

На правах рукописи

**Сырьева Анна Викторовна**

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА  
НА ФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ, ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ  
ЭФФЕКТЫ АНОДНЫХ МИКРОРАЗРЯДОВ**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Тюмень – 2012

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»

**Научный руководитель:** кандидат химических наук, доцент  
**Калинина Татьяна Анатольевна**

**Официальные оппоненты:** **Гунцов Александр Владимирович**  
доктор химических наук, профессор,  
ФГБОУ ВПО «Тюменский  
государственный нефтегазовый  
университет», заведующий кафедрой  
общей и физической химии

**Бурханова Татьяна Михайловна**  
кандидат химических наук, доцент,  
ФГБОУ ВПО «Тюменский  
государственный университет»,  
доцент кафедры неорганической и  
физической химии

**Ведущая организация:** ФГБОУ ВПО «Национальный  
исследовательский Томский  
политехнический университет»

Защита состоится «12» мая 2012 г. в 12 часов 00 минут на заседании диссертационного совета ДМ212.274.11 при ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный университет» по адресу: 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, 15а, аудитория 410.

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный университет».

Автореферат разослан «...» апреля 2012 года

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Ларина Н.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность исследования.** В настоящее время интенсивно развивается теория электрических разрядов в жидкостях. Одним из них является анодный микроразряд, представляющий собой последовательное сочетание пробоя диэлектрической оксидной пленки на аноде из вентильного металла и электрического разряда в образующемся газовом пузырьке. Анодный микроразряд широко используют для получения различных покрытий. Те же микроразряды можно применять и для обработки жидкой фазы (пробоподготовка в ходе химического анализа, очистка сточных вод от органических примесей и др.). Воздействие анодного микроразряда на водные и спиртовые растворы электролитов, водно-солевые эмульсии углеводов и другие системы уже было предметом физико-химических исследований (Л.Т. Бугаенко, А.М. Сизиков, Е.Г. Вольф и др.), но влияние природы и концентрации электролита на физические параметры и химические эффекты анодного микроразряда мало изучено. Такими эффектами являются накопление пероксида водорода и, в случае микроразряда в эмульсиях углеводов, образование твердофазных продуктов конденсации. Практически не исследован выброс материала анода в раствор в результате пробоя оксидной пленки, не изучена кинетика накопления соответствующих ионов. В ходе микроразряда наблюдается разогрев раствора электролита, но в литературе нет единого мнения о причинах этого явления, есть данные, что термические эффекты микроразрядов связаны с протекающими химическими процессами. Исследование перечисленных вопросов и установление взаимосвязи между составом электролита и физическими параметрами, химическими и термическими эффектами микроразрядов имеют большое значение не только для постепенно складывающейся теории анодного микроразряда, но и для его практического применения (оптимизация технологий анодирования), а в перспективе – и для физико-химического обоснования новых технологий, связанных с целенаправленным изменением состава жидкой фазы.

**Цель работы.** Установить взаимосвязь физических параметров, химических и термических эффектов анодных микроразрядов на границе раздела фаз металл/оксид металла/раствор электролита с природой и концентрацией электролита.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Изучить влияние природы и концентрации электролита на пространственно-временные характеристики анодных микроразрядов – время жизни и радиус газо-плазменного пузырька.

2. Установить закономерности образования продуктов микроразряда, исследуя динамику накопления ионов анодируемого металла, пероксида водорода, а также твердофазного продукта – в зависимости от природы и концентрации электролита.

3. Оценить тепловые эффекты физико-химических процессов, протекающих при воздействии микроразрядов на растворы электролитов.

**Научная новизна:**

Впервые экспериментально изучена кинетика выброса алюминия и титана в раствор при пробое оксидной пленки. Выявлены закономерности накопления ионов анодируемого металла в растворах щелочных электролитов, практически не растворяющих оксидную пленку ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ). Установлены основные факторы, влияющие на количество металла, выброшенного из канала пробоя.

Установлены основные закономерности образования твердофазного продукта воздействия анодных микроразрядов на эмульсии пентадекана в присутствии эмульгатора – пальмитиновой кислоты.

Изучен термический эффект микроразрядов – разогрев раствора электролита, выявлены основные причины разогрева.

**Практическая ценность.** Экспериментально определены параметры микроразрядов, имеющие значение для прогнозирования эффективности анодирования в растворах разного состава. Показана возможность использования твердофазного продукта воздействия анодных микроразрядов на эмульсии пентадекана в присутствии пальмитиновой кислоты в качестве модификатора политетрафторэтилена. Полученный композиционный материал, обладающий высокой износостойкостью, можно использовать в узлах трения машин.

**Основные защищаемые положения:**

1. Результаты определения параметров микроразрядов (время жизни, наиболее вероятный радиус газо-плазменного пузырька) в растворах разного состава.

2. Закономерности накопления пероксида водорода и ионов анодируемого металла в растворах при проведении микроразрядной обработки металлов.

3. Закономерности образования твердофазного продукта при воздействии микроразрядов на эмульсии пентадекана в присутствии пальмитиновой кислоты.

4. Результаты испытания твердофазного продукта в качестве модификатора политетрафторэтилена.

5. Результаты изучения термических эффектов анодных микроразрядов.

**Достоверность** экспериментальных данных обеспечена продуманным планированием эксперимента и применением современных физико-химических методов исследования. Измерения проведены с помощью поверенной аппаратуры. Объем эксперимента достаточно велик, проведена статистическая обработка экспериментальных данных. Следует отметить, что анодный микроразряд, как и другие плазмохимические процессы, является весьма

сложным объектом исследования, добиться в подобных случаях высокой воспроизводимости экспериментальных данных весьма трудно. Тем не менее, достоверность полученных соискателем данных и обоснованность его выводов не вызывают сомнений

**Личный вклад автора.** Цели, задачи, общий план исследования и формулировки выводов определены соискателем совместно с научным руководителем – к.х.н., доц. Т.А. Калининой при участии д.т.н., проф. В.Ф. Борбата и к.х.н., доц. А.М. Сизикова. Соискатель лично проводил все эксперименты, обрабатывал и интерпретировал экспериментальные данные, а также готовил доклады, публикации и текст диссертации. Испытания твердофазного продукта в качестве модификатора политетрафторэтилена проведены сотрудниками кафедры физики СибАДИ под руководством д.т.н., проф. Ю.К. Машкова при активном участии соискателя.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались и обсуждались на XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007), VI Международной научной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (Томск, 2008), 62-й научно-технической конференции СибАДИ (Омск, 2008), IV Всероссийской конференции (с приглашением специалистов стран СНГ) «Актуальные проблемы химии высоких энергий» (Москва, 2009), V Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Развитие дорожно-транспортного комплекса и строительной инфраструктуры на основе рационального природопользования» (Омск, 2010), II Региональной молодежной научно-технической конференции «Омский регион – месторождение возможностей» (Омск, 2011), II Международной Казахстанско-Российской конференции по химии и химической технологии (Караганда, 2012).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных журналах.

**Структура и объем диссертации.** Работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы, включающего 112 наименований. Работа изложена на 147 страницах, содержит 36 таблиц и 43 рисунка.

**Благодарности.** Автор благодарит д.т.н., проф. Борбата В.Ф. и к.х.н., доц. Сизикова А.М. за постоянный интерес к работе, ценные советы и поддержку.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель работы и основные задачи исследования, указаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** представляет собой литературный обзор, в котором рассмотрены: особенности анодного микроразряда по сравнению с другими способами генерирования электрических разрядов в конденсированной фазе; данные по физическим параметрам микроразряда; основные процессы превращения веществ под воздействием микроразрядов в растворах электролитов; данные по термическим эффектам микроразрядов; способы применения микроразрядов для модифицирования поверхности электрода и обработки жидкой фазы.

**Во второй главе** диссертации описаны экспериментальная установка для генерирования анодных микроразрядов, объекты исследования, методики определения пространственно-временных параметров микроразрядов, методики исследования продуктов и термических эффектов микроразрядов.

Установка для генерирования микроразрядов состояла из источника переменного напряжения TST 280/6, выпрямителя, собранного по схеме удвоения напряжения, вольтметра и миллиамперметра. Анод был изготовлен из алюминиевого сплава АМг6, в некоторых экспериментах – из титанового сплава ВТ1-0. В качестве катода использовали стержень из спектрально чистого графита. Режим работы гальваностатический. Анодными микроразрядами обрабатывали водные растворы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$  с концентрациями 0,02 М – 0,10 М. Все эксперименты проводили при перемешивании растворов магнитной мешалкой.

Для определения физических характеристик микроразрядов (времени жизни и наиболее вероятного радиуса газо-плазменного пузырька) поверхность анода фотографировали камерами марки «Canon EOS 350D DIGITAL» при выдержке 1/320 с или «Nikon D200» с использованием удлинительных колец при выдержке 1/160 с. Для каждого эксперимента было получено не менее 10 снимков. По фотографиям визуально подсчитывали количество микроразрядов и рассчитывали среднее время жизни единичного микроразряда. Для оценки размеров плазменной зоны микроразряда использовалась программа ENVI (the Environment for Visualizing Images)<sup>®</sup>, с помощью которой проводили пространственную калибровку изображения по размеру анода и определяли площади газо-плазменных пузырьков. Исходя из площадей множества микроразрядов, рассчитывали наиболее вероятный радиус газо-плазменного пузырька.

Обработку растворов электролитов анодными микроразрядами проводили в течение 2 – 8 мин при силе тока 50 мА. Объем раствора в ячейке составлял 150 мл. Обработанные растворы анализировали, определяя ионы алюминия фотометрическим методом с ксиленоловым оранжевым, ионы титана (IV) – экстракционно-фотометрическим методом в виде комплекса титана с пероксидом водорода и 8-оксихинолином (экстрагент – хлороформ). Содержание пероксида водорода находили по реакции с йодидом калия в нейтральной среде. Для определения рН обработанных микроразрядами

растворов использовали рН-метр «Эксперт-001», удельную электропроводность измеряли при помощи кондуктометра «Анион 4100».

При исследовании термических эффектов микроразрядов ячейку помещали в термоизолированный кожух. Для калориметрических измерений использовали учебно-лабораторный комплекс «Химия» с управлением через компьютер и автоматической записью данных. Изменение температуры в ходе каждого опыта определяли графическим способом.

Кроме водных растворов электролитов, анодными микроразрядами обрабатывали эмульсии пентадекана с пальмитиновой кислотой, приготовленные с применением ранее перечисленных электролитов. Пальмитиновую кислоту использовали в качестве эмульгатора. Приготовление эмульсий проводили следующим образом: к 100,0 мл раствора электролита добавляли 4,0 мл пентадекана и пальмитиновую кислоту, массу которой варьировали в диапазоне 0,0100 – 0,1000 г. Обрабатывали полученную смесь ультразвуковым диспергатором УЗДН-1 (22 кГц) в течение 3 минут при перемешивании. Образовавшуюся эмульсию переносили в делительную воронку, отстаивали в течение 20 мин и отделяли недиспергированный пентадекан. Массу эмульгированного пентадекана рассчитывали как разность масс пентадекана, введенного для приготовления эмульсии и отделенного после отстаивания. Обработку эмульсий микроразрядами проводили в стеклянной ячейке с водяной рубашкой в течение 10 мин, а при изучении временных закономерностей в течение 5 – 25 минут. Анодные микроразряды генерировали на поверхности электрода из сплава алюминия АМг6. Сила тока – 100 мА. После обработки эмульсии микроразрядами образовавшийся твердофазный продукт отделяли, промывали четыреххлористым углеродом, отфильтровывали, высушивали при температуре 60 °С и взвешивали.

Для изучения состава твердофазного продукта проводили элементный анализ (С, Н, О) на анализаторе Euro EA-3000 и снимали ИК-спектры на ИК фурье-спектрометре ФТ-801. Для некоторых образцов продукта проводили термический анализ (термогравиметрия, термогравиметрия по производной, дифференциальная сканирующая калориметрия) на синхронном термоанализаторе STA 409. Рентгеноструктурный анализ вели с помощью прибора ДРОН-3М с  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучением. Растворимость твердофазного продукта в разных растворителях определяли по общепринятым методикам.

**Третья глава** содержит результаты экспериментального определения параметров анодных микроразрядов – времени жизни и наиболее вероятного радиуса газо-плазменного пузырька. Для исследованных электролитов ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) было установлено, что время жизни единичного микроразряда ( $\tau_{\text{ж}}$ ) варьируется от  $6 \cdot 10^{-5}$  до  $8 \cdot 10^{-4}$  с, а радиус газо-плазменного пузырька (ГПП) – от 0,05 до 0,45 мм, что вполне согласуется с литературными данными. Из факторов, которые могут влиять на пространственно-временные характеристики микроразрядов, были исследованы: сила тока, природа и концентрация электролита, материал анода. По нашим данным, время жизни

микроразряда уменьшается с ростом средней силы тока, что связано с более быстрым обеднением припузырькового слоя переносчиками тока. Наиболее вероятный радиус ГПП не зависит от силы тока микроразряда.

При рассмотрении зависимости времени жизни микроразряда и наиболее вероятного радиуса газо-плазменного пузырька от концентрации электролита (при 50 мА) было выявлено наличие пороговой концентрации электролита, оптимальной для поддержания разряда (рис. 1). При достижении этой пороговой концентрации время жизни и размер ГПП достигают своих максимальных значений. В разных электролитах времена жизни микроразряда достоверно не отличаются друг от друга, однако наблюдаются различия в характере зависимости времени жизни от концентрации. Для  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  данная зависимость проходит через максимум (рис. 1), а для  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  она имеет линейный характер. Это можно объяснить тем, что в результате гидролиза  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  образуется гидрокарбонат, который легко разлагается под действием высоких температур в приразрядной области:

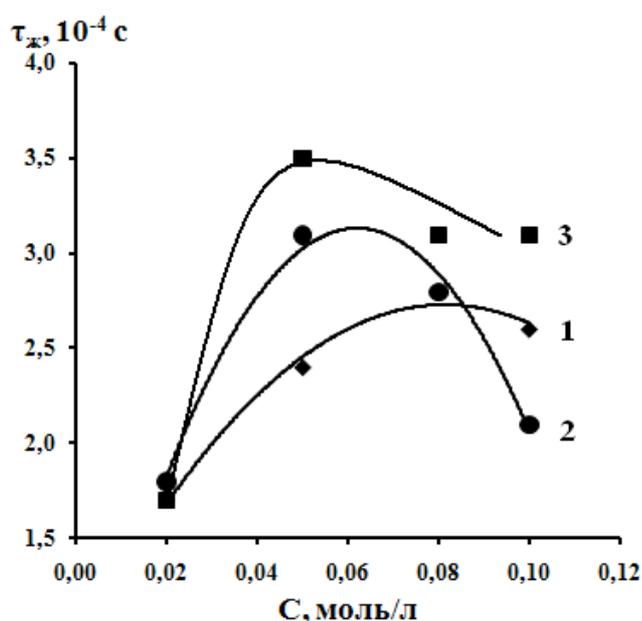
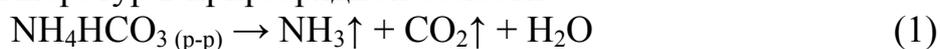


Рисунок 1. Зависимость времени жизни микроразряда от концентрации электролитов:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2) и  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (3). Сила тока – 50 мА

Газообразные продукты разложения удаляются из системы, обеспечивая подход новых ионов, за счет которых и поддерживается разряд. Для других электролитов избыток ионов при высоких концентрациях будет препятствовать подходу анионов из объема раствора к газо-плазменному пузырьку для обеспечения газового разряда. Этим можно объяснить снижение времени жизни микроразряда после достижения пороговой концентрации для растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

При более высоких силах тока (70 и 90 мА) наблюдается сглаживание зависимостей времени жизни от концентрации электролита, поскольку лимитирующим фактором становится скорость подхода ионов.

При более высоких силах тока и повышении концентрации электролита становится заметной следующая тенденция:  $\tau_{\text{ж}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \approx \tau_{\text{ж}}(\text{K}_2\text{CO}_3) < \tau_{\text{ж}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) < \tau_{\text{ж}}((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3)$ . Учитывая гидролиз карбоната аммония в воде, можно сказать, что время жизни микроразряда определяется способностью анионов инжектировать электроны в газовый разряд.

Наиболее вероятные радиусы газо-плазменных пузырьков в электролитах разной природы достоверно отличаются. Между наиболее вероятным радиусом ГПП и его временем жизни прямой взаимосвязи не наблюдается (табл. 1). Уменьшение размеров ГПП для карбонатных растворов, особенно для  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , связано с дефектностью образующихся покрытий.

Таблица 1

Пространственно-временные параметры анодных микроразрядов в различных электролитах ( $C = 0,1 \text{ M}$ ,  $I = 50 \text{ mA}$ )

Параметр	Электролит			
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
$\tau_{\text{ж}}, 10^{-4} \text{ c}$	$2,6 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,8$	$3,5 \pm 0,8$	$3,1 \pm 0,3$
$r_{\text{ГПП}}, \text{ мм}$	$0,32 \pm 0,02$	$0,18 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,02$	$0,45 \pm 0,01$

Размер и время жизни микроразрядов на титановом аноде на порядок меньше аналогичных параметров для алюминиевого электрода. Это может быть связано с электронной проводимостью оксидной пленки на титане, поскольку в данном случае избыток электронов в оксиде будет значительно облегчать пробой и нивелировать функции электролита по инъекции электронов в область разряда.

В четвертой главе обсуждаются результаты исследования основных закономерностей химического и термического воздействия анодных микроразрядов на водно-солевые системы.

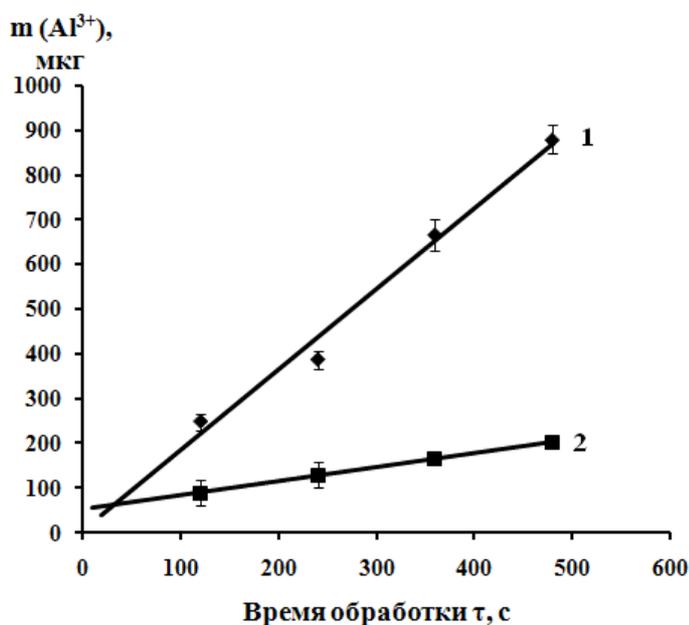


Рисунок 2. Зависимость содержания ионов алюминия от времени обработки микроразрядами для  $0,02 \text{ M}$  растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (1) и  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (2)

В первом разделе рассматриваются закономерности накопления ионов анодируемого металла в растворе электролита. С увеличением времени обработки раствора электролита анодными микро-разрядами происходит накопление ионов анодируемого металла ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ) в ячейке, при этом количество ионов металла в растворе линейно зависит от времени обработки (рис. 2) в соответствии с кинетическими уравнениями нулевого порядка.

При прочих равных условиях количество образовавшихся ионов металла зависит от концентрации электролита, причем характер этой зависимости различен для разных электролитов (рис. 3).

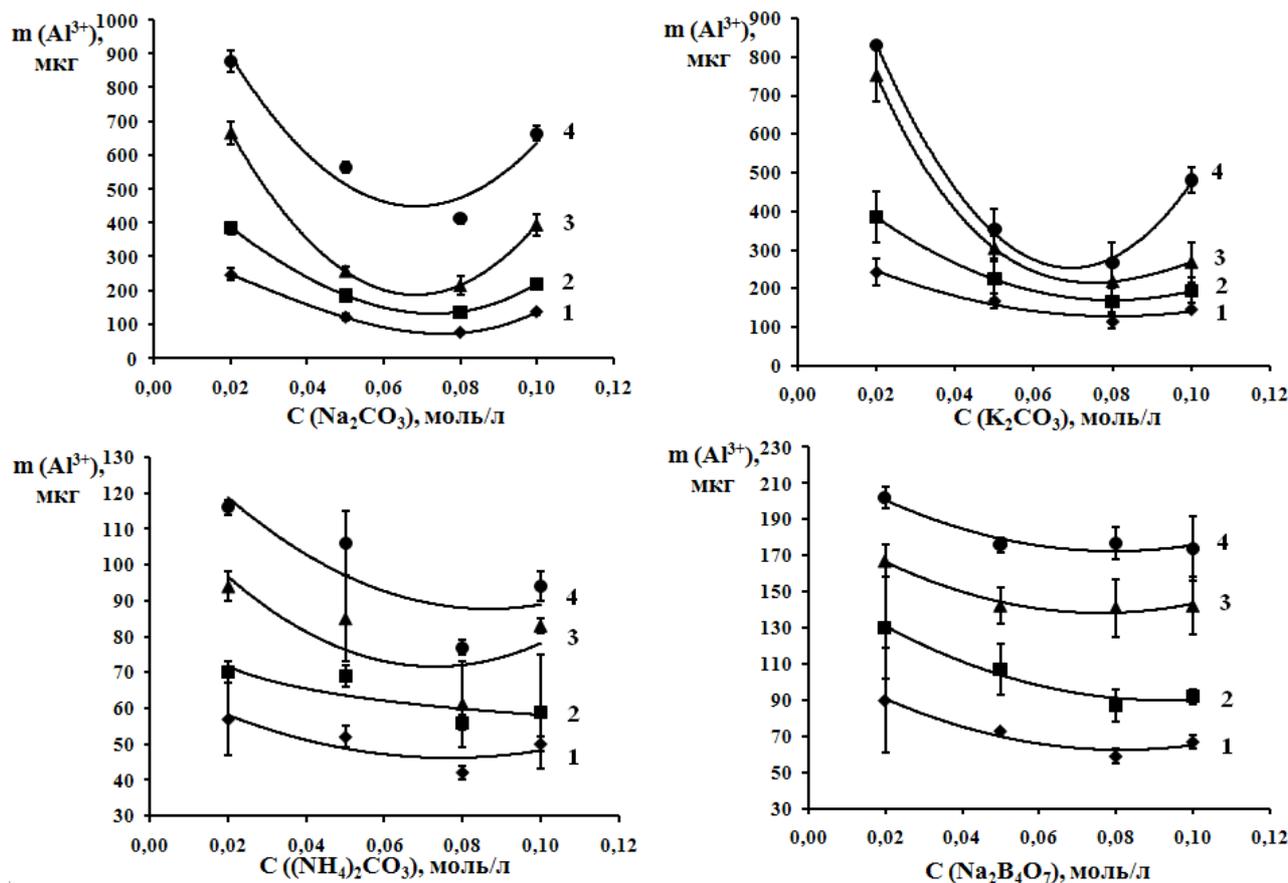
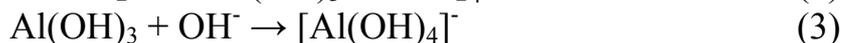
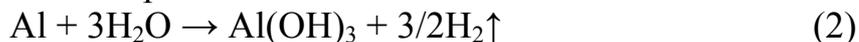


Рисунок 3. Зависимость содержания алюминия от концентрации растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  при разных временах обработки: 2 мин (1), 4 мин (2), 6 мин (3) и 8 мин (4)

Ионы анодируемого металла появляются в растворе в результате воздействия анодных микроразрядов, поскольку используемые нами растворы электролитов практически не растворяют алюминий, титан и их оксиды. Микроразряд начинается с электрического пробоя оксидной пленки, в результате чего возникает канал, в котором по литературным данным развиваются температуры порядка 2000 – 3000 °С. При выбрасывании из канала пробоя горячий металл анода взаимодействует с водой с образованием гидроксида, который в случае использования алюминия растворяется в щелочной среде с образованием гидрокомплекса:



Зависимость числа пробоев оксидной пленки от концентрации электролита имеет такой же экстремальный характер, как и концентрационная зависимость содержания ионов алюминия в растворе. Поэтому количество ионов металла, перешедшего в раствор за один пробой, не должно зависеть от концентрации электролита, что и было подтверждено соответствующим расчетом. Число пробоев за время обработки рассчитывали на основании экспериментально определенных времен жизни микроразряда. При сопоставлении разных по

своей природе электролитов оказалось, что количество выброшенного за один пробой алюминия меняется симбатно рН раствора (табл. 2).

Таблица 2

Масса ионов алюминия, выбрасываемого за один пробой оксидной пленки, в разных электролитах

Электролит	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
m <sub>0 ср</sub> , 10 <sup>-10</sup> г	2,6 ± 0,9	2,6 ± 1,1	1,3 ± 0,3	0,74 ± 0,25
рН <sub>раствора</sub>	10,5 – 10,8		8,7 – 8,9	7,6 – 7,7

При использовании титанового анода в раствор выбрасывается меньше металла (табл. 3), при этом число пробоев оксидного покрытия в несколько раз больше, следовательно, количество ионов титана, перешедшего в раствор за один пробой значительно меньше, чем алюминия. Этот эффект может быть связан с уменьшением размера канала пробоя, а также с большей инертностью титана к щелочным растворам по сравнению с алюминием.

Таблица 3

Физические параметры микроразрядов и количество выброшенного металла для титанового и алюминиевого анодов (0,02 М Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)

Параметр	Анод	
	Ti	Al
τ <sub>ж</sub> , 10 <sup>-4</sup> с	0,59 ± 0,03	1,7 ± 0,1
N <sub>пробоев</sub> , шт (τ <sub>обр</sub> = 2 мин)	2,0·10 <sup>6</sup>	0,71·10 <sup>6</sup>
r <sub>ГПП</sub> , мм	0,05 ± 0,01	0,29 ± 0,01
m <sub>0 ср</sub> (Me <sup>n+</sup> ), 10 <sup>-10</sup> г	0,16 ± 0,06	1,1 ± 0,5

Во втором разделе рассмотрены закономерности образования пероксида водорода – продукта рекомбинации ОН-радикалов в припузырьковой области микроразряда. Накопление H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> описывается кинетическими уравнениями нулевого порядка. Характеристикой скорости этого процесса может быть *n* – число мкмоль-экв пероксида, образовавшегося в растворе за 2–8 минут при прочих постоянных условиях. В зависимости от природы электролита наблюдаются три типа зависимости *n* от концентрации раствора (рис. 4).

Снижение количества образующегося пероксида водорода в растворах Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> связано с акцепторными свойствами карбонат-иона по отношению к ОН-радикалам:



По литературным данным константа скорости этой реакции  $k = (3,5 \pm 0,8) \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Акцепторные свойства карбонат-ионов в этих растворах подтверждаются линейным характером зависимости энергетического выхода H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> от корня кубического из концентрации акцептора – карбонат-иона.

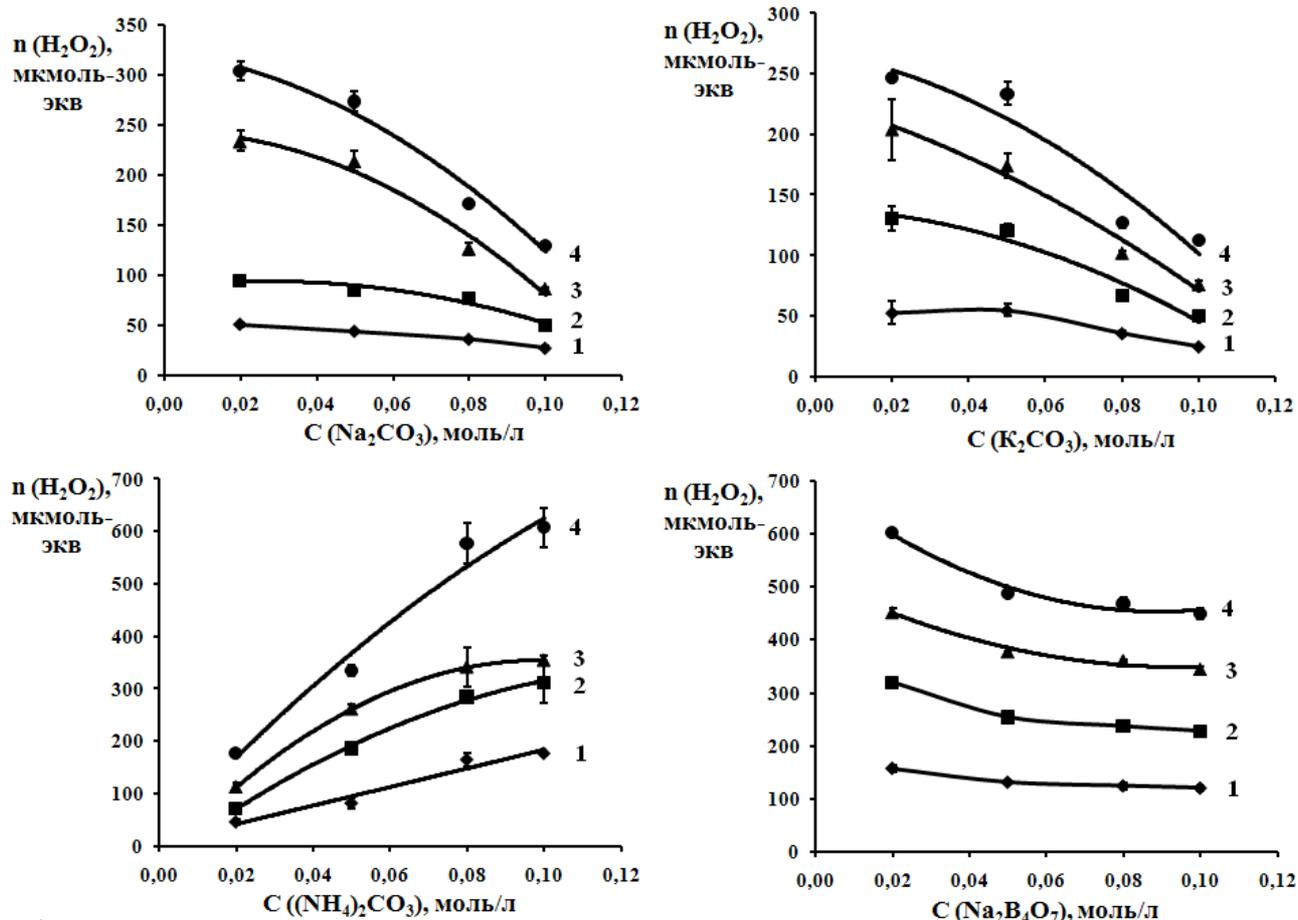


Рисунок 4. Зависимость содержания пероксида водорода от концентрации растворов Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> при разных временах обработки: 2 мин (1), 4 мин (2), 6 мин (3), 8 мин (4)

Для (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> следовало ожидать подобную зависимость, как и для других карбонатных электролитов, но экспериментальные данные свидетельствуют об обратном. Увеличение количества пероксида водорода с ростом концентрации этого электролита, возможно, связано с образованием других соединений, содержащих перекисную группу -O-O-, например, пероксокарбонатов. Была предложена схема процессов образования пероксосоединений с участием гидрокарбонат-ионов, появляющихся в растворе в результате гидролиза (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Тетраборат-ион не обладает акцепторными свойствами по отношению к ОН-радикалам, поэтому его концентрация практически не влияет на образование H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Количество образующегося пероксида водорода при генерации микрозарядов на титане значительно меньше по сравнению с алюминиевым анодом, что связано с меньшими размерами ГПП микрозарядов на титановом аноде. Для 0,02 М растворов электролитов была установлена взаимосвязь между наиболее вероятным радиусом газо-плазменного пузырька и энергетическим выходом H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (рис. 5). На одну прямую укладываются данные, полученные для разных электролитов и на разных анодах.

В третьем разделе обсуждены данные о рН и удельной электропроводности растворов электролитов (0,02 М и 0,10 М), обработанных анодными микроразрядами. Было установлено, что в большинстве случаев в результате воздействия микроразрядов происходят изменения рН и удельной электропроводности растворов, при этом для каждого электролита

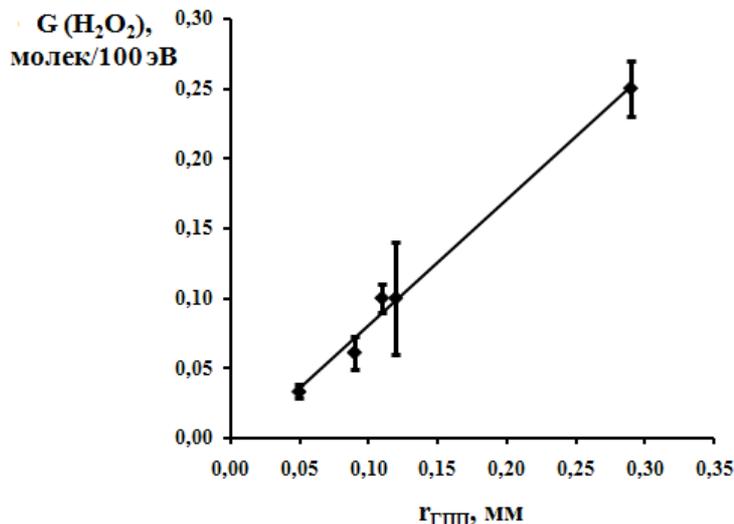


Рисунок 5. Зависимость энергетического выхода пероксида водорода от радиуса газоплазменного пузырька:

◆ – алюминиевый, ■ – титановый анод

наблюдаются свои закономерности. Так, для растворов  $(NH_4)_2CO_3$  наблюдается снижение электропроводности, что связано с разложением гидрокарбоната, появляющегося в результате гидролиза, и образованием пероксокарбонатов.

Значительное увеличение рН обработанных растворов карбоната аммония можно объяснить частичным растворением аммиака, выделяющегося при разложении электролита.

В четвертом разделе представлены данные по определению действительного изменения температуры раствора электролита в результате воздействия анодных микроразрядов. Разогрев раствора электролита линейно возрастает со временем обработки анодными микроразрядами и может составить до  $18\text{ }^\circ\text{C}$  за 8 минут (при  $S_{\text{анода}} = 0,6\text{ см}^2$ ,  $S_{\text{катода}} = 4,2\text{ см}^2$ ,  $V_{\text{раствора}} = 150$  мл). Разогрев раствора несколько снижается с увеличением концентрации электролита, что связано с уменьшением сопротивления раствора электролита, а значит, и напряжения горения микроразрядов. При микроразряде на титановом аноде разогрев раствора электролита изменяется симбатно напряжению горения микроразрядов.

Для выяснения причин разогрева растворов электролитов в результате воздействия анодных микроразрядов была проведена оценка тепловых эффектов основных химических процессов, протекающих при горении микроразрядов. Расчет проводили для растворов  $Na_2CO_3$ . Были рассмотрены следующие химические процессы.

1) Взаимодействие горячего алюминия с водой при пробое оксидной пленки (уравнение реакции 2). Исходя из экспериментально определенного количества ионов алюминия в растворе, рассчитали количество энергии, которое выделяется при его взаимодействии с водой ( $\Delta H^{\circ}_1$ ).

2) Образование пероксида водорода  $H_2O_2$ :



Учитывая высокую локальную концентрацию радикалов на поверхности пузырька, можно считать, что одновременно с  $H_2O_2$  образуется эквивалентное количество газообразного водорода:



Суммарная реакция:



3) Разложение воды:



4) Процесс образования  $Al_2O_3$ , «залечивающего» канал пробоя:



В табл. 4 представлены результаты расчета тепловых эффектов, а также суммарный тепловой эффект ( $E_2$ ) и подведенная энергия ( $E_1 = U \cdot I \cdot \tau_{обр}$ )

Таблица 4

Подведенная энергия и тепловые эффекты процессов, протекающих при анодных микроразрядах ( $\tau_{обр} = 2$  мин)

C ( $Na_2CO_3$ ), моль/л	$E_1$ , Дж	$-\Delta H^\circ_1$ , Дж	$\Delta H^\circ_2$ , Дж	$\Delta H^\circ_3$ , Дж	$-\Delta H^\circ_4$ , Дж	$-E_2$ , Дж
0,02	$2910 \pm 32$	106	10	3	6	99
0,05	$2652 \pm 12$	52	8	5	17	56
0,08	$2466 \pm 36$	32	7	4	13	34

Как видно из представленных в табл. 4 данных, энергия, выделившаяся в системе за счет протекания химических реакций, составляет не более 4 % от подведенной. Поэтому можно сказать, что разогрев электролита определяется количеством подведенной энергии, а значит, термический эффект анодного микроразряда связан в основном с прохождением тока через систему металл/оксид металла/раствор электролита, а не с химическими эффектами микроразрядов.

Кроме водных растворов электролитов анодными микроразрядами обрабатывали водно-солевые эмульсии пентадекана в присутствии эмульгатора и изучали некоторые закономерности превращения пентадекана в твердофазный продукт (ТФП). Согласно ранее предложенной физико-химической модели, при росте газо-плазменного пузырька, возникающего в результате пробоя оксидной пленки, эмульгированный углеводород растекается по его поверхности, где при взаимодействии углеводорода с  $\cdot OH$  радикалами и происходит образование твердофазного продукта:





В пятом разделе представлены данные о закономерностях образования эмульсий пентадекана в растворах электролитов, основных факторах, влияющих на образование твердофазного продукта, и рассмотрены результаты определения состава и некоторых свойств твердофазного продукта.

Для оценки эффективности образования твердофазного продукта из эмульгированного углеводорода рассчитывали степень превращения:

$$\chi = (m_{\text{тфп}} / m_{\text{эм}}) \cdot 100 \%,$$

где  $m_{\text{тфп}}$  – масса твердофазного продукта, г;  $m_{\text{эм}}$  – масса эмульгированного пентадекана, г. Было получено (табл. 5), что наибольшая степень превращения наблюдается для растворов  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , поскольку тетраборат-ион не обладает акцепторными свойствами по отношению к ОН-радикалам.

Таблица 5

Степень превращения пентадекана в твердофазный продукт в водно-солевых эмульсиях при различных концентрациях эмульгатора

Электролит (0,1 М)	С ( $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ ), г/л				
	0,1000	0,2500	0,5000	0,7500	1,000
	$\chi$ , %				
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$2,8 \pm 0,8$	$1,9 \pm 0,4$	$2,4 \pm 0,7$	$2,4 \pm 0,4$	$2,4 \pm 0,6$
$\text{K}_2\text{CO}_3$	$2,5 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,9$	$1,9 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,6$
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$2,5 \pm 1,1$	$2,8 \pm 0,5$	$2,1 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,3$	$2,2 \pm 0,5$
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$3,5 \pm 0,7$	$3,6 \pm 1,0$	$3,1 \pm 1,5$	$3,0 \pm 0,5$	$2,8 \pm 0,3$

В карбонатных электролитах степень превращения пентадекана в твердофазный продукт несколько ниже, что связано с большей на порядок концентрацией другого конкурирующего акцептора ОН-радикалов – карбонат-иона.

На основании кинетических закономерностей были рассчитаны начальные энергетические выходы твердофазного продукта, которые оказались на порядок меньше выхода продукта, полученного без эмульгатора. Следовательно, использование эмульгатора хотя и позволяет получить более концентрированные и устойчивые эмульсии, удобные для работы, но в тоже время, вероятно, препятствует растеканию капель пентадекана по поверхности газо-плазменного пузырька, где согласно физико-химической модели и происходит образование твердофазного продукта. Это подтверждается и тем,

что максимальной степени превращения пентадекана можно добиться и при минимальной добавке пальмитиновой кислоты (табл. 5).

На основании результатов элементного анализа образцов твердофазного продукта, полученного в разных электролитах, были рассчитаны молярные соотношения элементов (табл. 6). Оказалось, что в составе продукта, полученного в растворе  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , наблюдается большее содержание кислорода. Эти данные подтверждают участие и роль ОН радикалов в образовании продукта, поскольку из исследованных электролитов только  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  не проявляет акцепторных свойств по отношению к радикалам ОН. По сравнению с твердофазным продуктом без эмульгатора ТФП, полученные в присутствии пальмитиновой кислоты, являются более окисленными.

Таблица 6

Молярное соотношение элементов в твердофазном продукте по результатам элементного анализа

Электролит (0,1 М)	Молярное соотношение элементов		
	С	Н	О
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ без эмульгатора*	1	$1,95 \pm 0,15$	$0,11 \pm 0,02$
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	1	$1,69 \pm 0,13$	$0,21 \pm 0,03$
$\text{K}_2\text{CO}_3$	1	$1,69 \pm 0,29$	$0,24 \pm 0,06$
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	1	$1,72 \pm 0,03$	$0,17 \pm 0,01$
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1	$1,74 \pm 0,08$	$0,39 \pm 0$

\* – литературные данные

Соотношение между углеродом и водородом, равное примерно 1:2, может свидетельствовать о цикличности структуры или наличии сшивок между молекулами через углеродные мостики. Косвенным доказательством сложного пространственного строения получаемого твердофазного продукта может служить его слабая растворимость. Исходя из предположения, что твердофазный продукт – более сложное вещество, чем исходный пентадекан, можно считать, что минимальная структурная единица продукта, полученного в карбонатных электролитах, отвечает брутто-формуле  $\text{C}_{30}\text{H}_{52\pm 9}\text{O}_{7\pm 2}$ , а в тетраборате натрия –  $\text{C}_{30}\text{H}_{53\pm 3}\text{O}_{12}$ .

По ИК-спектрам, растворимости, данным термического анализа твердофазные продукты, полученные с применением анодного микроразряда в присутствии пальмитиновой кислоты в разных растворах электролитов, схожи с продуктом, полученным без эмульгатора. Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что твердофазный продукт представляет собой аморфное вещество.

Таким образом, полученный нами твердофазный продукт воздействия анодных микроразрядов на водно-солевые эмульсии пентадекана с пальмитиновой кислотой представляет собой частично окисленный поликонденсат пентадекана, имеющий сложную пространственную структуру.

ТФП по многим параметрам схож с продуктом, полученным без эмульгатора, являясь при этом более окисленным.

В *шестом разделе* представлены методика и результаты испытаний твердофазного продукта в качестве модификатора политетрафторэтилена. Было получено, что при концентрации твердофазного продукта от 1 до 3,5 мас. % скорость изнашивания композита достоверно уменьшается. С целью изучения влияния различных модификаторов политетрафторэтилена (углеводородное волокно, скрытокристаллический графит, твердофазный продукт конденсации пентадекана) на скорость изнашивания получаемого композита был проведен полный факторный эксперимент. По результатам этого эксперимента также было установлено, что введение твердофазного продукта влияет на износостойкость полимерного композиционного материала, а значит, получаемый в результате воздействия анодных микрозарядов продукт можно использовать в качестве модификатора политетрафторэтилена.

Таким образом, полученные в данном исследовании результаты могут быть полезны при оптимизации известных электроразрядных технологий получения покрытий на изделиях из алюминия и титана, а также целенаправленной обработке микрозарядами жидкой фазы, при этом основными факторами, влияющими на физико-химические процессы анодных микрозарядов, являются концентрация и природа используемого электролита.

### **Выводы**

1. Определены пространственно-временные параметры анодных микрозарядов в 0,02 – 0,1 М растворах  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$ . Наиболее вероятный радиус газо-плазменного пузырька составляет от 0,05 до 0,45 мм и зависит от природы металла анода и состава электролита. Время жизни единичного микрозаряда зависит от материала анода, состава электролита и силы тока и варьируется от  $6 \cdot 10^{-5}$  до  $8 \cdot 10^{-4}$  с.

2. Исследована динамика выброса расплавленного материала анода в растворы электролитов при пробое оксидной пленки. Количество анодируемого металла, перешедшего в раствор, зависит от числа пробоев покрытия, а значит, и от времени жизни микрозаряда. Масса металла, перешедшего в раствор за один пробой, зависит от химической активности материала анода и раствора электролита и составляет при  $I = 50$  мА для анода из алюминиевого сплава АМг6 от  $1,3 \cdot 10^{-10}$  до  $2,6 \cdot 10^{-10}$  г Al за 1 пробой, а для анода из титанового сплава ВТ1-0 для 0,02 М  $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$  –  $1,6 \cdot 10^{-11}$  г Ti за 1 пробой.

3. Скорости образования пероксида водорода и твердофазного продукта зависят от подведенной энергии и химического состава электролита, особенно от концентрации акцепторов ОН-радикалов ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Для 0,02 М растворов электролитов энергетический выход пероксида водорода зависит от размера газо-плазменного пузырька.

4. Твердофазный продукт воздействия анодных микрозарядов на эмульсии пентадекана в присутствии эмульгатора (пальмитиновой кислоты) является в 2 – 4 раза более окисленным и имеет меньший на порядок энергетический выход, чем твердофазный продукт, полученный без эмульгатора.

5. Твердофазный продукт анодного микрозаряда в углеводородных эмульсиях может быть применен в качестве модификатора политетрафторэтилена. При концентрации твердофазного продукта от 1 до 3,5 мас. % в композиционном материале скорость изнашивания композита достоверно уменьшается.

6. Основной вклад в разогрев раствора электролита анодными микрозарядами вносит подведенная извне энергия, поскольку суммарный тепловой эффект химических реакций составляет не более 4 % от подведенной энергии.

### **Основное содержание диссертации изложено в работах:**

*статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах*

1. Термохимические исследования анодного микрозаряда в растворах электролитов / А. В. Сырьева, Т. А. Калинина, А. М. Сизиков, В. Ф. Борбат // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2008. – Т. 51. – № 11/2. – С. 133–136.

2. Определение некоторых параметров анодных микрозарядов на вентильных металлах в водно-солевых системах / А. В. Сырьева, Т. А. Калинина, А. М. Сизиков, В. Ф. Борбат // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 1/3. – С. 273–276.

3. Некоторые закономерности образования твердофазного продукта при воздействии анодных микрозарядов на водно-солевые эмульсии пентадекана в присутствии эмульгатора / А. В. Сырьева, Т. А. Калинина, А. М. Сизиков, В. Ф. Борбат // Вестник Омского университета. – 2011. – № 4. – С. 127–130.

*другие научные публикации*

4. Калинина Т. А. Термохимические исследования анодного микрозаряда в растворах карбоната натрия / Т. А. Калинина, А. М. Сизиков, А. В. Сырьева // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общ. и прикл. химии, Москва, 23–28 сент. 2007 г. – М. : Граница, 2007. – Т. 4. – С. 412.

5. Булавкин Р. А. Исследование влияния состава электролита и параметров анодных микрозарядов на их химические эффекты / Р. А. Булавкин, А. В. Сырьева // Материалы IX Всероссийской науч.-практ. конф. студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 14–16 мая 2008 г. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – С. 186–187.

6. Термохимические исследования анодного микрозаряда в растворах электролитов / А. В. Сырьева, Т. А. Калинина, А. М. Сизиков, В. Ф. Борбат // Труды

VI Междунар. науч. конф. «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах», Томск, 8–15 авг. 2008 г. – Томск : Изд-во ТПУ, 2008. – С. 480–484.

7. Определение времени жизни и размеров паро-плазменных пузырьков при микроразряде на алюминиевом аноде в водных растворах карбоната и тетрабората натрия / А. В. Сырьева, А. М. Сизиков, Т. А. Калинина, В. Ф. Борбат // Материалы 62-й науч.-техн. конф. СибАДИ, Омск, 10–11 дек. 2008 г. – Омск : СибАДИ, 2008. – Кн. 2. – С. 155–160.

8. Влияние состава электролита на образование пероксида водорода и выброс металла при микроразряде на алюминиевом аноде / А. В. Сырьева, Т. А. Калинина, А. М. Сизиков, В. Ф. Борбат // Вестник Омского университета. – 2009. – № 2. – С. 173–178.

9. Изменение некоторых физико-химических характеристик и состава электролитов в результате воздействия анодных микроразрядов / А. В. Сырьева, А. М. Сизиков, Т. А. Калинина, В. Ф. Борбат // Материалы IV Всероссийской конф. (с приглашением специалистов стран СНГ) «Актуальные проблемы химии высоких энергий», Москва, 2–3 нояб. 2009 г. – М. : Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева. – С. 84.

10. Изучение взаимосвязи между параметрами анодных микроразрядов и их химическими эффектами / А. В. Сырьева, А. М. Сизиков, Т. А. Калинина, В. Ф. Борбат // Материалы 63-й науч.-техн. конф. ГОУ «СибАДИ», Омск, 10–11 дек. 2009 г. – Омск : СибАДИ, 2009. – Кн. 1. – С. 357–360.

11. Сырьева А. В. Изучение взаимосвязи между некоторыми параметрами анодных микроразрядов и размерами частиц твердофазного продукта / А. В. Сырьева // Развитие дорожно-транспортного комплекса и строительной инфраструктуры на основе рационального природопользования : материалы V Всероссийской науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Омск, 19–21 мая 2010 г. – Омск : СибАДИ, 2010. – Кн. 1. – С. 73–76.

12. Повышение износостойкости полимерных композиционных материалов введением полидисперсных модификаторов / Ю. К. Машков, А. А. Байбарацкий, Т. А. Калинина, А. В. Сырьева // Междунар. симп. «Образование, наука и производство: проблемы, достижения и перспективы» : материалы междунар. науч.-техн. конф. «Современное материаловедение и нанотехнологии», Комсомольск-на-Амуре, 27–30 сент. 2010 г. – Комсомольск-на-Амуре : КНАГТУ, 2010. – Т. 1. – С. 340–344.

13. Получение нового углеродного модификатора политетрафторэтилена / А. В. Сырьева, Т. А. Калинина, А. М. Сизиков, В. Ф. Борбат // Омский регион – месторождение возможностей : материалы II Региональной молодежной науч.-техн. конф., Омск, 14–17 апр. 2011 г. – Омск : ОмГТУ, 2011. – Кн. 1. – С. 246.

14. Новые износостойкие полимерные композиты материалов с углеродными наномодификаторами / Ю. К. Машков, А. А. Байбарацкий, А. В. Сырьева, О. А. Кургузова // Новые материалы и технологии в машиностроении : сб. науч. трудов по итогам XIV Междунар. науч.-техн. интернет-конф., Брянск, 11 окт. 2011 г. – Вып. 14. – Брянск : БГИТА, 2011. – С. 67–70.

15. Закономерности образования некоторых продуктов при микроразряде на титановом аноде в растворе тетрабората натрия / А. В. Сырьева, Т. А. Калинина, А. М. Сизиков, В. Ф. Борбат // Материалы II Междунар. Казахстанско-Российской конф. по химии и химической технологии, посвященной 40-летию КарГУ им. Е.А. Букетова. Караганда, 28 февр. – 2 марта 2012 г. – Караганда: Изд-во КарГУ, 2012. – Т. II. – С. 172–176.