKP

введение

Известно, что мель обладает хорошей реакционной способностью при взаимодействии с органическими и минеральными вещества в результате образования комплексных соединений, адсорбции, ионного обмена и других процессов [1]. Образующие вещества, содержащие медь, накапливаются в природе главным образом в водных объектах, нарушая тем самым деятельность экосистем многочисленных водоемов. В связи с этим ПДК на содержание ионов меди(II) в рыбохозяйственных водоемах составляет 0.001 мг/дм³. Известные в настоящее время методы очистки сточных вод от ионов меди(II), такие как флотация, гальвано- и электрокоагуляция, химическое осаждение и др., не позволяют очистить стоки до требуемых норм очистки. Для глубокого удаления загрязняющих компонентов необходима стадия доочистки. С этой целью на практике чаще всего используют сорбционные технологии, которые позволяют добиться допустимых концентраций и обеспечивают нужную эффективность очистки, а также полноту извлечения загрязняющих веществ.

Для удаления меди из водных растворов широко используют углеродные сорбенты [2–4] и другие ионообменные [5, 6] и пористые материалы [7–9]. Использование активных углей позволяет увеличить сорбционную емкость по меди от 14.2 мг/г [10] до 185.8 мг/г [11]. К важным характеристикам при выборе сорбентов относятся доступность сорбента, его стоимость, возможность утилизации и повторное использование. В связи с этим представляется целесообразным проводить поиск новых эффективных сорбентов, удовлетворяющих перечисленным требованиям.

Целью работы явилось исследование адсорбции ионов меди(II) углеродными сорбентами марки АД-05-2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали углеродные сорбенты марки АД-05-2. В табл. 1 приведены основные характеристики исследуемых материалов.

Исследование адсорбционных свойств сорбентов по отношению к ионам тяжелых металлов

Таблица 1. Основные характеристики АД-05-2

Характеристика сорбента	Значение
Удельная поверхность, м ² /г	512
Суммарная пористость, см3/г	0.73
Объем микропор, см ³ /г	0.50
Объем мезопор, см ³ /г	0.10
Насыпная плотность, г/дм ³	520

проводили на модельных растворах, приготовленных из $CuSO_4 \times 5H_2O$ квалификации "хч" и дистиллированной воды. Выбор исходной концентрации модельных растворов обоснован реальным составом производственных сточных вод гальванического производства, содержащих ионы тяжелых металлов [12]. Содержание ионов меди(II) в растворах определяли по стандартным методикам [13].

Адсорбционную способность исследуемых сорбентов изучали статическим методом. В работе использован метод переменных навесок (0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.75 и 1 г) и неизменных концентраций (40 мг/дм³). Исследуемые растворы готовили объемом 0.1 дм³. Величину адсорбции (*A*, ммоль/г) вычисляли по формуле:

$$A = \frac{C_0 - C_{\text{равн.}}}{m} \times V, \tag{1}$$

где C_0 и $C_{равн.}$ — исходная и равновесная концентрации металла в растворе, ммоль/дм³; V — объем раствора, дм³; m — масса сорбента, г.

Кислотность модельных растворов контролировали с помощью pH-метра "pH-340". Температуру поддерживали с помощью термостата UTU-4, исследования проводили при температуре 293, 313 и 333 К. Перемешивание осуществляли при помощи магнитной мешалки. Условия перемешивания во всех опытах выдерживали постоянными.

Механизм адсорбции ионов меди(II) исследован методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры сняты на спектрометре Specord IR-75 "Varian 3100 FT-IR".

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оценку адсорбционной способности углеродных сорбентов АД-05-2 по отношению к ионам меди(II) проводили на основании анализа изотерм адсорбции. Время установления адсорбционного равновесия, отвечающее постоянству концентрации меди(II) в растворе, составило 3 часа. Полученные изотермы представлены на рис. 1.

Как видно из представленных данных (рис. 1), адсорбция ионов увеличивается с ростом температуры. При 293 К величина адсорбции ионов меди(II) составила 0.447 ммоль/г (28.4 мг/г), а при 333 К составила 0.531 ммоль/г (33.7 мг/г). Известно, что процесс адсорбции является экзотермическим [14]. Рост величины адсорбции с ростом температуры можно объяснить активацией процесса адсорбции ионов меди(II).



Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов меди(II) при разных температурах.



Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов меди(II) в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра.

Известно, что равновесие в адсорбционной системе зависит от природы взаимодействия адсорбент—адсорбат [15]. Модели адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ, Дубинина— Радушкевичаидр.описываютэтивзаимодействия по-разному [16]. Поэтому целесообразным явилось выяснение возможности применимости упомянутых моделей при интерпретации полученных экспериментальных данных.

Так, уравнение изотермы Ленгмюра имеет вид

$$A = A_{\infty} \frac{K \times C_{pag_{H.}}}{1 + K \times C_{pag_{H.}}},$$
(2)

где A — текущая величина адсорбции, ммоль/г; A_{∞} — предельная величина адсорбции, ммоль/г; K — константа адсорбционного равновесия; $C_{равн.}$ — равновесная концентрация ионов металла, ммоль/дм³.

Экспериментальные данные обработали с помощью уравнения Ленгмюра, приведенного в линейной форме (рис. 2):

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty}K} \times \frac{1}{C_{\text{равн.}}}.$$
(3)

Из графических линейных зависимостей (рис. 2) по величине отрезка прямой, пересекающейся с осью ординат, определяли предельную величину адсорбции A_{∞} , а по тангенсу угла наклона прямой — константу адсорбционного равновесия K, значения которых приведены в табл. 2.

Значения коэффициентов детерминации (R^2) свидетельствуют (табл. 2), что модель Ленгмюра более адекватно описывает адсорбцию ионов меди(II) при более низкой температуре 293 К (табл. 2), что согласуется с активацией процесса адсорбции с ростом температуры. На основании полученных значений константы адсорбционного равновесия *K* (табл. 2) рассчитаны значения свободной энергии Гиббса ($\Delta G^0 = -RT \ln K$).

Энтальпия ΔH^0 и константы адсорбционного равновесия *K* связаны между собой уравнением изобары Вант-Гоффа [17]. В дифференциальной форме уравнение записывают, как dln *K*/d*T* = $\Delta H^0/RT^2$, где ΔH^0 – изменение энтальпии адсорбции. На практике чаще используют интегральную форму этого уравнения: ln *K* = $-\frac{\Delta H}{R} \times \frac{1}{T} + B$, где *B* – постоянная

Т, К	$A_\infty,$ ммоль/г	$A_{\infty},$ мг/г	K	$\Delta G^{0},$ кДж/моль	<i>R</i> ²
293	0.800	50.8	14.70	-6.548	0.996
313	1.024	65.0	20.34	-7.840	0.991
333	1.192	75.7	31.65	-9.565	0.986

Таблица 2. Параметры модели Ленгмюра



Рис. 3. Изотермы адсорбции в координатах линейной формы уравнения Фрейндлиха.

интегрирования. Из графической зависимости $\ln K = f(1/T)$ определили величину энтальпии адсорбции $\Delta H^0 = -15.447$ кДж/моль. Отрицательное значение ΔH^0 подтверждает экзотермичность исследуемого процесса адсорбции.

Значение стандартной энтропии ΔS^0 адсорбции выразили из уравнения Гиббса—Гельмгольца $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$. Значение стандартной энтропии при этом составило —30 Дж/моль К.

Известно, что в области средних заполнений неоднородной поверхности сорбента широко используют эмпирическое уравнение Фрейндлиха:

$$A = K_{\phi} \times C_{\text{равн.}}^{1/n}, \tag{4}$$

где A — величина адсорбции, ммоль/г; $C_{равн.}$ — равновесная концентрация ионов металла, ммоль/дм³; K_{d} и n — постоянные.

Чаще используют уравнение Фрейндлиха в логарифмической форме:

$$lgA = lgK_{db} + 1 / n \cdot lgC_{paggu}.$$
 (5)

Для исследуемых сорбентов построены линейные зависимости логарифмической формы уравнения Фрейндлиха (рис. 3), из которых определены постоянные K_{ϕ} и *n* (табл. 3).

Адсорбционные центры по модели Фрейндлиха обладают различными величинами энергии, и в первую очередь происходит заполнение активных адсорбционных центров с максимальной энергией. Константы K_{ϕ} и *п* позволяют проводить сравнение адсорбционной способности исследуемых сорбентов при разной температуре. При концентрации ионов меди(II) в растворе 1 моль/л величина адсорбции этих ионов будет равна постоянной K_{ϕ} , а параметр *n* указывает на интенсивность взаимодействия адсорбент—адсорбат.

Значения коэффициентов детерминации (R^2) свидетельствуют, что модель Ленгмюра наилучшим образом описывает процесс адсорбции ионов меди(II) (табл. 3).

Осуществлен анализ ИК-спектров исходного сорбент АД-05-2 и сорбента АД-05-2-Си после адсорбции меди(II) (рис. 4).

Полученные ИК-спектры углеродных сорбентов АД-05-2 и АД-05-2-Си (рис. 4) показывают полосы поглощения характеристик углеродных материалов, которые согласуются

<i>Т</i> , К	K_{ϕ}	п	R
293	0.496	1.16	0.987
313	0.417	1.44	0.983
333	0.308	1.76	0.981

Таблица 3. Параметры модели Фрейндлиха



Рис. 4. ИК-спектры: 1 – исходный сорбент АД-05-2; 2 – сорбентАД-05-2-Си после адсорбции меди(II).

с данными, опубликованными в литературе [18, 19]. В ИК-спектрах представленных образцов имеются широкие полосы в области 3400-3500 см⁻¹, которые могут быть отнесены к валентным колебаниям связанных ОН-групп. Можно наблюдать изменение интенсивности характеристических полос в области 1590 см⁻¹ на ИК-спектре, зарегистрированном после адсорбции меди(II). Указанную область можно отнести к волновым колебаниям связи C=N в структуре сорбента 1600 см⁻¹ до адсорбции и 1590 см⁻¹ после адсорбции.

Равновесные данные адсорбционного процесса были обработаны с помощью модели изотермы Дубинина—Радушкевича

$$A = A_m \times \exp(-k \times \varepsilon^2), \tag{6}$$

где k — константа (моль²/кДж²), связанная с энергией адсорбции; ε — потенциал Поляни (кДж/моль), отражающий изотермическую работу переноса одного моля ионов меди(II) из объема равновесного раствора к поверхности адсорбента и определяемый из выражения

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C), \tag{7}$$

где *R* — универсальная газовая постоянная, кДж/моль K; *T* — абсолютная температура, K.

Уравнение Дубинина—Радушкевича (7) в логарифмической форме:

$$\ln A = \ln A_m - k \times \varepsilon^2. \tag{8}$$

Используя уравнение адсорбции Дубинина— Радушкевича в линейной форме, построены зависимости $\ln A = f(\varepsilon^2)$ (рис. 5).

По наклону представленных прямых и отрезку, отсекаемому на оси ординат, определяли константы k и A_m . Модель Дубинина—Радушкевича указывает на природу адсорбции адсорбата на адсорбенте и может быть использована для расчета свободной энергии адсорбции:

$$E = (-2k)^{-0.5} \tag{9}$$

Полученные результаты представлены в табл. 4.

Известно, что если значение E лежит между 8 и 16 кДж/моль, то адсорбционный процесс протекает по механизму хемосорбции. Если же значение E меньше 8 кДж/моль, то процесс адсорбции носит физический характер. В нашем случае для исследуемых сорбентов АД-05-2 значения свободной энергии адсорбции изменяются от 5.29 до 6.77 кДж/моль и указывают на то, что адсорбция ионов меди(II) имеет физическую природу.

Таблица 4. Параметры модели Дубинина–Радушкевича

<i>T</i> , K	A_m , ммоль/г	k, моль ² /кДж ²	Е, кДж/моль	R
293	0.977	0.018	5.29	0.991
313	0.984	0.014	5.98	0.989
333	0.996	0.011	6.77	0.984



Рис. 5. Изотермы адсорбции в координатах линейной формы уравнения Дубинина—Радушкевича.



Рис. 6. Схема образования хелатных комплексов ионов меди(II) на поверхности углеродного сорбента (R-поверхность сорбента).

Однако такое объяснение механизма адсорбционного процесса противоречит результатам возрастания сорбционной емкости при повышении температуры. С нашей точки зрения, сорбция ионов меди(II) обусловлена наличием двух механизмов процесса [20]. На начальной стадии преобладает физический характер сорбции. Наличие делокализованных π -электронов, освобождающихся на краевых атомах разорванных боковых цепочек углерода и углеродных слоев, определяют его необычно высокую электронную проводимость, способствующую образованию равномерно заряженной поверхности, притягивающей катионы меди [21]. И далее протекает донорно-акцепторное взаимодействие, что можно отнести к активированной адсорбции. Поскольку медь является сильным комплексообразователем [22], она способна образовывать устойчивые хелатные соединения с поверхностными функционально-активными группировками сорбента. Такие кислород и азотсодержащие группировки преобладают на поверхности углеродных материалов, являющихся основой наших сорбентов [23]. Структура образующихся соединений исходя из брутто-формулы: (C-R-O)₂-Cu может быть представлена в виде комплексного соединения (рис. 6). Таким образом, при объяснении механизма адсорбционного процесса нужно рассматривать во взаимосвязи электростатический и донорно-акцепторный характер адсорбции.

выводы

1. Исследован процесс адсорбции ионов меди(II) углеродными сорбентами АД-05-2 в интервале температур 293–333 К. При 333 К величина адсорбции составила 0.531 ммоль/г (33.7 мг/г).

2. Построены изотермы адсорбции ионов меди(II). Экспериментальные данные обработаны с применением моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина—Радушкевича. Определены константы этих уравнений. Показано, что адсорбцию ионов меди(II) на углеродных сорбентах АД-05-2 наилучшим образом описывает модель Ленгмюра. Рассчитаны термодинамические показатели адсорбции при 293 К: $\Delta G^0 = -6.548$ кДж/моль, $\Delta H^0 = -15.447$ кДж/моль и $\Delta S^0 = -30$ Дж/моль К.

3. Значения свободной энергии адсорбции, рассчитанные по модели Дубинина—Радушкевича, указывают на то, что механизм адсорбции ионов меди(II) имеет комбинированную природу. Это возможно за счет поэтапного осуществления электростатического притяжения ионов меди(II) к поверхности сорбента и последующего донорно-акцепторного образования устойчивых хелатных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Förstner U., Profi U. //* Metal pollution in the aquatic. New York: Springer-Verlag, 1981. 486 P.
- 2. *Da'na E., Awad A.* // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2017. V. 5. № 4. P. 3091–3099.
- 3. *Romero L.C., Bonomo A., Gonzo E.E.* // Adsorption Science & Technology. 2004. V. 22. № 3. P. 237–243.
- 4. *Demiral H., Güngör C. //* Journal of cleaner production. 2016. V. 124. P. 103–113.
- Hoslett J., Massara T.M., Malamis S., Ahmad, D. et al. // Science of The Total Environment. 2018. V. 639. P. 1268–1282.

- 6. *Филатова Е.Г.* // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2015. Т. 13. № 2. С. 97–109.
- Ibrahim R.K., Hayyan M., AlSaadi M.A. et al. // Environmental Science and Pollution Research. 2016. V. 23. P. 13754–13788.
- 8. Vengris T., Binkiene R., Sveikauskaite A. et al. // Applied Clay Science. 2001. V. 18. P. 183–190.
- 9. *Proctor A., Toro-Vazquez J.F.* // Journal of the American Oil Chemists' Society. 1996. V. 73. № 12. P. 1627–1633.
- 10. *Da Z.L.*, *Zhang Q.Q.*, *Wu D.M. et al.* // Express Polymer Letters. 2007. V. 1. P. 698–703.
- 11. Wani A., Muthuswamy E., Savithra G.H.L. // Pharmaceutical research. 2012. V. 29. P. 2407–2418.
- 12. *Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И*. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974. 336 с.
- 13. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 502 с.
- 14. *Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия М.: Юрайт, 2013. 444 с.
- 15. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
- 16. Цивадзе А.Ю., Русанов А.И., Фомкин А.А. и др. Физическая химия адсорбционных явлений. М.: Граница, 2011. 304 с.
- 17. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А. и др. Основы физической химии. Т. 1. М.: Лаборатория знаний, 2019. 348 с.
- Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Пер с англ. М.: Мир., 1991. 536 с.
- Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. 590 с.
- 20. Леонов С.Б., Минеев Г.Г., Жучков И.А. Гидрометаллургия. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2000. 264 с.
- Рандин О.И., Афонина Т.Ю., Дударев В.И. и др. // Известия вузов. Цветная металлургия. 2008. № 4. С 22–25.
- 22. *Подчайнова В.М., Симонова Л.Н.* Медь. М.: Наука, 1990. 279 с.
- 23. Леонов С.Б., Елшин В.В., Дударев В.И. и др. Углеродные сорбенты на основе ископаемых углей. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2000. 268 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.726

РАВНОВЕСИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОННОГО ОБМЕНА В СИСТЕМЕ ИМИНОКАРБОКСИЛЬНЫЙ ИОНООБМЕННИК – КАТИОН-КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬ (II) – ГЛУТАМИНОВАЯ КИСЛОТА

© 2024 г. Л. П. Бондарева^{*a*,*}, А. В. Астапов^{*b*,**}, Ю. С. Перегудов^{*a*}, О. Ю. Стрельникова^{*b*}

аФГБОУ ВО "Воронежский государственный университет инженерных технологий" проспект Революции, 19, Воронеж, 394036 Россия

^bВУНЦ ВВС "Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина", ул. Старых Большевиков, 54А, Воронеж, 394054 Россия

*e-mail: larbon@mail.ru

**e-mail: solar_al@mail.ru

Поступила в редакцию 10.01.2023 г. После доработки 17.01.2023 Принята к публикации 19.01.2023 г.

В работе изучены равновесия между комплексообразующим иминокарбоксильным ионообменником, катионами меди (II) или никеля (II) и глутаминовой кислотой (Glu), находящимися в водном растворе. Установлено, что в фазу ионообменника входит комплексный ион типа [MeGlu][±]. Определены значимые равновесия в гетерогенной многокомпонентной системе, рассчитаны коэффициенты активности обменивающихся ионов в фазе полиамфолита и исправленные коэффициенты ионообменного равновесия по модели, предложенной В.С. Солдатовым и основанной на линейной комбинации стехиометрических уравнений обмена с учетом переноса растворителя. В работе рассчитаны константы ионного обмена и термодинамические характеристики обмена комплексных ионов [MeGlu][±] в иминокарбоксильном полиамфолите при 298, 318 и 338 К. Определено, что увеличение температуры способствует сорбции комплексных ионов, поскольку уменьшаются энергетические затраты на разрушение сольватных оболочек функциональных групп и вытеснение аминокислотных лигандов из координационной сферы металла, при этом соотношение селективности не изменяется.

Ключевые слова: ионообменное равновесие, иминокарбоксильный полиамфолит, катионы меди (II), катионы никеля (II), глутаминовая кислота, модель Солдатова В.С., коэффициенты активности, константы ионного обмена, энтальпия обмена комплексных ионов.

DOI: 10.31857/S0044185624020043 EDN: NRAQFH

ВВЕДЕНИЕ

Сорбция ионов переходных металлов на комплексообразующих ионитах в присутствии низкомолекулярных лигандов в растворе сопровождается конкуренцией за катионы комплексообразователя между функциональными группами сорбента и внешними лигандами. Сложность системы "комплексообразующий ионообменник – аминокислота – катионы металлов" заключается в наборе гетерогенных сорбционных и ряда сопутствующих равновесий, сопровождающих целевой процесс [1]. В равновесном водном растворе, оказывающем влияние на сорбционный процесс, реализуются кислотно-основные равновесия аминокислоты. Наиболее сложные взаимодействия происходят при введении в систему катионов, способных к комплексообразованию [2–6]. В ионообменнике количество равновесий химической и нехимической природы значительно больше [7, 8]. Кроме межчастичных сорбат-сорбатных и сольватных взаимодействий реализуются также кислотно-основные равновесия, причем ступенчатые константы равновесия в фазе сорбента и растворе, как правило, сильно отличаются друг от друга [9–13]. В присутствии низкомолекулярного лиганда катион металла может распределяться между ионообменником и раствором, образуя комплексные соединения в обеих фазах. При определенных условиях возможно образование смешаннолигандных соединений в сорбенте.

При разработке технологий ионообменных процессов, связанных с подобными системами необходимо иметь представление о составе и устойчивости соединений, образующихся в фазе ионита. Для количественного описания сорбционных процессов в данных системах необходимо определение термодинамических характеристик ионного обмена с учетом комплексообразования [14–16].

Целью исследования стало определение состава обменивающихся ионов и термодинамическое описание ионного обмена при конкурентном комплексообразовании в системе "иминокарбоксильный ионообменник — глутаминовая кислота — катионы меди (II) или никеля (II)".

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для описания системы, рассматриваемой в данной работе, необходимо учитывать протекание равновесных реакций, характеризующихся соответствующими константами.

В водном растворе, содержащем катионы металлов-комплексообразователей (Ме) и анионы глутаминовой кислоты в качестве лигандов (L), возможно протекание реакций с соответствующими ступенчатыми константами равновесия (K_i):

$$\operatorname{Me}^{2+} + \operatorname{L}^{2-} \leftrightarrow \operatorname{MeL}^{\pm} K_1$$

 $\operatorname{MeL}^+ + \operatorname{L}^{2-} \leftrightarrow \operatorname{MeL}_2^{2-} K_2$
Суммарно: $\operatorname{Me}^{2+} + 2\operatorname{L}^{2-} \leftrightarrow \operatorname{MeL}_2^{2-} \beta = K_1 \times K_2$

Логарифмы констант устойчивости комплексных соединений аминокислоты с катионами никеля (II) при $t = 25^{\circ}$ С и I = 0.12 равны $\lg K_1 = 5.34$ и $\lg K_2 = 4.00$, логарифмы констант устойчивости с катионами меди (II) при $t = 25^{\circ}$ С и I = 0.02- $\lg K_1 = 7.85$ и $\lg K_2 = 6.55$ [17].

При рассмотрении реакций комплексообразования в растворе необходимо учитывать кислотно-основное равновесие аминокислоты:

$$\begin{array}{ll} \mathrm{H}_{3}\mathrm{L}^{+}\leftrightarrow\mathrm{H}^{+}+\mathrm{H}_{2}\mathrm{L}^{\pm} & K_{\mathrm{a1}}\\ \mathrm{H}_{2}\mathrm{L}^{\pm}\leftrightarrow\mathrm{H}^{+}+\mathrm{H}\mathrm{L}^{-} & K_{\mathrm{a2}}\\ \mathrm{H}\mathrm{L}^{-}\leftrightarrow\mathrm{H}^{+}+\mathrm{L}^{2-} & K_{\mathrm{a3}}. \end{array}$$

Показатели ступенчатых констант кислотно-основного равновесия (K_{ai}) в водных растворах глутаминовой кислоты равны р $K_{a1} = 2.19$, р $K_{a2} = 4.25$ и р $K_{a3} = 9.67$ при $t = 25^{\circ}$ С и I = 0.1 [18].

Доля ионной формы аминокислоты (*a*) определяется по уравнению:

$$\alpha = 1 + \frac{\left[H^{+}\right]}{K_{a3}} + \frac{\left[H^{+}\right]^{2}}{K_{a2} \times K_{a3}} + \frac{\left[H^{+}\right]^{3}}{K_{a2} \times K_{a2} \times K_{a3}},$$

тогда выражения для констант устойчивости комплексов имеют вид:

$$K_1' = \frac{K_1}{\alpha}; K_2' = \frac{K_2}{\alpha}; \beta' = \frac{\beta}{\alpha^2}$$

В условиях эксперимента при pH 11, температуре 298 К и показателях констант кислотно-основного равновесия в растворе преимущественно присутствуют комплексы состава MeL₂.

В фазе сорбента протекает ионный обмен Ме²⁺ с соответствующей константой равновесия:

$$\operatorname{Me}^{2+} + 2\overline{\operatorname{R} - \operatorname{Na}^+} \leftrightarrow \overline{\operatorname{R} - \operatorname{Me}^{2+}} + 2\operatorname{Na}^+ K_{io.}^{(\operatorname{Me}^{2+})}.$$

Кроме того возможен ионный обмен комплексного иона MeL^{\pm} :

$$\operatorname{MeL}^{\pm} + \overline{\operatorname{Na}^{+}} \leftrightarrow \overline{\operatorname{MeL}^{\pm}} + \operatorname{Na}^{+} K_{io}^{(\operatorname{MeL}^{\pm})}.$$
 (1)

В фазе ионита (R) могут устанавливаться равновесия комплексообразования:

$$\overline{\mathrm{Me}^{2+}} + \overline{\mathrm{R}^{2-}} \leftrightarrow \overline{\mathrm{MeR}}, \ \overline{K_1}$$
 (2)

$$\overline{\mathrm{MeL}^{\pm}} + \overline{\mathrm{R}^{2-}} \leftrightarrow \overline{\mathrm{MeLR}^{2-}}, \ \overline{K_2}$$
(3)

$$\overline{\mathrm{MeR}} + \mathrm{R}^{2-} \leftrightarrow \mathrm{MeR}_2^{2-} \tag{4}$$

$$\overline{\mathrm{MeLR}^{2-}} + \overline{\mathrm{R}^{2-}} \leftrightarrow \overline{\mathrm{MeLR}^{4-}}.$$
 (5)

В работе [19] показано, что образование комплексов с двумя иминодикарбоксильными группами ионита в исследуемой системе маловероятно, поэтому в дальнейшем равновесия (4) и (5) учитываться не будут.

Кислотно-основное равновесие в фазе ионита не играет значительной роли во взаимодействиях, поскольку исходный pH 11 практически не изменяется к окончанию эксперимента. Данное обстоятельство позволяет считать, что ионит находится в полностью депротонированной форме.

На межфазной границе могут устанавливаться следующие равновесия диссоциации комплексов MeL₂ и ионного обмена Me²⁺ с комплексообразованием в фазе ионита:

$$\frac{\text{MeL}_2^{2-} \leftrightarrow \text{Me}^{2+} + 2L^{2-}}{\text{Me}^{2+} + 2\overline{\text{R} - \text{Na}^+} \leftrightarrow \overline{\text{R} - \text{Me}^{2+}} + 2\text{Na}^+}$$

Суммарная реакция на межфазной границе имеет вид:

$$\operatorname{MeL}_{2}^{2-} + \overline{2R - Na^{+}} \leftrightarrow \overline{R - Me^{2+}} 2 Na^{+} + 2L^{2-}$$
 (6)

и описывается константой равновесия:

$$K_{io}^{\prime \left(\mathrm{Me}^{2+}\right)} = \frac{\overline{K_{1}'} \times K_{io}^{\left(\mathrm{Me}^{2+}\right)}}{\beta'}.$$
 (7)

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 60 № 2 2024

Кроме того, возможна частичная диссоциация комплексов MeL_2^{2-} с последующим ионным обменом MeL^{\pm} и комплексообразованием в ионите:

$$\begin{split} & \operatorname{MeL_2}^{2-} \leftrightarrow \operatorname{MeL^{\pm}} + \operatorname{L^{2-}}, \\ & \operatorname{MeL^{\pm}} + \operatorname{\overline{Na^+}} \leftrightarrow \overline{\operatorname{MeL^{\pm}}} + \operatorname{Na^+}, \\ & \overline{\operatorname{MeL^{\pm}}} + \overline{\operatorname{R^{2-}}} \leftrightarrow \overline{\operatorname{MeLR^{2-}}}, \end{split}$$

тогда суммарная реакция:

$$\operatorname{MeL_2^{2-}} + \overline{\operatorname{Na^+}} + \overline{\operatorname{R^{2-}}} \leftrightarrow \overline{\operatorname{MeLR^{2-}}} + \operatorname{Na^+} + \operatorname{L^{2-}}(8)$$

с константой равновесия:

$$K_{io}^{\prime(MeL^{\pm})} = \frac{\overline{K_{2}^{\prime}} \times K_{io}^{(MeL^{\pm})}}{K_{2}^{\prime}}.$$
 (9)

Константы равновесия суммарных реакций (6) и (8) $K_{io}^{\prime(Me^{2^+})}$ и $K_{io}^{\prime(MeL^{\pm})}$ можно определить экспериментально. Для этого необходимо установить преимущественное равновесие ионного обмена, а именно определить с отщеплением одного или двух анионов аминокислоты будет протекать процесс в исследуемых системах, а также установить состав иона, участвующего в обмене. Для решения этой задачи в работе применен сорбционный метод.

Для расчета равновесных характеристик биионного обмена применена модель, предложенная В.С. Солдатовым [20]. Метод расчета основан на линейной комбинации стехиометрических уравнений обмена и учитывает перенос растворителя при ионном обмене.

Уравнение Гиббса–Дюгема для фазы ионита записывается с учетом неидеальности системы:

$$\sum_{i,i\neq\omega} \overline{C}_i d\ln \varphi_i + \overline{C}_w d\ln \overline{a}_w + d\overline{C}_o = 0, \qquad (10)$$

где φ_i — коэффициенты активности обменивающихся ионов, \bar{a}_w — активность растворителя, \bar{C}_i и \bar{C}_w — концентрации обменивающихся ионов и воды в ионите, \bar{C}_o — суммарная концентрация резинатов, выраженные в мольных долях.

Для бинарного обмена исправленный коэффициент равновесия с учетом растворителя имеет вид:

$$\tilde{K} = \frac{\bar{C}_1^{1/z_1} a_2^{1/z_2}}{\bar{C}_2^{1/z_2} a_1^{1/z_1}} \left(\frac{\bar{a}_w}{a_w}\right)^{W'}, \qquad (11)$$

где \overline{C}_1 , \overline{C}_2 — концентрация резинатов, a_1 и a_2 — активность входящих и выходящих ионов в водном растворе, \overline{a}_w и a_w — активность воды в фазе

ионита и во внешнем растворе, W' – моль воды, приходящихся на моль ионита.

Для константы ионного обмена имеем:

$$K = \tilde{K} \frac{\varphi_1^{1/z_1}}{\varphi_2^{1/z_2}}.$$
 (12)

145

После логарифмирования и дифференцирования уравнения (12) по концентрации получаем первое уравнение системы, решая которую найдем φ_1 и φ_2 :

$$d\ln \tilde{K} + \frac{1}{z_1} d\ln \varphi_1 - \frac{1}{z_2} d\ln \varphi_2 = 0.$$
 (13)

Вторым уравнением является уравнение Гиббса—Дюгема, полученное из (10) для биионного обмена:

$$\bar{C}_{1}d\ln\varphi_{1} + \bar{C}_{2}d\ln\varphi_{2} + \bar{C}_{w}\ln\bar{a}_{w} + d\bar{C}_{o} = 0.$$
(14)

Совместное решение (13) и (14) относительно коэффициентов активности позволяет получить уравнения для каждого обменивающегося иона:

$$d \ln \varphi_1 = -\bar{C}_2 Q d \ln \tilde{K} - \frac{1}{z_2} Q d \bar{C}_0 - \frac{1}{z_2} Q \bar{C}_w d \ln \bar{a}_w, (15)$$

$$d\ln\varphi_2 = \overline{C}_1 Q d\ln \tilde{K} - \frac{1}{z_1} Q d\overline{C}_0 - \frac{1}{z_1} Q \overline{C}_w d\ln \overline{a}_w, (16)$$

в которых введено обозначение $Q = rac{z_1 z_2}{z_1 \overline{C_1} + z_2 \overline{C_2}}$.

Интегрирование уравнений (15) и (16) проводится в пределах от стандартного состояния до состояния с определенной степенью заполнения ионита. За стандартное состояние выбирается набухшая моноионная форма ионита при температуре ионного обмена:

$$\varphi_i = 1$$
 при $\overline{C}_i = \overline{C}_{0i}, \ \overline{X}_i = 1$

После интегрирования и преобразования получаются уравнения для расчета коэффициентов активности обменивающихся ионов в фазе ионита:

$$\ln\overline{\varphi}_{1} = -z_{1}\overline{X}_{2}\ln\overline{K} + z_{1}\int_{\overline{X}_{1}}^{1}\ln\overline{K}d\overline{X}_{1} + z_{1}\int_{\overline{C}_{1}}^{\overline{C}_{01}}\frac{dC_{0}}{z_{1}\overline{C}_{1} + z_{2}\overline{C}_{2}} - (17)$$
$$-z_{1}\overline{X}_{2}\left(\frac{dW}{d\overline{X}_{1}}\right)\ln\overline{a}_{W} + z_{1}W_{1}\ln\overline{a}_{W1} - z_{1}W\ln\overline{a}_{W}$$

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 60 № 2 2024

$$\ln\overline{\varphi}_{2} = z_{2}\overline{X}_{1}\ln\widetilde{K} - z_{2}\int_{0}^{X_{1}}\ln\widetilde{K}\,d\overline{X}_{1} - z_{2}\int_{0}^{\overline{C}_{0}}\frac{dC_{0}}{z_{1}\overline{C}_{1} + z_{2}\overline{C}_{2}} + z_{2}\overline{X}_{1}\left(\frac{dW}{d\overline{X}_{1}}\right)\ln\overline{a}_{W} + (18) + z_{2}W_{2}\ln\overline{a}_{W2} - z_{2}W\ln\overline{a}_{W},$$

где \overline{X}_1 и \overline{X}_2 – степени заполнения ионами 1 и 2; z_1 и z_2 – заряды соответствующих ионов; \overline{K} – исправленный коэффициент обмена; \overline{C}_1 , \overline{C}_2 , \overline{C}_0 – концентрации каждого иона и их общее содержание в фазе ионита; \overline{a}_W , \overline{a}_{W_1} , \overline{a}_{W_2} – активности растворителя в ионите при определенной степени заполнения и в моноионных формах.

Выражения (17) и (18) включают три терма: первый, состоящий из двух слагаемых, характеризует ионный обмен; второй — концентрационный, учитывающий различие в зарядах обменивающихся ионов (в случае обмена равнозарядных ионов данный терм равен нулю); третий терм, состоящий из трех последних слагаемых уравнений, описывает изменение количества растворителя и его активности в фазе сорбента. Третьим термом можно пренебречь в случае, если в исследуемой системе перенос растворителя при ионном обмене незначителен.

Рассчитанные коэффициенты активности обменивающихся ионов в фазе полиамфолита позволят провести термодинамическое описание ионного обмена в изучаемой системе.

МЕТОДИКА

В работе изучен ионный обмен на иминодикарбоксильных группах полиамфолита катионов натрия на комплексные ионы, образованные глутаминовой кислотой и катионами меди (II) или никеля (II).

В качестве иминокарбоксильного ионита использован макропористый полиамфолит марки АНКБ-35, произведенный на заводе "Карболит" (г. Кемерово, в настоящее время ПО "ТО-КЕМ"). Ионит содержит иминодикарбоксильные группы ($-N(CH_2COOH)_2$), глициновые группы ($-NCH_2COOH$) и аминогруппы ($-NH_2$) группы, которые способны выступать в качестве лигандов в процессах комплексообразования. Основными группами ионита являются иминодикарбоксильные, отношение концентрации карбоксильных групп к суммарной концентрации азота в ионите составляет 1.74.

Кондиционирование, подготовка к работе и перевод ионообменника в натриевую форму проводилось по стандартной методике последовательной обработкой в динамическом режиме раствором соляной кислоты с концентрацией 0.5 моль/дм³, дистиллированной водой, раствором гидроксида натрия с концентрацией 0.5 моль/дм³ и снова водой до нейтральной реакции выходящего раствора.

Растворы нитратов меди (II) и никеля (II), а также глутаминовой кислоты (Glu) готовили из перекристаллизованных реактивов марки "ч.д.а" по навеске. Концентрацию катионов никеля (II) в водных растворах определяли фотометрическим методом с диметилглиоксимом. Концентрацию катионов меди (II) в водных растворах находили йодометрическим титрованием. Концентрацию аминокислоты в водном растворе определяли так называемым методом Попа и Стивенса по ее эквивалентному количеству 2 : 1 в реакции с катионами меди (II) при pH выше 10.

Изотермы сорбции получали методом отдельных навесок, сорбцию проводили в течение 24 часов при температуре 298, 318 и 338 К, термостатирование осуществляли в воздушном термостате с точностью поддержания температуры ±0.1°. Концентрация катионов металлов в водных растворах, из которых протекала сорбция, изменялась в интервале от 1 до 10 ммоль/дм3, водородный показатель рН = 11 создавался добавлением гидроксида натрия. Соотношение Me²⁺ : Glu²⁻ в исходных растворах составляло 1:5, избыток анионов аминокислоты обеспечивал образование в водном растворе комплексов состава MeGlu₂²⁻. Количество поглощенных ионитом компонентов рассчитывали по уравнению материального баланса.

Анионы аминокислот, не входящие в комплексные ионы с металлами, в рассматриваемых условиях не могут взаимодействовать с полиамфолитом по ионообменному механизму, поэтому их присутствие в системе не учитывалось при расчете коэффициентов активности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения состава обменивающихся комплексных ионов получены изотермы сорбции меди (II) и никеля (II) из растворов их комплексов с глутаминовой кислотой при 298, 318 и 338 К и приведены на рис. 1. Сравнение изотерм сорбции Cu²⁺ и Ni²⁺ из растворов с глутаминовой



Рис. 1. Изотермы сорбции ионов меди (а) и никеля (б) из растворов комплексов с глутаминовой кислотой на имино-карбоксильном ионите при 1 - 338 K, 2 - 318 K, 3 - 298 K.

кислотой (рис. 1) и из растворов их нитратов, приведенных в работе [19], показывает, что в результате конкуренции функциональных групп и анионов аминокислот за катионы металла происходит снижение сорбционной емкости ионита, что согласуется с литературными данными [21, 22].

Полученные зависимости имеют вид изотерм Ленгмюра. Отсутствие перегибов свидетельствует о том, что поглощение катионов меди и никеля протекает без смены типа сорбционного взаимодействия, а именно за счет ионного обмена.

Для определения состава обменивающегося иона изотермы описывались уравнением в координатах, предложенных Ю.А. Кокотовым [19]:

$$\overline{C_2} = CE_{\max} - \frac{1}{\tilde{K}}\sqrt[5]{P}, \qquad (19)$$

где $\overline{C_2}$ — равновесная концентрация сорбируемых ионов в ионообменнике; CE_{max} — сорбционная обменная емкость; $z = z_1 / z_2 (z_1 - 3аряд сор$ $бируемого иона, <math>z_2$ — заряд вытесняемого иона); $P = \frac{\overline{C_2}}{C_2}$ — отношение концентраций сорбируемых ионов в ионообменнике и равновесном растворе.

147

Величины зарядов в уравнении (19) подбирались до максимального значения достоверности аппроксимации (R^2) при $z_2 = 1$ и 2. Величины R^2 при z = 1 имеют более высокие значения в каждой сравниваемой паре для всех исследуемых систем, следовательно в фазу ионообменника входит однозарядный комплексный ион металла, соединенный с аминокислотным анионом. Прямолинейность изотерм позволяет утверждать, что в фазе ионообменника образуются комплексы одного состава с функциональными группами одного типа при всех степенях заполнения ионита. Таким образом, установлено, что в иминокарбоксильном ионите происходит обмен иона Na⁺ на однозарядный комплексный ион [MeGlu]±.

Исправленные коэффициенты равновесия, соответствующие уравнению (11) и входящие в уравнения (17) и (18), зависят от состава ионита. Вид таких зависимостей для сорбции комплексных ионов никеля (II) приведен на рис. 2. Исправленный коэффициент равновесия \tilde{K} монотонно возрастает при всех температурах до степени заполнения ионита 0.7–0.8, затем происходит снижение его величины. Уменьшение \tilde{K} , вероятно, объясняется ростом количества достаточно крупных комплексных ионов в ионите, что приводит к экранированию функциональных групп и затруднению дальнейшего протекания ионного обмена.

Зависимости коэффициентов активности резинатов от ионного состава полиамфолита, рассчитанные по уравнениям (17) и (18), приведены на рис. 3 на примере системы с комплексным ионом меди (II).

Вид зависимостей показывает, что активность комплексных ионов в фазе ионита изменяется наиболее значительно при низких степенях заполнения (примерно до X = 0.5). При более высоких степенях заполнения состояние комплексных ионов в фазе ионита близко к их состоянию в моноионной форме смолы. Коэффициенты активности ионов Na⁺ изменяются не так значительно как комплексных ионов. Причем, начальная тенденция к росту коэффициентов


Рис. 2. Зависимость исправленных коэффициентов равновесия сорбции комплексных ионов никеля (II) от степени заполнения ионита при 1 - 338 K; 2 - 318 K; 3 - 298 K.

активности φ_{Na^+} , связанная с вытеснением ионов Na⁺ из фазы ионита, при высоких степенях заполнения меняется, и наблюдается некоторое снижение значений φ_{Na^+} . Это может быть связано как с экранированием функциональных групп комплексными ионами, так и с необменным поглощением некоторого количества анионов аминокислоты. При этом в фазу ионита в соответствии с принципом электронейтральности должно переходить соответствующее количество противоионов, которыми являются ионы Na⁺, что приводит к увеличению их концентрации и уменьшению коэффициентов активности.

Полученные коэффициенты активности позволили рассчитать константы обмена (K) в исследуемых системах по уравнению (12) при температурах 298, 318 и 338 К.

Таким образом, получена возможность по известным уравнениям изотермы в стандартных условиях

$$\Delta_{\rm io}G^{\rm o}=-RT\ln K$$

и изобары ВантГоффа

$$\ln\frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_{\rm io}H(T_2 - T_1)}{RT_1T_2}$$



Рис. 3. Зависимость коэффициентов активности резинатов от степени заполнения ионита *1*, *2*, *3* – [CuGlu][±] при 298, 318 и 338 К соответственно, *4*, *5*, *6* – Na⁺ при 298, 318 и 338 К соответственно.

в стандартных условиях, а также уравнению Гиббса–Гельмгольца

$$\Delta_{\rm io}G^{\rm o} = \Delta_{\rm io}H^{\rm o} - T\Delta_{\rm io}S^{\rm o}$$

рассчитать термодинамические характеристики обмена комплексных ионов [MeGlu][±] на иминокарбоксильном полиамфолите — изобарно-изотермический потенциал ($\Delta_{io}G^{o}$), изменение энтальпии ($\Delta_{io}H^{o}$) и изменение энтропии ($\Delta_{io}S^{o}$) при 298, 318 и 338 К. Полученные характеристики приведены в таблице.

Селективность сорбента к комплексным ионам, содержащим медь, выше, чем к ионам, содержащим никель. Значения равновесных характеристик обмена комплексных ионов на комплексообразующем ионите показывают, что данные процессы являются самопроизвольными и сопровождаются увеличением энтропийной составляющей изобарно-изотермического потенциала.

В общем случае изменение энтропии при сорбции на комплексообразующих ионитах связано с разрушением сольватных оболочек функциональных групп полимера и вытеснением молекул низкомолекулярного лиганда из

Сорбируемый ион	<i>Т</i> , К	K	Δ _{іо} <i>G</i> °, кДж/моль	Δ _{іо} <i>Н</i> °, кДж/моль	<i>Т</i> Δ _{іо} <i>S</i> °, кДж/моль
	298	31.3 ± 0.7	-8.53		27.82
[CuGlu]±	318	62.2 ± 2.2	-10.92	19.29	30.21
	338	78.0 ± 3.1	-12.24		31.3
	298	14.7 ± 0.5	-6.66		27.54
[NiGlu]±	318	25.8 ± 1.1	-8.59	20.88	29.47
	338	39.8 ± 2.3	-10.35		31.23

Таблица. Равновесные характеристики ионного обмена [MeGlu]± на иминокарбоксильном полиамфолите

координационной сферы металла, а также связыванием ионов с образованием хелатных структур. В исследуемой системе положительный вклад первых двух факторов перекрывает уменьшение энтропии системы, вероятно, вследствие увеличения жесткости полимерной матрицы при связывании ионов.

Увеличение температуры улучшает сорбцию комплексных ионов, не изменяя при этом соотношения селективности, что является нетипичным для сорбционных процессов. Направление изменения равновесных характеристик с увеличением температуры дает основание предполагать, что процессы сорбции комплексных ионов становятся энергетически более выгодными. Отмеченная закономерность связана с тем, что при повышении температуры уменьшаются энергетические затраты системы на разрушение сольватов функциональных групп и вытеснение аминокислотных лигандов из координационной сферы металла, а также с возрастанием гибкости полимерной сетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом в работе установлено, что при сорбции из водных растворов комплексов меди и никеля с глутаминовой кислотой на иминокарбоксильном полиамфолите в депротонированной (натриевой) форме не происходит полного разрушения комплексов, ионный обмен на иминодикарбоксильных группах происходит между натрием и комплексным катионом [MeGlu][±]. Исправленные коэффициенты равновесия сорбции комплексных ионов и коэффициенты активности обменивающихся ионов в фазе полиамфолита изменяются немонотонно с ростом степени заполнения сорбента. Рассчитанные термодинамические характеристики ионного обмена ($-\Delta_{io}G^{o}$ и $T\Delta_{io}S^{o}$) увеличиваются с ростом температуры от 298 к 338 К при эндотермическом значении энтальпии ионного обмена.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в соответствие с Координационным планом секции "Адсорбционные явления" научного совета РАН по физической химии, пункт программы V.6 2.15.6.CM, номер темы 22-03-460-15.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

149

- 1. Овсянникова Д.В., Бондарева Л.П., Григорова Е.В.// Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 4. С. 532.
- Połeć-Pawlak K., Ruzik R., Lipiec E. // Talanta. 2007. V. 72. № 4. P. 1564.
- 3. *Flores A. et al.* // International Journal of Mass Spectrometry. 2021. V. 463. P. 116554.
- Hameed G., Waddayi F., Mageed A. // International Research Journal of Advanced Science. 2020. V. 1. № 2. P. 60.
- 5. *Pyreu D., Gridchin S.* // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2020. V. 139. № 2. P. 1435.
- 6. *Пырэу Д.Ф., Гридчин С.Н.* // Журнал физической химии. 2018. Т. 92. № 5. С. 741.
- 7. *Курдюмов В.Р., Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И. //* Известия вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 11. С. 63.
- *Zhu S. et al.* // Applied Clay Science. 2019. V. 169. P. 40.
- 9. *Хохлова О.Н. и др.* // Журнал физической химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 581.
- 10. *Хохлова О.Н.* // Журнал физической химии. 2019. Т. 93. № 1. С. 5.
- 11. *Овсянникова Д.В. и др. //* Журнал физической химии. 2009. Т. 83. № 5. С. 961.
- 12. Гапеев А.А. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 4. С. 436.
- 13. *Перегудов Ю.С.* и *др.* // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. № 4. С. 42.
- 14. *Gesawat A.A., Ahmed M.A., Shakeel F.* // Journal of the Chilean Chemical Society. 2010. V. 55. № 3. P. 304.
- *Qadir M.A. et al.* // Global Veterinaria. 2014. V. 12. № 6. P. 858.
- Kumar P. et al. // Progress in Materials Science. 2017. V. 86. P. 25.
- 17. *Яцимирский К.Б., Крисс Е.Е., Гвяздовская В.Л.* Константы устойчивости комплексов металлов с биолигандами. Киев: Наук. думка, 1979. С. 47.
- 18. *Lehninger A.L.* Principles of biochemistry. V. 1. Worth Publishers, Inc., 1982. P. 120.
- Астапов А.В., Перегудов Ю.С., Енютина М.В. // Журнал физической химии. 2009. Т. 83. № 6. С. 1165.
- 20. Солдатов В.С. Простые ионообменные равновесия. Минск: Наука и техника, 1979. 182 с.
- Бондарева Л.П., Овсянникова Д.В., Селеменев В.Ф. // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55. № 2. С. 332.
- 22. Davankov V.A. et al. // INEOS OPEN. 2019. V. 2. № 1. P. 19.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2024, том 60, № 2, с. 150–159

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 66.081.6

АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ И СОСТОЯНИЯ ВОДЫ В МИКРОФИЛЬТРАЦИОННОЙ ПОЛИАМИДНОЙ МЕМБРАНЕ

© 2024 г. С. И. Лазарев^{*a*}, Ю. М. Головин^{*a*}, Д. Н. Коновалов^{*a*}, *, Э. Ю. Яновская^{*b*}, Д. С. Лазарев^{*a*}

> ^а Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская, 106, Тамбов, 392000 Россия

^bРоссийский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова, ул. Островитянова, 1, Москва, 117997 Россия

*e-mail: kdn1979dom@mail.ru

Поступила в редакцию 07.06.2023 г. После доработки 15.06.2023 г. Принята к публикации 20.06.2023 г.

В работе представлены результаты исследований структурных превращений и состояние воды в образцах нерабочей, водонасыщенной и рабочей мембраны ММК-045 методами ИК-спектроскопии НПВО и рентгенофазным анализом. Идентифицированы три типа водородных связей-(-CO...H₂O...CO-) (III) тип ~30 кДж/моль, H₂O...HN (II) тип ~16кДж/моль, (I) тип ~9 кДж/моль. Сорбционная вода в водонасыщенном образце, уменьшая энергию межмолекулярных (N-H...O=C) связей, меняет конфигурацию макромолекул ПА-6 без изменения транс-конформеров. В тоже время, ИК-спектр НПВО образца рабочей мембраны (отсутствие полосы поглощения при 1478 см⁻¹), демонстрирует разрыв H-связей, сопровождающий изменения конфигурации молекул с увеличением гош-конформеров. Проявление сложной полосы поглощения при ~1723см-1 и 1737 см-1, отнесенной к терминальным карбоксильным группам (СООН), свидетельствует о деструкции макромолекул ПА-6. Исчезновение полосы поглощения при ~3089 см⁻¹ впервые экспериментально полтверждает связь между явлением Ферми-резонанса в молекулах полимера и деструкцией макромолекул ПА-6 до элементарных структурных единиц. Рентгеновские исследования свидетельствуют о структурных изменениях в основном на надмолекулярном уровне в образцах ММК-045 мембраны. В водонасыщенном образце плотность молекул в аморфной фазе увеличивается ($2\theta = 26.4^{\circ}$), а в рабочем уменьшается ($2\theta = 20.9^{\circ}$). Общая кристалличность в образце рабочей мембраны относительно нерабочей уменьшилась с 36% до 33% отнюдь не в результате перекристаллизации, а уменьшения кристаллитов α-фазы и увеличения кристаллических образований ү-фазы с несовершенной кристаллической структурой.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, рентгеновские исследования, поверхность, мембрана, гош-конформация, трансформация, Ферми-резонанс, надмолекулярный уровень, аморфная фаза, кристалличность, сорбционная вода

DOI: 10.31857/S0044185624020057, EDN: NQZBUH

введение

Вопросы о состоянии воды и структурных перестройках кристалличности и аморфности в полимерных мембранах до настоящего времени остаются весьма дискуссионными. Авторы работы [1] методами ИК-спектроскопии, оптической и электронной микроскопии исследовали пористую структуру полимерных трековых мембран, перфорированных пленок и пленок мокрого формования. В результате исследований предложен эффективный ИК-спектральный метод оценки пористости полимерного образца, позволяющий находить размер пор, их концентрацию и распределение по размерам. В работе [2] авторами приведены результаты исследования активного и дренажного слоев композитных пленок (мембран) УПМ-50 и УПМ-100 до и после воздействия трансмембранного давления методами ИК-спектров отражения, рентгеновского рассеяния и растровой электронной микроскопии. Установлено, что изменения в ИК-спектре рабочего образца вызваны разрушениями слабых связей С=0...H–N амидного фрагмента полисульфонамидной пленки. Рентгеновское рассеяние исходного и рабочего

образцов в интервале углов 20 от 10-35° фиксируется тремя интенсивными рефлексами при углах 20~17.23, 22.24, 25.41° от кристаллографических плоскостей ((010), (100) и (110)), соответствующих кристаллической структуре лавсана. В работе [3] приведены исследования по разработке технологий производства наноструктурных полимерных композиционных пористых мембран на основе биоинертных термопластов, позволяющих использовать их для проведения ультрафильтрационных процессов в медицине. Для создания полимерных мембран с высокими механическими свойствами используют в качестве полимерной основы полиэтилентерефталат (ПЭТФ), полиамиды (ПА), политетрафторэтилен (ПТФЭ) и полиметилметакрилат (ПММА). Наиболее же перспективным полимером, объелиняющим высокие механические свойства и разрешенным к применению в медицине, является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), на котором проведены исследования структуры пленок СВМПЭ после облучения тяжелыми ионами с различной плотностью потока. Авторами работы [4] методами ИК- и УФ-спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследована морфология трековых мембран на основе ПЭТФ и ПП с различным диаметром треков и их поверхностной плотностью. Построены кривые распределения числа треков в зависимости от их среднего размера. Аналогичные кривые распределения получены на основе данных метода ИК-спектроскопии, хорошо согласующиеся с результатами метода СЭМ. Установлено, что с ростом степени пористости (диаметра треков и их поверхностной плотности) фоновое упругое рассеяние на КР-спектрах увеличивается по линейному закону. В работе [5] авторы провели исследования для картирования пористости полимерных мембран с использованием инфракрасной (ИК) спектроскопии. Результаты указывают, что объемная пористость исследуемой мембраны довольно однородна, в то время как поверхностная пористость характеризуется систематическими локальными отклонениями от ее среднего значения, примерно до 30%. ИК-спектроскопия оказывается подходящим и простым методом для характеристики распределения пористости мембран. Авторами работы [6] исследован молекулярный транспорт в пористых средах, где изучена система "полимер-мембрана-катализатор" (ПКМА), состоящая из ПЭТ-мембран с четко определенной структурой пор, покрытых термочувствительным полимером (поли(н-изопропилакриламид), или п-НИПАМ), соединенных с situ ATR-IR ячейкой, содержащая палладий, нанесенная на ү-AlO. Предложена мультифизическая модель транспорта и хемосорбции СО на РСМА, которая предполагает, что задержка вызвана сильным сродством молекул СО с полимерными щетками. В работе [7] использовалась инфракрасная спектроскопия с нарушенным полным отражением (НПВО) и преобразованием Фурье (FTIR) для изучения характеристики химической природы видов обрастания на различных спирально-навитых мембранах, эксплуатируемых на заводе SWR соляного раствора. ATR/FTIR показал отчетливое усиление амида I (1650 см⁻¹) и амида II (1550 см⁻¹) полос, указывающих на белок, и полоса растяжения С-О, связанная с полисахаридами, видна около 1040 см-1. Отложения, удаленные с поверхности мембран, показали отчетливые полосы при 3270 и 1080 см-1, связанные с аминогруппой/ полисахаридом. В работе [8] авторами исследовался режим набухания полимерной мембраны Нафион в воде, налитой в кювету, с помощью инфракрасной Фурье-спектрометрии. Интерес к этим исследованиям обусловлен тем, что при набухании мембраны Нафион в кювете, размер которой значительно превышает толщину мембраны, происходит эффективное разматывание полимерных волокон в объем воды. Образующиеся нанопузырьки в кювете "уносятся" растущими волокнами в сторону окна кюветы, и в зоне возникающих механических напряжений может происходить коалесценция (схлопывание) нанопузырьков, что должно способствовать образованию полости. Это косвенно подтверждается результатами, полученными в настоящей работе.

В работе [9] по ИК-Фурье-спектроскопии авторами исследован режим набухания полимерной мембраны Нафион в воде, залитой в кювету, характерный размер которой порядка толщины самой мембраны. Однако этот процесс не был изучен в случае, когда область, которую могут занять размотанные в объеме жидкости полимерные волокна, ограничена размером кюветы. Показано, что в этом случае временная динамика перехода полимера из гидрофобного в гидрофильное состояние имеет ряд специфических особенностей, которые зависят от размера кюветы, а также от изотопного состава, содержания ионов и предварительной обработки воды. Авторами работы [10] исследована зависимость физико-химических свойств от состава полимерных мембран, включений на основе ПВХ с применением методов ослабленного полного отражения Фурье-трансформации, инфракрасной

спектроскопии (ATR-FTIR), а также сканирующей электронной микроскопии (SEM). Вилимость всех характерных полос в спектрах ATR-FTIR подтвердила наличие отдельных компонентов в мембранах: полимера, пластификатора и носителей. Это также свидетельствовало об отсутствии признаков образования ковалентной связи между полимером, пластификатором и носителем. Могут присутствовать только ван-дер-ваальсовы или водородные связи. Более того, на СЭМ-изображениях исследуемых ПИМ наблюдалась шероховатая поверхность без пор. Мембраны для ультрафильтрации, адсорбирующие ионы, предоставляют интересную возможность удаления токсичных ионов из воды. Кроме того, также возможно восстановить ценные элементы. В этой работе продемонстрированы две простые стратегии модификации полиакрилонитрильных мембран анион- и катион-адсорбирующими группами. В работе [11] авторы модифицировали мембраны, чтобы они имели положительно заряженные аминогруппы или отрицательно заряженные карбоксильные группы. Этот успех реакций был подтвержден с помощью ИК-спектроскопии и измерения дзета-потенциала. Мембраны, несущие отрицательно заряженные группы, давали отрицательный дзета-потенциал и имели изоэлектрическую точку при pH = 3.6, тогда как мембраны, несущие положительно заряженные группы, имели положительный дзета-потенциал в анализируемом диапазоне рН. Следовательно, эти мембраны являются хорошими кандидатами для очистки водных потоков, содержащих опасные ионы.

Выполненный анализ работ [1–11] указывает на актуальность и перспективность исследований состояния воды и структурных трансформаций в полимерных мембранах при взаимодействии полимер + вода + давление. Поэтому данная работа представляет результаты исследований микрофильтрационной полиамидной мембраны ММК-045 в различных состояниях — нерабочая, водонасыщенная, рабочая (после проведения 3—4 часового эксперимента на установке по очистке водно-органического раствора) методами ИК-спектроскопии НПВО и рентгенофазного анализа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования являются образцы коммерческой микрофильтрационной мембраны ММК-045 производства ООО НПП "Технофильтр", г. Владимир [12], основные характеристики которой приведены в табл. 1. ИК-спектры НПВО регистрировали с применением Фурье-спектрометра (Jasco FT/IR 6700 на приставке НПВО с кристаллом ZnSe (угол отражения 45°) в области частот 500-4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ и количеством сканов 32) от нерабочих, водонасыщенных и рабочих образцов ММК-045 мембраны со стороны активного слоя и приведены на рис. 1. Образцы выдерживали на воздухе при температуре 22° и затем хранили в эксикаторе. Образец водонасыщенной мембраны помещался в дистиллированную воду на 3 часа и после удаления влаги использовался в эксперименте.

Рентгенограммы образцов мембраны ММК-045 были получены с помощью дифрактометра D2 Phaser (Bruker AXS, Германия) по методу на "отражение" (СиКа излучение с длиной волны $\lambda = 0.1542$ нм в интервале $2\theta = 5-45^{\circ}$) при разных углах источника излучения и детектора, а затем объединяли полученные сканы в одну дифрактограмму, приведенную на рис. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По химическому составу молекулярная структура нейлона-6 соответствует формуле

Марка мембраны	MMK-045
Давление "точки пузырька" МПа (атм), не менее	0.24 (2.40)
Производительность фильтрации по очищенной воде, при 0.1 МПа (1 атм), см ³ /(см ² мин), не менее	35
Прочность на разрыв, МПа, не менее	2.0
Удлинение при разрыве, %, не менее	20
Максимальный перепад давления, МПа	0.5
Максимальная температура эксплуатации, °С	70 (80 кратковременно)
Диапазон РН	3–14
Материал, на основе которого выполнен активный слой	полиамид

Таблица 1. Технические и эксплуатационные характеристики мембраны [12]



Рис. 1. ИК-спектры образцов ММК-045 мембраны: (а) – область "отпечатков пальцев", (б) – область валентных колебаний CH₂, NH, H₂O (вставка – результат деконволюции: 1 – нерабочей, 2 – водонасыщенной, 3 – рабочей). * – α-фаза, ** – γ-фаза.

элементарного звена: $[-HN(CH_2)_5CO-]_n$, где n – степень полимеризации, состоит из амидных групп (CO–NH), разделенных линейными цепочками метиленовых звеньев $[-(CH_2)_5-]$, которые проявляются характеристическими колебательными частотами в ИК диапазоне спектров поглощения, представленных на рис. 1. Хорошо известно, что нейлон-6 имеет две основные кристаллические структуры: α - и γ -формы. Кристаллические формы структурно различаются по направлению полиамидных цепочек и их конформации. В α -форме цепи антипараллельны с полностью вытянутой зигзагообразной транс-конформацией, а в γ -форме цепи параллельны с закрученной спиральной гош-конфигурацией [13]. Взаимодействия между цепочками не одинаковы в двух кристаллических формах. В γ -фазе изломанная структура позволяет амидным группам N—Н образовывать Н-связи с C=O как внутри молекулярных слоев, так и между ними, тогда как в α -фазе водородные связи между фрагментами NH и CO в соседних цепочках образуют двумерные листовидные структуры исключительно внутри молекулярных слоев.

Сравнения ИК-спектров НПВО образцов мембраны и интерпретация полос поглощения с привлечением литературных данных [14, 15]



Рис. 2. Дифрактограммы образцов мембраны ММК-045 (вставка – результат деконволюции дифрактограмм образцов: *1* – нерабочего; *2* – водонасыщенного; *3* – рабочего).

показывают, что в области частот от 2700 см-1 до 4000 см-1 (рис. 1б) проявляются полосы поглощения амидной и метиленовой групп. Так, на фоне широкой полосы колебаний атомов ОНгрупп в образцах мембраны регистрируется интенсивная полоса при ~3294 см-1, соответствующая валентным колебаниям атомов NH-групп, связанных водородом с С=О-группами полиамидных цепей, и слабая полоса при ~ $3089 \,\mathrm{cm}^{-1}$ – обертон амида II (резонанс Ферми). Полосы валентных колебаний алифатических групп полиамидной цепи $v_{as}(C-H)$ и $v_s(C-H)$ проявляются при ~2934 см⁻¹ и ~2867 см⁻¹ соответственно. Отметим, что в образце рабочей мембраны частота колебаний атомов NH-групп смещается в высокочастотную область спектра до ~3297 см⁻¹ (на 3 см⁻¹), а полоса при ~3089 см⁻¹ исчезает. Частоты ν_{as} и $\nu_{s}\,C-H$ -групп смещаются в низкочастотную область спектра до ~2924 см⁻¹ и ~2854 см⁻¹ (~10 см⁻¹) соответственно.

Диапазон ИК-спектров от 500 см⁻¹ до 1750 см⁻¹ (область "отпечатков пальцев"), представленный на рис. 1а, отражает сложные колебательные режимы, включающие колебания множества молекулярных групп, как из аморфной, так и из кристаллической областей и представляет информацию о морфологии кристалла ПА-6 [16]. Отметим, что на ИК-спектрах НПВО всех образцов ММК-045 мембраны фиксируются две сильные полосы поглощения при ~1634 см⁻¹ и ~1537 см⁻¹, относящиеся к полосам амида I (С=О) и амида II (в основном обусловленные растяжением СN и деформацией NH в плоскости) соответственно. Эти полосы характерны для амидных групп, расположенных в транс-конформации. Однако в ИК-спектре образца рабочей мембраны частота амида II 1537 см-1 смещается до 1541 см-1. В образцах нерабочей и водонасыщенной мембраны проявляются полосы при ~1475 см-1 и ~1417 см-1, отнесенные к ножничным колебаниям -СН2звеньев этилена, а в образце рабочей мембраны фиксируется лишь полоса при ~1417 см-1. Кроме этого полосы поглошения ножничных колебаний метиленовых СН₂-групп макромолекул ПА-6 проявляются и при ~1462 см⁻¹ и ~1436 см-1. Полосы поглощения колебаний амида III и примыкающих СН₂-групп фиксируются при ~1373 см⁻¹ (амид III + веерное CH_2), 1264 см⁻¹(амид III + веерное СН₂), 1200 см⁻¹ (амид III + веерное + кручение СН₂). Полосы поглощения при ~1111 см-1 и 1041 см-1, характерные колебательным движениям алифатического скелета (С-С), исчезают в образце водонасыщенной мембраны и проявляются диффузной полосой при ~1060 см-1 в образце рабочей мембраны. Колебания атомов СО...NH-групп между соседними цепями в плоскости регистрируются при ~1170 см⁻¹, ~959 см⁻¹ и ~929 см⁻¹, ~ 978 см⁻¹. Внеплоскостные деформационные колебания групп NH (амид V) и C=O (амид VI) (полосы "кристалличности") наблюдаются при ~684 см⁻¹ и ~575 см-1 соответственно. Таким образом, ИК-спектры подтверждают наличие всех функциональных групп ПА-6 в образцах мембраны ММК-045. Однако сравнения ИК-спектров выявляют не только различия в интенсивностях и частотах, но и отсутствие или проявление новых полос поглощения, что, естественно, отражает структурную трансформацию в образцах полиамидной матрицы мембраны MMK-045. С целью получения количественной информации мы отслеживали изменения приведенных интегральных интенсивностей характеристических полос поглощения ПА-6 в области "отпечатков пальцев", используя в качестве внутреннего стандарта полосу 1170 см⁻¹ [17]. Анализ полос поглощения в интервале частот 2700–4000 см⁻¹ проводили по результатам деконволюции всего участка спектра (см. рис. 16) с использованием программного обеспечения "ORIGIN-7.5".

Данные ИК-спектроскопии представлены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что в ИК-спектрах (рис. 1б) 1 и 3-образцов рабочей по отношению к образцу нерабочей мембраны интенсивность валентных колебаний атомов NH-групп уменьшается в ~3.5 раза со смещением полосы поглощения в высокочастотную область на 4 см-1 (от 3293 см⁻¹ до 3298 см⁻¹). Интенсивность полосы деформационных колебания NH (амид II) уменьшилась в ~1.5 и сместилась с 1537 см-1 до 1540 см-1(~3 см-1). Эти результаты предполагают, что вода, обладая высоким сродством к амидным и карбонильным группам, разрушает часть межмолекулярных водородных связей (NH...CO) типа и, как следствие, повышает подвижность молекул и конформацию в сегментах цепи полиамида [18]. Взаимодействиями ПА-6 + вода могут быть объяснены и изменения ИК-спектров образцов мембраны в области ножничных колебаний СН2-групп метиленовых звеньев цепи. Известно, что полосы ножничных колебаний СН₂-групп рядом с амидными группами являются маркерами конформации молекул полиамида [19]. В модификации транс-конформации молекулярной цепи ПА-6 α-формы полоса поглощения ножничных колебаний СН₂-звеньев смежных с группами NH проявляется при 1478 см-1, а полосы поглощения смежных с С=О-группами – при 1417 см⁻¹. Как отмечают авторы работы [19], изменение конформации макромолекул происходит в результате, и, прежде всего, за счет поворота элементарного звена полимерной цепи вокруг связи -C-N- в группе -CH₂-NH- из-за более низкого энергетического барьера по сравнению с поворотом вокруг связи С-С в группе -СН₂-СО-. Поэтому можно утверждать, что в образце рабочей мембраны отсутствие полосы поглощения при 1478 см-1 свидетельствует об относительном увеличении числа молекул в модификации у-формы (рис. 1а, вставка II). Конформационную трансформацию полимерных цепей в образцах проследили, используя чувствительный эмпирический маркер конформационного порядка [20]. В полимерных материалах – это отношение интегральных интенсивностей v_{as} и v_s-частот метиленовых групп (CH_2) , т.е. $I[\nu_{as}(CH_2)] / I[\nu_s(CH_2)]$. Известно, что в α-форме валентные колебания СН₂ алифатической группы проявляются на более высоких частотах, по сравнению с частотами у-формы. В нашем случае это соотношение увеличилось до 2.5 раз в образце рабочей мембраны относительно нерабочей (табл. 2), что свидетельствует

	приведенные интенсивности							
	$\overline{\mathbf{x}}$	(4)				Парамстры п-связси молскул воды		
образец	(3292)	$\frac{s_{s}}{(293)}$, (1537 , (1634	(928) (973)	(684) (1170)	ν, см ⁻¹ (III) тип	ν, см ⁻¹ (II) тип	ν, см ⁻¹ (I) тип
	$\frac{I_{NH}}{I(}$	$\frac{I_{CH_{2(}}}{I_{CH_{2(\prime}}}$	$\frac{I_{NH}}{I_{CO}}$	$\frac{I}{I}$	$\frac{I}{I}$	Массовая доля воды		
						Энергия связи, кДж/моль		
						3270	3429	3522
нерабочий	11.3	1.03	0.80	40.0	3.7	0.74	0.18	0.08
						27.3	15.9	9.2
						3247	3427	3586
водонасыщенный	8.5	1.52	0.73	20.8	2.5	0.45	0.48	0.07
						28.9	16.0	4.6
						3227	3380	3511
рабочий	2.2	2.5	0.71	0.16	0.6	0.36	0.37	0.27
						30.4	19.4	10.0

Таблица 2. Приведенные интенсивности характерных полос поглощения и параметры водородных связей молекул воды в образцах полиамидной мембраны MMK-045

Примечание: деконволюция выполнена с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.998$.

об уменьшение транс-конформационного порядка макромолекул ПА-6. Дополнительным утверждением является уменьшение соотношения I(928 см⁻¹) / I(979 см⁻¹) (α/γ), нормированных полос регулярности в образце рабочей мембраны по отношению к образцу нерабочей мембраны с 40 до 0.16, что указывает на увеличение молекулярных цепей в конфигурации у-формы (рис. 1a, вставка I). Кроме того, обнаруживается влияние воды на кристаллические области. Так, приведенная интегральная интенсивность полос "кристалличности" α-фазы ПА-6 при ~684 см⁻¹ (амид V) и при ~575 см⁻¹ (амид VI) уменьшается, в частности, для полосы поглощения при ~684 см⁻¹ (амид V) в образце рабочей мембраны с 3.7 до 0.6. Сравнительный анализ ИК-спектров образцов мембраны в области частот 2700-4000 см-1 позволил определить структуру адсорбированной воды в аморфной фазе ПА-6, поскольку считается, что большая часть воды поступает только в аморфную область полиамидов [21]. По результатам деконволюции представляется разумным предположить, что мы наблюдаем три типа структуры водородных связей ОН-групп (три Гауссиана – каждый может быть поставлен в соответствие с одной из гидроксильных групп, (I), (II), (III) типа), а их параметры дают возможность определить энергию связи (рис. 16, вставка 1, 2, 3, табл. 2). Т.е. вода в ПА-6 находится в трех состояниях: (III) тип – прочносвязанная (~3227 см⁻¹), (II) тип – слабосвязанная (~3380 см⁻¹) и (I) тип – капиллярная (кластерная) вода (~3511 см-1). Связь (III) типа образована протонами молекулы воды между двумя карбонильными группами соседних молекул посредством свободных электронных пар на атомах кислорода (-СО...Н₂О...СО-) ~30 кДж/моль. (II) тип водородной связи образуется между H₂O...HN, не образуя связи с -CO ~16кДж/моль, и (I) тип связи внутри молекул воды в кластере (капиллярная) ~9 кДж/моль, что согласуется с результатами работы [22].

Энергию водородной связи рассчитывали по уравнению [23]:

$$E_{OH} = \frac{1}{K} \times \frac{\nu_0 - \nu}{\nu_0},\tag{1}$$

где v_0 — частота поглощения свободной гидроксильной группой ($v_0 = 3650 \text{ см}^{-1}$); v — наблюдаемая частота поглощения гидроксильной группой, включенной в водородную связь; $\frac{1}{K} = 2.625 \times 10^2 \frac{\kappa Д ж}{\text{моль}}$.

Сравнения энергий связей (-СО...Н₂О...СО-) 30 кДж/моль (III) тип с межмолекулярными связями ПА-6 (NH...СО) ~25 кДж/моль убедительно

указывают на конкурирующую роль водородной связи (III) типа вдеструкции Н-связей (NH...CO). Разрыв этих связей предполагает уменьшение отношения интегральных интенсивностей полос поглощения амид II (-1537 см⁻¹) / амид I (-1634 см⁻¹). Величина этого соотношения в образце рабочей мембраны уменьшилась от 0.81 до 0.71 образца нерабочей мембраны.

Массовую долю водородных связей определяли по отношению интегральной интенсивности пика, соответствующего типу водородной связи, к суммарной интенсивности пиков трех типов водородных связей согласно результатам деконволюции (рис. 16, вставка *1*, *2*, *3*). Данные сведены в табл. 2.

Из табличных данных следует, что доли связанной и капиллярной воды перераспределяются в образцах мембраны ММК-045. Так, в рабочем образце связанная и капиллярная вода распределены практически равномерно. Перераспределение воды по типам Н-связей в образцах мембраны является следствием изменения плотности молекул аморфной фазы в результате увеличения молекулярных цепей у-формы. Разрыв водородных связей не только уменьшает межцепочечные силы сцепления, но, очевидно, влияет и на деструкцию молекул ПА-6. Свидетельством этого является проявление в ИК-спектре образца рабочей мембраны дуплетной полосы поглощения при ~1723 см⁻¹ и 1737 см⁻¹. Известно [23], что разрыв цепи полиамидов происходит по -NH-СО-связям в окрестности карбонильной группы, а реакция этой реактивной группы с водой приводит к образованию терминальных групп - COOH и NH₂. Поэтому в ИК-спектре образца рабочей мембраны проявляется полоса карбоксильной группы в мономерном и димерном состояниях при ~1723 см⁻¹ и ~1737 см⁻¹ соответственно. Полоса поглощения водородных связей в димере выявляется при деконволюции и соответствует пиковой частоте при ~2997 см-1 (Гауссиан Д) (рис. 16, вставка 2), энергия которой равна 47.6 кДж/моль. Что касается частот колебаний первичного амида NH₂, то они маскируются в полосах поглощения вторичного амида. В завершении остановимся на интерпретации полосы поглощения при ~3089 см⁻¹, соответствующей Ферми-резонансу, совершенно замечательному явлению в научном и структурном планах [24].

Ферми-резонанс в полимерных молекулах с точки зрения физики проявляется при наличии двух факторов — одинаковые квантовые состояния 2-х осцилляторов (принадлежность колебательных уровней к одному типу симме-

трии) и механическая связь между ними. Т.е. в мономерной элементарной группе ПА-6 не должен априори проявляться Ферми-резонанс. Наименьшая структурная единица, в которой должен проявляться резонанс Ферми, это двумерная группа в транс-конфигурации. Следовательно, исчезновение полосы поглощения при ~3089 см⁻¹ является прямым доказательством деструкции молекул полиамида ПА-6 до одной элементарной группы, в которой нет двух осцилляторов (-NH-).

Таким образом, анализ ИК-спектров исследованных образцов, в первую очередь, свидетельствует о надмолекулярном изменении молекул аморфной фазы, вызванных водой и давлением. В водонасыщенном образце в результате уменьшения энергии водородных связей (N-H...O=C) между цепями меняется конфигурация макромолекул при постоянстве транс-конформеров (присутствуют полосы поглощения при 1478 см-1 и при 1417 см-1). В то же время, ИКспектр образца рабочей мембраны (отсутствует полоса поглощения при 1478 см⁻¹) демонстрирует разрыв Н-связей, сопровождающий изменения конформации молекул с преобладанием гош-конформеров как энергетически выгодной. Такое явление возможно объяснить наиболее сильными водородными связями между молекулами воды и межмолекулярными СО-группами (-CO...H₂O...CO-) ((III) тип ~30 кДж/моль). Уменьшение интенсивности полос "кристалличности" амид V при ~684 см-1 и амид VI при ~575 см-1, отнесенных к кристаллитам ПА-6 α-фазы, указывает на проникновение молекул воды в пограничные области кристаллит-аморфная фаза. Впервые установлена связь между деструкцией (разрыв) полиамидных молекул по -NH-CO-связям до мономерных единиц ПА-6 и явлением Ферми-резонанса (исчезновение полосы при ~3089 см⁻¹). Методами деконволюции идентифицированы три типа водородных связей между фрагментами полиамидных молекул и молекулами воды –(-CO...H₂O...CO-) (III) тип ~30 кДж/моль, H₂O...HN (II) тип ~16 кДж/моль, (I) тип ~9 кДж/моль. Перераспределение воды по типам Н-связей в образцах мембраны является следствием изменения плотности молекул аморфной фазы.

Рентгенограммы образцов, представленных на рис. 2, содержат два узких пика при $2\theta = 19.9^{\circ}$ (α_1) и $2\theta = 23.9^{\circ}$ (α_2) на фоне аморфного гало. Отличие рентгенограмм можно заметить лишь по возникновению между пиками небольшого наплыва у пика (α_1) (рис. 2, вставка *1*, *2*, *3*), интенсивность которого увеличивается в образце рабочей мембраны. Известно, что ПА-6 представляет собой типичный полукристаллический полимер, кристаллическая структура которого полиморфна, обычно образует две стабильные фазы α - и γ -типа, различающиеся морфологией упаковки молекулярных цепей. Дифракционные пики, наблюдаемые во всех образцах согласно работам [25–27], проявляются в результате отражения от плоскостей кристалла (200) и (002/202) кристаллической α -фазы соответственно, а наплыв у пика α_1 связан с отражением от кристаллической плоскости (100), относящейся к γ -фазе.

Для разделения отражений, связанных с α -, у- и аморфной фазами выполнялась деконволюция кривых рентгеновского рассеяния с использованием программного обеспечения "ORIGIN-7.5". После создания базовой линии от 5 до 45° кривые рассеяния были смоделированы 4-мя пиками Гаусса и идентифицированы кристаллические пики, соответствующие углам дифракции α_1 , α_2 и γ , а также пик аморфного гало (рис. 2, вставка 1, 2, 3). В целом, совпадение между моделью и экспериментальными данными было достаточным, с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.998$. Значения результатов деконволюшии использовали для оценки структурных параметров образцов мембраны. Степень рентгеновской кристалличности (РСК) каждой фазы рассчитывали по отношению площадей кристаллических отражений к общей плошали кривой рассеяния (аморфной + кристаллической), а межплоскостные параметры (d) элементарной ячейки определяли согласно соотношению Дебая. Значения структурных параметров, полученных на основе деконволюции рентгенограмм, представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что α-фаза в большей степени подвержена изменениям. Так, в образце рабочей по отношению к нерабочей мембране наблюдается уменьшение интенсивности кристаллических пиков α₁, α₂ практически в два раза (с 6 до 3% и с 17 до 7%) соответственно (табл. 3, столбец 2) и смешение пиков в область больших углов до $2\theta = 20.2^{\circ} (\alpha_1) (d = 0.440 \text{ нм})$ и $2\theta = 24.3^{\circ}$ (α_2) (d = 0.370 нм). Это свидетельствует об относительном уменьшение кристаллитов в результате увеличения их плотности. Изменение углового положения аморфного гало (смещение составляет -2°) для нерабочего образца с $2\theta = 22.9^{\circ}$ до 20.9° указывает на уменьшение относительной плотности макромолекул аморфной фазы. Общая кристалличность для нерабочей мембраны составляет 36%. Увеличение ү-фазы до 23% на фоне уменьшения кристалличности α-фазы свидетельствует, на наш взгляд, не о перекристаллизации α- в γ-фазу, а об уменьшении размеров кристаллитов (рис. 2, встав-

образец	$2\theta(\alpha_1)$	$2\theta(\alpha_2)$	2θ(γ)	2Ө аморфной фазы	PCK,	
		70				
	19.9	23.9	20.9	22.9		
нерабочий	0.447	0.374	0.425			
	6	17	13		36	
	29.9	23.9	20.6	26.4		
водонасыщенный	0.447	0.374	0.433			
	4	11	2		17	
	20.2	24.3	20.3	20.9		
рабочий	0.440	0.370	0.438			
	3	7	23		33	

Таблица 3. Рентгеноструктурные параметры образцов полиамидной мембраны MMK-045 по результатам деконволюции

ка 2. табл. 2). Подобное утверждение основано на том, что поток, облегчая диффузию молекул воды в менее упорядоченные и дефектные пограничные участки межфазного пространства, разрушает межмолекулярные Н-связи. Нарушение межмолекулярных связей инициирует реорганизацию молекул в гош-конформацию и, как следствие, приводит к увеличению кристаллической структуры ү-формы. Угловое положение пика γ -фазы при 2 θ = 20.3° (d = 0.438 нм) и значительная его полуширина ($\beta = 4.2^{\circ}$) указывает на образование мелких кристаллитов с довольно неупорядоченной кристаллической структурой. Увеличение ү-фазы в образце рабочей мембраны полтверждается экспериментально проявлением на рентгенограмме пика от плоскости (020) при $2\theta = 7.3^{\circ}$ (d ≈ 1.2 нм), что не наблюдалось в нерабочем образце с массовой долей у-фазы равной 13%. Заметим, что это направление связано с главной молекулярной осью ПА-6 (ось (2)) и свидетельствует о перпендикулярности молекул ПА-6 к поверхности мембраны. Наводит на мысль, что молекулы фибрилов ү-фазы в объеме мембраны ориентируются по направлению диффузионного потока, т.е. перпендикулярно плоскости мембраны. При этом общая кристалличность составила для рабочего образца 33%.

Анализ рентгенограммы водонасыщенного образца (рис. 2, вставка 2) и данные из табл. 2 указывают на уменьшение кристалличности γ -фазы в 6.5 раза и смещение пика аморфного гало до $2\theta = 26.4^{\circ}$, что свидетельствует о повышении степени упорядоченности молекулярных цепей аморфной фазы. Зафиксированные изменения можно связать с проникновением

воды не только в аморфную область, но и в межфазное пограничное пространство кристаллитаморфная фаза, и разрушением границ кристаллита. Общая кристалличность водонасыщенного образца составила 17%. Это подтверждается исследованиями ИК-спектров. Таким образом. рентгеновские исследования показывают, что структурные превращения при взаимодействии вода + полимер в полиамидной мембране ММК-045 происходят в основном на надмолекулярном уровне. Однако стационарные и динамические условия набухания инициируют перестройки полиамида в разных структурных образованиях. Так, диффузионный поток (динамическая вода) в рабочем образце инициирует образование кристаллической у-фазы, а сорбционная вода (водонасышенный образец) разрушает. Сорбшионная вода увеличивает плотность молекул аморфной фазы, напротив, динамическая вода уменьшает. Эти заключения согласуются с исследованиями и интерпретацией ИК-спектров НПВО образцов нерабочей, водонасыщенной и рабочей мембраны ММК-045.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе выполненных исследований и результатов их интерпретации можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что ИК-спектр образца рабочей мембраны демонстрирует разрыв Н-связей между полимерными цепями, сопровождающий изменения конфигурации молекул, которые принимают гош-конформацию как энергетически выгодную. Методами деконволюции идентифицированы три типа водородных связей – (-CO...H₂O...CO-) (III) тип ~30 кДж/моль, H₂O... HN (II) тип ~16 кДж/моль, (I) тип ~9 кДж/моль. Перераспределение массовой доли воды, согласно типам H-связей, в образцах мембраны свидетельствует об изменении плотности молекул аморфной фазы.

2. Уменьшение интенсивности приведенных полос кристалличности свидетельствует, что влажность индуцирует нарушение порядка и в кристаллической области рабочего и водонасыщенного образцов. Впервые установлена связь между деструкцией (разрывом) полиамидных молекул по -NH–CO-связям до мономерных единиц ПА-6 и явлением Ферми-резонанса.

3. Рентгеновские исследования показывают, что структурные изменения в полиамидной мембране ММК-045 происходят в основном на надмолекулярном уровне при взаимодействии вода + полимер. Однако стационарные и динамические условия набухания инициируют перестройки полиамида в разных структурных образованиях. Диффузионный поток воды инициирует образование кристаллической γ-фазы, а сорбционная вода разрушает. Сорбционная вода увеличивает плотность молекул аморфной фазы, напротив, динамическая вода уменьшает. Общая кристалличность (РСК) в образце рабочей по отношению к нерабочей мембраны уменьшается с 36 до 33%.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания, проект № FEMU-2024-0011, по теме исследований "Теоретические и экспериментальные исследования электрокинетических и структурных характеристик полимерных мембран посредством применения искусственных нейронных сетей в процессах электромембранной очистки промышленных растворов, содержащих ионы металлов".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Пахомов П.М., Малинин М.Н., Хижняк С.Д. // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 2005. Т. 47. № 6. С. 1066.
- Лазарев С.И., Головин Ю.М., Хорохорина И.В. и др. Анализ влияния трансмембранного давления на изменение структурных и транспортных свойств активного и дренажного слоев композитных пленок УПМ-50 и УПМ-100 // Журнал физической химии. 2020. Т. 94. № 9. С. 1398. DOI: 10.31857/S0044453720090150
- Сенатов Ф.С., Сенатова С.И., Горшенков М.В.идр.// Современные проблемы науки и образования. 2013. № 5. https://science-education.ru/ru/article/ view?id=10046 (дата обращения: 06.06.2023).

- Королева О.Е., Григорьева И.А., Иванова А.И.идр.// Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2018. № 3. С. 119. DOI: 10.26456/vtchem13
- Kiefer J., Rasul N.H., Ghosh P.K. et al. // Journal of Membrane Science. 2014. V. 452. P. 152. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.022
- Enes da Silva M.J., Banerjee A., Lefferts L. et al. // ChemCatChem. 2022. V. 14. I. 10. P. e202101835. https://doi.org/10.1002/cctc.202101835
- Rahman M.M., Al-Sulaimi S., Farooque A.M. // Applied Water Science. 2018. № 8. P. 183. https://doi.org/10.1007/s13201-018-0806-7
- 8. Bunkin N.F., Bashkin S.V., Gudkov S.V. et al. // Herald of the Bauman Moscow State Technical University. Series Natural Sciences. 2022. V. 100. № 1. P. 122. DOI: https://doi.org/10.18698/1812-3368-2022-1-122-140
- 9. Bunkin N.F., Kozlov V.A., Kir'yanova M.S. et al. // Optics and Spectroscopy. 2021. V. 129. № 4. P. 460. DOI 10.1134/S0030400X2104007X
- Witt K., Radzymińska-Lenarcik E. Characterization of PVC-based polymer inclusion membranes with phosphonium ionic liquids // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2019. V. 138. P. 4437. https://doi.org/10.1007/s10973-019-08912-3
- Kishore Chand A.A., Bajer B., Schneider E.S. et al. // Membranes. 2022. № 12. P. 580. https://doi.org/10.3390/membranes12060580.
- 12. URL: https://www.technofilter.ru/catalog/ laboratory-filtration/filtrovalnye-membrany/mmk/ (дата обращения: 01.06.2023).
- 13. Okada A., Kawasumi M., Tajima I. et al. // Appl. Polym. Sci. 1989. V. 37. P. 1363.
- 14. *Fornes T.D., Paul D.R.* // Polymer. 2003. V. 44. № 14. P. 3945.
- Murthy N.S. // Polymer Communications. 1991. V. 32. № 10. P. 301.
- Wu Q., Liu X., Berglund L.A. // Polymer. 2002. V. 43. P. 2445.
- 17. Inc. J. Polym Sci B: Polym Phys. 2001. V. 39. P. 536.
- Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M. et al. // J Mater Res. 1993. № 8. P. 1185.
- Yoshioka Y., Tashiro K.J. // Phys. Chem. 2003. V. 107. P. 11835.
- 20. *Fornes T.D., Paul D.R.* // Polymer. 2003. V. 44 № 14. P. 3945.
- 21. Illers K.H. // Makromol. Chem. 1960. V. 38. P. 168.
- 22. Puffr R., Bebenda J. // Journal of polymer science. Part C. 1967. № 16. P. 79.
- 23. *Rusu G., Rusu E.* // High performance polymer. 2004. V. 16. P. 569.
- 24. URL: https://www.chem.msu.ru/rus/teaching/tarasevich-spectr-IK/lecture-3-2020.pdf (дата обращения: 01.06.2023).
- 25. *Arimoto H.J.* // Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 1964. V. 2. № 5. P. 2283.
- 26. *Suzuki H., Ishii S., Sato H. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 575. P. 36.
- 27. *Pepin J., Miri V., Lefebvre J.-M.* // Macromolecules. 2016. V. 49. P. 564.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 60 № 2 2024

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2024, том 60, № 2, с. 160–173

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.032.732, 53.083.2

КОНТРОЛЬ СТАБИЛЬНОСТИ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР МЕТОДОМ КВАРЦЕКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ НА КВАРЦЕВЫХ РЕЗОНАТОРАХ ПРОДОЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ

© 2024 г. В. Н. Симонов^{*a*, *b*, *, А. А. Фомкин^{*a*}, А. В. Школин^{*a*}, И. Е. Меньщиков^{*a*}, О. В. Соловцова^{*a*}, М. К. Князева^{*a*}, А. А. Ширяев^{*a*}}

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ), Ленинский проспект, 31, корп.4, Москва, 119071 Россия

^bНациональный-исследовательский ядерный университет "Московский инженерно-физический институт", Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия

*e-mail: simonov.valer@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.10.2023 г. После доработки 10.11.2023 г. Принята к публикации 15.11.2023 г.

Рассмотрен метод контроля стабильности металл-органических каркасных структур ZrBDC, LaBTC, $Cu_3(BTC)_2$ и Basolite Z205 (BASF), подвергающихся воздействию паров растворителей: ацетона и воды. В качестве инструмента контроля предложен принцип микровзвешивания на кварцекристаллических резонаторах продольных колебаний. Показано, что по изменениям резонансной частоты и динамического сопротивления резонатора возможно не только контролировать изменение стабильности МОКС в режиме реального времени, но и фиксировать величину концентрации растворителя, при которой начинает происходить разрушение каркаса структуры. Использование метода показало, что ZrBDC и $Cu_3(BTC)_2$ оказались устойчивы к парам ацетона и воды в течение длительного времени и в широком диапазоне концентрации растворителей, в то время как LaBTC и Basolite Z205, будучи устойчивыми к одному из растворителей, оказались неустойчивы к другому: Basolite Z205 стал разрушаться через 37 часов в парах ацетона при объемной концентрации 0,9%, а LaBTC – через 7 часов пребывания в парах воды с относительной влажностью 7%.

Ключевые слова: металл-органические каркасные структуры, МОКС, кварцекристаллическое микровзвешивание, QCM, кварцевые резонаторы, QCML-сенсоры, ZrBDC (UIO-66), LaBTC, Cu₃(BTC)₂ (HKUST-1), Basolite Z205

DOI: 10.31857/S0044185624020069, EDN: NQXVGT

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что на сегодняшний день известно о тысячах различных металл-органических каркасных структурах (МОКС), только ограниченное число их может быть использованы в неинертных условиях без изменения их пористой структуры [1–3]. Поэтому поведение МОКС в различных активных средах – тема, вызывающая значительный интерес исследователей [4]. Проблемы, связанные с исследованием стабильности МОКС и развитием инструментов для исследования их стабильности, особенно актуальны применительно к созданию и развитию направлений, связанных с контролем концентрации активных газообразных соединений (АГС), т.е. с разработкой сенсоров. Одно из таких направлений связано с сенсорами на основе кварце-кристаллических резонаторов, т.е. с микро- и нановесами (OCM, OCN). Эти устройства используются как для контроля АГС, так и для исследования процессов, сопровождающихся изменением упругих и/или диссипативных свойствматериалов [5-23]. Они представляют собой измерительный комплекс, в состав которого входят сенсор в виде кварцевого резонатора (КР) с присоединенным к нему чувствительным или исследуемым материалом, схема возбуждения в КР механических колебаний и схема формирования выходных сигналов, пропорциональных изменению резонансной частоты и/или механических потерь в сенсоре. КР обычно представляет собой кварцевый пьезоэлемент (ПЭ) в форме пластины, совершающей толщинно-сдвиговые колебания. В этом случае в качестве чувствительного к АГС материала выступает адсорбент, который необходимо нанести тонким слоем. Если слой недостаточно тонок и/или неоднороден, он искажает характер колебаний пьезоэлемента. что приводит к значительной нестабильности выходных сигналов и делает невозможным получение надежной информации о контролируемых параметрах. В связи с этим использование традиционных QCM для исследования МОКС возможно лишь для тех из них, которые синтезированы непосредственно на поверхности КР и имеют достаточно малую толщину [24-28]. Это в определенной степени ограничивает возможности метода в отношении таких объемных микропористых структур, которые (по крайней мере. на данный момент) невозможно синтезировать в виде пленок.

Ранее для построения химических сенсоров микроконцентраций АГС было предложено использовать QCM сенсоры на кварцевых резонаторах продольных колебаний (QCML – quartz crystal microbalance longitudinal) в сочетании с промышленными микропористыми адсорбентами типа активированных углей, алюмосиликатов [29]. Смысл такого технического решения заключается в том, что присоединение объемных фрагментов микропористых адсорбентов к торцу кварцевого резонатора продольных колебаний посредством клеевых компаундов хоть и снижает добротность КР, но не столь значительно, чтобы приводить к существенному ухудшению стабильности резонатора. А поскольку изотермы указанных адсорбентов имеют сверхвысокую крутизну в области микроконцентраций практически для большинства АГС, это позволяет создавать высокочувствительные адсорбционные сенсоры [30]. Более того, приводимые ниже результаты исследований показывают, что этот подход позволяет изучать такие важные свойства микропористых адсорбентов, в частности МОКС, как устойчивость к агрессивным газообразным средам.

МОКС – это гибридные пористые материалы, представляющие собой двух- или трехмерные каркасы, образованные неорганическими структурными единицами (ионами или кластерами металлов), связанными между собой органическими линкерами. Под влиянием внешнего дестабилизирующего фактора, например, адсорбируемых паров растворителя, в структуре неустойчивого к этому фактору МОКС происходят изменения, которые сопровождаются появлением дефектов в каркасе. Появление дефектов вызывает увеличение внутреннего трения, снижает механическую прочность. Одними из известных методов изучения потерь механической прочности являются методы физической акустики [31], частным случаем которых является использование колебаний. излучаемых в исследуемый образец материала — в данном случае МОКС. Адсорбция молекул дестабилизирующего вещества сопровождается изменением массы исследуемого образца и может контролироваться в QCM по изменению резонансной частоты f KP. Одновременно механические потери в МОКС могут контролироваться по изменению активного сопротивления **R** КР, являющегося характеристикой механической добротности О и стабильности колебательной системы. В данной работе описываемые сенсоры выступают в роли сенсоров состояния каркаса МОКС, подвергаемого воздействию дестабилизирующих факторов, хотя в общем случае эти же сенсоры могут быть использованы и для измерения концентрации любого газообразного адсорбата (ГА).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объекты исследования

Возможности метода иллюстрируются на примере исследования стойкости синтезированных авторами компактированных MOKC ZrBDC, LaBTC, $Cu_3(BTC)_2$, а также MOKC Basolite Z205 фирмы BASF. Подробно технология синтеза и компактирования исследованных MOKC описана в работах: [32, 33] – ZrBDC, [34] – LaBTC, [35] – $Cu_3(BTC)_2$.

В качестве дестабилизирующих факторов использованы пары ацетона (Х.Ч.), как представителя сильных растворителей, и дистиллированной воды, как самого распространенного растворителя.

Технология изготовления сенсоров на МОКС

Сенсор изготавливали посредством приклейки эпоксидным клеем марки "Секунда" (Ningbo Pasco Industry Co., Ltd., Китай) к одному из торцов ПЭ фрагмента компактированного МОКС. После затвердевания клея фрагменту МОКС посредством подшлифовки придавали необходимые размеры и форму, контролируя процесс по частоте, добротности и сопротивлению КР. При этом исходили из следующих обеспечивающих приемлемые параметры сенсоров и полученных экспериментально условий: боковые размеры МОКС не должны превышать поперечные размеры торца КР, а толщина МОКС должна обеспечивать снижение частоты КР в пределах 0.3–1.3 % от номинальной частоты и снижение добротности до значений не ниже 5×10^3 . Сенсор с присоединенным МОКС выдерживали в сушильном шкафу при температуре 120° С в течение 20-24 часов. На рис. 1 приведены фотографии QCML-сенсоров на основе компактированной МОКС бензолтрикарбоксилата меди Cu₃(BTC)₂.

Параметры сенсоров, исследованных в работе, приведены в табл. 1. Частота и сопротивление резонаторов до присоединения к ним адсорбентов находились в пределах 100 ± 2 кГц и 650–900 Ом.

Теория QCML-сенсоров

В основе математического описания работы используемых QCML-сенсоров лежит уравнение для расчета резонансной частоты f продольных колебаний пластины КР длиной L, к одному из концов которой прикреплено тело массой m [36]:

$$\alpha tg(\alpha) = -\frac{M}{m},\tag{1}$$

где $\alpha = 2\pi fL / V_q = \pi f / (f_0 L)$ – постоянная распространения продольных колебаний в КР, V_q – скорость распространения продольных колебаний в кристаллическом кварце вдоль длины КР, $f_0 = V_q / 2L$ – резонансная частота пластины при m = 0, f – частота колебаний пластины при $m \neq 0, M$ – масса пластины.

В рассматриваемом случае в роли тела выступает МОКС вместе с адсорбированным ГА и клеем. Поэтому масса *m* представляет собой функцию концентрации *C* адсорбата и равна:

$$m(C) = m_0 + \Delta m(C) + m_{\kappa}, \qquad (2)$$

где m_0 – масса адсорбента при C = 0, $\Delta m(C)$ – масса адсорбированного ГА, m_{κ} – масса клея.



Рис. 1. Образцы сенсоров на продольных колебаниях с фрагментами МОКС Cu₃(BTC)₂.

В реальной ситуации $M \gg m(C)$. С учетом этого соотношения уравнение (1) можно существенно упростить:

$$\Delta f(C) = -f_0 m(C) / M, \qquad (3)$$

где $\Delta f(C) = f(C) - f_0 -$ изменение частоты *f* в результате адсорбции ГА с концентрацией *C*, *f*(*C*) и m(C) – соответственно частота сенсора и масса адсорбента в среде с адсорбатом.

В первом приближении:

$$m(C) = m_0 (1 + a(C)),$$
 (4)

где $a(C) = \Delta m(C) / m_0 -$ адсорбционная емкость адсорбента.

N⁰	Адсорбент сенсора	f, Гц	R, Ом	Q, отн. ед.	Масса МОКС адсорбента*, mg
1	ZnBTB	98 113	7420	6404	3.92
2	LaBTC	98 860	5200	9038	2.57
3	LaBTC	99 010	4200	10 032	2.75
4	ZrBDC	98 675	2703	11 999	2.79
5	$Cu_3(BTC)_2$	99 456	1360	21 100	1.25
6	$Cu_3(BTC)_2$	99 120	1125	22 300	1.83

Таблица 1. Параметры сенсоров на основе синтезированных МОКС

* Масса МОКС вместе с клеем, рассчитана с использованием выражения (5) при C = 0.

Из (3) и (4) следует, что:

$$\Delta m(C) = M \Delta f(C) / f_0, \qquad (5)$$

$$a(C) = \Delta m(C) / m_0 = \Delta f(C) / \Delta f(m_0), \qquad (6)$$

где $\Delta f(m_0)$ — изменение частоты КР в результате присоединения к нему адсорбента массой m_0 .

В теории пьезоэлектрических резонаторов механические потери η в резонаторе характеризуются динамическим сопротивлением *R* [30]. Поэтому потери $\Delta \eta(C)$, возникающие в системе КР – МОКС под влиянием АГ и характеризующие устойчивость МОКС, определим как

$$\Delta \eta(C) = \left(R(C) - R_0 \right) / R_0, \tag{7}$$

где R(C) и R_0 – сопротивление КР в составе сенсора соответственно при $C \neq 0$ и C = 0.

Функция R(C) и характер ее изменения позволяет определить момент, когда в МОКС начинается разрушение каркаса, а выражение (7) дает возможность количественно оценить степень этого разрушения. Поскольку $\Delta \eta(C)$ и $\Delta f(C)$ зависят от концентрации C, можно по результатам испытаний каждого МОКС получить функцию $\Delta \eta(a(C))$, которая удобна для оценки устойчивости МОКС и наглядна для сравнения поведения различных МОКС в агрессивной среде.

Методика проведения эксперимента

На рис. 2 приведены технические средства для формирования газообразной смеси необходимой концентрации и проведения экспериментов с сенсорами на основе МОКС. КР 1 с присоединенным к его торцу исследуемым МОКС 2 помещали в сосуд 3 и подключали к микропроцессорному измерителю параметров резонатора (МИП) 4, который, в свою очередь, был подключен к компьютеру 5. Перед подготовкой газообразной смеси. а также для удаления остатков паров АГС при проверке степени возвращения параметров сенсора после прогона по диапазону концентраций АГС продували сосуд 3 с сенсором 2 сухим азотом. Микрошприцем 6 производили набор необходимого объема пара или жидкого растворителя 7 из сосуда 8 и вводили этот объем в сосуд 3 с сенсором. Получаемая таким образом АГС, введенная непосредственно или образующаяся вследствие испарения введенного жидкого растворителя, адсорбировалась МОКС и изменяла параметры КР.



Рис. 2. Схемы формирования АГС необходимой концентрации (а) и стенда для проведения экспериментов с одним (б) или двумя (в) сенсорами. *1* – кварцевый резонатор, *2* – МОКС, *3* – сосуд, *4* – МИП, *5* – компьютер, *6* – микрошприц, *7* – исследуемый растворитель, *8* – сосуд, *9* – крышка, *10* – краны.



Рис. 3. Амплитудно-частотная характеристика пары параллельно включенных сенсоров.

МИП осуществлял измерение этих параметров: частоты f KP, динамического сопротивления R и добротности Q по π -методу нулевой фазы в соответствии с международным стандартом МЭК [37]. Объем сосуда 3 составлял 1 л, объемы применяемых микрошприцев – 1 и 25 мкл. Все эксперименты проводились в комнатных условиях, при температуре 20–25°С. Сосуд 3 помещали в пассивный термостат из поролона (на рис. 2 не показан).

Флуктуации измеренного при помощи данного устройства значения резонансной частоты: для КР без МОКС с частотой 100 кГц и добротностью ~10⁵ лежат в пределах $\pm (0.5/1) \times 10^{-7}$, а при наличии адсорбента на КР с МОКС с добротностью (1/3) $\times 10^4$ – в пределах $\pm (1-3) \times 10^{-7}$. Повторяемость (воспроизводимость) значений сопротивления лежит в пределах $\pm (5/10)$ %. На монитор компьютера 5 в режиме реального времени с заданным интервалом выводятся графики амплитудно- и фазо-частотной характеристик (АЧХ и ФЧХ), а также значения частоты *f*(*t*), сопротивления *R*(*t*) и добротности *Q*(*t*) КР, как функций времени.

Описываемый метод позволяет анализировать одновременно изменение параметров нескольких сенсоров. Необходимо лишь, чтобы они были включены параллельно, а их АЧХ не накладывались одна на другую, т.е. необходимо, чтобы частоты их резонансов отличались, по крайней мере, на несколько десятков значений ширины их резонансных кривых. На рис. 3 приведена АЧХ 2-х включенных параллельно сенсоров с частотами 99 005 Гц и 99 368 Гц. Возможность одновременного измерения параметров нескольких сенсоров повышает производительность и надежность результатов, когда испытываются сенсоры с одинаковыми МОКС и наглядность различий в стабильности МОКС, когда они разные.

На 1-ом этапе было проведено исследование влияния клея на результаты испытаний МОКС QCML-методом. Эпоксидные клеи проявляют высокую стойкость к воде, но растворяются в жилком ацетоне. Поскольку повеление используемого в сенсоре эпоксидного клея в парах ацетона различной концентрации было неизвестно, для проведения этого исследования был изготовлен имитатор сенсора, в котором роль "адсорбента" исполнял шарик из оловянно-свинцового сплава ПОС-63, приклеенный к КР исследуемым клеем. Поскольку сплав обладает практически нулевой адсорбцией паров ацетона и воды, изменение параметров такого сенсора позволяло выявить реальный вклад клея в адсорбционные характеристики испытываемых сенсоров. Масса "адсорбента" была подобрана близкой к массе исследуемых МОКС, чтобы ее влияние на частоту КР лежало в пределах изменения частоты приклеенными образцами MOKC – около 700 Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование имитатора сенсора

На рис. 4 приведена зависимость изменения частоты и сопротивления имитатора сенсора в диапазоне концентраций паров ацетона 0-20 %. После снижения концентрации до нуля путем продувки сухим азотом оба параметра практически возвращаются к начальным значениям. На 1% изменения концентрации С паров ацетона в среднем изменение частоты $\Delta f(C) = -0.35 \ \Gamma \mu /\%$, а изменение сопротивления R(C) = 30 Om/%. Из сравнения этих величин с величинами изменения частоты и сопротивления в момент начала разрушения структуры MOKC Basolite Z205 (см. ниже) следует, что влиянием адсорбции ацетона клеем на процесс, по крайней мере, в диапазоне концентрации паров ацетона от 0 до 20% об. можно пренебречь.

Влияние паров воды на параметры имитатора сенсора оказалось еще на порядок меньше, чем влияние паров ацетона, поэтому конкретные результаты не приводятся.

Исследование адсорбционной емкости и стабильности МОКС

Исследование адсорбционной емкости синтезированных МОКС по отношению к парам ацетона и воды проводилось согласно описанной выше методике. Для создания АГС различной концентрации в сосуд 3 с сенсором (рис. 2) впрыскивали порции ацетона или воды в зависимости от того, по какому АГС исследовалась



Рис. 4. Изменения частоты (а) и сопротивления (б) имитатора сенсора под влиянием паров ацетона.

МОКС. С момента начала испытаний частота и сопротивление сенсора записывались автоматически в непрерывном режиме.

В процессе измерения адсорбционной емкости МОКС обнаружилось, что сенсоры, реализованные на основе Basolite Z205 и LaBTC, потеряли адсорбционные свойства и даже разрушились. При этом Basolite Z205 оказался нестойким к парам ацетона, а LaBTC – к парам воды.

Исследование стабильности Basolite Z205 по отношению к парам ацетона. Испытания сенсора № 1 (табл. 1) на МОКС Basolite Z205 на стабильность к парам ацетона продлились неполных 3 дня. Значения концентрации ацетона в различные периоды времени испытания и качественная оценка стабильности показаний частоты f и сопротивления R приведены в табл. 2.

На рис. 5 приведены результаты испытаний сенсора на Basolite Z205 в 1-ый и 2-ой день. Отсчет времени на графиках рис.5 ведется от начала испытания в соответствующий день. В 1-ый день испытаний (1-ый и 2-ой впрыски) и во 2-ой день испытаний (3-ий и 4-ый впрыски) до 4-го впрыска ацетона на 80-ой минуте изменения частоты и сопротивления сенсора соответствовали обычному адсорбционному процессу, когда



Рис. 5. Изменение частоты (а) и сопротивления (б) сенсора на основе Basolite Z205 под воздействием паров ацетона в 1-ый (черным) и 2-ой (красным) дни испытаний.

Таблица 2. Время впрыска t_{enp} с момента начала испытаний, приращения концентрации ΔC_t и концентрация паров ацетона C_t в различные интервалы времени испытаний сенсора на МОКС Basolite Z205

№ впрыска	t _{впр} , ч	ΔC_t , % об.	<i>С</i> _{<i>t</i>} , % об.	Стабильность показаний f и R
1	1.0	0.2	0.2	Стабильные
2	1.67	0.25	0.45	Стабильные
3	18.0	0.25	0.7	Стабильные
4	37	0.2	0.9	Начало проявления нестабильности
5	44.5	0	0.9	Нестабильные



Рис. 6. Изменение частоты (а) и сопротивления (б) сенсора на основе Basolite Z205 под воздействием паров ацетона.

изменения (частота уменьшается, а сопротивление увеличивается) прекращаются по достижению равновесного состояния. После впрыска паров ацетона на 80-ой минуте 2-го дня (по прошествии 37 часов с начала испытаний) параметры сенсора стали указывать на появление изменений в структуре МОКС: частота монотонно уменьшалась, а сопротивление монотонно увеличивалось, не устанавливаясь на постоянном значении.

Значения частоты и сопротивления сенсора к 3-ему дню испытаний (44-й час) существенно изменились: 97 555 Гц и 26.9 кОм соответственно и перестали реагировать на подачу паров ацетона. После продувки сосуда *3* сухим азотом ча-

стота и сопротивление не вернулись к исходным значениям.

На рис. 6 показан характер изменений частоты и сопротивления сенсора на протяжении всех 3-х дней испытаний. Как видно из графиков, сопротивление выросло в 4 раза и не вернулось к исходному значению, что указывает на существенное увеличение механических потерь и изменение структуры образца.

Образец МОКС отслоился, изогнулся и держался на одном кончике (рис. 7). При демонтаже сенсора из сосуда МОКС отвалился от КР. Часть материала в виде тонкого слоя осталась на резонаторе, поскольку прочность клея оказалась выше прочности подверженного действию



Рис. 7. Вид пьезоэлемента КР (*1*) с оставшимся на КР (*2*) и отслоившимся (*3*) слоями МОКС.

ацетона МОКС. Рентгеновская дифрактограмма образца МОКС после того, как он был подвергнут воздействию паров ацетона (рис. 8, зеленая линия), приобрела форму широких размытых гало, характерных для аморфных материалов, в то время как до воздействия ацетона дифрактограмма соответствовала поликристаллической структуре (рис. 8, красная линия).

Исследование стабильности LaBTC и ZrBDC по отношению к парам воды. Два сенсора – на основе LaBTC и ZrBDC были параллельно подключены к схеме измерения параметров резонаторов (рис. 2б) и одновременно подверглись воздействию серии порций водяного пара с шагом по 1% относительной влажности Ψкаждая.

На рис. 9 приведены изменения частоты Δf и сопротивления *R*. Изменения частот сенсоров показаны в разных масштабах, чтобы характер изменений на участке был наглядно виден. В начале испытания (при концентрациях пара

до 6%) изменения параметров сенсоров хорошо соответствовали типичным кинетическим характеристикам адсорбции. На 432-ой минуте после введения 7-ой порции водяного пара (при концентрации 7%) характер поведения частоты и сопротивления сенсора на МОКС LaBTC резко изменились. Частота стала быстро снижаться, а потом практически скачком выросла на 1155 Ги до 99 930 Ги и в дальнейшем изменялась хаотично вблизи этого значения, не реагируя на изменение концентрации воды и обдув сухим азотом. Сопротивление также скачком выросло до 250 кОм, затем хаотично стало снижаться и установилось вблизи 9.6 кОм, мало реагируя на обдув сухим азотом и не вернувшись к начальному значению 5.2 кОм.

После окончания испытаний и демонтажа сенсоров оказалось, что элемент МОКС LaBTC отвалился от КР, что объясняет скачкообразный переход частоты и сопротивления к значениям, близким свободному от МОКС резонатору. Как и в случае с сенсором на основе Basolite Z205, некоторый слой LaBTC с клеевым слоем остался на резонаторе. То, что разрушение образца произошло по самой МОКС-структуре, а не по клеевому шву, хорошо видно на рис. 10, где показаны фотографии торца резонатора, к которому был приклеен образец МОКС. Рентгеновская дифрактограмма (рис. 11) показала, что структура образца МОКС, имевшая ярко выраженный для кристаллического материала вид до воздействия воды, стала соответствовать полностью аморфной структуре после воздействия, что указывает на деструктивное влияние паров воды на структуру LaBTC.



Рис. 8. Рентгеновская дифрактограмма образца Basolite Z205 до (красная линия) и после (зеленая линия) воздействия паров ацетона.



Рис. 9. Изменения частот и сопротивлений сенсоров на МОКС структурах ZrBDC (синие линии) и LaBTC (красные линии) в условиях воздействия паров воды (сплошные линии) и при обдуве сухим азотом (пунктир в конце кривых). (а) – изменения частот до начала разрушения LaBTC, (б) и (в) – изменения частот и сопротивлений соответственно на протяжении всего испытания.

Сенсор на основе ZrBDC остался в рабочем состоянии, его частота и сопротивление практически вернулись к первоначальным значениям. Испытания этого сенсора на устойчивость к парам воды вплоть до значений относительной влажности 95% показали, что МОКС устойчив к такому воздействию. Этот результат по устойчивости этого МОКС к парам воды качественно хорошо согласуется с результатами работ [38, 39].

Испытания другого сенсора на основе ZrBDC (\mathbb{N} 3, табл. 1) на воздействие паров ацетона показало его устойчивость к этому фактору. Зависимости изменения частоты от концентрации паров ацетона в диапазоне 0–6 % сенсоров на основе ZrBDC и LaBTC приведены на рис. 12.

Прекрасно проявили себя по отношению к парам воды оба сенсора на медных МОКС Си³(ВТС)² (№ 5 и № 6 табл. 2). Для иллюстрации этого на рис. 13 приведена их характеристики адсорбционной емкости по отношению к парам воды.

Для сравнительного анализа поведения МОКС в парах воды и ацетона были построены зависимости потерь $\Delta \eta (\Delta f)$ от адсорбционной емкости Δf двух МОКС – Basolite Z205 (рис. 14), как пример неустойчивого, и ZrBDC (рис. 15), как пример устойчивого поведения в среде АГС.

Изменение потерь $\Delta \eta$ и массы $\Delta m(C)$ в Basolite Z205 в последние часы эксперимента, включая продувку азотом, практически не происходило, и тот и другой параметры не вернулись к исходным значениям. Величина потерь после окончания воздействия ацетона в 6 раз превзошла начальную величину. Потери $\Delta \eta$ и массы $\Delta m(C)$ в ZrBDC в последние часы эксперимента, включая продувку азотом, продолжали изменяться, отслеживая концентрацию АГС, а после включения продувки сухим азотом вернулись к исходным значениям. Максимальное значение потерь не превысило половины начальной величины. Несовпадение прямого и обратного ходов объясняется различиями в задании концентрации АГС при прямом (ступенчатое увеличение на небольшие значения C) и обратном (снижение Cдо нуля сразу) ходах.

Анализ полученных результатов показывает, что возрастание механических потерь во время адсорбции МОКС АГС в области сохранения структурной устойчивости происходит практически пропорционально концентрации *C* пара и объясняется демпфированием колебаний адсорбированным паром (газообразным и/или конденсированным) в порах МОКС. Подобное демпфирование хорошо известно [40, 41].

После начала разрушения структуры МОКС потери резко возрастают вследствие появления и разрастания дефектов. Окончание процесса



Рис. 10. Фотографии торца резонатора, на котором находился образец LaBTC, после разрушения и отслоения. (а) – вид сбоку, (б) – вид сверху.



Рис. 11. Рентгеновская дифрактограмма образца LaBTC до (синяя) и после (черная) воздействия паров воды.

разрушения структуры сопровождается потерей адсорбционных свойств, когда КР уже не реагирует на увеличение концентрации. Потери $\Delta \eta$ и сопротивление *R* многократно возрастают, а *Q* и прочность материала столь же многократно снижаются. При этом под влиянием знакопеременных механических напряжений колебаний КР в области их максимальных значений (вблизи крепления МОКС к КР) происходит разрушение структуры и отторжение образца по структуре МОКС. После продувки сухим азотом параметры КР с устойчивым к АГС МОКС возвращаются, а с неустойчивым — не возвращаются к значениям до воздействия АГС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В связи с тем, что проблема исследования температурной стабильности МОКС очень актуальна [42], один из возможных вариантов дальнейшего развития описанного метода



Рис. 12. Зависимости изменения частоты от концентрации паров ацетона сенсоров на ZrBDC (синяя линия) и LaBTC.



Рис. 13. Адсорбционная емкость по отношению к парам воды МОКС Cu₃(BTC)₂ № 5 (синяя линия) и № 6 (красная линия).

заключается в создании аналога классического термогравиметрического анализа (ТГА) МОКС путем использования QCML-сенсоров в качестве микровесов.

Анализ литературы показывает, что верхним пределом стабильности большинства МОКС является 300° С, реже ($500 \pm 50^{\circ}$ С) [43]. Традиционные пьезокварцевые резонаторы работают в диапазоне минус $60-120^{\circ}$ С, следовательно, для использования QCML-сенсоров в качестве микровесов ТГА необходимо повысить верхнее значение рабочего диапазона до $300-500^{\circ}$ С. Однако они выполнены на резонаторах толщин-но-сдвиговых колебаний и предполагают использование для исследования тонкопленочных

материалов, что существенно ограничивает их применение для МОКС (см. Введение). Авторы имеют опыт разработки кварцевых сенсоров с верхним пределом рабочего диапазона 450°С, работающих на колебаниях, аналогичных рассмотренным в данной работе. Переход к более высоким температурам вплоть до 1000°С также реален, но потребует использования пьезорезонаторов из пьезокристаллов типа лангасит, лангатат, катангасит [44]. Кроме того, необходимо использование высокотемпературных компаундов, обеспечивающих прочные соединения до 500°С или 1000°С [45, 46].

Другое возможное применение метода связано с разработкой контейнеров лекарств [47, 48] и



Рис. 14. Зависимость потерь от адсорбционной емкости Basolite Z205 под действием паров ацетона (сплошная линия) и при продувке сухим азотом (пунктир в конце зависимости).



Рис. 15. Зависимость потерь от адсорбционной емкости a(C) ZrBDC под действием паров воды (сплошная линия) и при продувке сухим азотом (пунктир).

может быть использовано для контроля времени высвобождения лекарства из разрабатываемых контейнеров, реализуемых на основе МОКС. Такое высвобождение удобно контролировать по изменяющимся параметрам КР, к которому присоединен фрагмент исследуемого МОКСконтейнера.

Наконец, метод может быть использован в промышленных системах, в которых могут при-

меняться МОКС и другие адсорбенты, т.к. позволяет сигнализировать о начале потери адсорбционных свойств и останавливать процесс на раннем этапе критического развития.

Таким образом, проведенные исследования стабильности МОКС в парах растворителей показывают, что описанный метод прост, дешев, универсален и имеет перспективы дальнейшего развития.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН в соответствии с государственным заданием (Проект № 122011300053-8), планом Научного совета РАН по физической химии, тема № 22-03-460-01), а также в Национальном исследовательском ядерном университете "МИФИ" в соответствии с индивидуальным инициативным планом исследовательской работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Jasuja H., Burtch N.C., Huang Y.G. et al. // Langmuir. 2013. V. 29. P. 633.
- DeCoste J.B., Peterson G.W., Schindler B.J. et al. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 11922.
- Low J.J., Benin A.I., Jakubczak P. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 15834.
- Feng L., Wang K.-Y., Day G.S. et al. // Chem. Rev. 2020. V. 120. P. 13087.
- Barea E., Montoro C., Navarro J.A.R. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 5419.
- 6. *Lu C., Czanderna A.W.* Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances. Amsterdam, NL: Elsevier Science Publishers B.V. 1984.
- 7. Rodahl M., Kasemo B. // Review of Scientific Instruments. 1996. V. 67. № 9. P. 3238.
- Cooper M.A., Singleton V.T. // J. of Molecular Recognition. 2007. V. 20. № 3. P. 154.
- Dixon M.C. // J. of Biomolecular Techniques. 2008. V. 19. № 3. P. 151.
- 10. Janshoff A., Galla H.J., Steinem C. // Angewandte Chemie-International Edition. 2000. V. 39. P. 4004.
- 11. *Becker B., Cooper M.A.* // J. of Molecular Recognition. 2011. V. 24. № 5. P. 754.
- 12. Ward M.D., Buttry D.A. // Science. 1990. V. 249. P. 1000.
- 13. Lack F., Willard G., Fair I. // Bell System Technical Journal 1934. V. 13. P. 453.
- https://www.thinksrs.com/downloads/pdfs/manuals/ QCM200m.pdf
- Buttry D.A., Ward M.D. // Chem. Reviews. 1992. V. 92. P. 1355–1379.
- Simonov V.N., Vlasov D.A., Fomkin A.A. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. P. 609.
- 17. Voinova M.V., Rodahl M., Jonson M. et al. // Physica Scripta. 1999. V. 59. P. 391.
- 18. Cho N.-J., Frank C.W., Kasemo B. et al. // Nature Protocols. 2010. V. 5. P. 1096.
- 19. *Reviakine I., Johannsmann D., Richter R.P. //* Analytical Chemistry. 2011. V. 83. P. 8838.
- Rodahl M., Höök F., Fredriksson C. et al. // Faraday Discussions. 1997. V. 107. P. 229.
- Domack A., Prucker O., Rühe J. et al. // Physical Review E. 1997. V. 56. P. 680.
- Naranda J., Bracic M., Vogrin M. // J. Funct. Biomater. 2022. V. 13. P. 159.
- Alassi A., Benammar M., Brett D. // Sensors. 2017. V. 17. P. 2799.
- 24. Burda I. // Chemosensors. 2022. V. 10. P. 262.

- Wang L. // Sensors and Actuators A: Physical. 2020. V. 307. P. 111984.
- 26. *Haghighi E., Zeinali S. //* Microporous and Mesoporous Materials. 2020. V. 300. P. 110065.
- 27. *Liu Y., Fan Y., Hou C. et al.* // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 16370.
- Ma Z., Yuan T., Fan Y. et al. // Nanomaterials. 2022.
 V. 12. P. 4035.
- 29. Фомкин А.А., Симонов В.Н. Патент РФ № 2722975. Госреестр изобретений РФ, 05.06.2020.
- Simonov V.N., Artamonova S.D., Fomkin A.A. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2022. V. 58. P. 670.
- Mason P., Thurston R.N. Physical Acoustics. Principles and Methods / Edited by Warren. 1964. V. 1. P. 284.
- 32. Соловцова О.В., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 56. № 6. С. 570.
- Solovtsova O.V., Men'shchikov I.E., Shkolin A.V. et al. // Adsorption Science and Technology. 2022. V. 2022. № 1. P. 1.
- 34. *Князева М.К., Школин А.В., Гринченко А.Е. и др.* Металлорганическая каркасная структура бензолтрикарбоксилата лантана (III) La-BTC и способ её получения / Патент РФ № 2796682.
- 35. *Knyazeva M.K., Solovtsova O.V., Tsivadze A.Y. et al.* // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2019. V. 64. № 12. P. 1507.
- 36. *Rao S.S.* Vibration of Continuous Systems. J. Wiley and sons. 2019. P. 816.
- 37. IEC60444-1:1986. Measurement of quartz crystal unit parameters by zero phase technique in a pi-network – Part 1: Basic method for the measurement of resonance frequency and resonance resistance of quartz crystal units by zero phase technique in a pi-network.
- Najam T., Shah S.S.A., Rahman M.M. // Bioremediation for Environmental Sustainability. Toxicity. Mechanisms of Contaminants Degradation, Detoxification, and Challenges. 2021. P. 585.
- 39. *Li C., Chandresh A., Zhang Z. et al.* // Adv. Mater. Interfaces. 2022. V. 9. P. 2101947.
- 40. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика. М.: Наука, 1988. 732 С.
- 41. *Biot M.A.* // The Journal of the Acoustical Society of America. 1956. V. 28. № 2. P. 168.
- 42. *Healy C., Patil K.M., Wilson B.H. et al.* // Coordination Chemistry Reviews. 2020. V. 419. P. 213388.
- 43. *Sun Y.-X., Sun W.-Y.* // J. Chin. Chem. Lett. 2014. V. 25. P. 823.
- 44. *Кугаенко О.М., Уварова С.С., Крылов С.А.* // Изв. РАН, сер. Физическая. 2012. Т. 76. № 11. С. 1406.
- 45. https://jbweld.co.za/product/extreme-heat-hightemp-exhaust-paste/
- 46. https://www.amazon.com/18854-Mortar-Building-Material-Black /dp / B0006 MX S4C
- 47. Al Sharabati M., Sabouni R., Husseini G.A. // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 277.
- 48. *Hamedi A., Caldera F., Trotta F. et al.* // Acta Scientific Pharmaceutical Sciences. 2019. V. 3. P. 96.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 60 № 2 2024

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544

ФОТОЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ФОТОАНОДОВ WO₃

© 2024 г. В. В. Емец^{*a*,*}, В. А. Гринберг^{*a*}, А. А. Аверин^{*a*}, А. А. Ширяев^{*a*}

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

*e-mail: victoremets@mail.ru

Поступила в редакцию 10.02.2024 г. После доработки 20.02.2024 г. Принята к публикации 27.02.2024 г.

Тонкие пленки из оксида вольфрама были получены путем катодного электроосаждения из электролита на основе вольфрамата натрия при потенциале –0.45 В отн. Ag/AgCl электрода сравнения. Пленка фотоанода WO₃ состоит из моноклинной модификации (epsilon-WO₃) с размером кристаллитов 10–12 нм. Изучена электрокаталитическая активность WO₃ фотоанода в реакциях фотоэлектрохимического окисления одно- двух- и трехатомных спиртов. Показано, что фотоэлектрокаталитическая активность фотоанодов из WO₃ объясняется увеличением скорости фотоэлектроокисления симбатной с количеством адсорбционных мест спирта.

Ключевые слова: фотоанод из триоксида вольфрама, электрохимическое осаждение, фотоэлектрохимическое окисление, метанол, этиленгликоль, глицерин

DOI: 10.31857/S0044185624020074, EDN: NQWVEH

введение

WO₃ представляет собой полупроводник п-типа с шириной запрещенной зоны 2.5–2.9 эВ и с энергетическими состояниями, лежащими около +0.3 В (СВ, зона проводимости) и +2.8 В (VB, валентная зона) отн. НВЭ. Расположение валентной зоны выгодно для окисления воды (+1.23 В отн. НВЭ) и для окисления ряда органических веществ посредством гидроксильных радикалов (образование ОН • при +2.02 эВ отн. НВЭ) и прямого фотоэлектроокисления. WO₃ является одним из наиболее привлекательных кандидатов для фотоэлектрокатализа, поскольку он демонстрирует поглощение примерно 12% солнечного спектра, в то время как TiO₂ поглощает только в ультрафиолетовой области спектра и улавливает примерно 4% солнечного излучения. Триоксид вольфрама имеет умеренную длину диффузии дырок (~150 нм) по сравнению с α -Fe₂O₂ (2-4 нм) и лучший транспорт электронов (около 12 cm² B⁻¹ c⁻¹), yem TiO₂ (0.3 cm² B⁻¹ c⁻¹) [1-3]. Таким образом, пленки из оксида вольфрама могут рассматриваться как перспективные материалы в качестве фотоанодов для очистки сточных вод.

Тонкие пленки фотоанодов из WO₃ получают различными методами, к которым относят золь-гель [4], электрохимическое анодирование [5], гидротермальное/сольвотермальное [6], катодное электроосаждение [7], спрей-пиролиз [8], магнетронное распыление [9] и термическое оксидирование[10]. Из этих методов катодное электроосаждение имеет преимущества по следующим причинам [11]:

1) возможность нанесения пленок на проводящие подложки большой площади;

2) простой и недорогой процесс, обеспечивающий крупномасштабное производство;

3)контроль толщины пленки путем мониторинга величины заряда во время осаждения.

Было продемонстрировано, что физические свойства тонких пленок WO₃ можно контролировать путем изменения состава растворов электролитов [7, 12], временем осаждения [13, 14] и термообработкой после осаждения [15, 16]. Другими словами, тщательный выбор параметров осаждения важен для контроля свойств тонких пленок WO₃ и гарантии, что эти пленки не имеют трещин, обладают высокой кристалличностью, а также что они имеют оптимальные фотоэлектрохимические свойства.

WO3 использовался как фотокатализатор для разложения некоторых видов органических отходов и загрязнителей как самостоятельно [17-20], так и в сочетании с другими катализаторами или со-катализаторами [21–27], а также в качестве фотоанода для фотоэлектрохимического разложения воды [28-32]. Кроме того, WO₃ был изучен как фотоанод в фотокаталитических топливных элементах, а также при фотоэлектроокислении этанола, глицерина и сорбитола для получения водорода и глицероальдегида при фотоэлектрохимической деградации глицерина [33-37]. Необходимо отметить, что токи фотоэлектроокисления воды и органических субстратов сильно различаются в зависимости от метода приготовления фотоанодов. Например, ток фотоэлектроокисления глицерина (6.2%) на WO₃ фотоаноде при потенциале 0.6 В отн. Ag/AgCl в Na₂SO₄ оставляет 250 мкАсм⁻² [37], в другой работе фототок фотоэлектроокисления глицерина на WO₃ фотоаноде при том же потенциале составляет 2.5 мАсм-2, т.е. на порядок величины выше [36]. В недавних публикациях сообщалось об усилиях по улучшению характеристик WO₃ фотоанодов. Несмотря на то, что потенциал валентной зоны WO₃ достаточно положителен для окисления воды с образованием гидроксильных радикалов или прямого окисления органических соединений, электронно-дырочная рекомбинация затрудняет перенос дырок к окисляемому субстрату. Одной из стратегий решения этой проблемы является введение посредников фотогенерируемого переноса дырок, так называемые катализаторы выделения кислорода, которые способствуют окислению воды и выделению кислорода [38]. В случае WO₃, который стабилен только в средах с низким рН, необходимо иметь дело с катализаторами, которые функционируют в кислой среде. Улучшение производительности фотоанодов из WO3 возможно за счет совершенствования методов осаждения пленки [32] или за счет пассивации ловушек, которые становятся центрами рекомбинации [39].

В настоящей работе представлены фотоэлектрокаталитические свойства тонких пленок оксида вольфрама, полученных путем катодного электроосаждения при контролируемом потенциале в реакциях фотоэлетроокислении воды и спиртов различного строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление тонких пленок WO₃

Фотоаноды WO₃ были сформированы на проводящей подложке с FTO-покрытием (удельное сопротивление ~7 омсм⁻²). Подложку предварительно очищали в ультразвуковой ванне последовательно с использованием растворителей: ацетона, изопропилового спирта и дистиллированной волы. Время обработки в каждом растворителе составляло 10 мин. Очищенную подложку фиксировали в тефлоновой рамке таким образом, чтобы поверхность, покрытая триоксидом вольфрама, составляла 1 см² и закрепляли на титановом токоподводе. Трехэлектродная система была собрана на тефлоновой крышке электрохимической ячейки. В качестве анода использовалась пластина из сплава Pt₉₀Ir₁₀ геометрической площадью 8 см². Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Расстояние между анодом и катодом составляло 3 см. Собранный электродный блок помещали в термостатированную ячейку объемом 100 мл. снабженную водяной рубашкой. Тонкие пленки WO₃ были получены путем электроосаждения из электролита Na₂WO₄ (2.5мМ), H₂O₂ (5.0 мМ), HNO₃ (0.5 мл) в 100 мл воды при потенциале -0.45 В отн. Ag/AgCl электрода сравнения в течении 25 или 50 мин.

В литературе прекурсор, образующийся в растворах осаждения при смешивании вольфрамата натрия и избытка перекиси водорода, описывается как димер $W_2O_{11}^{2-}$. Реакция между WO_4^{2-} и H_2O_2 с последующим восстановлением аниона $W_2O_{11}^{2-}$ описана в [40]:

$$2WO_{4}^{2-} + 4H_{2}O_{2} \longrightarrow W_{2}O_{11}^{2-} + OH^{-} + 3H_{2}O$$
$$W_{2}O_{11}^{2-} + (2+x)H^{+} + xe^{-} \longrightarrow$$
$$2WO_{3} + (2+x)/2H_{2}O + (8-x)/4O_{2}.$$

Сразу после осаждения образцы промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе и отжигали в трубчатой печи на воздухе при 500°С в течение 1 ч (скорость нагрева до температуры отжига составляла 15°С мин⁻¹).

Характеризация пленок

Абсорбционные спектры полученных пленок были изучены в диапазоне 300–700 нм при комнатной температуре с использованием спектрометра Lambda35 Perkin Elmer.

Спектры комбинационного рассеяния были получены наспектрометреinVia Reflex "Renishaw". Спектры регистрировались в геометрии обратного рассеяния с использованием диодного лазера с длиной волны 405 нм, мощности излучения на образце менее 2 мВт. Использован 50х объектив, таким образом, диаметр анализируемого пятна ~3 мкм. Спектральное разрешение 4 см⁻¹; время накопления сигнала 100 с.

Фазовый состав пленок исследован методом порошковой рентгеновской дифракции. Использована геометрия на отражение (Брэгга– Брентано), Си-Ка-излучение.

Фотоэлектрохимические исследования

При проведении фотоэлектрохимических исследований использовали компьютеризированную установку, состоящую из фотоэлектрохимической трехэлектродной ячейки РЕСС-2 (Zahner-Elektrik, Германия), симулятора солнечного спектра 96 000 (Newport, США) мощностью 150 Вт с фильтром АМ1.5G и потенциостата IPC-Pro MF (ИФХЭ РАН, Россия). Рабочий электрод в ячейке представлял собой фотоанод из WO₃ в виде пленочного покрытия с площадью поверхности 1 см². Вспомогательным электродом служила платиновая проволока с площадью поверхности ≈3 см². В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод Ag/AgCl-KCl_{нас} Потенциал относительно обратимого водородного электрода сравнения можно вычислить по формуле: $E_{\text{овэ}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059 \text{ pH} + E^{\text{o}}_{\text{Ag/AgCl}}$, где $E^{\text{o}}_{\text{Ag/AgCl}} = 0.197 \text{ B}$. Освещение осуществляли с обратной стороны фотоанода, а мощность освещения на различных расстояниях от источника света определяли с помощью прибора Nova (OPHIR-SPIRICON Inc., Израиль). Фотоэлектрохимическое окисление воды и спиртов на приготовленных фотоанодах проводили при освещении видимым светом при мощности 100 мВт см-2.

Квантовую эффективность (Incident photon to current efficiency, (IPCE%)) и модуляционные спектры фототока (Intensity-modulated photocurrent spectroscopy (IMPS)) снимали на компьютеризированной фотоэлектрохимической станции Zahner PP 211 CIMPS (Zahner-Elektrik GmbH & Со. КG, Kronach, Германия). Станция была оснащена источником монохроматического света TLS03 с набором светодиодов с длиной волны от 320 до 1020 нм и пакетом программного обеспечения CIMPS-QE/IPCE. IPCE записывали в диапазоне длин волн от 360 до 1020 Гц. Спектры IMPS записывали при освещении фотоанода монохроматическим светом с длиной волны $\lambda = 407$ нм и фиксированной интенсивностью 14 мВт см-2 в диапазоне частот модулированного света от 0.02 до 2000 Гц. Синусоидальное возмущение (~10% от стационарного освещения) было наложено на постоянную базовую интенсивность света.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представительный рамановский спектр представлен на рис. 1а. Согласно литературным данным [36], линии 265, 313, 696, 797 см⁻¹ относятся к деформационным и валентным колебаниям W–O–W в моноклинном WO₃. Отметим, что самая интенсивная полоса около 800 см⁻¹ вероятно состоит из двух компонент с максимумами 781 и 804 см⁻¹. Известно [41], что положения пиков в спектрах триоксида вольфрама могут зависеть от деталей синтеза образца, что отражает дефектность структуры. Ряд слабых полос, среди которых самой сильной является 954 см⁻¹, относятся к колебаниям связи W=O в гидратированном триоксиде вольфрама.

Информативная часть дифрактограммы приведена на рис. 1б. Пленка состоит из моноклинной модификации WO₃ (epsilon-WO₃). По формуле Шеррера размер кристаллитов WO₃ около 10–12 нм.

Спектры поглощения исходных пленок WO₃ представлены на рис. 2 (где λ – длина волны монохроматического света). Ширина запрещенной зоны электроосажденных пленок оценивалась в координатах Tauc [(αhv)², hv] (α – коэффициент поглощения, h – постоянная Планка, v – частота света) (см. рис. 26). Прямую запрещенную зону полупроводника (E_g) можно получить экстраполяцией линейной части функции (αhv)² на ось X (энергия фотона hv). Как видно из рис. 26, энергия запрещенной зоны для исследованных образцов E_g близка к 2.9–2.93 эВ.

Полученное значение ширины запрещенной зоны для образца WO_3 очень близко к значению ширины запрещенной зоны $E_g = 2.95 \Rightarrow B для плен-ки WO_3$, осажденной при потенциале -0.4 B [19].

Фотоэлектрохимическое окисление воды, метанола, этиленгликоля и глицерина на пленочных фотоанодах WO₃/FTO

На рис. 3 в режиме свет—темнота представлены поляризационные кривые фотоэлектроокисления воды, метанола, этиленгликоля и глицерина из водного раствора 0.5 M Na₂SO₄ на образцах фотоанодов WO₃(25 мин)/FTO и WO₃(50 мин)/FTO. Видно, что фототок растет при переходе от WO₃(25 мин)/FTO к WO₃(50 мин)/FTO, что можно объяснить увеличением толщины пленки WO₃. Для всех исследованных органических субстратов наблюдался сдвиг в отрицательную сторону хорошо выраженной волны прямого фотоэлектрохимического окисления (кривые 2, 3 и 4 на рис. 3), по сравнению с фоновой кривой (кривая *1* на рис. 3). Видно, что ток в темновых услови-



Рис. 1. Рамановский спектр (а) и рентгеновская дифрактограмма (б) пленочного образца WO₃/FTO.



Рис. 2. Абсорбционный спектр (a) и зависимость $(\alpha hv)^2$ от энергии фотона hv (b) для пленочного фотоанода WO₃(50 мин)/FTO.

ях практически не зависит от состава раствора, величины потенциала и составляет порядка 10 мкА/см². При включении освещения появляется фототок, который сильно возрастает по мере сдвига потенциала в анодную сторону и зависит от природы деполяризатора. Фототок связан с появлением потока дырок к границе электрод/ раствор, способных окислять воду и исследованные спирты со значительным снижением перенапряжения. Для фотоанода WO₃(50 мин)/FTO фототок при потенциале 1.23 В (относительно OBЭ) в растворах, содержащих 20% метанола, 20% этиленгликоля или 20% глицерина, соответственно в 1.8, 2.1 или 2.25 раза выше по сравнению с таковым в 0.5 М Na₂SO₄. Аналогичный рост фототока в зависимости от природы деполяризатора наблюдается также на стационарных кривых тока от времени при фиксированном потенциале электрода (рис. 4). Наблюдаемое увеличение фототока указывает на ускорение реакции фотоэлектроокисления в ряду: $H_2O < MeOH < C_2H_2(OH)_2 < C_3H_5(OH)_3$. Аналогичная последовательность роста фототока в зависимости от природы деполяризатора



Рис. 3. Вольтамограммы пленочных фотоанодов WO₃(25 мин)/FTO (а) и WO₃(50 мин)/FTO (б), полученные в темновых условиях и при освещении видимым светом с плотностью мощности 100 мВт см⁻² в водных растворах: (1) 0.5 M Na₂SO₄; (2) 0.5 M Na₂SO₄ + 20% CH₃OH; (3) 0.5 M Na₂SO₄ + 20% C₂H₄(OH)₂; и (4) 0.5 M Na₂SO₄ + 20% C₃H₅(OH)₃. Скорость сканирования потенциала 10 мВс⁻¹.



Рис. 4. Транзиенты фототоков, полученные при потенциале E = 0.6 В отн. Ag/AgCl пленочного фотоанода WO₃(50 мин)/FTO в темновых условиях и при освещении видимым светом с плотностью мощности 100 мВт см⁻² в водных растворах: (1) 0.5 M Na₂SO₄; (2) 0.5 M Na₂SO₄ + 20% CH₃OH; (3) 0.5 M Na₂SO₄ + 20% C₂H₄(OH)₂; и (4) 0.5 M Na₂SO₄ + 20% C₃H₅(OH)₃.

была получена нами для фотоанодов на основе гематита [42–46], который, как и WO_3 , является среднезонным полупроводником, проявляющим фотоактивность в видимой части солнечного спектра. В [42–46] было показано, что с ростом количества адсорбционных мест при переходе от одно к 2^x и 3^x -атомным спиртам растут константы скорости окисления спиртов, что снижает рекомбинационные потери и способствует росту фототока. На рис. 5 представлена зависимость эффективности преобразования падающего фотона в ток (IPCE%) от длины волны монохроматического света (λ) для WO₃(50 мин)/FTO в растворе 0.5 M Na₂SO₄ + 20% C₃H₅(OH)₃. Видно, что фототок генерируется видимым светом с длиной волны 390–450 нм. При длинах волн выше 450 нм фотоактивность WO₃(50 мин)/FTO отсутствует. IPCE% (λ) образца WO₃(50 мин)/FTO хорошо коррелирует с его кривой поглощения (рис. 2а).



Рис. 5. IPCE% спектр пленочного фотоанода WO₃(50 мин)/FTO при потенциале E = 0.7 В в водном растворе 0.5 M Na₂SO₄ + 20% C₃H₅(OH)₃.



Рис. 6. IMPS-зависимости для пленочного фотоанода WO₃(50 мин)/FTO при потенциале 0.7 В в водных растворах: (1) 0.5 М Na₂SO₄; (2) 0.5 М Na₂SO₄ + 20% C₃H₅(OH)₃. Освещение монохроматическим светом 407 нм. Мощность освещения 14 мВт см⁻².

Расширение фотоактивности в сторону больших длин волн возможно путем модификации поверхности пленки WO₃ различными промотирующими добавками. Такие системы в дальнейшем планируется синтезировать и исследовать с целью повышения эффективности фотоэлектроокисления ряда органических деполяризаторов.

Для фотоанода WO₃(50 мин)/FTO при 0.7 В (относительно Ag/AgCl) монохроматическое облучение в видимой области света при $\lambda = 407$ нм (с мощностью 14 мВт/см²) давало в растворах 0.5 M Na₂SO₄ и 0.5 M Na₂SO₄ + 20% C₃H₅(OH)₃ плотность фототока 63.3 и 102.8 мкА/см² соответственно. Такой относительный рост фототока при добавке $C_3H_5(OH)_3$ согласуется с данными рис. 3 при освещении WO₃(50 мин)/FTO имитатором солнечного света. Достаточно высокая фотоактивность образца при облучении монохроматическим светом с $\lambda = 407$ нм позволила с хорошей точностью провести измерения IMPS и оценить влияние рекомбинационных потерь на работоспособность фотоанода.

Приведенные на рис. 6 данные IMPS показывают, что в растворе фонового электролита плен-

ки WO₃ характеризуются невысокими рекомбинационными потерями по сравнению с пленками гематита [42-46]. Это видно по слабому загибу IMPS в первом квадранте. Такой результат согласуется с повышенной длиной диффузии дырок (~150 нм) в пленке WO₃ по сравнению с α -Fe₂O₃ (2-4 нм) и с хорошими транспортными характеристиками электронов (около 12 см² В⁻¹ с⁻¹) [1-3]. Из рис. 6 также видно, что при добавке 20% С₃Н₅(OH)₃ в фоновый электролит загиб IMPS в 1 квадранте практически исчезает, что указывает на подавление рекомбинационных потерь этим деполяризатором. Таким образом, для пленки WO_3 (при E = 0.7 B) константа скорости рекомбинации электронно-дырочных пар в водном растворе 0.5 М Na₂SO₄ не велика и снижается при добавке $C_3H_5(OH)_3$.

Изменение природы деполяризатора влияет на величину фототока как через изменение константы скорости рекомбинации, так и через изменение константы скорости окисления деполяризатора. На рис. 6 фототок при отсутствии рекомбинационных потерь характеризуется точкой пересечения IMPS с осью Х (точки а и б). Из рис. 6 видно, что значение этого фототока значительно растет при переходе от фонового электролита (точка *a*) к раствору $0.5 \text{ M} \text{ Na}_2 \text{SO}_4 + 20\%$ $C_{3}H_{5}(OH)_{3}$ (точка б). Это указывает на более высокую константу скорости фотоэлектроокисления С₂Н₅(OH)₂ по сравнению с водой. В 20% растворах молярная концентрация спиртов быстро снижается при переходе от MeOH к $C_2H_2(OH)_2$ и далее к C₃H₅(OH)₃, что могло приводить к снижению плотности фототока. Наблюдаемый на рис. 3 рост плотности фототока в последовательности MeOH < $C_2H_2(OH)_2 < C_3H_5(OH)_3$ можно связать только с ростом в той же последовательности константы их скорости окисления. Такой результат можно объяснить увеличением количества адсорбционных мест на поверхности фотоанода по мере увеличения количества ОНгрупп в молекуле спирта.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Спектры поглощения, спектры КР и дифрактограммы наноразмерных пленок WO₃ получены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН. Работа выполнена в рамках госзадания ИФХЭ РАН (Тема 47.23).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Valentin C. Di, Pacchioni G.* // Acc. Chem. Res. 2014. V. 47. № 11. P. 3233–3241.
- 2. *Mi Q., Zhanaidarova A., Brunschwig B.S. et al.* // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. P. 5694–5700.

- Huang Z.F., Song J., Pan L. et al. // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 5309–5327.
- 4. Solarska R., Alexander B.D., Braun A. et al. // Electrochimica Acta. 2010. V. 55. P. 7780–7787.
- 5. *Ng C., Ye C.H., Ng Y.H., Amal R. //* Crystal Growth & Design. 2010. V. 10. P. 3794–3801.
- Amano F., Li D., Ohtani B. // Chem. Comm. 2010. V. 46. P. 2769–771.
- 7. *Yang B., Li H.J., Blackford M. et al.* // Curr. Appl. Phys. 2006. V. 6. P. 436–439.
- 8. *Sun Y., Murphy C.J., Reyes-Gil K.R. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. P. 8476–8484.
- 9. *Cole B., Marsen B., Miller E. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 5213–5220.
- 10. *Wang H., Quan X., Zhang Y., Chen S. //* Nanotechnol. 2008. V. 19. P. 065704.
- Fulop G.F., Taylor R.M. // Annu Rev. Mater. Sci. 1985. V. 15. P. 197–210.
- 12. *Kwong W.L., Savvides N., Sorrell C.C.* // Electrochimica Acta. 2012. V. 75. P. 371–380.
- Baeck S.H., Jaramillo T., Stucky G.D., McFarland E.W. // Nano Lett. 2002. V. 2. P. 831–834.
- Soliman H.M.A., Kashyout A.B., El Nouby M.S. et al. // J. Mater. Sci-Mater. Electron. 2010. V. 21. P. 1313–1321.
- Deepa M., Srivastava A.K., Agnihotry S.A. // Acta Mater. 2006. V. 54. P. 4583–4595.
- Deepa M., Srivastava A.K., Saxena T.K., Agnihotry S.A. // Appl. Surface Sci. 2005. V. 252. P. 1568–1580.
- Wentworth W.E., Chen P.J. // Solar Energy. 1994. P. 52253–52263.
- Martinez-de la Cruz A., Martinez D.S., Cuellar E.L. // Solid State Sci. 2010. V. 12. P. 88–94.
- 19. *Kwong W.L., Qiu H., Nakaruk A. et al.* // Energy Procedia. 2013. V. 34. P. 617–626.
- 20. *Sayama K., Hayashi H., Arai T. et al.* // Appl. Catal. B-Environ. 2010. V. 94. P. 150–157.
- Liu Y., Ohko Y., Zhang R.Y. et al. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 184. P. 386–391.
- 22. *Kim J., Lee C.W., Choi W. //* Environ. Sci. Technol. 2010. V. 44. P. 6849–6854.
- 23. Sun S., Wang W., Zeng S. et al. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 178. P. 427–433.
- 24. Jansson I., Yoshiri K., Hori H. et al. // Appl. Catal. A-Gen. 2016. V. 521. P. 208–219.
- 25. *Ghoreishi K.B., Asim N., Ramli Z.A. et al.* // J. Porous Mater. 2016. V. 23 P. 629–637.
- Sudrajat H., Babel S. // Sol. Energ. Mat. Sol. C. 2016. V. 149. P. 294–303.
- 27. Dozzi M.V., Marzorati S., Longhi M. et al. // Appl. Catal. B-Environ. 2016. V. 186. P. 157–165.
- 28. Alexander B.D., Kulesza P.J., Rutkowska I. et al. // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. P. 2298–2303.
- 29. Solarska R., Jurczakowski R., Augustynski J. // Nanoscale. 2012. V. 4. P. 1553–1556.

- 30. Sarnowska M., Bienkowski K., Barczuk P.J. et al. // Adv. Energy Mater. 2016. P. 1600526.
- 31. *Feng X., Chen Y., Qin Z. et al.* // Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. P. 18089–18096.
- 32. Fabrega C., Murcia-Lopez S., Monllor-Satoca D. et al. // Appl. Catal. B-Environ. 2016. V. 189. P. 133–140.
- 33. *Hu C., Kelm D., Schreiner M. et al.* // Chem. Sus. Chem. 2015. V. 8. P. 4005–4015.
- Yang J., Liao W., Liu Y. et al. // Electrochimica Acta. 2014. V. 144. P. 7–15.
- 35. Tsarenko A., Gorshenkov M., Yatsenko A. et al. // ChemEngineering. 2022. V. 6. P. 31.
- Raptisa D., Dracopoulos V., Lianosa P. // Journal of Hazardous Materials. 2017. V. 333. P. 259–264.
- 37. *Yu J., González-Cobos J., Dappozze F. et al.* // Applied Catalysis B: Environmental. 2022. V. 318. P. 121843.
- McCrory C.C.L., Jung S. et al. // J. AM. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 4347–4357.

- Liu Y., Li J., Li W. et al. // Electrochimica Acta. 2016.
 V. 210. P. 251–260.
- 40. *Pauporte T.* // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149. P. C539–C545.
- 41. Daniel M.F., Desbat B., Lassegues J.C. et al. // J. Solid State Chem. 1987. V. 67. P. 235–247.
- 42. *Grinberg V.A., Emets V.V., Mayorova N.A. et al.* // Russ. J. Electrochem. 2022. V. 58. P. 667–675.
- 43. Grinberg V.A., Emets V.V., Mayorova N.A. et al. // Catalysts. 2022. V. 12. P. 1243.
- 44. *Grinberg V.A., Emets V.V., Mayorova N.A. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. P. 14046.
- 45. Grinberg V.A., Emets V.V., Modestov A.D. et al. // Coatings. 2023. V. 13. P. 1080.
- Grinberg V.A., Emets V.V., Modestov A.D. et al. // Catalysts. 2023. V. 13. P. 1397.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2024, том 60, № 2, с. 182–192

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 658.26:621.1

О ПРИМЕНЕНИИ КРИТЕРИЯ МАННА–УИТНИ К ИССЛЕДОВАНИЮ ПРОЦЕССОВ САМООРГАНИЗАЦИИ НАНОДИСПЕРСНЫХ СРЕД

© 2024 г. Н. И. Сидняев^{*а*,*}, Л. С. Скляринский^{*а*}

^аМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, 2-я Бауманская, д. 5, стр.1, Москва, 105005 Россия

*e-mail: sidnyaev@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.09.2022 г. После доработки 17.10.2022 г. Принята к публикации 20.02.2023 г.

Статья посвящена изложению статистической механики применительно к наноматериалам, основанному на многомерных статистических исследованиях. Излагаются основы статистической наномеханики и их применение к теории самоорганизации нанодисперсных сред.

Ключевые слова: гипотеза, принятие решения, наноматериалы, распределение, статистика, вычислительный эксперимент

DOI: 10.31857/S0044185624020088, EDN: NQWPRY

введение

Анализ текущего состояния позволяет выделить в нанотехнологии ряд важнейших направлений. Одно из них - это наноматериаловедение, т.е. создание высокопрочных материалов с требуемыми свойствами [1]. Современные возможности вычислительного эксперимента по наблюдению и изучению явлений в нанометровой шкале пространственных размеров и заманчивые перспективы создания уникальных материалов и наноустройств порождают новые теоретические проблемы [2–4]. Так, например, как организовать самосборку наноустройств и vникальных "бездефектных" материалов. Необходимость конструктивного решения этих проблем приводит к интенсивным исследованиям, формирующим новые разделы в вычислительной и статистической физике и вычислительной математике [5–7]. Затрагивает такие разделы, как наномеханика, теория самоорганизации наноконструкций [8–10]. В области гетерогенного катализа перспективными представляются моделирование в нанометровой шкале размеров реакций с учетом массопереноса атомов твердого тела и окисления-восстановления катализатора, процессов химического превращения на модифицированных каталитических поверхностях [10]. Под модификацией поверхности понимается создание на ней наноструктур. Опыт показывает, что наиболее интересные неравновесные состояния систем и наиболее интересные эволюционные переходы между этими состояниями, например, многовариантное поведение, существуют на подмножествах значений управляющих параметров достаточно малой меры. Не имея априорной информации о расположении этих подмножеств на множестве допустимых значений управляющих параметров, трудно обнаружить нетривиальные явления в расчетах эволюции системы при случайно выбранных параметрах [11]. Представляет интерес разработка алгоритмов предварительного математического анализа наноматериалов с целью определения их потенциальных возможностей (качественно различные состояния и возможные эволюционные переходы между этими состояниями) [12–16]. Для конструктивной постановки таких задач следует определить понятие качественного различия и эволюционного перехода при построении соответсвующих гипотез. В самом общем случае можно считать, что качественные различия состояний материалов либо связаны с понятием симметрии, либо определяются системами неравенств. Симметрия системы – это ее свойство совпадать по признакам после изменений, а симметрия состояния – это его свойство совпадать по признакам после изменений. В случае моделей, основанных на дифференциальных уравнениях в частных производных, идея симметрии приводит к качественно различным инвариантным решениям (стационарные решения, пространственно-однородные автоколебания и т.п.), которые описывают качественно различные установившиеся состояния. В случае решеточных моделей инвариантные решения определяют пространственный порядок в так называемых сверхструктурах. Вот почему в проблемах, связанных с формированием структуры наноматериалов и наносистем, следует привлекать методы теории групп (групповая классификация и групповой анализ моделей). Эволюционный переход – изменение симметрии состояния наноматериалов (знака неравенства) при непрерывном изменении во времени ее управляющего параметра [14, 15]. К таким переходам относятся, в частности, фазовые переходы типа порядок-беспорядок и фазовые переходы типа расслоения на фазы в микрометровых материалах. В наномерной шкале размеров классическое понятие фазы не работает. Тем не менее, существуют изменения симметрии кластеров, их фрактальной размерности и состояний наноустройств. Сочетание методов группового анализа и методов теории ветвления решений нелинейных уравнений позволяет создать базу данных о качественно различных состояниях, присущих системе, и эволюционных переходах между этими состояниями.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ НАНОМЕХАНИКА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ДИСПЕРСНЫХ СРЕД

Следует подробнее остановиться на статистической наномеханике, с помощью которой можно изучить системы, состоящие из большого числа (микроскопических) частиц, заключенных внутри большой (сравнительно с характерными размерами частиц) области V пространства R³. Статистическую наномеханику в зависимости от способа описания системы можно разделить на классическую и квантовую. Следует подробно остановиться на описании классической системы нанодисперсной среды, заключенной в области V, которая включает указание пространства Х возможных состояний каждой отдельной наночастицы (одночастичное пространство), а также совокупности $\Omega_V \cup_{N \ge 0} X^N$ допусти-мых конфигураций наночастиц $\omega = \{x_1, ..., x_N\};$ $x \in X^N$; i = 1, ..., N; N = 1, 2, ..., конечного числа наночастиц внутри V, задание энергии $H = H_V(\omega)$ для каждой наноконфигурации

 $\omega \in \Omega_V$ и закона эволюции системы наночастиц во времени (динамика), т.е. полугруппы (чаще всего группы) преобразований U_t^V , $t \ge 0$, пространства Ω_V в себя, сохраняющих энергию H_V : $H_V(U_t^V\omega) = H_V(\omega)$ для любой $\omega \in \Omega_V$ и любого t. Во многих случаях пространство Ω_V бывает естественно наделено симплектической структурой, и преобразования U_t^V строятся с помощью решений так, например, гамильтоновых уравнений движения, порождаемых функцией Гамильтона $H = H_V$ [7]. Кроме того, обычно в пространстве X существует некоторая естественная мера dx такая, что мера $d^V x = \bigoplus_N d^N x$ в $\Omega_V(d^N x = dx \times ... \times dx - мера в X^N)$ инвариантна относительно эволюции U_t^V .

Рассмотрим конфигурацию с фиксированной точкой A(x, y, z) элементарный объем конфигурации dV = dxdydz. Этот объем мал по сравнению с размерами пространства, вдоль которого происходит заметное изменение свойств нанодисперсной среды. В то же время этот объем содержит достаточно большое количество частиц, необходимое для статистического анализа. Это означает, что внутри этого элементарного объема параметры среды в среднем одинаковые по объему. Пусть в нем в момент t содержится Nчастиц, тогда N = ndxdydz, где n = const - концентрация частиц вблизи точки A, причем $n \in \omega$. В общем случае n = n(x, y, z). Скорости частиц в dV различны и образуют непрерывный спектр случайных величин. В dV всегда можно найти несколько частиц с практически одинаковыми скоростями, например:

or
$$\xi_x$$
 do $\xi_x + d\xi_x$,
or ξ_y do $\xi_y + d\xi_y$, or ξ_z do $\xi_z + d\xi_z$, (1)

где ξ_x , ξ_y , ξ_z — составляющие скорости этих частиц. Пусть число таких частиц dN. Воспользуемся положениями теории вероятности, рассматриваячислочастиц N, какобщеечислоиспытаний, а dN — благоприятное событие. Тогда

C

$$dP = \frac{dN}{N} = \frac{dN}{ndV}.$$
 (2)

Это выражение определяет вероятность того, что выбранная наугад частица из этого объема будет иметь скорость, составляющие которой удовлетворяют условию (1). Величина $dP = dP(\xi_x, \xi_y, \xi_z)$ зависит от скорости, около которой выбран интервал $d\overline{\xi}$. Например, рассматривая равновесное состояние нанодисперсной среды при нормальных условиях, вряд ли можно найти большое число частиц с очень малыми или очень большими скоростями по сравнению
со средней скоростью частиц. С другой стороны, dP, прямо пропорционально интервалам $d\xi_x$, $d\xi_y$, $d\xi_z$. Тогда:

$$dP = Fd\xi_x d\xi_v d\xi_z = Fd\overline{\xi},\tag{3}$$

где $F - \phi$ ункция, зависящая от выбранных значений ξ_x , ξ_y , ξ_z ; $d\overline{\xi} = d\xi_x d\xi_y d\xi_z$. Сопоставляя (2) и (3), получим, что ожидаемое число частиц, выделенных в объеме V, равно

$$dN = nFd\xi_x d\xi_y d\xi_z dxdydz.$$

Здесь $F = F(\xi_x, \xi_y, \xi_z, x, y, z, t) - функция рас$ пределения скоростей частиц, представляющаясобой плотность вероятности обнаружения в момент t в элементе пространства нанодисперснойсреды dV (построенного около точки x, y, z) $частиц со скоростями от <math>\overline{\xi}$ до $\overline{\xi} + d\overline{\xi}$. Отметим важное свойство:

$$\sum dP = \frac{dN_1}{N} + \frac{dN_2}{N} + ... = \frac{\sum dN}{N} = 1.$$

Учитывая, что

$$\sum dN = \sum nFd\overline{\xi}dV = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} nFd\xi_x d\xi_y d\xi_z dxdydz,$$

получим:

$$\frac{\sum dN}{N} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} nFd\xi_x d\xi_y d\xi_z dV}{ndV} =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} Fd\overline{\xi} = 1.$$
(4)

Условие (4) есть условие нормировки. Вместо функции F часто используется функция f = nF. Тогда:

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} nFd\overline{\xi} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} fd\overline{\xi}.$$
 (5)

Однако для макроскопических нанодисперсных систем, состоящих из большого числа частиц, столь детальное описание их состояний и динамики этих состояний (т.е. описание траекторий каждой отдельной наночастицы) оказывается малообозримым, да и бесполезным с точки зрения изучения макроскопических свойств всей системы [2–4]. Эти свойства определяются лишь некоторыми средними характеристиками конфигурации ω , а также ее эволюцией $\omega(t)$, t > 0, во времени: например, долей $\rho_1(S;t)$, $S \subset X$ частиц в конфигурации $\omega(t)$, состояния которых принадлежат заданному множеству V одночастичного пространства X, или долей $\rho_2(S_1, S_2; t_1 t_2)$ частиц, состояния которых в момент времени t_1 принадлежат множеству $S_1 \subset X$, а в момент t_2 — множеству $S_2 \subset X$ и т.д.

Эти соображения привели к следующему утверждению: состояние макроскопической нанодисперсной системы следует задавать каким-либо вероятностным распределением P на фазовом пространстве Ω_V , причем эволюция p_t , t > 0, этого распределения во времени порождается исходной эволюцией самой системы:

$$p_t(A) = P\{(U_t^V)^{-1}A\}, A \subset \Omega_V,$$
(6)

где $(U_t^V)^{-1}A$ — полный прообраз множеств $A \subset \Omega_V$ при отображении U_t^V . Это утверждение дополняется следующим постулатом: для всякого "хорошего" распределения вероятностей P на фазовом пространстве Ω_V и подходящей физической величины f (т.е. действительной функции на Ω_V) принимаемые ею значения с вероятностью, близкой к единице (вычисленной с помощью распределении Р), близки к ее среднему значению $< f >_{p}$. Одна из проблем, относящаяся к обоснованию статистической наномеханики нанодисперсных сред, состоит в том, чтобы придать этому утверждению точную форму [11]. Один из возможных результатов такого рода: пусть распределение P на Ω_V обладает свойством быстрого убывания зависимости (т.е. порождаемые им распределения вероятностей конфигураций для двух далеко отстоящих друг от друга подсистем почти независимы), а физическая величина сумматорна, т.е.:

$$f(\omega) = \sum \varphi(\omega|_S) S \subset |(1, \dots, N], |S| = n, \qquad (7)$$

где $n \le \infty$ произвольно, $\varphi(x_1,...,x_n)$ — некоторая симметрическая "хорошо локализованная" функция на пространстве X^n (т.е. φ быстро стремится к нулю при взаимном удалении наночастичек $x_1,...,x_n$ друг от друга), а $\omega|_S = \{x_i, i \in S\}$, если конфигурация $\omega = \{x_i, i = 1,...,N\}$. В этом случае $< f >_{P} \sim |V|$, а флуктуации $\Delta f = f - \langle f \rangle_{P} \sim |V| \frac{1}{2}$ (с вероятностью, близкой к единице при больших |V|), причем распределение величины $\Delta f / |V| \frac{1}{2}$ близко к нормальному (по-прежнему при $|V| \rightarrow \infty$, [2]). Распределение вероятностей P на фазовом пространстве будет равновесным, если оно инвариантно относительно динамики U_t^V . Пусть, кроме энергии $H_V = H_V^0$, существует еще несколько так называемых интегралов движения $H_V^1,...,H_V^k$, т.е. функций на Ω_V , инвариантных относительно динамики U_t^V (например, число частиц в

(10)

 $dP = f(H_V^0, H_V^1, ..., H_V^k) d^V x,$ где $d^V x$ – инвариантная мера на Ω_V , а f > 0 – некоторая функция (возможно и обобщенная), является равновесным распределением. Равновесное распределение, задаваемое плотностью

системе, суммарный импульс частиц и т.д.).

Всякое распределение на Ω_V вида:

вида:

гле

$$f(\xi^0,\ldots\xi^k) = Q^{-1} \prod_{i=0,\ldots,k} \sum_{k=0}^k \delta(\xi^i - \overline{\xi}^i), \ \overline{\xi}^i \in \mathbb{R}, \ (8)$$

 $(Q^{-1} -$ нормировочный множитель), будет микроканоническим распределением (или микроканоническим ансамблем), сосредоточенным на поверхности:

$$S_{\overline{\xi}^0,\dots,\overline{\xi}^k} = \{ \omega \in \Omega_V : H^i(\omega) = \overline{\xi}^i, \ i = 0,\dots,k \}$$
(9)

постоянства первых интегралов.

Для наномеханики можно постулировать, что микроканоническое распределение (8) является равновесным распределением (т.е. вычисляемые с его помощью средние значения физических величин наночастиц с большой точностью совпадают с экспериментально измеряемыми значениями) [14]. Долгое время полагали, что для обоснования этого постулата нужно доказать известную эргодическую гипотезу: в случае, когда $H_V^0, H_V^1, \dots, H_V^k$ — полный набор (гладких) интегралов движения, единственным (гладким) равновесным распределением на любой поверхности $S_{\overline{\epsilon}^0}$ $\overline{\epsilon}_k$ является микроканоническое распределение. Попытки доказательства этой гипотезы породили современную эргодическую теорию [7]. Необходимо отметить, что эргодичность конечных нанодисперсных систем является излишне жестким предположением: для обоснования постулата о микроканоническом распределении достаточно установить эргодичность системы в термодинамическом пределе $V \to \mathbb{R}^3$. Кроме микроканонического распределения можно рассматривать гиббсовское равновесное распределение (большой канонический ансамбль), определяемое плотностью:

 $f = Z^{-1} \exp\{-\beta (H_V^0 + \mu_1 H_V^1 + \dots + \mu_k H_V^k)\},\$

лютная температура, K – абсолютная констан-

та). Можно использовать и промежуточные рас-

пределения (малые канонические ансамбли) с плотностью вида:

$$f = \tilde{Z}^{-1} \exp\{-\beta (H_V^0 + \mu_{i_1} H_V^{i_1} + \dots + \mu_{i_S} H_V^{i_S})\} \times \\ \times \prod_{p=1}^{k-S} \delta(H_{i_p} - \overline{\xi}_{i_p}),$$
(11)

где $i_1,...,i_S$ и $j_1,...,j_p$ — два дополняющих друг друга подмножества индексов (1,2,...,k). Гиббсовское распределение (10), а также распределение (11) во многом удобнее микроканонического распределения (8), а их использование можно оправдать следующей гипотезой - так называемым принципом эквивалентности ансамблей: для "подходящей" наночастицы на Ω_{V} (например, для сумматорной величины вида (7)) при значениях параметров $\beta, \mu_1, ..., \mu_k$, при которых существует только одна равновесная фаза, среднее $\langle f \rangle_{\beta,\mu_1,...,\mu_k}$, вычисленное по гиббсовскому распределению (10) при больших *V*, близко к среднему $\langle f \rangle_{\overline{\xi}^0,...,\overline{\xi}^k}$, вычисленному по микроканоническому ансамблю на поверхности $S_{\overline{\xi}^0,...,\overline{\xi}^k}$, где $\langle \overline{\xi}^i \rangle = \langle H_V^i \rangle_{\beta,\mu_1,...,\mu_k}$. Доказательство этой эквивалентности также составляет одну из общих математических проблем статистической механики и термодинамики нанодисперсных сред [5, 7]. Принятый в статистической наномеханике способ описания наносистем оправдан при достаточно большом объеме области V, иначе говоря, наномеханика изучает асимптотические свойства наносистем в предельном переходе $V \to \mathbb{R}^3$ (т.е. рассматривается некоторая последовательность систем из одних и тех же наночастиц, заключенных соответственно в объемах $V_1 \subset V_2 \subset,...,$ причем $U_n V_n = \mathbb{R}^3$). Этот предельный переход есть термодинамический предельный переход. Одна из первых задач, связанных с термодинамическим пределом состоит в том, чтобы, исходя из равновесных ансамблей, определить так называемые термодинамические потенциалы и соотношения термодинамики. Оказывается, все термодинамические потенциалы могут быть найдены из асимптотики при $V \to \mathbb{R}^3$ нормировочных мно-жителей $Q^{-1}, Z^{-1}, \tilde{Z}^{-1}$ и т.д. в ансамблях (8), (10), (11), так, например, термодинамический потенциал Гиббса равен:

$$p(\beta,\mu_1,\ldots,\mu_k) = \lim_{V \to \mathbb{R}^3} \frac{\ln Z}{|V|},$$
 (12)

где Z^{-1} — нормирующий множитель в гиббсовском ансамбле (10). Аналогично можно ввести и другие термодинамические функции, устанавливаются связывающие их соотношения. Большинство возникающих здесь математических задач (существование предела, свойства термодинамических потенциалов и т.д.) исследовано довольно полно, хотя и имеется ряд нерешенных вопросов [2–6].

В наномеханике можно утвердить следующее предположение: вместо изучения асимптотических свойств конечных систем в термодинамическом предельном переходе следует рассматривать определенным образом построенные идеализированные бесконечные системы, характеристики которых совпадают с исследуемой асимптотикой (неявно такая точка зрения встречалась и в более ранних работах) [8]. Рассмотрение бесконечных систем придает наглядный смысл несколько формальной процедуре термодинамического предельного перехода и позволяет вообще обойтись без нее. Фазовое пространство Ω_{∞} бесконечной системы состоит из бесконечных конфигураций наночастиц $\omega = \{x_1, x_2, ...\}, x_i \in X^V, i = 1, 2, ..., располагаю$ щихся во всем пространстве \mathbb{R}^3 , а их динамика $U_t^{\infty}: \Omega_{\infty} \to \Omega_{\infty}, t \in \mathbb{R}$, строится как предел динамик U_t^{V} конечных систем при $V \to \mathbb{R}^3$. Макроскопические состояния бесконечной системы задаются по-прежнему вероятностными распределениями на пространстве Ω_{∞} , которые эволюционируют в соответствии с динамикой U_t^{∞} в Ω_{∞} (6). На пространстве Ω_{∞} можно ввести предельные гиббсовские распределения $p^{\infty}_{\beta,\mu_1,...,\mu_k}$, которые строятся определенным образом с помощью гиббсовских распределений (10) $p_{\beta,\mu_1,...,\mu_k}^V$ в конечных системах [4, 7]. Хотя введение бесконечных систем является общепринятым приемом, оно приводит к сложным и во многом нерешенным еще математическим задачам. Сложным, например, оказывается построение динамики U_t^{∞} , построение предельных гиббсовских распределений, исследование их свойств и т.д. Одна из главных проблем механики наноматериалов состоит в изучении так называемых фазовых переходов, т.е. резкого изменения состояния макроскопической системы, находящейся в состоянии равновесия, при небольшом изменении описывающих это равновесие параметров – температуры, плотности наночастиц, давления и т.д. При современном математическом подходе в терминах предельных гиббсовских распределений задачу о фазовых переходах можно описать следующим образом: при некоторых значениях параметров $\beta, \mu_1, ..., \mu_k$ можно построить, вообще говоря, несколько гиббсовских распределений на Ω_{∞} , инвариантных относительно действия группы T^3 сдвигов в пространстве \mathbb{R}^3 (или некоторой ее подгруппы $G \subset T^3$ такой, что факторгруппа T^3/G компактна) и эргодичных относительно этой группы (так называемые чистые фазы). Точка ($\beta, \mu_1, ..., \mu_k$) пространства параметров будет регулярной, если существует достаточно малая ее окрестность, внутри которой структура множества чистых фаз, а также основные их качественные свойства (например, характер убывания корреляций) остаются неизменными. При этом предполагается, что все числовые характеристики этих распределений (корреляционные функции, инварианты и т.д.) в окрестности регулярных точек зависят от параметров $\beta, \mu_1, ..., \mu_k$ аналитически. Все остальные (не регулярные) точки в пространстве параметров $\beta, \mu_1, ..., \mu_k$ и являются точками фазового перехода. Таким образом, в точках фазового перехода происходит резкое изменение либо в структуре гиббсовских распределений (скажем, исчезает или возникает новая фаза), либо в их свойствах (например, убывание корреляций из экспоненциального становится степенным). При этом считается, что какиенибудь из характеристик распределения, как функции параметров $\beta, \mu_1, ..., \mu_k$, имеют в точке фазового перехода особенность. Описать для каждой конкретной наносистемы структуру фаз, их свойства, определить точки фазового перехода, характер особенностей в этих точках и т.д. – этот круг вопросов и составляет проблему фазовых переходов. Хотя существует большой класс модельных систем, для которых (при малых значениях температуры) разработаны некоторые общие методы решения этой задачи [3], теория фазовых переходов еще далека от окончательного завершения. Особенно сложным является изучение так называемых критических точек, в которых происходит слияние разных фаз [4], поскольку в этих точках гиббсовское распределение имеет очень медленное убывание корреляций.

Большой круг проблем статистической механики наноматериалов связан с изучением эволюций распределений на фазовом пространстве, в частности с проблемой релаксации, т.е. приближения к равновесию. Считается, что по прошествии большого времени всякое распределение на фазовом пространстве приближается к равновесному (гиббсовскому) распределению. Несмотря на то, что выработано много общих представлений о механизме этого процесса, а также исследован ряд упрощенных его моделей, законченной теории пока не существует [14–16]. Основные представления о процессе релаксации можно свести к тому, что этот процесс проходит три стадии. На первой из них (за время столкновении нескольких частиц) распределение р. приходит к такому режиму эволюции, который целиком определяется изменением первой корреляционной функции (т.е. распределением в одномерном пространстве Х). Затем, во второй – кинетической стадии, протекающей за промежуток времени порядка продолжительности "свободного пробега" наночастицы, изменение первой корреляционной функции переходит в такой режим эволюции, при котором все зависит лишь от средних значений плотности частиц, их скорости, плотности, энергии и т.д. Наконец, наступает последняя (гидродинамическая) стадия, во время которой (сравнимое с макроскопическим временем) эти средние значения плотности, скорости и т.д. приближаются к равновесным значениям [8–10]. Обоснование этой картины в целом или в отдельных ее частях представляет сложную математическую проблему для наноматериалов. Основным средством исследования являются различные наносистемы так называемых кинетических уравнений. Сами эти уравнения и их соотношение с истинной картиной эволюции также являются предметом пристального математического изучения.

Необходимо отметить, что описание системы частиц, находящихся внутри области V, включает указание гильбертова пространства \hbar_V -пространства состояний системы и самосопряженного оператора H_V , действующего в \hbar_V оператора энергии системы [3]. При этом динамику систем можно задать группой $U_t^V = \exp\{iH_V\}, t \in \mathbb{R}$, унитарных операторов, действующих в \hbar_V , причем динамика $\{U_t^V, t \in \mathbb{R}\}$, порождает группу автоморфизмов в W_t^V алгебры $\Psi(\hbar_V)$ ограниченных операторов, действующих в \hbar_V (наблюдаемых):

$$W_t^V A = U_t^V A (U_t^V)^{-1}.$$

В таком варианте переход к статистическому описанию состоит в задании некоторого "среднего" < A > на алгебре $\Psi(\hbar_V)$, т.е. линейного положительного функционала $\rho(A) = < A >$ на этой алгебре, называют обычно состоянием. Всякое состояние на $\Psi(\hbar_V)$ может быть записано в виде:

$$\rho(A) = SpA\tilde{\rho}$$

где ρ — положительный оператор из $\Psi(\hbar_V)$, причем $Sp\tilde{\rho} = 1$. Оператор $\tilde{\rho}$ есть матрица плотности состояний ρ . Эволюцию состояния ρ во времени можно задать эволюцией W_t^V самой алгебры: $\rho + (A) = \rho((W_t^V)^{-1}A)$. Состояния, инвариантные относительно этой эволюции, будут равновесными. Для системы, в которой кроме энергии $H_V = H_V^0$ имеется еще несколько попарно коммутирующих интегралов движения H_V^1, \dots, H_V^k , равновесное состояние с матрицей плотности

$$\tilde{\rho} = Z^{-1} \exp\{-\beta (H_V^0 + \mu_1 H_V^1 + \dots + \mu_k H_V^k)\}\$$

есть гиббсовское состоянием ($\beta > 0, \mu_1, ..., \mu_k$ – параметры, Z^{-1} – нормирующий множитель). Аналогично классическому случаю при переходе к термодинамическому пределу $V \to \mathbb{R}^3$ можно ввести бесконечную систему [4-7]. Для описания этой системы можно использовать C^* -алгебра $\Psi_{\infty} = \overline{U\Psi(\hbar_V)}$ (черта означает замы- $V \subset \mathbb{R}^3$ кание в равномерной топологии) - так называемую алгебру квазилокальных наблюдаемых, а эволюция W_t^{∞} в Ψ_{∞} задается как предел эволюции W_t^{V} в конечных алгебрах $\Psi(\hbar_V)$. На алгебре $\bar{\Psi}_{\infty}$ можно ввести предельные гиббсовские состояния подобно тому, как это делается для классических систем [3]. При этом задача о фазовых переходах в наносистемах в терминах предельных гиббсовских состояний формулируется аналогично классическому случаю. Необходимо отметить, что в наномеханике также существует весь круг кинетических проблем, хотя, конечно, механизмы процесса релаксации сложнее классических и изучены еще меньше.

Существует специфическая для статистического случая задача о так называемом основном состоянии системы (соответствующему нулевой температуре) и о возбуждениях этого основного состояния, имеющих конечную энергию. С этой проблемой связано изучение ряда интересных явлений (сверхтекучесть, сверхпроводимость), происходящих при очень низких температурах [6-8]. Проблема построения и изучения наноматериалов может быть исследована с помощью развитых в наномеханике методов теории гиббсовских полей [6]. Так, например, коллективное движение частиц кластера требует детального теоретического описания и математического моделирования (см. рис. 1). Результаты такого анализа представляют значительный интерес при вычислении предэкспонент и эффективных энергий активации миграции для динамического метода Монте-Карло и для кинетических уравнений неидеального слоя.

Более сложными примерами являются модельные реакции гетерогенного катализа на



Рис. 1. Примеры самоорганизации наноструктур.



Рис. 2. Относительный поток рассеянного СО и СО₂ (красные при нагреве, синие холодные).

определенных гранях монокристаллов благородных металлов при низких парциальных давлениях в газовой фазе. Это реакции окисления монооксида углерода СО кислородом O_2 , а также редукция монооксида азота NO водородом H_2 , аммиаком NH₃ и монооксидом углерода (см. рис. 2). Обнаружены фазовые переходы типа порядок—беспорядок, сопровождающиеся образованием сверхструктур в монослое адсорбата, фазовые переходы типа расслоения на фазы, спонтанная и индуцированная адсорбатом реконструкция поверхности граней монокристаллов, коррозия катализатора. Процессы пространственно-временной самоорганизации, протекающие в нанометровой шкале размеров, тесно связаны с явлениями пространственно-временной самоорганизации, наблюдающимися с помощью эмиссионной фотоэлектронной микроскопии в микрометровом диапазоне. На рис. 2 в качестве примера представлены результаты исследования пространственно-временной самоорганизации в реакции окисления монооксида углерода на грани монокристалла методом эмиссионной фотоэлектронной микроскопии.

Аналогичные вопросы возникают и в гетеросистемах, когда на поверхности одного металла выращиваютпленкудругогометалла. Так, вслучае выращивания пленки серебра на платине можно наблюдать острова фрактальной структуры, дендритной структуры, острова в виде трех лучевой звезды. В случае роста пленки кобальта на однородной грани монокристалла образуются поверхностные сплавы с различной стехиометрией и соответственно пространственной структурой, и нетривиальной поверхностной структурой. Более сложными примерами являются модельные реакции гетерогенного катализа на определенных гранях монокристаллов благородных металлов при низких парциальных давлениях в газовой фазе. Обнаружены фазовые переходы типа порядок-беспорядок, сопровождающиеся образованием сверхструктур в монослое адсорбата, фазовые переходы типа расслоения на фазы, спонтанная и индуцированная адсорбатом реконструкция поверхности граней монокристаллов.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КРИТЕРИЯ МАННА–УИТНИ ПРИ ПРОВЕРКЕ ГИПОТЕЗ

В различных экспериментальных исследованиях, связанных с эффектом самоорганизации при реакции, для проверки гипотезы об однородности наноматериала применяют критерий Манна-Уитни, однако для использования критерия в обычной форме необходимо, чтобы ланные эксперимента представляли собой реализации независимых одинаково распределенных случайных величин, а это условие может оказаться практически невыполнимым во многих случаях. Тем не менее, как будет показано, критерий Манна-Уитни может быть использован при проверке гипотез об однородности экспериментального наноматериала в данной конечной совокупности, если применяется рандомизированный план эксперимента, в котором т образцов наноматериалов, подвергаемых воздействию, выбираются из N = m + n образцов с помощью простого случайного выбора без возвращения [7]. В некоторых экспериментах удобно не фиксировать заранее число N, а брать его настолько большим, насколько позволяют обстоятельства. В таких условиях целесообразно использовать несколько иную процедуру рандомизации ("биномиальный выбор"), санкционируя воздействие на каждый из образцов (независимо от остальных) с вероятностью р или отменяя с вероятностью q = 1 - p. В результате применения такого экспериментального плана воздействию подвергается случайное число N' образцов, а N'' = N - N' образцов используются для контроля. В предлагаемой работе исследуется аналог критерия Манна–Уитни, соответствующий и такому плану эксперимента.

Пусть каждому образцу с номером $k(k \in \{1, 2, ..., N\})$ соответствуют две константы: a_k — величина исследуемой характеристики для образца наноматериала с номером k, определяемая природой этого образца, b_k — величина этой характеристики, определяемая природой этого образца и примененным воздействием.

В эксперименте может быть измерена либо a_k , либо *b_k* для данного образца. Рассмотрим матрицу с элёментами θ_{ik} , $\theta_{ik} = 1$, если $b_i > a_k$ и $\theta_{ik} = 0$, если $b_i < a_k$. Величина $0 \le \theta' \le 1$, $\theta' = N^{-2} \Sigma_{i,k=1}^N \theta_{ik}$ будет характеризовать "стохастическое превосходство" величин b_k над величинами a_k . Однако в случае конечных совокупностей в качестве меры "стохастического превосходства" удобнее использовать значение $\theta = N^{-1}(N-1)\Sigma_{i\neq k}\theta_{ik}$ $(0 \le \theta \le 1)$, отличающееся от 0 на величину порядка 1 / N. Здесь и далее неравенство между индексами под знаком суммирования будет означать суммирование по всем индексам, встречающимся в этом неравенстве, каждый из которых не равен другому и может принимать значение от 1 до *N*. Процедуру образования двух выборок образцов – опытной и контрольной удобно формализовать с помощью индикаторов ε_k : $\varepsilon_k = 1$, если k-ый образец предназначается к воздействию (при этом будет измерено b_k), $\varepsilon_k = 0$, если если *k*-ый образец оставляется для контроля (при этом будет измерено a_k). При рандомизации с помощью биномиального выбора $\{\varepsilon_k\}$ — совокупность случайных величин, принимающих значения 1 с вероятностью p и 0 с вероятностью q и независимо от остальных. При рандомизации с помощью случайного выбора *m* образцов из величины *n* становятся зависимыми. Сначала рассмотрим рандомизацию случайным выбором без возвращения т образцов для воздействия из N образцов. Величина $\tilde{\theta} = (mn)^{-1} \Sigma_{i \neq k} \varepsilon_i (1 - \varepsilon_k) \theta_{ik}$, определяемая из опыта, будет при использовании равенства для математических ожиданий $M(\varepsilon_i) = m / N$, $M(\varepsilon_i\varepsilon_k) = [m(m-1) / N(N-1)](i \neq k)$ оценивать несмещенную величину θ : $M(\tilde{\theta}) = \theta$. Дисперсия распределения оценки $\tilde{\theta}$ на множестве равновероятных планов эксперимента легко подсчитывается; нетрудно убедиться, что $\lim_{N\to\infty} \sigma^2(\tilde{\theta}) = 0$, если доля отбора образцов для воздействия *т* / *N* с ростом *N* остается фиксированной [11].

Предположим теперь, что величины *a_k* не равны между собой (например при большой

изменчивости экспериментального наноматериала и не очень грубых измерениях) и рассмотрим распределение $\tilde{\theta}$ при гипотезе H_0 : $a_k = b_k$.

При этом $\theta = 0.5$, $\sigma^2(\tilde{\theta}) = (N + 1)(12mn)^{-1}$, и распределение θ совпадает с распределением величины $(mn)^{-1}\Sigma_{k<i}\varepsilon_i(1-\varepsilon_k)$, для которого справедливы комбинаторные формулы, полученные Манном и Уитни [7], а также предельная теорема, утверждающая в нашем случае, что $\left[\tilde{\theta} - M(\tilde{\theta})\right] / \sigma(\tilde{\theta})$ при гипотезе H_0 распределена асимптотически по стандартному нормальному закону, если одновременно $m \to \infty$, $n \to \infty$. Значительные отклонения $\tilde{\theta}$ от 0.5 свидетельствуют в пользу гипотезы $\theta \neq 0.5$, против H_0 , т.е. в пользу предположения, что воздействие на образцы данной совокупности было в некотором смысле эффективно.

В итоге можно утверждать, что в данном случае имеет место аналог критерия Манна–Уитни, первоначально разработанного для независимых одинаково распределенных величин.

При биномиальной процедуре образования двух выборок рассмотрим аналог статистики Манна–Уитни:

$$\hat{\theta} = \frac{\sum_{i \neq k} \varepsilon_i (1 - \varepsilon_k) \theta_{ik}}{N' N'' + I}, \quad N' = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i;$$
$$N'' = \sum_{i=1}^N (1 - \varepsilon_i);$$

I — индикатор события N' N'' = 0, т.е. I = 1, если N' N'' = 0; I = 0 в противоположном случае. Используя известные формулы для биномиально распределенных независимых случайных величин ε_i получаем

$$\sigma^{2}(\hat{\theta}) = \left[\frac{\sum_{i \neq k \neq j \neq l} \theta_{ik} \theta_{jl}}{N(N-1)(N-2)(N-3)} - \theta^{2}\right] I_{1} + \left[\frac{\sum_{i \neq k \neq l} \theta_{ik} \theta_{il}}{N(N-1)(N-2)} - \theta^{2}\right] I_{2} + \left[\frac{\sum_{i \neq k \neq j} \theta_{ik} \theta_{jk}}{N(N-1)(N-2)} - \theta^{2}\right] I_{3} + \theta(1-\theta) I_{4} + \theta^{2} \left(1 - p^{N} - q^{N}\right) \left(p^{N} + q^{N}\right).$$

Здесь:

$$\begin{split} &I_{1} = 1 - \frac{N-1}{N^{2}} \Big[T_{N} \left(p \right) + T_{N} \left(q \right) \Big] - \\ &- \frac{1 - N + N^{2}}{N^{2}} \Big(p^{N} + q^{N} \Big); \\ &I_{2} = \frac{N-1}{N^{2}} \Big[T_{N} \left(p \right) - p^{N} \Big] - \frac{1}{N^{2}} \Big[T_{N} \left(q \right) - q^{N} \Big]; \end{split}$$

$$I_{3} = \frac{N-1}{N^{2}} \Big[T_{N}(q) - q^{N} \Big] - \frac{1}{N^{2}} \Big[T_{N}(p) - p^{N} \Big];$$

$$I_{4} = \frac{1}{N^{2}} \Big[T_{N}(p) - p^{N} + T_{N}(q) - q^{N} \Big];$$

$$T_{N}(p) = N \sum_{m=1}^{N} \frac{N!}{m!(N-m)!} p^{m} q^{N-m} \times \frac{1}{m};$$

$$T_{N}(q) = N \sum_{m=1}^{N} \frac{N!}{m!(N-m)!} q^{m} p^{N-m} \times \frac{1}{m}.$$

Здесь $\lim_{N\to\infty} T_N(p) = p^{-1}$ (соответственно $\lim_{N\to\infty} T_N(q) = \frac{1}{q}$). Таблица значений $T_N\left(\frac{1}{2}\right)$ приведена в статье [4]. При $N \to \infty$ имеем $I_2 \to 0$, $I_3 \to 0$, $I_4 \to 0$, $I_1 \to 1$. Раскрывая выражение θ^2 , убеждаемся в том, что множитель перед I_1 в выражении $\sigma^2(\hat{\theta})$ при $N \to \infty$ стремится к нулю. Отсюда следует, что $\lim_{N\to\infty} \sigma^2(\hat{\theta}) = 0$, т.е. $\hat{\theta}$ – самостоятельная оценка для θ .

При H_0 матрица θ_{ik} перестановкой пар (b_k, a_k) может быть приведена к треугольному виду:

$$\begin{split} \hat{\theta} &= \frac{\sum_{k < i} \varepsilon_i \left(1 - \varepsilon_k\right)}{N' N'' + I}, \quad M\left(\hat{\theta}\right) = \frac{1}{2} \left(1 - p^N - q^N\right), \\ \sigma^2\left(\hat{\theta}\right) &= \frac{1}{12} \left[T_N\left(p\right) + T_N\left(q\right)\right] \frac{N+1}{N^2} - \\ &- \frac{1}{2} \left(p^N + q^N\right)^2 + \frac{1}{12} \left(p^N + q^N\right) \left(3 - \frac{1}{N} - \frac{1}{N^2}\right). \end{split}$$

Рассмотрим при H_0 распределение величины:

$$\sqrt{12Npq} \left(\hat{\theta} - \frac{1}{2} \right) =$$

$$= \frac{\left(\sqrt{12} / \sqrt{N^3 pq}\right) \left[\sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i \left(i - N / 2 \right) - I / 2 \right]}{\left[1 / \sqrt{N^2 pq} \right] [N'N'' + I]}$$

При $N \to \infty$ знаменатель этого выражения стремится к единице, а числитель распределен асимптотически по стандартному нормальному закону, что нетрудно установить с помощью теоремы Ляпунова, учитывая что *I* при $N \to \infty$ стремится по вероятности к нулю. В результате с помощью теоремы о сходимости [5] получаем, что $\hat{\theta}$ по стандартному нормальному закону с центром 0.5 и дисперсией *Npq* / 12.

При H_0 распределение $\hat{\theta}$ исследовалось и для конечных N с помощью рекуррентной формулы $\tau_{l,N(s)} = \tau_{l,N-l(s)} + \tau_{l-1,N-l(s-N-l)}$ для

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 60 № 2 2024

 $\tau_{l,N(s)}$ — числа реализаций плана объема N при биномиальном выборе таких, что:

$$\sum_{i=1}^{N} \varepsilon_{i} = l, \text{ a } \Sigma_{k < i} \varepsilon_{i} \left(1 - \varepsilon_{k} \right) = s$$

Вычисляя $\tau_{l,N(s)}$ по рекуррентной формуле, одновременно рассчитывая $\frac{s}{l(N-l)}$, суммируя $\tau_{l,N(s)}$, которым соответствуют одинаковые $\frac{s}{l(N-l)}$, и деля сумму на 2^N (общее число различных реализаций — биномиального плана), получаем набор вероятностей $p_N \left\{ \hat{\theta} = \frac{s}{l(N-l)} \right\}$, т.е. распределение $\hat{\theta}$. Результаты вычислений распределений $\hat{\theta}$ выполнены при N = 20 (кружки), N = 35 (крестики), представлены на рис. 3 в виде гистограмм. Ординаты кривой в серединах интервалов дают соответствующие вероятности для стандартного нормального закона. Уравнение кривой $p = \frac{0.2}{\sqrt{2\pi}}e^{-\frac{x^2}{2}}$; крайние правые и крайние левые значки на графике дают вероятности $p \left\{ \frac{\hat{\theta} - \theta}{\sigma(\hat{\theta})} < -2.9 \right\}$ и $p \left\{ \frac{\hat{\theta} - \theta}{\sigma(\hat{\theta})} \ge 2.9 \right\}$.

Горизонтальные черточки над крайними абсциссами графика — соответствующие вероятности для стандартного нормального закона. Видно, что уже при N = 20 распределение $\hat{\theta}$ удовлетворительно аппроксимируется нормальным распределением с центром $M(\hat{\theta})$ и дисперсией $\sigma^2(\hat{\theta})$.

Переходя к статистическим выводам, можно утверждать, что обнаружение в опыте значения $\hat{\theta}$, значительно отклоняющегося от 0.5, можно рассматривать как свидетельство в пользу гипотезы $\hat{\theta} \neq 0.5$ против H_0 . Значимость такого вывода нетрудно вычислить с помощью нормальной аппроксимации распределения $\hat{\theta}$ при $N \ge 20$. Следует отметить, что выводы для конечных совокупностей, содержащих менее 20 образцов в условиях большой неоднородности экспериментального образца, вряд ли целесообразно делать [11].

Необходимо отметить, что применение статистики Манна–Уитни к обработке данных эксперимента по воздействию на конечную совокупность образцов, проводимому согласно биномиальному плану, рассмотрено в работе [11–16]. В ней без доказательства дано утверждение о том, что распределение $\hat{\theta}$ при H_0 удов-



Рис. 3. Распределение $\hat{\theta}$ и N(0.1) при p = 0.5.

летворительно аппроксимируется при $N' \ge 10$, $N'' \ge 10$ нормальным законом с центром 0.5 и дисперсией $\frac{N+1}{12N'N''}$. Отсюда следует, что утверждение справедливо лишь тогда, когда N' и N''незначительно отклоняются от своих математических ожиданий, равных N_p и N_q соответственно.

Отметим, что разрушающие испытания на надежность, рассмотренные, например, в работе [11], являются естественной сферой применения полученных здесь результатов. Если испытываемый образец может быть реализован только в одном из двух вариантов, то b_i можно обозначить время надежной работы того образца в первом варианте, a_i — во втором. Величина θ при этом будет характеризовать превосходство первого варианта изготовления образцов перед вторым, а величина $\hat{\theta}$, определяемая по результатам испытаний, указывать на наличие или отсутствие такого превосходства.

выводы

В статье подробно изложены статистические закономерности, обусловленные наличием большого числа составляющих нанодисперсную среду с частицами, которые не могут быть сведены к чисто механическим закономерностям. Показано, что их специфичность проявляется в том, что они теряют всякое содержание при переходе к механическим системам с небольшим числом степеней свободы, хотя движение систем с большим числом степеней свободы подчиняется тем же законам механики, что и движение систем из небольшого числа частиц. Показано, что наномеханика существенным образом зависит от взаимодополняющего использования прецизионных методов теории систем "образец—прибор", теории атомов и молекул, многоуровневых иерархических систем математических моделей, конструктивных методов математического анализа. В работе показана связь с обнаружением эффекта воздействия на некоторые образцы для проверки гипотезы об однородности экспериментального материала с использованием критерия Манна-Уитни, однако для использования критерия в обычной форме необходимо, чтобы данные эксперимента представляли собой реализации независимых одинаково распределенных случайных величин, что трудно поддается выполнению. Показано, что критерий Манна–Уитни может быть использован при проверке гипотез об однородности образцов экспериментального наноматериала в данной конечной совокупности, если применяется рандомизированный план эксперимента, в котором т объектов, подвергаемых воздействию, выбираются из N = m + n объектов с помощью простого случайного выбора без возвращения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Сидняев Н.И.* // Механика композиционных материалов и конструкций. 2004. Т. 10. № 1. С. 93–107.
- Ланфорд III О.Э. Гиббсовские состояния в статистической физике. Пер. с англ. М.: Мир, 1978. С. 159–218.
- Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 1–2. Пер. с англ. М.: Мир, 1978. 420 с.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: Уч. пособ.: Для вузов: В 10 т. Т. V. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Физматлит, 2002. 616 с.

- 5. *Биндер К*. Методы Монте-Карло в статистической физике. М.: Мир, 1982. 400 с.
- 6. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.
- 7. *Сидняев Н.И.* Логико-статистический анализ проблем планирования эксперимента. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2022. 352 с.
- 8. *Сидняев Н.И.* Обтекание гиперзвуковых летательных аппаратов в условиях поверхностного разрушения. М.: Физматлит, 2017. 302 с.
- 9. Сидняев Н.И. // Теоретическая и математическая физика. Т. 213. № 3. С. 555–578. DOI: https://doi.org/10.4213/tmf10322
- 10. Горский В.В., Запривода А.В. // ТВТ. 2014. Т. 52. № 2. С. 240.
- Сидняев Н.И. Статистический анализ и теория планирования эксперимента: учебное пособие / Н.И. Сидняев. М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017. 195 с.
- Sidnyaev N.I. // Technical physics letters. 2005. V. 31. № 1. P. 17–24.
- 13. *Гофман А.Г., Гришин А.М. //* ПМТФ. 1984. № 4. С. 107.
- 14. Сидняев Н.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 4. С. 350–360. DOI: 10.31857/S0044185622040210.10.31857
- 15. *Gubta R.N., Yoss J.M., Thompson R.A., Lee K.P.* A review of reaction rates and thermodynamic andtransport properties for an 11-species air model for chemical and thermal non-equilibrium calculations to 30 000 K. NASA-RP-1232, 1990.
- Anna A., Boyd I.D., Colombo V. et al. Computational Modeling of Surface Catalysis for Graphite Exposed to High-Enthalpy Nitrogen Flow // NATOAVT-199/ RSM-0029, 2012.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2024, том 60, № 2, с. 193–208

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.227:544.77:621.891

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ АНТИФРИКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА, ФУНКЦИОНИРУЮЩЕГО В ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЙ СМАЗОЧНОЙ СРЕДЕ

© 2024 г. Л. И. Куксенова^{*a*, *b*}, В. И. Савенко^{*a*, *}

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, стр. 4, 119071 Москва, Россия

> ^bИнститут машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, М. Харитоньевский пер., 4, 101990 Москва, Россия

> > *e-mail: visavenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 16.04.2024 г. После доработки 01.06.2024 г. Принята к публикации 05.06.2024 г.

На основе представлений физико-химической механики контактного взаимодействия проведен материаловедческий анализ трибологической эффективности ряда синтетических смазочных композиций, содержащих поверхностно-активную добавку — 12-оксистеарат лития. Испытания пары трения "бронза БрА5 — сталь 45" проводили на машине реверсивного трения скольжения МТ-8 в условиях, соответствующих режимам работы тяжелонагруженных узлов трения. Роль смазочной среды выявляли с использованием критериальных подходов, основанных на экспериментально полученной совокупности макроскопических интегральных критериев (феноменологических показателей трения и износа) и микроскопических (микроструктурных) критериев (физического уширения рентгеновских линий, периода кристаллической решетки, элементного состава поверхностного слоя материала зоны контактной деформации), определенных с применением современных металлофизических методов исследования. Впервые экспериментально доказано, что применение в трибосопряжениях дисперсионно-смазочных сред, содержащих поверхностно-активные вещества, способствует образованию износостойкой структуры в антифрикционном материале алюминиевой бронзы.

Ключевые слова: трение, алюминиевая бронза, пластичные смазочные материалы, дисперсионные среды, поверхностно-активные вещества, кристаллическая микроструктура, диффузия, фазовые превращения, внутренние остаточные напряжения

DOI: 10.31857/S0044185624020091, EDN: NQTRVQ

ВВЕДЕНИЕ

В подвижных тяжелонагруженных трибосопряжениях современных машин и механизмов широко применяются пластичные смазочные материалы, представляющие собой вязкий консистентный продукт, который прочно удерживается на поверхностях трения, обеспечивая устойчивую работу трибопары в режиме граничной смазки. Пластичные смазки — это высококонцентрированные тиксотропные дисперсии структурированных фаз (химических соединений — солей жирных кислот) в масле, в которых загуститель (металлическое мыло) образует структурный каркас, удерживающий в связанном состоянии дисперсионную среду. В этом случае гидродинамический режим работы трибоузла не реализуется, поскольку контактирующие поверхности не разделены сплошным слоем смазочного материала. Тем не менее, непосредственный контакт элементов трибопары, приводящий к износу или повреждаемости сопряжения, минимизируется образовавшимися на поверхностях трения пограничными пленками различного происхождения — продуктами прямого физико-химического взаимодействия компонентов смазки с приконтактными слоями этих элементов [1].

Направление и скорость физико-химических реакций в приконтактной зоне, а также интенсивность поверхностного разрушения трибоматериала зависят от внешних нагрузочно-скоростных параметров процесса, температуры в зоне трения, состава и структуры контактирующих металлических материалов, природы и свойств компонентов смазочной среды. Этот комплекс характеристик трибосопряжения взаимообусловлено влияет на деформационные процессы в зоне контакта, формируя структурное состояние поверхностного слоя трибоматериала, зависящее от физико-химического действия смазки. При этом важной составляющей механизма смазочного действия в условиях граничной интерактивной смазки является эффект модифицирования кристаллической структуры и механических свойств приповерхностных слоев трибоматериала под действием присутствующих в смазке поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые в процессе контактной деформации вызывают адсорбционное пластифицирование трибоматериала (эффект Ребиндера – ЭР) [2, 3]. Как известно, ЭР в данном случае проявляется в виде снижения макроскопического предела текучести, в уменьшении коэффициента упрочнения (при активном силовом нагружении образца) или в повышении усталостной прочности трибоматериала при знакопеременных нагрузках.

Вместе с тем следует отметить, что поверхностно-активные компоненты смазки могут оказывать на реологическое поведение конструкционного материала не только пластифицирующее, но и упрочняющее влияние. Выражается это в повышении предела текучести и/или коэффициента упрочнения, в уменьшении скорости ползучести материала под постоянной нагрузкой. На молекулярном уровне упрочняющее действие среды обусловлено уменьшением подвижности приповерхностных дислокаций в результате их адсорбционной блокировки, тормозящего действия оксидных и пассивирующих пленок и электрохимических явлений на поверхности твердых тел, протекающих в таких средах [3].

При эксплуатации реальных металлических трибосопряжений в деформированном приповерхностном слое трибоматериала формируется модифицированное структурно-фазовое состояние, которое в зависимости от природы среды обладает разными структурно-чувствительными характеристиками механических свойств и, соответственно, разными уровнями поверхностного разрушения и износостойкости [4].

Ранее в работах [3, 5, 6] было показано, что изменение механических свойств приповерхностных слоев контактирующих металлов под

влиянием смазочной среды связано с характером напряженно-деформированного состояния материала в зоне контактного взаимодействия. Выявлено, что остаточные напряжения, возникающие в поверхностно-пластифицированном слое при трении, носят сжимающий характер, а в поверхностно-упрочненном – растягивающий. При этом на границе между модифицированным слоем и основой материала имеет место резкая смена знака остаточных касательных маконапряжений (первого рода), что приводит к встречному движению дислокаций с однонаправленными векторами Бюргерса в соседних разнозначно напряженных слоях материала, их последующему торможению на межслойной границе и формированию на этой границе малоугловой дислокационной сетки. Процесс концентрации дислокаций на межслойной границе сопровождается очисткой от них приграничных областей металла. Расчеты показывают, что размер таких областей по порядку величины совпадает с толщиной поверхностно-модифицированного слоя, достигающей нескольких микрон для типичных схем напряженно-деформированного состояния материала [7].

В дополнение к адаптационным изменениям дислокационной структуры поверхностной деформированной зоны в ее микрообъеме возникают диффузионные потоки вакансий, примесных и легирующих элементов, приводящие к релаксации возникшие в результате трибодеформации остаточные напряжения. Имеет место "восходящая" диффузия, в результате которой в сжатых областях поверхностного слоя понижается концентрация элементов, размеры атомов которых превышают таковые для основного металла, а в растянутых областях – наоборот, концентрация этих элементов увеличивается [7–9]. Таким образом в процессе работы трибопары в активной смазочной среде может происходить расслоение поверхностно-модифицированного слоя трибоматериала, неизбежно влияющее на его эксплуатационные характеристики.

Иными словами, при работе трибосопряжения в поверхностно-пластифицирующей среде в антифрикционном материале за счет процессов снижения плотности дислокаций и восходящей диффузии в его приграничной области создаются условия для реализации правила положительного градиента механических свойств — необходимого условия устойчивого функционирования режима "безызносного" трения, высоких антифрикционных свойств триборары и низкого уровня поверхностного разрушения ее элементов [10]. Таким образом, модифицирование приповерхностных микрообъемов трибоматериала при его работе в активных средах является значимым механо-физико-химическим фактором процесса граничного трения. Поверхностные модифицированные микрообъемы трибоматериала формируются в результате его взаимодействия со смазочной средой, и именно они являются поставщиком продуктов износа. Поэтому оценка влияния поверхностно-активных компонентов смазки на уровень износа металлических трибосопряжений должна также включать анализ структурных характеристик состояния материала зоны деформации и сопоставление их со значениями структурных критериев режима "безызносного" трения.

В работе [10] приведены и проанализированны с позиций физико-химической механики результаты экспериментального исследования трибологической эффективности некоторых компонентов дисперсионных систем, применяемых при изготовлении пластичных смазочных материалов для тяжелонагруженных узлов трения. Показано, что применение в таких узлах смазочных материалов, содержащих поверхностно-пластифицирующие дисперсные фазовые добавки, способствует образованию износостойкой структуры в антифрикционном материале и приводит к установлению устойчивого режима "избирательного переноса" в трибосистемах.

В данной работе излагаются результаты экспериментальных исследований влияния смеси дисперсионной (базовой) среды и загустителя (дисперсной фазы), входящих в состав пластичного смазочного материала, на реализацию структурно-фазовых превращений в поверхностно-модифицированных слоях антифрикционного медного сплава и интенсивность его изнашивания в условиях контактной трибодеформации с целью выявления роли загустителя в этих процессах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Триботехнические испытания пары реверсивного трения скольжения "медный сплав – сталь" (алюминиевая бронза БрА5 – Ст45) проводили на машине трения МТ-8 (стандарты ASTM D3702-94, ASTM G99-05) при номинальном контактном давлении 20 МПа и средней скорости относительного скольжения V = 0.1 м/с; схема трения — "плоскость — плоскость". Реверсивное трение, относящееся к тяжелым условиям испытаний с точки зрения деформации поверхностных слоев, позволяет более ярко выявлять роль смазочного материала. Интенсивность изнашивания трибообразцов I_h оценивали как среднее значение в результате испытаний 3—5 трибопар по потере массы образца на фиксированном пути трения L = 0.36 - 36 км.

Выбор бронзы состава Cu + 5%Al (БрА5) был определен требованиями к структуре и элементному составу трибоматериала, достаточными для оптимального проявления и устойчивого функционирования в нем процесса избирательного переноса [11]. Известно, что для его реализации при трении в широком диапазоне давлений, температур и концентраций легирующего элемента сплав должен представлять собой гомогенный α-твердый раствор металлической добавки в металлической основе. Бронза БрА5 удовлетворяет этим условиям [11, 12].

Смазочным материалом служили базовые дисперсионные синтетические среды и загуститель к ним, используемые для работы в промышленных трибосопряжениях в широком диапазоне температур и давлений. В качестве базовых сред испытывались синтетическое масло М9С, пентаэритритовый эфир ПЭТ C_5-C_9 , сложный эфир бензилянтарной кислоты и широкой фракции спиртов C_7-C_{12} ДЭБЯК, смесь дисперсионных сред М9С + ДЭБЯК (1:1). В качестве загустителя дисперсионных сред использовали 12-оксистеарат лития – литиевое мыло 12-оксистеариновой кислоты (LiC₁₈H₃₅O₃ = 12-LioSt), которое вводилось в дисперсионную среду в количестве 12 масс. %.

Роль среды выявляли с использованием критериальных подходов [7], основанных на экспериментально полученной совокупности макроскопических интегральных критериев (феноменологических показателей потерь на трение и износ) и микроскопических (микроструктурных) критериев (физического уширения рентгеновских линий материала зоны контактной деформации, периода кристаллической решетки, элементного состава поверхностного слоя), определенных с применением методов электронной-микроскопии, рентгеноструктурного анализа и оже-спектроскопии.

Для выявления роли дисперсной фазы (загустителя) были использованы установленные авторами ранее закономерности влияния дисперсионной (базовой) среды на формирование структуры и свойств модифицированного слоя (см. [5, 6, 10]).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основе принятой совокупности макроскопических и микроскопических критериев качества работы узлов трения рассмотрим экспериментальные результаты трибоиспытаний образцов БрА5 в указанных выше смазочных материалах в сочетании со структурными исследованиями зоны деформации трибоматериала. Порядок описания результатов определен возрастанием степени активности дисперсионных сред по отношению к бронзе БрА5: масло М9С, эфиры ПЭТ С₅–С₉, ДЭБЯК, смесь М9С + ДЭБЯК, ранее установленной в работе [10].

1. Смазки на основе масла М9С. На рис. 1 в качестве типичного примера показаны объем-

но-временные изменения основных микро- и макроскопических характеристик поверхностного слоя бронзы БрА5 в среде масла М9С и в его смеси с загустителем 12-LioSt. Графики, приведенные на рис. 1а. отражают распределение значений физического уширения рентгеновских линий по глубине слоя деформации бронзы. Поскольку $\rho \sim \beta^2_{(311)}$ [12], они позволяют качественно определить изменение плотности дислокаций о в соответствующем подслое глубиной h. Анализ зависимостей $\rho = f(h)$ указывают на три основных процесса, одновременно происходящих при деформации трибоматериала в исследуемых смазочных средах. Во-первых, плотность дислокаций в слоях, прилегающих к свободной поверхности образцов, возрастает примерно



Рис. 1. Характеристики пары трения бронза БрА5–сталь45: 1 – трение в среде M9C; 2 – трение в среде M9C + 12-LioSt; 3 – до трения. (а) – изменение физического уширения рентгеновских линий $\beta_{(311)}$ по глубине зоны контактной деформации h в установившемся режиме ($\tau = 30$ час); (б) – изменение периода a кристаллической решетки α -твердого раствора Cu–Al (бронза БрА5) по глубине зоны контактной деформации h после трения в установившемся режиме; (в) – зависимость интенсивности изнашивания I_h бронзы от времени испытаний τ . (Среднеквадратичные ошибки измерений не превышают размеры точек на графиках.).

оминия, на

197

в 1.6 раза при трении в масле M9C (кривая *1*) по сравнению с исходным состоянием (до трения, шлифованная поверхность, кривая 3), т.е. при трибодеформации образцов в инактивной смазочной среде наблюдается упрочняющий эффект. Во-вторых, присутствие дисперсной фазы 12-LioSt в смазочной системе обеспечивает систематическое понижение плотности деформационных приповерхностных дислокаций (примерно в 1.7 раза по сравнению с чистой лисперсионной средой и в 1.1 раза по сравнению с исходным состоянием). Таким образом, в результате воздействия загустителя смягчаются энергосиловые граничные условия в трибоконтакте, и в приповерхностном слое трибоматериала реализуется пластифицирующий эффект. В-третьих, систематическое снижение величин $\Delta\beta_{(311)}(h) = \Delta\beta_{(311)}(h) = \beta_{(311)}^{M9C}(h) - \beta_{(311)}^{M9C}(h)$ и $\Delta\beta_{(311)}(h) / \beta_{(311)}^{M9C}(h) \approx 0.1$, полученных путем сопоставления значений $\beta_{(311)}(h)$ при h = idemдля испытаний, выполненных при различных граничных условиях в контакте, указывает на локализацию эффекта влияния среды в слоях трибоматериала достаточно малой толщины, не превышающих 10-15 мкм.

Рис. 1б иллюстрирует распределения значений периода кристаллической решетки α -твердого раствора *a* по глубине *h* приповерхностного слоя тех же трибообразцов. Напомним, что для твердых растворов замещения выполняется закон Вегарда: $a_{AB} = C_A a_A + (1 - C_A) a_B$, где a_{AB} , a_A и a_B – параметры решеток раствора, растворителя и растворенного элемента соответственно; $C_{A,}$ ат% – атомная концентрация растворителя в сплаве [13]. Поэтому изменение величины a_{AB} позволяет анализировать диффузионное перераспределение легирующих элементов в зоне механического или любого другого воздействия на сплав.

В процессе временно́й трибодеформации антифрикционного материала в масле М9С величина периода решетки сравнительно слабо осциллирует по всей глубине поверхностного деформированного слоя (см. рис. 16, кривая *I*) и, в среднем, составляет $\langle a_{\alpha} \rangle = 0.3632$ нм, что достаточно близко к исходному стандартному значению периода решетки бронзы БрА5 $a_{\alpha} = 0.3628(1)$ нм [14]. Введение в смазочную систему дисперсной фазы (загустителя 12-LioSt) приводит к тому, что в процессе фрикционного воздействия в зоне деформации формируется нормальный к рабочей поверхности образца достаточно интенсивный макроскопический диф-

фузионный поток атомов алюминия, направленный с одной стороны к выходу из образца, а с другой – в его внутриобъемную зону. При этом в слоях глубиной *h* ≤ 4 мкм происходит заметное уменьшение периода а вплоть до значений $a_{\alpha} = 0.3620(2)$ нм (рис. 16, кривая 2). Таким образом, в приповерхностном слое трибообразца вблизи межфазной границы "металл/смазка" создается положительный концентрационный градиент алюминия и, соответственно, положительный градиент механических свойств материала в целом, являющиеся предпосылками для формирования режима повышенной износостойкости такого материала. Полученная в работе [3] оценка происходящих под влиянием адсорбции ПАВ изменений предела текучести приповерхностного слоя, а также вариаций знака и величины остаточных напряжений, возникающих на разных глубинах этого слоя, дает основания полагать, что в данном случае именно процессы диффузии атомов алюминия одновременно как в смазку, так и в глубину трибоматериала обеспечивают снижение уровня упрочняющего эффекта в приповерхностном слое бронзовых образцов при их трибоиспытаниях в смазке, содержащей загуститель. Однако наблюдающееся при этом увеличение концентрации атомов алюминия в относительно более глубоко залегающих подповерхностных слоях трибоматериала (наличие максимума концентрации алюминия на глубине $h \approx 5$ мкм — см. рис. 1б, кривая 2) приводит к появлению в зоне деформации сплава горизонтально-протяженных пластинчатых концентрационных неоднородностей. В соответствии с лепестковой моделью механизма износа [15] это может являться причиной снижения износостойкости бронзового антифрикционного материала в целом.

Таким образом, в зоне деформации бронзового образца при его трении в смазочной среде, содержащей загуститель, реализуются три ведущих структурно-динамических процесса: повышение плотности неподвижных дислокаций за счет влияния дисперсионной среды – масла М9С (упрочняющий эффект), понижение плотности скользящих дислокаций под влиянием дисперсной фазы – литиевого мыла 12-LioSt (пластифицирующий эффект) и реализация макроскопического диффузионного потока атомов алюминия одновременно как в смазку, так и во внутриобъемную зону образца. В результате такой макродиффузии в поверхностном слое трибоматериала на глубинах $h \leq 0.8$ мкм постепенно образуется положительный градиент его

механических характеристик по глубине этого слоя. Последнее обстоятельство указывает на тенденцию формирования в материале признаков износостойкого структурного состояния. При этом уровень и временная локализация актов поверхностного разрушения трибоматериала определяются результатом взаимной конкуренции процессов пластифицирования и упрочнения в зоне трибоконтактной деформации образца (см. рис. 1в).

Временные зависимости износа бронзовых образцов $I_{\rm h} = f(\tau)$ выявляют важную особенность процесса изнашивания, интенсивность которого также зависит от вида смазочной среды. Как известно, характерным показателем установившегося режима трения является реализация кинетических циклов – периодически чередующихся этапов накопления повреждений в зоне локализации деформации металла и моментов ее разрушения, сопровождающихся динамическим равновесием между разрушением поверхностных структур и их восстановлением. Период этих циклов и их амплитуда являются кинетическими характеристиками процессов накопления повреждений и разрушения тонкого поверхностного слоя трибоматериала [16]. В макроскопическом масштабе они определяют среднее значение интенсивности изнашивания материалов трибосопряжения на фиксированном отрезке пути трения. Приведенные на рис. 1в графики свидетельствуют о влиянии состава смазочной среды на периоды и амплитуды кинетических циклов. Так, при трении образцов в масле период накопления повреждений и амплитуда изменения износа достаточно велики; при трении в смеси масла с загустителем эти характеристики оказываются существенно меньше. Фиксированные во времени значения интенсивности изнашивания бронзы I_h в двух средах на различных временных интервалах могут значительно отличаться, в особенности при малых и больших временах работы трибосопряжения (рис. 1в). Тем не менее, в среднем они близки между собой, хотя на всем временном интервале испытаний наблюдается тенденция более высокого износа образцов при их трибоиспытаниях в смазке с загустителем. В последнем случае наблюдается устойчивое снижение интенсивности износа с увеличением длительности трибоиспытаний (приработка узла трения). Интенсивности изнашивания составляют $I_{\rm h}$ \approx 4.5 \times 10⁻⁸ для смазки M9C + 12-LioSt в режиме, близком к установившемуся (при $\tau = 70$ час), и $I_{\rm h} \approx 3.5 \times 10^{-8}$ для M9C в режиме, все еще далеком от стационарного при том же времени испытаний.

Анализ совокупности экспериментальных зависимостей $\beta_{(311)} = f(h), a = f(h), I_h = f(\tau)$ дает основание полагать, что кроме усталостного процесса в поверхностных слоях трибоматериала реализуется дополнительный механизм разрушения, связанный именно с влиянием литиевого мыла. Проведенные рентгеносъемки тончайших поверхностных слоев латуни ($h \approx 0.1 - 0.2$ мкм) выявили присутствие на поверхности трения множества островковых пленок оксидов типа Си₂О и небольшого количества оксидов нестехиометрического состава. При трении в базовом масле без загустителя количество оксидов предельно мало. Кроме того, было обнаружено, что поверхностная концентрация новообразований оксидной природы осциллирует в зависимости от времени испытаний (т.е. от длины пути трения), а их общая масса и величина износа I_h на фиксированном временном отрезке Δτ находятся в противофазе: в момент времени, соответствующий повышенному износу образца, оксиды отделяются от поверхности трения. и на обнажившейся ее поверхности они еще отсутствуют. Следовательно, процесс окисления поверхности вносит значимый вклад в поверхностное разрушение трибоматериала. Поэтому для сохранения и усиления антиизносного эффекта, возникающего при добавлении в инактивную смазку ПАВ – литиевого мыла, необхолимо дополнительное введение в состав такой дисперсионно-смазочной среды специфических антиоксидантов – веществ, ингибирующих процессы окисления медного сплава.

2. Смазки на основе эфира $\Pi \Im T C_5 - C_9$. Теперь рассмотрим совокупность тех же макрои микроскопических характеристик поверхности трения алюминиевой бронзы, зафиксированных при трении трибопары в дисперсионной среде эфира ПЭТ $C_5 - C_9$ с тем же загустителем 12-LioSt.

В табл. 1 приведены значения физического уширения рентгеновских линий $\beta_{(311)}$ по глубине *h* зоны контактной деформации α -твердого раствора Cu–Al, анализируя которые можно, как и ранее, качественно оценить изменение плотности дислокаций при воздействии данной смазочной среды.

Поскольку по-прежнему плотность дислокаций $\rho \sim \beta^2_{(hkl)}$, из данных таблицы следует, что трибоконтактная деформация бронзы в смазочной композиции ПЭТ C₅–C₉ + 12-LioSt сопровождается понижением плотности дислокаций

Глубина слоя <i>h</i> , мкмк	1	5	10		
Значение $\beta_{(311)}$, 10 ⁻³ , рад.					
До трения	30.0	17.5	13.0		
После трения в среде ПЭТ С5-С9	36.5	18.0	13.5		
После трение в среде (ПЭТ C_5-C_9 + 12-LioSt)	29.5	14.0	12.7		

Таблица 1. Физическое уширение рентгеновских линий $\beta_{(311)}$ на рентгенограммах приконтактного слоя α -фазы бронзы БрА5, находящегося в различных структурно-механических состояниях



Рис. 2. Изменение периода кристаллической решетки *а* поверхностного слоя бронзы БрА5 по глубине модифицированной зоны *h*: 1 – после трения в чистом эфире ПЭТ C₅– C₉; 2 – после трения в композиционной среде ПЭТ C₅–C₉ + + 12-LioSt.

в модифицированном слое бронзы по сравнению с таковой, зафиксированной при испытаниях того же трибоматериала в базовой среде ПЭТ C_5-C_9 . Это свидетельствует о снижении связанного с трибодеформацией упрочняющего воздействия данной смазочной композиции на приповерхностный слой трибоматериала за счет интенсивного проявления эффекта пластифицирования его приповерхностного слоя. Снижение численного значения $\beta_{(311)}$ по глубине модифицированного слоя *h* указывает на тенденцию локализации эффекта влияния загустителя в слое толщиной до ~10 мкм.

На рис. 2 показано изменение периода кристаллической решетки бронзы по глубине зоны деформации (модифицированного слоя) в вышеупомянутых смазочных средах.

При трении в чистой дсперсионной среде (в эфире ПЭТ C₅–C₉) в поверхностном слое глубиной $h \leq 3$ мкм, первоначально характеризующемся высокими сжимающими остаточными напряжениями (подробнее см. работы [3, 5]), имеет место заметное уменьшение периода *a* до значений $a_{\alpha} = 0.3625(1)$ нм, (рис. 2, кривая *I*). (Напомним, что параметр решетки равновесного α -твердого раствора БрА5 $a_{\alpha} = 0.3628(1)$ нм [14]).



Рис. 3. Зависимость интенсивности изнашивания I_h бронзы БрА5 от длительности испытаний т при трении: 1 - в чистом эфире ПЭТ C₅-C₉; 2 - в смеси ПЭТ C₅-C₉ + 12-LioSt.

Это свидетельствует о появлении в этом слое достаточно интенсивного макроскопического диффузионного потока алюминия, направленного как к поверхности образца (и далее в смазку), так и во внутриобъемную приконтактную зону, первоначально характеризующуюся растягивающими остаточными напряжениями [3]. В результате прохождения этих потоков внутренние остаточные напряжения в поверхностных слоях трибоматериала релаксируют, и металлическая система приходит в равновесное состояние.

В смеси с загустителем этот эффект усиливается: период решетки уменьшается до значения $a_{\alpha} = 0.3620$ нм. При трении трибообразцов в смазочной смеси ПЭТ C₅–C₉ + 12-LioSt, так же, как и при их испытаниях в чистой дисперсионной среде ПЭТ C₅–C₉, в приконтактной зоне на глубине $h \approx 3$ мкм формируется качественно аналогичная концентрационная неоднородность. Отметим еще одну особенность приведенных выше экспериментов. Триботехнические испытания на изнашивание образцов в смазочной среде эфира с литиевым загустителем показали, что интенсивность изнашивания в этом случае весьма нестабильна во времени (см. рис. 3, кривая 2), резко отличаясь по характеру от режима износа, устанавливающегося при трении в среде чистого эфира и характеризующегося традиционным типом кривой изнашивания антифрикционного сплава (рис. 3, кривая *I*).

Рентгенограммы, по которым были определены значения периода кристаллической решетки, представленные на рис. 2, кривая 2, были получены на образцах после 35 часов испытаний, когда их износ достаточно мал ($I_{\rm h} \approx 3.5 \times 10^{-9}$) и имеет тенденцию к дальнейшему снижению. Однако при дальнейшем увеличении длительности испытаний (при $\tau > 40$ час) износ трибообразцов резко возрастает, амплитуда колебательного режима его временного изменения существенно увеличивается, а на поверхностях трения появляются задиры и следы "микросхватывания" контактирующих материалов. При длительности трибоиспытаний τ ≥ 90 часов соответствующие пары трения оказываются полностью неработоспособнымии из-за резкого перехода в состояние взаимной "макросварки". Режим трения при испытаниях длительностью $\tau = 40 - 80$ часов характеризуется появлением на рабочей поверхности трибоматериала большого количества оксидных фаз, таких как оксиды стехиометрического – Cu_2O , $CuAl_2O_4$ и переменного — Cu_xO_v состава.

Таким образом, при трении пары бронза БрА5 – сталь 45 в композиционной смазочной среде ПЭТ C_5-C_9 + 12-LioSt в приповерхностном слое медного сплава фиксируются следующие отличия (по сравнению с трением в чистом эфире): снижение упрочняющего влияния среды, усиление макроскопического диффузионного потока атомов алюминия к поверхности и интенсификация процесса окисления материала в зоне контактного взаимодействия. Первые два эффекта способствуют достижению парой трения режима кратковременной повышенной антифрикционности, при длительных трибоиспытаниях окислительные процессы нарушают этот режим.

3. Смазки на основе сложных эфиров бензилянтарной кислоты и широкой фракции спиртов $C_7 - C_{12}$ (ДЭБЯК).

При трибоиспытаниях образцов в смазочной смеси 12-LioSt с дисперсионной средой C_7-C_{12} (ДЭБЯК) также обнаруживается заметное влияние литиевого мыла на структурно-фазовые превращения, происходящие в приповерхностном слое трибоматериала и, соответственно, на уровень его разрушения при трении (см. рис. 4).

Временная зависимость интенсивности изнашивания *I*_h в композиционной смазочной среде ДЭБЯК + 12-LioSt имеет классический характер и состоит из двух характерных участков - приработки и установившегося режима изнашивания (рис. 4, кривая 2). Износостойкость бронзы в этом случае повышается примерно в 2.5 раза (ср. с рис. 4, кривая *1*), несмотря на то, что на ее поверхности как в первом, так и во втором случаях образуется плотная и твердая пленка оксидов типа алюмината меди (CuAl₂O₄), имеющих кристаллическую структуру шпинели. Эти факты свидетельствуют о более сложных физико-химических и микроструктурных процессах, происходящих в этом случае в зоне трибоконтактной деформации бронзы, которые определяют ее антифрикционные свойства.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 5 и в табл. 2, раскрывают существо



Рис. 4. Зависимость интенсивности изнашивания I_h бронзы БрА5 от длительности испытаний т при трении в смазочных средах: 1 - ДЭБЯК и 2 - ДЭБЯК + 12-LioSt.

этих процессов. Здесь необходимо пояснить, что $\alpha_1 - \alpha_4 -$ это новые фазы, сформировавшиеся в процессе трения в приповерхностном слое материала в результате распада первичного α -твердого раствора Cu–Al под влиянием возникающих в нем значительных остаточных упругих напряжений σ_{α} [3]. Эти напряжения увеличивают свободную энергию Гиббса $G(p,T,\sigma_{\alpha})$ сплава и приводят его в неравновесное состояние. В результате включается механизм быстрого спинодального (флуктуационного) распада сплава, завершающийся более медленным диф-



Рис. 5. Изменения периодов a_{ci} кристаллической решетки фаз α_1 , α_2 , α_3 и α_4 , а также концентраций атомов Al (C_{Alci}), остаточных внутренних напряжений σ_{ci} , относительных масс $M_{\alpha 2}/M_{\alpha 1}$ (последние определены по правилу рычага) и $M_{\alpha 3}/M_{\alpha 4}$ (определены по рентгеновским данным) структурных составляющих модифицированной зоны по ее толщине *h* при испытаниях в смазочной среде чистого ДЭБЯК – (а); при испытаниях в композиционной среде ДЭБЯК + 12-LioSt – (6).

фузионным бифазным распадом (см. рис. 5) в соответствии с диаграммой состояний Cu–Al [17]. При этом все вышеуказанные фазы являются кристаллографически изоструктурными материнскому твердому раствору БрА5, т.е. сохраняют одинаковые с ним типы решеток Браве, но имеют отличные от него параметры решетки a_i . Так, фазы α_1 и α_3 являются фазами с бо́льшим по сравнению с α -фазой БрА5 периодом решетки aи, следовательно, обогащены алюминием, фазы α_2 и α_4 имеют заметно меньшие, чем фаза α , периоды a и обогащены медью.

Из анализа данных, представленных на рис. 5, следует, что при трении бронзы в обеих смазочных средах имеют место развитые макроскопические диффузионные потоки атомов алюминия, направления которых определяются знаком и величиной остаточных напряжений, локализованных в различных фазах поверхностного слоя трибоматериала. При этом знак и величина этих напряжений существенно зависят от вида среды, в которой происходит работа трибопары, и поэтому они могут радикально различаться. Так, при трении бронзы в среде чистого эфира образующаяся на поверхности трибообразца пленка алюмината меди экранирует поверхностный слой бронзы от контакта со смазочной средой и одновременно упрочняет материал этого слоя, повышая его предел текучести. В результате в этом слое создаются остаточные напряжения растяжения 1 рода [3], которые приводят к распаду исходного сплава БрА5 ($C_{Al} = 5$ ат. %) на фазы α_1 (C_{Al} = 6 – 12 ат. %) и α_2 (C_{Al} \approx 0.007 ат. %). Под влиянием сохраняющихся в материале этих фаз остаточных напряжений противоположного знака эти фазы эволюционируют по-разному. Обогащенная и количественно более массивная алюминием фаза α_1 , в которой сохраняются остаточные напряжения растяжения, в результате восходящей диффузии алюминия из глубже залегающих слоев материала еще больше обогащается этим компонентом, выделяя из себя возрастающее по мере приближения к поверхности массовое количество механически сжатой $(\sigma_{\alpha 2} = -0.264 \text{ M}\Pi a)$ фазы α_2 , состоящей из практически чистой меди, и создавая в материале отрицательный концентрационный градиент периода собственной решетки (рис. 5а, кривая α_1). При этом первоначально присутствовавшие в материале фаз α_1 и α_2 остаточные напряжения (см. рис. 5а, кривая α_1) релаксируют. Этот процесс особенно быстро происходит вблизи поверхности образца, в подповерхностном слое толщиной, не превышающей $h \leq 3$ мкм. Такая релаксация позволяет медной фазе α₂ стабилизировать свое состояние в этом слое бронзы (см. рис. 5а, линия α_2).

Очевидно, что указанные структурно-геометрические особенности поверхностного слоя бронзы, фрикционно деформированной в смазке ДЭБЯК, способствуют как процессу повышенного окисления медной фазы α_2 и ее периодическому отслаиванию от поверхности образца, так и ускоренной трибодеструкции фазы α_1 , характеризующейся отрицательным концентрационным градиентом. Оба этих процесса вызывают повышенный и переменный во времени (колебательный) характер износа бронзы при трении в смазочной среде чистого ДЭБЯК (см. рис. 4, кривая *1*).

Иная структурная картина возникает в приповерхностном слое бронзы при ее трении в композиционной смазочной среде ДЭБЯК + + 12-LioSt. В этом случае присутствие в смазке загустителя (более активного ПАВ, чем ДЭБЯК) вызывает немедленное адсорбционное понижение прочности образующейся поверхностной оксидной пленки (1-ая форма ЭР) и ее хрупкое растрескивание. При этом активная смазка проникает к поверхности бронзы и пластифицирует ее приповерхностный слой. В результате трибовоздействия в нем возникают остаточные напряжения сжатия [3]. Под их влиянием так же, как и в предыдущем случае, происходит спинодальный распад этого раствора на две новые более устойчивые фазы α₃ и α₄ с различными концентрациями входящих в раствор компонентов Си и Al, которые распределяются в поверхностном слое трибоматериала в обратном по отношению к рассмотренному ранее случаю порядке. Теперь первоначально относительно более массивная, но содержащая остаточные напряжения сжатия $\sigma_{\alpha 4} < 0$ и обогащенная медью вторичная фаза α_4 активно формируется по всей модифицированной зоне глубиной не менее 6 мкм (см. рис. 5б, кривая α_4). Кроме того, в этой фазе реализуется положительный градиент концентрации алюминия по глубине поверхностного модифицированного слоя. Присутствие вторичной фазы α₃ в поверхностном слое материала оказывается заметным лишь на достаточной его глубине, при h ≥ 2 мкм. В этом интервале глубин h остаточные напряжения относительно мало изменяются, и фаза аз сохраняет постоянное значение периода a = 0.3640 нм, которое запревышает исходное равновесное метно значение периода решетки бронзы БрА5 *a* = 0.3628(1) [14]. Концентрация Al в этой фазе $(C_{Al\alpha3} = 5.9 \text{ at. }\%)$ близка к ее предельному значению $C_{Al\alpha3} \approx 6$ ат. % в равновесном α твердом

растворе Cu–Al при комнатной температуре [17]. Стабильность фазы α_3 в поверхностном слое образца при $h \ge 2$ мкм объясняется первоначальным присутствием в этой фазе постоянных и довольно значительных остаточных напряжений растяжения ($\sigma_{\alpha 3} = 0.397$ МПа > 0). Вместе с тем, относительное количество (масса) этой фазы по мере приближения точки наблюдения к поверхности падает и на глубинах h < 2.2 мкм она рентгеновски не детектируется, по-видимому постепенно растворяясь в фазе α_4 .

Анализ совокупности вышеперечисленных свойств фаз α_3 и α_4 (см. рис. 5б) дает основания полагать, что формирование при трении бронзы в композиционной среде ДЭБЯК + 12-LioSt обогащенной медью и более значительной по объему, нежели фаза α_3 , фазы α_4 , обладающей положительным градиентом микроструктурных характеристик по толщине модифицированной зоны (период решетки *a*₄, концентрация алюминия $C_{A1}(\alpha_4)$ и массовый коэффициент $M_{\alpha3}/M_{\alpha4}$ в поверхностном слое), способствует повышению износостойкости трибоматериала, поскольку при этом создаются предпосылки реализации структурного состояния, характерного для явления избирательного переноса [11]. Однако в последнем случае величина интенсивности изнашивания I_h является хотя и допустимой, но не в полной мере соответствующей режиму трения в условиях повышенной износостойкости (см. рис. 4).

Рассмотрим теперь характеристики дислокационной структуры ρ материала в зоне контактной трибодеформации, которые качественно можно оценить по значениям физического уширению $\beta_{(311)} \sim \rho^{0.5}$ интерференционных линий, полученных при рентгеновском облучении материала этой зоны. Соответствующие данные приведены в табл. 2.

Как отмечалось выше, зона контактной деформации трибоматериала в каждом из рассмотренных в этом разделе случаев состоит из двух вторичных металлических фаз с различными микроструктурными характеристиками. Поэтому естественным является разный уровень сопротивления пластической деформации в этих фазах и различная плотность закрепленных и подвижных дислокаций в них. Это различие наблюдается в обеих фазах, трибодеформированных в смазочно-дисперсионной среде (ДЭБЯК), и усиливается при трении трибоматериала в ее смеси с загустителем LioSt (см. табл. 2).

Анализ представленных в табл. 2 данных показывает, что эфир ДЭБЯК снижает плотность дислокаций в обеих вторичных фазах по сравнению с таковой в исходном (до трения) однофазном состоянии материала. При этом уровень снижения плотности дислокаций в обогащенных медью фазах α_2 и α_4 ниже, чем в фазах α_1 и α₃, обогащенных алюминием. Композиционная смазочная среда ДЭБЯК + 12-LioSt усиливает эффект снижения плотности дислокаций в α_3 -фазе, однако в фазе α_4 на глубинах $h \leq 5$ мкм общая плотность дислокаций существенно увеличивается до значения, которое превышает значение этой характеристики не только при трении в чистом эфире, но и в исходном (до трения) состоянии. Таким образом, прямое физико-химическое влияние активной смазочной среды на структуру и свойства трибоматериала приводит к неоднозначным результатам: обогащенные медью фазы α₁ и α₃ относительно пластифицируются, а фазы α_2 и α_4 – дополнительно упрочняются. Наличие переупрочненных фаз в приповерхностном слое трибоматериала является основной причиной, тормозящей процесс формирования структуры, обеспечивающей высокую износостойкость, характерную для явления избирательного переноса [10-12] (см. рис. 4, кривая 2).

4. Смазочная смесь М9С + ДЭБЯК + 12-LioSt. При производстве промышленных пластичных

Таблица 2. Физическое уширение рентгеновских линий β₍₃₁₁₎ на рентгенограммах приконтактного слоя бронзы БрА5

Глубина слоя <i>h</i> , мкмк	1	5	10			
Значение _{β(311)} , 10- ³ рад.						
До трения	30.0	17.5	13.0			
Трение в среде ДЭБЯК, α ₁ -фаза	25.5	17.0	12.0			
Трение в среде ДЭБЯК, α ₂ -фаза	27.0	—	—			
Трение в среде (ДЭБЯК + 12-LioSt), α ₃ -фаза	24.0	14.3	12.0			
Трение в среде (ДЭБЯК + 12-LioSt), α ₄ -фаза	36.0	28.0	13.0			

Глубина слоя <i>h</i> , мкмк	1	5	10	
Значение β ₍₃₁₁₎ , 10-3 рад.				
До трения	30.0	17.5	13.0	
Трение в среде (М9С + ДЭБЯК), фаза α_1	22.5	15.0	14.0	
Трение в среде (М9С + ДЭБЯК), фаза α_2	40.0	35.0	17.5	
Трение в среде (М9С +ДЭБЯК + 12-LioSt), фаза α_3	22.0	16.0	14.0	
Трение в среде (М9С +ДЭБЯК + 12-LioSt), фаза α ₄	38.5	35.5	17.0	

Таблица 3. Физическое уширение рентгеновских линий β₍₃₁₁₎ на рентгенограммах приконтактного слоя бронзы БрА5



Рис. 6. Изменение периода кристаллической решетки *a* фаз $\alpha_1 - \alpha_4$ в поверхностном слое по его толщине *h*: α_1 , α_2 – испытания в среде М9С + ДЭБЯК; α_3 , α_4 – в среде М9С + ДЭБЯК + 12-LioSt.

смазочных материалов часто применяется смесь дисперсионных сред M9C и ДЭБЯК в сочетании с дисперсной фазой 12-LioSt. Основываясь на экспериментальных данных, свидетельствующих о влиянии смеси дисперсионных сред на процесс структурно-фазовых превращений в поверхностном слое медного сплава Cu–Al при трибодеформации [10], рассмотрим изменения характеристик модифицированного слоя, связанных с ролью загустителя.

В табл. 3 и на рис. 6 представлена совокупность микро- и макроскопических характеристик антифрикционного материала (бронзы БрА5), определенных по результатам испытаний в смеси М9С + ДЭБЯК в соотношении (1 : 1) и смеси М9С + ДЭБЯК (1 : 1) + 12 масс. % 12-LioSt.

При трении в смазочной смеси M9C + ДЭБЯКструктурные составляющие α_1 и α_2 поверхностного деформированного слоя, образующиеся в результате концентрационного расслоения бронзы при трибодеформации в активной среде, имеют различные значения структурного параметра $\beta_{(311)} \sim \rho^{0.5}$. Так, для обогащенной алюминием α_1 -фазы величина $\beta_{(311)}$ и, следовательно, общая плотность дислокаций о оказываются меньше, чем их значения для исходного сплава. Для α_2 -фазы, обогащенной медью, значения $\beta_{(311)}$ и о существенно выше по сравнению с их значениями не только в исходном состоянии трибоматериала, но и при сопоставлении с этими характеристиками для фазы α_1 , содержащей более высокую концентрацию алюминия. Присутствие в смазке загустителя 12-LioSt незначительно снижает величины β(311) и ρ в гомологически соответствующих им фазах α3 и α4. Таким образом, можно полагать, что сочетание эфира ДЭБЯК с синтетическим маслом М9С и загустителем по существу не изменяет характер физико-химического влияния среды на процессы



Рис. 7. Зависимость интенсивности изнашивания I_h бронзы БрА5 от времени испытания т при трении в смеси М9С + ДЭБЯК – I; в смеси М9С + ДЭБЯК + + 12-LioSt – 2.

трибодеформации, происходящие в приповерхностном слое материала. В упомянутых структурных составляющих наблюдается как пластифицирующий эффект, так и упрочняющий с превалирующим действием последнего, при этом глубина поверхностно-модифицированного слоя превышает 10 мкм.

При испытаниях трибоматериала в данных смазочных композициях, как и при его испытаниях в содержащих ПАВ рассмотренных выше дисперсионно-смазочных средах, в поверхностном слое образцов также возникает макроскопический диффузионный поток атомов алюминия, приводящий к концентрационному расслоению исходного сплава (рис. 6). Периоды кристаллической решетки относительно обогащенных алюминием вторичных фаз α_1 и α_3 в обеих смазочных средах достаточно близки, т.е. добавка загустителя в смазку практически не влияет на состав и уровень остаточных напряжений в этих фазах.

Вместе с тем, при трибоиспытаниях трибоматериала в смазке, содержащей загуститель, это расслоение гораздо более неоднородно по глубине *h* поверхностного слоя. Последнее обстоятельство связано с заметной вариабельностью остаточных напряжений сжатия, присутствующих в фазе α_4 . Следует также отметить, что загуститель ограничивает относительную интенсивность пространственного расслоения исходного твердого раствора по глубине *h*: обогащенная медью фаза α_4 рентгеновски визуализируется лишь в поверхностном слое материала толщиной *h* \leq 3.5 мкм (см. рис. 6, кривая α_4).

Экспериментально обнаружено, что на поверхности трения в среде М9С + ДЭБЯК + 12-LioSt происходит периодическое появление и исчезновение (разрушение) оксидов со структурой шпинели – алюминатов меди CuAl₂O₄. При трении в смазочной среде с загустителем интенсивность линий, соответствующих этому оксиду на рентгенограммах, значительно выше, чем при трибоиспытаниях без загустителя. Это указывает на их относительно большее массовое (объемное) содержание во втором случае, что может являться причиной более высокого уровня разрушения поверхности при работе трибоузла в такой трехкомпонентной смазке. Этот вывод подтверждается результатами временных зависимостей интенсивности изнашивания I_h (см. рис. 7), которые иллюстрируют колебательный характер процесса изнашивания в обоих средах, с характерными максимумами и минимумами величины I_h. При этом амплитуда и период колебаний величины I_h при испытаниях в смазке с загустителем оказываются существенно большими.

Таким образом, использование критериальных подходов, отражающих разные масштабно-иерархические уровни работы трибосистемы: макроскопический интегральный критерий интенсивность изнашивания, в сочетании с микроскопическими структурными критериями физическим уширением рентгеновских линий (определяющим размеры микроблоков и уровень микронапряжений в деформированном металле), а также периодом кристаллической решетки (определяющим уровень макронапряжений в металлическом материале и его элементный состав) позволяет дать достаточно полную информативную оценку антифрикционной эффективности испытываемых смазочных сред, таких как M9C + 12-LioSt, ПЭТ C₅-C₉+ 12-LioSt, ДЭБЯК + + 12-LioSt, М9C + ДЕБЯК + 12-LioSt. Основные характеристики испытанных в указанных сма-

206

зочных средах пары трения бронза БрА5 — сталь 45 приведены в табл. 4 в сравнении с чистой смазочно-дисперсионной средой.

Проведенные исследования показали, что особенности влияния загустителя 12-LioSt, входящеговсоставсдисперсионными средами М9С, ПЭТ C_5-C_9 , ДЭБЯК и смесь М9С + ДЭБЯК,

Таблица 4. Особенности влияния загустителя 12-LioSt на характеристики трения пары бронза БрА5 – сталь 45 в различных дисперсионных средах

Состав смазочной среды	Структура и фазовый состав поверхностного слоя бронзы после трения	Эффекты физико-химического влияния среды	Вид и интенсивность изнашивания бронзы, I _h
M9C + 12-LioSt	α-тв. раствор Cu–Al; положитель- ный градиент периода решетки; понижение плотности дислокаций; концентрационные неоднородно- сти по глубине модифицированно- го слоя; оксиды Cu ₂ O	Упрочняющий эффект за счет влияния дис- персионной среды М9С и пластифицирующий эффект под влиянием дисперсной фазы 12-LioSt, окисление по- верхности	Установившийся из- нос, $I_{\rm h} \approx 4.5 \times 10^{-8}$
ДЭБЯК + 12-LioSt	Два вторичных α-тв. раствора Cu—Al, один из которых (фаза α ₄) обогащен медью и имеет положи- тельный градиент механических свойств; фаза α ₄ выделяется в под- слое h ≤ 10 мкм; фаза α ₃ визуализи- руется лишь в слое глубиной h ≥ 2 мкм; оксиды CuAl ₂ O ₄	Расслоение исходного α-тв. раствора Cu-Al; в обогащенной медью фазе α ₄ реализуется упрочняющий эффект, в фазе α ₃ пластифици- рующий эффект; повы- шение износостойкости бронзы; окисление по- верхности	Установившийся из- нос, $I_{\rm h} \approx 3.0 \times 10^{-8}$
М9С + ДЭБЯК + + 12-LioSt	Два вторичных α-тв. раствора Cu–Al, один из которых (α ₄) обога- щен медью; снижение массовой доли-фазы α ₄ по глубине слоя; оксиды CuAl ₂ O ₄	Расслоение исходного α-тв. раствора Cu–Al; в обогащенной медью фазе (α ₄) реализуется упрочняющий эффект, в фазе α ₃ – пластифи- цирующий эффект; загуститель снижает уровень упрочняющего эффекта; окисление поверхности	Осциллирующий про- цесс изнашивания во времени, $I_{\rm h\ min} = 2.5 \times 10^{-9},$ $I_{\rm h\ max} = 3.0 \times 10^{-8}$
ПЭТ C ₅ —C ₉ + 12-LioSt	α-тв. раствор Cu–Al; положитель- ный градиент периода решетки; концентрационные неоднородно- сти по глубине модифицирован- ного слоя; снижение плотности дислокаций; пленки Cu ₂ O, CuAl ₂ O ₄ и оксидов Cu _x Al _y O ₄ нестехиометри- ческого состава	Снижение упрочняю- щего влияния среды, усиление макроскопи- ческого диффузионного потока атомов алюми- ния к поверхности кон- такта, интенсификация окисления поверхности трения	Уменьшение интен- сивности износа до $I_{\rm hmin} \approx 2.1 \times 10^{-10}{\rm m}$ резкое ее возрастание при увеличении пути трения $L > 15{\rm km}{\rm c}$ образованием очагов схватывания

на процессы контактного взаимодействия металлических пар трения и их работоспособность в условиях реверсивного трения скольжения взаимосвязаны с физическими и химическими свойствами базовых сред. Литиевое мыло 12-оксистеариновой кислоты не только формирует структурный каркас пластичного смазочного материала, но и активно влияет на физико-химические процессы в зоне деформации трибометалла, изменяя структуру и свойства его поверхностного слоя и тем самым сопротивление изнашиванию трибопары в целом.

В настоящее время литиевое мыло 12-оксистеариновой кислоты считается одним из простейших и популярных загустителей. Оно придает пластичному смазочному материалу не только вязкость и термостойкость. но и изменяет температурные характеристики процесса трения. Эффективность смазочных материалов разного состава в практике триботехнических испытаний принято традиционно определять следующими макроскопическими трибологическими критериями: коэффициентом трения в условиях граничного и полужидкостного трения; износом сопряженных деталей; критической температурой разрушения смазочного слоя; нагрузкой, при которой на поверхностях трения появляются "задиры"; нагрузкой "сваривания"; отношением предельного значения контактного давления к диаметру пятна износа и др. Однако эти критерии лишь скрыто отражают влияние многих факторов процесса трения в суммарном виде и не позволяют дифференцированно оценивать степень влияния отдельных составляющих смазочной композиции на процесс трибодеформации и разрушения поверхностного слоя антифрикционного материала. Представленные в табл. 4 данные показывают, что перечисленные выше общепринятые критерии оценки эффективности смазочных сред не раскрывают природу и механизмы физико-химического действия поверхностноактивных составляющих среды на формирование свойств поверхностного слоя, формирующего продукты износа. Поэтому их использование не позволяет анализировать, формулировать и корректно выбирать направления совершенствования состава смазочного материала, а также обосновывать выбор конкретной смазочной системы для применяемых на практике пар трения.

выводы

1. Совокупность экспериментальных данных по интенсивности изнашивания в сопоставлении с характеристиками структурного состояния зоны деформации бронзы БрА5 в нагруженном скользящем сопряжении в паре со сталью 45 показала, что наиболее полную оценку антифрикционной эффективности испытываемых композиционных смазочных сред, таких как М9С + + 12-LioSt, ПЭТ C₅-C₉ + 12-LioSt, ДЭБЯК + + 12-LioSt. M9C + ДЕБЯК + 12-LioSt. можно получить, используя критериальные подходы, отражающие разные масштабно-иерархические уровни работы трибосистемы. Это макроскопический интегральный критерий – интенсивность изнашивания, и микроскопические структурные критерии – физическое уширение рентгеновских линий, которое определяет плотность дислокаций и уровень микронапряжений в деформированном металле, и период кристаллической решетки, определяющий уровень макронапряжений в металлическом материале и его элементный состав.

2. При трении в смазочной композиции синтетического масла M9C + 12-LioSt структурные превращения характеризуются следующими особенностями: 1 – повышением плотности дислокаций за счет влияния дисперсионной среды, вызывающей при трибодеформации упрочняющий эффект; 2 – понижением плотности дислокаций под влиянием дисперсной фазы, создающей пластифицирующий эффект; 3 – реализацией макроскопического диффузионного потока алюминия к поверхности, который создает положительный градиент механических характеристик по глубине поверхностного слоя $h \leq 5$ мкм и выявляет тенденцию к формированию износостойкого структурного состояния; 4 - окислением поверхности трения и образованием оксидов типа Cu₂O. Уровень поверхностного разрушения при трении в данной смазочной среде определяется разными вкладами механо-физико-химических процессов, связанных с прямым воздействием активной смазочной среды.

3. В условиях контактной деформации в смазочной композиции ПЭТ C_5-C_9 + 12-LioSt в отличие от среды без загустителя в модифицированном слое бронзы происходит снижение упрочняющего влияния среды, усиление макроскопического диффузионного потока атомов алюминия к поверхности, интенсификация процесса окисления зоны контактного взаимодействия. Первые два эффекта выводят пару трения в режим повышенной антифрикционности, окислительные процессы нарушают этот режим.

4. Смазочная среда ДЭБЯК + 12-LioSt в условиях контактной деформации вызывает концентрационное расслоение α-твердого раствора Cu–Al бронзы БрА5 и формирование в модифицированном слое двух кристаллографически изоструктурных (т.е. содинаковыми решетками Браве) твердых растворов Cu–Al. При этом α₃ – это фаза, сформировавшаяся на основе первичного α -твердого раствора Cu–Al, α_4 – фаза, выделившаяся при трении, она имеет меньший период решетки а. и. следовательно, обогашена медью. Прямое физико-химическое воздействие среды на модифицированную приконтактную зону разное: в обогащенной медью фазе α₄ реализуется упрочняющий эффект, в основной фазе α_3 — пластифицирующий эффект. Превалирующий фактор упрочняющего действия среды является основной причиной, тормозящей процесс формирования структуры, которая бы в полной мере обеспечивала высокую износостойкость трибоматериала. Образование на его поверхности оксидов типа CuAl₂O₄ усиливает разрушение модифицированного слоя.

5. Трибодеформация в смазочной среде М9С + ДЭБЯК + 12-LioSt также вызывает концентрационное расслоение поверхностного слоя бронзы и формирование двух изоструктурных α-твердых растворов разного состава. Однако по сравнению со средой М9С + ДЭБЯК загуститель ограничивает концентрационное расслоение сплава. Обогащенная медью фаза локализуется лишь в слое толщиной ≤3.5 мкм. Значения периода кристаллической решетки α_1 и α_3 фаз при трении в двух средах близки, т.е. загуститель в сочетании с такими дисперсионными средами не изменяет состав и уровень напряжений в обогащенной алюминием фазе. В основных структурных составляющих наблюдается как пластифицирующий эффект в α_1 и α_3 фазах, так и упрочняющий в α_2 и α_4 фазах с превалирующим влиянием последнего. Осциллирующий характер изнашивания бронзы связан с интенсивным процессом формирования и разрушения оксидов на поверхностях трения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Трибология. Состояние и перспективы: сборник научных трудов. Т. 2 / Под ред. С.М. Захарова и И.А. Буяновского Уфа: Уфимский государственный авиационный технический университет (УГАТУ), 2019. 504 с.
- 2. *Щукин Е.Д., Савенко В.И., Малкин А.И.* Лекции по физико-химической механике. М.: NOBEL PRESS, 2015. 679 с.
- 3. *Савенко В.И.* // Эффект безызносности и триботехнологии. 1994. № 3-4. С. 26-38.
- Поверхностная прочность металлов при трении / Под ред. Б.И. Костецкого. Киев: Техника, 1976. 292 с.
- 5. *Куксенова Л.И., Савенко В.И.* // Вестник научно-технического развития. 2023. № 170. С. 22.
- 6. *Куксенова Л.И., Савенко В.И.* // Машиностроение и инженерное образование. 2023. Т. 71. № 1–2. С. 27.
- 7. *Савенко В.И., Щукин Е.Д.* // Трение и износ. 1987. Т. 8. № 4. С. 581.
- *Гегузин Я.Е.* // Успехи физических наук. 1986. Т. 149. № 1. С. 149.
- 9. Вольфсон Е.Ф. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2016. Т. 5. № 59. С. 357.
- 10. *Kuksenova L.I., Savenko V.I.* Russian Journal of Physical Chemistry A. 2024. V. 98, № 7, P. 1411.
- 11. *Кужаров А.С., Кужаров А.А. // Вестник* Ростовского государственного университета путей сообщения (ВРГУПС). 2011. № 4. С. 43.
- 12. *Рыбакова Л.М., Куксенова Л.И*. Структура и износостойкость металла. М.: Машиностроение, 1982. 212 с.
- 13. Vegard L. // Zeitschrift für Physik. 1921. V. 5. P. 17.
- Перевалова О.Б., Коновалова Е.В., Конева Н.А. // Известия РАН. Серия физическая. 2019. Т. 83. № 6. С. 764.
- 15. Suh N.P. // Wear. 1973. V. 25.№ 1. P. 111.
- 16. *Громаковский Д.Г.* // Вестник машиностроения. 2000. № 1. С. 3.
- Диаграммы двойных металлических систем. Справочник / ред. Н.П. Лякишев М.: Машиностроение, 1996—2000.

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.653.23

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА ИМПУЛЬСА ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ ТИТАНА ВТ1-0 В СИЛИКАТНО-ФОСФАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ФОРМИРУЕМЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2024 г. А. А. Касач^{*a*, *}, Е. О. Богдан^{*b*}, А. А. Ширвель^{*a*}, А. В. Поспелов^{*b*}, И. И. Курило^{*b*, **}

^аБелорусский государственный технологический университет, кафедра химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники, ул. Свердлова, 13а, Минск, 220006 Беларусь

> ^bБелорусский государственный технологический университет, кафедра физической, коллоидной и аналитической химии, ул. Свердлова, 13а, Минск, 220006 Беларусь

> > *e-mail: kasach2018@bk.ru

**e-mail: september@tut.by

Поступила в редакцию 13.06.2023 г. После доработки 28.06.2023 г. Принята к публикации 30.06.2023 г.

В данной работе представлены результаты исследований состава и структуры поверхности образцов титана марки BT1-0 после обработки методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) в низкочастотном импульсном режиме. Показано, что ПЭО приводит к формированию пористых покрытий, характеризующихся наличием преимущественно открытых пор диаметром от 0.6 до 4.2 мкм. При повышении анодной плотности тока импульсов от 15 до 60 А/дм² наблюдается уменьшение количества пор, а также их среднего диаметра от 2.2 до 1.6 мкм. Фазовый состав формируемых покрытий представлен кристаллическими фазами рутила и анатаза, причем формирование более твердой и биоактивной фазы рутила в структуре покрытия наблюдается при анодной плотности тока импульсов, превышающей 30 А/дм². Показано наличие в структуре покрытия Са и P в виде рентгеноаморфных фосфатсодержащих соединений кальция. Повышение анодной плотности тока при ПЭО до 60 А/дм² позволяет снизить скорость коррозии образцов в 30.8 и 3.8 раз в растворах Хэнкса и искусственной слюны соответственно по сравнению с исходными образцами титана BT1-0. Величина защитного эффекта сформированных покрытий в растворе Хэнкса составляет примерно 91–96%, а в растворе искусственной слюны – 26-74%.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое оксидирование, анодная плотность тока, фазовый состав, микроструктура, пористость, смачивание, коррозия, защитный эффект

DOI: 10.31857/S0044185624020109, **EDN:** NQOPMQ

ВВЕДЕНИЕ

В современной медицине титан и его сплавы широко используются в качестве постоянных имплантатов [1, 2] (костные пластины, винты, штифты, сетки для краниопластики и др.) благодаря таким свойствам, как биосовместимость, высокая трещиностойкость, усталостная прочность, коррозионная стойкость, удельная прочность, относительно невысокий модуль упругости и удельный вес, а также низкая токсичность [3–5]. Однако поверхность титана характеризуется низкой биологической активностью в процессах роста костной ткани вокруг имплантата [4–6].

Одним из способов повышения остеоинтеграции металлических имплантатов является нанесение на их поверхность кальций-фосфатных покрытий, которые благодаря химическому и кристаллографическому сходству синтетических фосфатов кальция с природными неорганическими компонентами костной ткани характеризуются биоактивными, остеопродуктивными, остеокондуктивными и остеоиндуктивными свойствами [7].

Для получения таких покрытий используют различные физические и химические методы [8, 9]: плазменное напыление, ионно-лучевое испарение, импульсное лазерное напыление и магнетронное распыление, химическое осаждение из паровой фазы, золь-гель метод, электрофорез, анодирование и микродуговое оксидирование, также известное как плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО).

ПЭО является современным передовым электрохимическим методом, основанным на анодировании при высоких напряжениях, превышающих напряжение пробоя диэлектрика оксидного слоя и газовой оболочки. В результате местного высокоэнергетического воздействия на поверхности подложки формируются покрытия, включающие как элементы оксидируемого металла, так и элементы электролита [9].

В ряде исследований показано, что в результате протекания плазмохимических реакций на поверхности обрабатываемого титана можно получать слои диоксида титана, в которые внедрены кальций-фосфатные соединения, а также соединения магния [10], меди [11], цинка [12], наночастицы оксида алюминия, оксида церия (IV), диоксида циркония и кремния. Также следует отметить, что получаемые методом ПЭО покрытия служат подходящей основой для формирования композиционных покрытий, включающих в свой состав как неорганические, так и органические материалы [12–14].

Благодаря методу ПЭО на поверхности вентильных металлов можно получить покрытия с регулируемой толщиной, шероховатостью и пористостью, которые, в свою очередь, оказывают существенное влияние на их биоактивные и остеоиндуктивные свойства. Известно [7], что высокопористая шероховатая поверхность покрытия более предпочтительна, так как ее морфология наиболее приближена к поверхности костной ткани. Высокие адгезионные свойства и пористая структура ПЭО покрытия обеспечивают плавное изменение модуля упругости от сплава к костной ткани, что также повышает биомеханическую совместимость материала.

Несмотря на достаточно широкое применение в современной медицине имплантатов на основе титана и его сплавов, по-прежнему актуальной является проблема модификации его поверхности с целью повышения антикоррозионных и механических свойств. биологической активности и интенсификации процессов остеоинтеграции [4, 5, 8]. Также недостаточно изученными остаются механизм и кинетика коррозии титана в биологических средах организма. Следует отметить, что в настоящее время нет общепринятой теории, описывающей механизм протекания плазменно-электролитического оксидирования ввиду того, что формирование покрытия происходит при одновременном протекании электрохимических, химических и термических реакций. Также существенное влияние на структуру и свойства анодно-оксидных покрытий оказывают природа подложки и электролита, электрофизические параметры процесса [15-19, 1]. В связи с этим представляет интерес изучение влияния перечисленных факторов на защитные свойства покрытий, формируемых на титане при ПЭО, их фазовый состав и структуру, которые, в свою очередь, будут оказывать влияние на биоактивность и остеоиндуктивность материала.

Цель работы состояла в исследовании влияния величины анодной плотности тока ПЭО поверхности титана марки ВТ1-0 в импульсном низкочастотном режиме на структуру, элементный и фазовый состав формируемых покрытий, а также их коррозионные свойства в модельных растворах, имитирующих жидкие биологические среды организма человека.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальная часть. Для проведения процесса ПЭО использовали пластины размером 2 см \times 2 см, изготовленные из прокатного листа технического титана марки BT1-0 толщиной 2 мм. Предварительно образцы титана обезжиривали в 96% водном растворе этанола в течение 3 мин. Плазменно-электролитическое оксидирование проводили в электролите, содержащем, г/дм³: NaH₂PO₄ – 12; Ca(OH)₂ – 10; (NH₂)₂CO (мочевина) – 12; Na₂SiO₃ – 8. Процесс ПЭО осуществляли в импульсном режиме при частоте импульсов 2 Гц и скважности 2. Длительность электролиза составляла 300 с при анодных плотностях тока импульса 15, 30 и 60 А/дм². В качестве катода использовали нержавеющую сталь марки Х18Н9Т.

Состав и морфологию поверхности титана после ПЭО изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 5610 LV, оснащенного системой элементного анализа EDX JED 2201 JEOL. Построение дифференциальных кривых распределения пор по размерам осуществляли на основании данных, полученных при визуальном исследовании структуры поверхности покрытия с помощью сканирующего электронного микроскопа. Фазовый состав покрытий определяли с помощью дифрактометра Discover D8 (Bruker). Изучение смачивания поверхности полученных образцов раствором Хэнкса проводили с помощью оптического гониометра ЛК-1 (ООО "НПК Открытая Наука").

В табл. 1 представлены составы модельных растворов, имитирующие жидкие биологические среды организма. Для приготовления этих растворов использовали реактивы марки "хч". Водородный показатель раствора Хэнкса составлял 7.4, а раствора искусственной слюны — 7.0. Корректировку рН полученных растворов осуществляли 1 М HCl.

Электрохимические исследования коррозии титана марки BT1-0, а также защитных свойств ПЭО покрытий в биологических средах проводили на потенциостате/гальваностате Autolab PGSTAT 302N, оснащенном модулем импедансной спектроскопии FRA 32N в трехэлектродной ячейке с боковым креплением электрода. Геометрическая площадь рабочего электрода – 1 см². Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод (Metrohm Autolab), а противоэлектродом – платиновая сетка. Спектры импеданса снимали при значении стационарного потенциала в диапазоне частот измерения от 10⁵ до 10⁻² Гц. Время стабилизации стационарного потенциала составляло 30 мин. Анализ спектров, подбор эквивалентных схем и расчет параметров их элементов проводили с использованием программного обеспечения

"ZView". Поляризационные кривые снимали в диапазоне потенциалов от –200 мВ до +900 мВ относительно стационарного потенциала при линейной скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Величину защитного эффекта (*Z*) сформированных покрытий рассчитывали по формуле:

$$Z = \frac{i_{kop}^{0} - i_{kop}}{i_{kop}^{0}} \times 100\%,$$
 (1)

где $i_{\kappa o p}^0$ и $i_{\kappa o p}$ – плотность тока коррозии титана ВТ1-0 в исследуемой коррозионной среде до и после ПЭО соответственно, А/см².

Обсуждение экспериментальных данных. На рис. 1 представлены СЭМ изображения с поверхности титана ВТ1-0 до (рис. 1а) и после ПЭО (рис. 16-1г). ПЭО титана способствует формированию на его поверхности покрытий, характеризующихся высокой пористостью с преобладанием преимущественно открытых пор, а также наличием в структуре характерных чешуек (ламелей).

По мере роста анодной плотности тока от 15 до 60 А/дм² наблюдается уменьшение пористости формируемых покрытий, а также увеличение доли поверхности, занятой чешуйками.

На рис. 2 представлены дифференциальные кривые распределения пор покрытий по размерам, построенные по данным рис. 1. Покрытия, полученные при анодной плотности тока 15 А/дм², характеризуются наличием пор, диаметр которых варьируется от 0.6 до 4.2 мкм. Увеличение плотности тока от 15 до 60 А/дм² приводит к уменьшению среднего диаметра пор от 2.2 до 1.6 мкм. При этом покрытия, полученные при плотности тока 30 и 60 А/дм², характеризуются

Компонент	Содержание в растворе, г/дм ³			
Komiloheni	Раствор Хэнкса	Раствор искусственной слюны		
NaCl	8.00	0.40		
KCl	0.40	0.40		
CaCl ₂	0.14	0.80		
$MgSO_4 \times 7H_2O$	0.10	_		
$MgCl_2 \times 7H_2O$	0.10	_		
$Na_2HPO_4 \times 2H_2O$	0.06	0.69		
KH ₂ PO ₄	0.06	_		
NaHCO ₃	0.35			
Na ₂ S	_	0.005		
(NH ₂) ₂ CO (мочевина)	_	1.00		

Таблица 1. Составы модельных растворов, имитирующих жидкие биологические среды организма



Рис. 1. СЭМ изображения поверхности титана ВТ1-0 до (а) и после ПЭО (б-г). Анодная плотность тока импульсов, $A/дм^2$: 6 – 15; в – 30; г – 60.



Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения пор по диаметрам в сформированных покрытиях в зависимости от анодной плотности тока импульса ПЭО. Анодная плотность тока импульса ПЭО, А/дм²: *1* – 15; *2* – 30; *3* – 60.

меньшим количеством пор, приходящихся на единицу площади поверхности, по сравнению с покрытиями, сформированными при 15 А/дм². Более низкая пористость покрытий, сформированных в многокомпонентных электролитах, по сравнению с покрытиями, полученными при использовании индивидуальных фосфатных и силикатных электролитов, может быть обусловлена изменением вязкости образующегося в процессе ПЭО расплава за счет включения в его состав соединений из объёма электролита [9].

Следует отметить, что формирование в процессе ПЭО высокопористой структуры поверхности покрытия будет положительно влиять на процессы остеоинтеграции имплантационного материала [8].

На рис. 3 представлены EDX-карты распределения элементов по поверхности полученных покрытий. На поверхности образцов после ПЭО наряду с Ті идентифицируются Са и Р, что свидетельствует о включении этих элементов в структуру оксидного слоя.

В табл. 2 представлены результаты точечного EDX-анализа поверхности исходных, а также обработанных методом ПЭО образцов титана. Установлено, что по мере роста анодной плотности тока импульсов наблюдается уменьшение содержания фосфора в составе формируемых покрытий. Уменьшение сигнала от Р, вероятно, обусловлено снижением открытой пористости ПЭО покрытий и преимущественным образованием закрытых пор.



Рис. 3. Карты распределения химических элементов на поверхности полученных покрытий. Анодная плотность тока ПЭО, А/дм²: a – 15; б – 30; в – 60.

Таблица 2. Элементный состав поверхности образцов титана до и после ПЭО

Анодная плотность тока	Содержание, ат. %			
импульса ПЭО, А/дм ²	Ti	Р	Ca	
Исходный образец	100	_	_	
15	71.2	17.2	11.6	
30	68.1	16.2	15.7	
60	72.3	14.7	13.0	

Для изучения фазового состава формируемых на поверхности титана ВТ1-0 покрытий использовали метод РФА. Анализ полученных дифрактограмм (рис. 4) позволил установить, что на поверхности титана марки ВТ1-0 после ПЭО формируются покрытия, фазовый состав которых представлен такими модификациями диоксида титана, как анатаз и рутил. По мере роста анодной плотности тока от 15 до 60 А/дм² на дифрактограммах исследуемых образцов наблюдается увеличение интенсивности рефлексов, соответствующих фазе рутила, что указывает на увеличение его содержания в составе покрытия. Образование смеси оксидов титана может быть обусловлено термической историей выращенной оксидной пленки, а также характеристиками микроискровых разрядов. В процессе плазменно-электролитического оксидирования в зависимости от природы подложки и толщины образующегося оксидного слоя температура в разрядных каналах может достигать ~9000° К [20]. Образующийся в разрядных каналах расплав продуктов окисления титана быстро охлаждается электролитом, контактирующим с внешним слоем, что приводит к его мгновенному затвердеванию и образованию аморфной фазы диоксида титана. Во время действия микроискровых разрядов аморфная фаза диоксида титана многократно подвергается прокаливанию, приводящему к переходу аморфного диоксида титана в кристаллическую фазу анатаза. Известно [21], что переход анатаза в рутил начинается при температурах свыше 600°С. Повышение анодной плотности тока приводит к росту напряжения процесса ПЭО и увеличению интенсивности микроискровых разрядов.



Рис. 4. Дифрактограммы титана ВТ1-0 до (*a*) и после ПЭО (δ -*e*). Анодная плотность тока импульсов ПЭО, А/дм²: 6 – 15; в – 30; г – 60.

Вышеперечисленные эффекты обуславливают повышение температуры на границе раздела фаз электрод—электролит, что способствует переходу метастабильной фазы анатаза в более стабильную фазу рутила. Кроме того, на дифрактограмме образца, обработанного при анодной плотности тока 60 А/дм², наблюдается рост фазы рутила преимущественно в ориентации (101) (35.96 град.). Необходимо отметить, что кристалл рутила (101) обладает высокой биосовместимостью и схожими параметрами решетки с кристаллом гидроксиапатита (0001) [22]. Вследствие этого на поверхности рутила (101) возможен эпитаксиальный рост кристаллов апатита.

На полученных дифрактограммах отсутствуют рефлексы, указывающие на наличие фосфатов кальция в составе оксидного покрытия, что, вероятно, свидетельствует либо о низком содержании, либо о рентгеноаморфности этих соединений.

На рис. 5 представлены поляризационные кривые (ПК) исследуемых образов, снятые в растворах Хэнкса и искусственной слюны. Плазменно-электролитическое оксидирование поверхности титана BT1-0 способствует смешению потенциала коррозии образцов в область положительных значений на 0.16-0.24 В. На анодных ветвях ПК при потенциалах, отрицательнее -0.15 В наблюдается широкая область пассивации. Величина анодной плотности тока пассивации (*i*_{пас}) образца зависит от параметров ПЭО образцов, а также от состава используемой коррозионной среды. Значения іпас исходного образца титана ВТ1-0 в растворах Хэнкса и искусственной слюны соответственно составляют 25 и 5 мкА/см². Такое существенное различие



Рис. 5. Поляризационные кривые исходных образцов титана BT1-0 (кривая 1) и после ПЭО (кривая 2-4) в растворах Хэнкса (а) и искусственной слюны (б). Анодная плотность тока импульса ПЭО, А/дм²: 2 - 15; 3 - 30; 4 - 60.

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА ИМПУЛЬСА

Плотность тока ПЭО, А/дм ²	<i>a</i> _a , B	b _a , B	<i>а</i> _к , В	<i>b</i> _к , В	$i_{\text{кор}}$, А/см ²	$E_{\text{kop}}, \mathbf{B}$	Z, %
		Pac	твор Хэнкса	ì			
исходный образец	0.93	0.21	-1.78	-0.24	9.40×10^{-7}	-0.34	_
15	1.24	0.19	-0.16	-1.24	8.32×10^{-8}	-0.12	91.15
30	1.32	0.21	-1.68	-0.24	8.14×10^{-8}	-0.11	91.34
60	1.47	0.24	-1.49	-0.21	3.05×10^{-8}	-0.10	96.76
		Раствор ис	кусственной	й слюны			
исходный образец	0.79	0.17	-1.67	-0.20	2.47×10^{-7}	-0.32	_
15	1.96	0.31	-1.72	-0.24	1.83×10^{-7}	-0.15	25.91
30	1.89	0.28	-1.39	-0.18	8.18×10^{-8}	-0.18	66.88
60	1.32	0.20	-1.39	-0.18	6.53×10^{-8}	-0.11	73.56

Таблица 3. Электрохимические параметры коррозии образцов титана ВТ1-0

скоростей анодных процессов в исследуемых коррозионных средах, прежде всего, обусловлено разным содержанием в них депассивирующих ионов Cl⁻.

ПЭО титана ВТ1-0 способствует снижению значений $i_{\text{пас}}$ в исследуемых растворах за счет образования на его поверхности структурированного оксидного слоя.

По мере роста анодной плотности тока наблюдается снижение i_{nac} , что обусловлено увеличением толщины формируемых покрытий, а также снижением их пористости.

В табл. 3 представлены электрохимические параметры коррозии исследуемых образцов, рассчитанные по данным поляризационных измерений. Плотность тока коррозии титана ВТ1-0 в растворе Хэнкса составила $9.4 \times 10^{-7} \,\text{A/cm}^2$, а в растворе искусственной слюны в 3.2 раза ниже. Согласно полученным поляризационным кривым, наименьшей коррозионной устойчивостью врастворе Хэнкса обладает образец титана BT1-0, плазменно-электролитическое оксидирование которого проводилось при плотности тока импульса 15 А/дм². По сравнению с исходным образцом титана BT1-0 образцы, обработанные при плотности тока 60 А/дм², в растворах Хэнкса и искусственной слюны характеризуются более низкой скоростью коррозии примерно в 30.8 и 3.8 раза соответственно.

В растворе Хэнкса величина защитного эффекта сформированных покрытий превышает 91%, а в растворе искусственной слюны – в 1.3– 3.5 раза ниже по сравнению с раствором Хэнкса. Однако необходимо отметить, что в растворе искусственной слюны образцы титана после ПЭО при анодной плотности тока 60 А/дм² обладают самыми низкими значениями плотности тока пассивации. Невысокие значения рассчитанного по плотностям токов коррозии защитного эффекта покрытий в растворе искусственной слюны могут быть обусловлены низкой коррозионной активностью среды и, как следствие, медленным ростом естественной оксидной пленки, формируемой при контакте металлической подложки с частицами раствора, диффундирующими через поры и микротрещины покрытия.

На рис. 6 представлены спектры импеданса в виде диаграмм Найквиста исследуемых образцов в растворах Хэнкса (рис. 6а) и искусственной слюны (рис. 6б). На годографах импеданса исходного образца титана BT1-0 в модельных биологических средах можно выделить только одну временную константу в виде емкостной полуокружности, которая может указывать на протекание коррозионных процессов с лимитирующей стадией переноса заряда. В то же время, на спектрах импеданса образцов после ПЭО можно выделить две временные константы в области высоких и низких частот. Это обусловлено тем. что при ПЭО обработке на поверхности титана происходит образование покрытия, состоящего из двух слоев: внутреннего компактного и внешнего пористого. Появление на спектрах импеданса образцов с нанесенным ПЭО покрытием второй временной константы сопряжено с наличием внешнего пористого слоя.

Для количественного описания полученных спектров импеданса использовали эквивалентные схемы, изображенные на рис. 7. В предложенных схемах применяли элемент постоянной фазы (СРЕ), который используется для



Рис. 6. Спектры импеданса в виде диаграмм Найквиста исходного образца титана ВТ1-0 (кривая *I*) и после ПЭО (кривые 2–4) в растворах Хэнкса (а) и искусственной слюны (б). Анодная плотность тока импульса ПЭО, А/дм²: 2 – 15; 3 – 30; 4 – 60.



Рис. 7. Эквивалентные схемы с одной (а) и двумя временными (б) константами.

описания коррозионных процессов материалов со значительной неоднородностью и шероховатостью поверхности [23–25]. Импеданс *СРЕ* выражается формулой:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0 \times (jw)^n},\tag{2}$$

где Y_0 — фактор пропорциональности; n — экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение.

В представленных на рис. 7 эквивалентных схемах $R_{\rm s}$ – сопротивление электролита, Ом × см²; R_1 – сопротивление внешнего пористого слоя, Ом × см²; *СРЕ*₁ – емкость внешнего слоя, $Om^{-1} \times cm^{-2} \cdot c^n$; R_2 – сопротивление внутреннего (барьерного) слоя, $Om \times cm^2$; CPE_2 – емкость внутреннего слоя, $Om^{-1} \times cm^{-2} \times c^n$.

Результаты подбора эквивалентной схемы для полученных спектров импеданса представлены в табл. 4.

Согласно полученным данным, значения R_s используемых коррозионных сред существенно отличаются. Раствор Хэнкса обладает более высокой ионной силой и, соответственно, большей электропроводностью, чем раствор искусственной слюны. ПЭО обработка титана ВТ1-0 способствует существенному увеличению его поляризационного сопротивления в используемых коррозионных средах. По мере роста анодной плотности тока импульсов ПЭО происходит увеличение сопротивления поверхности титана BT1-0. Из данных табл. 3 следует, что внутренний слой обладает более высоким омическим сопротивлением, чем пористый внешний слой. Покрытия, полученные при плотности тока 60 А/дм², обладают наименьшей пористостью, что приводит к затруднению диффузии электролита к металлической подложке. Необходимо отметить, что модуль импеданса титана BT1-0 в растворе искусственной слюны в 2.1 раза выше, чем в растворе Хэнкса, что указывает на его более низкую коррозионную активность.

Плотность тока ПЭО, А/дм ²	$R_{\rm s}$, Ом см ²	R_1 , Ом см ²	$CPE_1, \\ Om^{-1}cm^{-2}c^n$	<i>n</i> ₁	R_2 , Ом см ²	$CPE_2, \\ Om^{-1}cm^{-2}c^n$	<i>n</i> ₂
			Раствор Хэнкса				
исходный образец	32	44 976	1.20×10^{-4}	0.77	_	_	_
15	21	12 996	3.93×10^{-6}	0.66	191 920	4.96×10^{-5}	0.55
30	33	28 338	2.37×10^{-6}	0.68	174 360	4.17×10^{-5}	0.57
60	29	22 965	1.69×10^{-6}	0.66	2 983 000	3.78×10^{-5}	0.59
Раствор искусственной слюны							
исходный образец	150	94 000	8.10×10^{-5}	0.68	_	—	_
15	136	74 449	3.86×10^{-7}	0.76	344 310	1.89×10^{-5}	0.53
30	155	61 743	3.06×10^{-6}	0.62	983 230	4.25×10^{-5}	0.58
60	192	37 965	3.22×10^{-6}	0.64	1 103 500	3.76×10^{-6}	0.52

Таблица 4. Параметры подбора эквивалентной схемы



Рис. 8. Смачивание водой поверхности образцов титана ВТ1-0 до (1) и после ПЭО (2–4). Анодная плотность тока импульса, $A/дм^2$: 2 – 15; 3 – 30; 4 – 60.

Известно, что гидрофильность поверхности имплантата является его важнейшей характеристикой, отвечающей за остеоинтеграцию и потенциальную биосовместимость материала. Результаты исследования смачивания водой поверхности образцов титана до и после ПЭО представлены на рис. 8.

Как видно из представленных данных, поверхность исследуемых покрытий достаточно хорошо смачивается водой. ПЭО обработка поверхности титана ВТ1-0 приводит к незначительному снижению гидрофильных свойств поверхности, о чем свидетельствует увеличение угла смачивания от 48.4 до 64.1°. Ухудшение смачивания, по-видимому, связано с формированием пористой пленки диоксида титана на поверхности образцов в процессе ПЭО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Повышение анодной плотности тока импульса ПЭО образцов титана ВТ1-0 от 15 до 60 А/дм² приводит к снижению среднего диаметра пор формируемых покрытий от 2.2 до 1.6 мкм, а также к уменьшению количества пор, приходящихся на единицу площади поверхности. Фазовый состав формируемых при ПЭО покрытий представлен такими кристаллическими модификациями диоксида титана как рутил и анатаз, причем формирование более твердой фазы рутила в структуре оксидного покрытия наблюдается при анодной плотности тока 30 и 60 А/дм².

Установлено, что по сравнению с исходным образцом титана ВТ1-0 повышение анодной плотности тока импульса при ПЭО до 60 А/дм² позволяет снизить скорость коррозии образцов в 30.8 и 3.8 раза в растворах Хэнкса и искусственной слюны соответственно. Величина защитного эффекта сформированных покрытий составляет в растворе Хэнкса ~91–96%, а в растворе искусственной слюны – ~26–74%.

Таким образом, защитные свойства полученных на титане BT1-0 покрытий определяются их микроструктурой, пористостью и толщиной, которые в свою очередь можно контролировать, варьируя величину анодной плотности тока импульса при проведении ПЭО.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

ЗАЯВЛЕННЫЙ ВКЛАД АВТОРОВ

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Научные исследования выполнены в рамках гранта Президента Республики Беларусь, а также при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках ГПНИ "Механика, металлургия, диагностика в машиностроении" 2021– 2023 гг., подпрограмма "Гальванотехника", задание 4.08: "Получение имплантационных материалов на основе сплавов титана и биоразлагаемых сплавов магния с улучшенными антикоррозионными и биоцидными свойствами", № гос. регистрации 20212333.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Alipal J., Saidin S., Lo A.K. et al.* // Surfaces and Interfaces. 2023. V. 39. P. 102872.
- Hoque M.E., Showva N.N., Ahmed M. et al. // Heliyon. 2022. P. e11300.
- Hadzik J., Jurczyszyn K., Gębarowski T. et al. // International Journal of Molecular Sciences. 2023. V. 24. № 4. P. 3603.
- Lu J., Yu H., Chen C. // RSC Advances. 2018. V. 8. P. 2015–2033.
- Гнеденков С.В., Шаркеев Ю.П., Синебрюхов С.Л. и др. // Тихоокеанский медицинский журнал. 2012. Т. 47 № 1. С. 12–19.
- Sartori M., Graziani G., Sassoni E. et al. Nanostructure and biomimetics orchestrate mesenchymal stromal cell differentiation: An *in vitro* bioactivity study on new coatings for orthopedic applications // Materials Science and Engineering: C. 2021. V. 123. P. 112031.
- 7. *Mokabber T., Lu L.Q., Rijn P. et al.* // Surface & Coatings Technology. 2018. V. 334. P. 526–535.
- 8. *Montazerian M., Hosseinzadeh F., Migneco C. et al. //* Ceramics International. 2022. V. 48. P. 8987–9005.
- Santos-Coquillat A., Mohedano M., Martinez-Campos E. et al. // Materials Science & Engineering: C. 2019. V. 97. P. 738–752.
- Leśniak-Ziółkowska K., Brodacz K., Babilas D. et al. // Applied Surface Science. 2023. P. 156285.
- 11. Baldin E.K., de Castro V.V., Santos P.B. et al. // Journal of Alloys and Compounds. 2023. P. 168735.

- 12. *Arun S., Lim B.S., Ahn S.G. et al.* // Journal of Alloys and Compounds. 2023. V. 943. P. 169131.
- 13. Pourshadloo M., Rezaei H.A., Saeidnia M. et al. // Surface Innovations. 2022. V. 40. № XXXX. P. 1–10.
- Hosseini M., Khalil-Allafi J., Etminanfar M. et al. // Materials Chemistry and Physics. 2023. V. 293. P. 126899.
- Fattah-Alhosseini A., Keshavarz M.K., Molaei M. et al. // Metallurgical and Materials Transactions A. 2018. V. 49. P. 4966–4979.
- 16. Nikoomanzari E., Karbasi M., Melo W.C. et al. Impressive strides in antibacterial performance amelioration of Ti-based implants via plasma electrolytic oxidation (PEO): A review of the recent advancements // Chemical Engineering Journal. 2022. V. 441. P. 136003.
- 17. Muntean R., Brînduşoiu M., Buzdugan D. et al. // Materials. 2023. V. 16. № 4. P. 1410.
- Molaei M., Fattah-alhosseini A., Nouri M. et al. // Ceramics International. 2022. V. 48. № 5. P. 6322–6337.
- Chebodaev V.V., Nazarenko N.N., Sedelnikova M.B. et al. // Inorganic Materials: Applied Research. 2021. V. 12. № 3. P. 691–699.
- Aliofkhazraei M., Macdonald D.D., Matykina E. // Applied Surface Science Advances. 2021. V. 5. P. 100121.
- 21. *Zhu Z., Wu S., Long Y. et al.* // Journal of Solid State Chemistry. 2021. V. 303. P. 122544.
- 22. Uchida M., Kim H.M., Kokubo T. et al. // Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials. 2003. V. 64. № 1. P. 164–170.
- 23. Osipenko M.A., Kharytonau D.S., Kasach A.A. et al. // Electrochimica Acta. 2022. V. 414. P. 140175.
- 24. Kasach A.A., Kharytonau D.S., Paspelau A.V. et al. // Materials. 2021. V. 14. № 20. P. 6179.
- 25. *Makarova I., Dobryden I., Kharitonov D. et al.* // Surface and Coatings Technology. 2019. V. 38. P. 125063.

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 621.793.1

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2024 г. А. А. Тулина^{*a*, *}, А. Ю. Назаров^{*a*}, Е. А. Корзникова^{*a*}, К. Н. Рамазанов^{*a*}, М. С. Сыртанов^{*a*}, Р. К. Нафиков^{*a*}, В. Р. Мухамадеев^{*a*}

^аУфимский университет науки и технологий ул. К. Маркса, 12, Уфа, 450008 Россия

*e-mail: angelatool@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.12.2022 г. После доработки 17.01.2023 г. Принята к публикации 19.01.2023 г.

В статье описано исследование свойств покрытия на основе оксида алюминия, полученного на установке вакуумно-дугового осаждения. Покрытия наносились с использованием четырех различных режимов с целью установить взаимосвязь между режимом и свойствами получаемого покрытия. Проанализированы такие характеристики, как фазовый состав, толщина покрытия, микротвердость. Полученные покрытия обладают рядом выгодных с точки зрения трибологического применения свойств – повышенной износостойкостью, микротвердостью.

Ключевые слова: оксид алюминия, фазовое превращение, покрытие, вакуумно-дуговое осаждение, повышение износостойкости, поверхностное упрочнение

DOI: 10.31857/S0044185624020112, EDN: NQIKKJ

введение

Поверхностные слои многих ответственных частей конструкций подвергаются различным разрушающим воздействиям. Среди них – абразивно-механический, адгезионный, диффузионный износ, окислительные процессы, воздействие агрессивных сред и высоких температур. Для решения данных проблем существуют различные методы. Среди них - поверхностное упрочнение, такое как термическая обработка, лазерная закалка, а также использование эффективных смазочно-охлаждающих технических сред. Одним из перспективных и самых эффективных методов является нанесение на ответственные части конструкций различных покрытий, обладающих соответствующими свойствами.

На протяжении длительного времени широко используются покрытия на основе таких соединений, как TiN, TiC, TiCN, TiAIN, ZrN, ZrCN, CrN и др. [1, 2]. Их использование в промышленности в качестве покрытий связано с такими свойствами, как высокая твердость и модуль упругости, химическая стабильность, высокое сопротивление коррозии и износостойкость, а также высокими трибологическими характеристиками. Однако у нитридных покрытий существует ряд проблем, в частности, недостаточная стабильность и подверженность окислительным процессам при высоких температурах. Например, температура полного окисления покрытия на основе TiN составляет около 550°C, для покрытий на основе TiC, TiCN – около 400°C, для CrN – около 700°C [3, 4].

В последнее время возрос интерес к покрытиям на основе Al_2O_3 ввиду их высокой термической и химической стабильности даже при температурах выше 1000°С. Также примечательны такие свойства покрытий на основе Al_2O_3 , как высокая твердость, низкая растворимость во многих рабочих материалах [5]. Оксид алюминия Al_2O_3 является перспективным материалом для трибологического применения. Для получения кристаллических покрытий на основе соединения Al_2O_3 наиболее широко используют химическое (CVD) и физическое (PVD) осаждение из паровой фазы, реакционное электронно-лучевое испарение Al, а также реакционное магнетронное распыление [6]. Наиболее высокие скорости
получения покрытий достигаются электронно-лучевым испарением (1.5–3 мкм/мин).

При физическом осаждении (PVD) материал покрытия переходит из твердого состояния в газовую фазу в результате испарения под воздействием тепловой энергии или в результате распыления за счет кинетической энергии столкновения частиц материала [7]. Нанесение покрытий методом PVD проводится при температуре до 450°C, что практически не накладывает ограничения по используемым материалам, на которые наносится покрытие. В частности, метод физического осаждения выгодно использовать при осаждении покрытия на твердый сплав, который может приобретать хрупкость под действием высоких температур, в отличие от метода химического осаждения из газовой фазы (CVD), который требует температур до 1100°С для протекания в процессе необходимых химических реакций [2, 7].

Особенностью оксида алюминия, как материала, является множество его кристаллических модификаций. Из всех его фаз наиболее термодинамически стабильной является α-Al₂O₂, сообщающая покрытию твердость и повышенную плотность, но также довольно распространена и и ү-Al₂O₃, сообщающая покрытию вязкость. Варьируя режимами и условиями нанесения, можно получать покрытия с различным фазовым составом. Получение α -Al₂O₃ затрудняется тем, что для его образования требуются более высокие температуры осаждения [8, 9]. Фаза γ -Al₂O₂ обладает более низкой поверхностной энергией, поэтому он стабилен при более мелком размере зерна, что приводит к преимущественному росту фазы у-Al₂O₂ в условиях интенсивного ионного ассистирования, которое способствует увеличению количества центров кристаллизации и уменьшению размера зерен [8, 10]. В работе [10] для получения Al₂O₂ покрытий использован метод реакционного анодного термического испарения с интенсивным ионным сопровождением. В условиях эксперимента α-фаза формируется в широком диапазоне энергий ионов 25-200 эВ, увеличение энергии ионов приводит к снижению размера кристаллитов до 10 мкм, росту микроискажений кристаллической решетки до 0.6% и формированию γ-фазы. Твердость α-Al₂O₂ покрытий возрастает при увеличении энергии ионов от 25 до 100 эВ от ~10 ГПа до значений, характерных для объемного корунда.

МЕТОДИКИ

В настоящей работе покрытия наносились вакуумно-дуговым методом на установке ННВ6.6-И1. Вакуумно-дуговое осаждение заключается в нанесении покрытий в вакууме, путем конденсации на подложку требуемого материала из плазменных потоков, генерируемых на катоде в катодном пятне вакуумной дуги [11]. Покрытие наносилось на четыре образца из твердого сплава ВК8 и 4 образца из нержавеющей стали в среде кислорода с интенсивным ионным ассистированием. При нанесении покрытия на первый образец значение напряжения смещения составляло 200 В, на второй — 150 В, на третий — 100 В, на четвертый — 50 В. Время нанесения покрытий — 1 час.

После нанесения покрытий был проведен ряд испытаний. Анализ химического состава покрытия проводили на наклонных шлифах с помощью приставки для энергодисперсионного анализа на растровом электронном микроскопе модели JSM-6490LV. Кристаллическая структура и фазовый состав образцов изучались методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000S в конфигурации Брэгга-Брентано с СиКα-излучением (длина волны $\lambda = 1.54$ Å) при 40 кВ и 30 мА. Исследование микротвердости образцов проводили на приборе DuraScan по методу Виккерса. При измерении алмазный наконечник в виде правильной четырехгранной пирамиды вдавливался в исследуемый участок покрытия под действием нагрузки P = 0.025 H и P = 0.05 H, приложенной в течении 10 с. Толщина покрытия определялась на поперечных шлифах с помощью оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Observer.A1m.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

На рис. 1 показаны рентгенограммы, демонстрирующие фазовый состав получившихся покрытий при различных напряжениях смещения на образцах из твердого сплава BK8. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что при осаждении алюминия вакуумно-дуговым методом в кислородной среде образуется покрытие с преобладанием γ -Al₂O₃. На образцах не зафиксировано присутствие фазы α -Al₂O₃, что, скорее всего, связано с недостатком поверхностной энергии для ее образования.

Структура покрытия на снимках растрового электронного микроскопа показана на рис. 2, 3. Полученные покрытия равномерны, сколы не зафиксированы.

Качественный анализ образцов показал (рис. 3, табл. 1), что весовые доли кислорода в



Рис. 1. Рентгенограммы образцов соответственно $U_{II} = 200 \text{ B}$ (а), 150 В (б), 100 В (в) и 50 В (г), зеленый – γ -Al₂O₃; красный – карбид вольфрама WC, синий – Al.



Рис. 2. Снимки образцов на растровом электронном микроскопе (РЭМ) соответственно $U_{\pi} = 200 \text{ B}$ (a), 150 B (б), 100 B (в) и 50 B (г).



Рис. 3. Снимок образца на растровом электронном микроскопе.

Таблица 1. Результаты энергодисперсионного анализа образцов на растровом электронном микроскопе (РЭМ)

	Номер образца									
	K1		K2		К3		K4			
	min	max	min	max	min	max	min	max		
0	28.03	31.10	29.73	31.04	26.72	27.99	27.95	30.31		
Al	67.88	70.86	67.54	69.02	70.94	72.39	68.98	71.11		
Fe	1.02	1.10	1.25	1.42	0.89	1.06	0.71	0.94		

покрытии колеблются в пределах 26.72–31.10; алюминия – в пределах 67.54–72.39; железа – 0.71–1.42. Все результаты показаны в весовых долях.

В определенных местах присутствуют светлые участки, которые отражают присутствие в покрытиях капель чистого алюминия (рис. 4), появление которой является недостатком данного метода получения покрытия, поскольку может негативно отражаться на эксплуатационных характеристиках покрытия.

Толщина покрытия определялась на поперечных шлифах с помощью микроскопа. При измерении толщины был построен график (рис. 5), отражающий зависимость толщины покрытия от величины напряжения смещения. График строился по средним значениям толщины покрытий на каждом из 4-х образцов из нержавеющей стали. На каждом образце толщина была замерена в 10 различных точках. По графику видна тенденция к снижению толщины покрытия с увеличением напряжения смещения.

В проведенном трибологическом исследовании получены значения коэффициентов трения (табл. 2, рис. 6).

Для исследования был использован стальной шарик диаметром 3 мм.

Таким образом, проведенный эксперимент указывает на связь между значением напряжения смещения и получаемым фазовым составом. При уменьшении напряжения смещения получаются образцы с покрытиями с уменьшенной



Рис. 4. Поперечный шлиф покрытия.



Рис. 5. График зависимости толщины покрытия от величины напряжения смещения.

Таблица 2. Результаты и	исследования трибологическ	их характеристик
-------------------------	----------------------------	------------------

Ofmanay	Коэффициент трения			
Образец	максимальный	средний		
Исходный, без покрытия	0.432	0.336		
K1	0.553	0.421		
K2	0.569	0.461		
K3	0.578	0.411		
K4	0.590	0.353		

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 60 № 2 2024



Рис. 6. Результаты исследования на трибометре.

долей γ -Al₂O₃. Предположительно, отсутствие образования фазы α -Al₂O₃ связан с недостаточностью поверхностной энергии. Подтверждена зависимость между уменьшением толщины покрытия с увеличением напряжения смещения.

ЗАЯВЛЕННЫЙ ВКЛАД АВТОРА

Дальнейшие исследования будут направлены на получение покрытий с более однородным фазовым составом и на выявление влияния условий и режимов нанесения покрытий — в частности, ионного ассистирования, на полученные свойства.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания «Исследование физико-химических и механических процессов при формообразовании и упрочнении деталей для авиакосмической и транспортной техники» № FEUE-2023-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Тополянский П.А. и др.* //Металлообработка. 2013. Т. 76. № 4. С. 28–39.
- 2. Логинов Н.Ю., Дятлов Р.Ю., Салабаев Д.Е. Выбор износостойкого покрытия для концевых

фрез // Инновации и перспективы развития горного машиностроения и электромеханики: IPDME-2021. 2021. С. 45–49.

- 3. *Sundgren J.E., Hultman L.* Growth, structure and properties of hard nitride based coatings and multilayers. In: Materials and Processes for Surface and Interface Engineering. Kluwer Academic Publishers, 1995.
- 4. *Кирюханцев-Корнеев* Ф.В. и др. // Вопросы материаловедения. 2008. № 2. С. 187-201.
- Åstrand M. et al. // Surface and Coatings Technology. 2004. V. 188. P. 186–192.
- 6. *Гаврилов Н.В. и др. //* Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. № 20.
- Локтев Д., Ямашкин Е. // Наноиндустрия. 2007. № 4. С. 18–25.
- Gavrilov N.V. et al. // Surface and Coatings Technology. 2018. V. 337. P. 453–460.
- Edlmayr V. et al. // Surface and Coatings Technology. 2010. V. 204. № 9–10. P. 1576–1581.
- 10. Гаврилов Н.В. и др. // Известия РАН. Серия физическая. 2019. Т. 83. № 11. С. 1558–1562.
- Андреев А.А., Саблев Л.П., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые покрытия. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. 318 с.