

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВЕСТНИК
ТОМСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

ХИМИЯ

Tomsk State University Journal of Chemistry

Научный журнал

2016

№ 1 (3)

Томский государственный университет
2016

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В.Н. Пармон – главный редактор (Институт катализа СО РАН, Томский государственный университет, Томск).

И.А. Курзина – председатель научной редакции (Томский государственный университет, Томск).

К.В. Алексеенко – ответственный секретарь (Томский государственный университет, Томск).

E-mail: vestnik_chem@mail.ru

О.В. Бабкина (Томский государственный университет, Томск); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.Ю. Годымчук** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.В. Денисов** (Томский государственный университет, Томск); **А.С. Князев** (Томский государственный университет, Томск); **И.С. Король** (Институт химии нефти СО РАН, Томск); **Н.М. Коротченко** (Томский государственный университет, Томск); **А.В. Коршунов** (Томский политехнический университет, Томск); **Г.В. Лямина** (Томский политехнический университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Л.Н. Мишенина** (Томский государственный университет, Томск); **А.Л. Немойкина** (Томский государственный университет, Томск); **Ю.С. Саркисов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск); **В.Д. Филимонов** (Томский политехнический университет, Томск); **А.Г. Филимошкин** (Томский государственный университет, Томск)

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Л.К. Алтунина (Томский государственный университет, Томск); **М.В. Астахов** (МИСиС, Москва); **В.И. Верещагин** (Томский политехнический университет, Томск); **И.К. Гаркушин** (СамГТУ, Самара); **А.М. Глезер** (Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова, Москва); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **В.К. Иванов** (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва); **Н.П. Калашников** (МИФИ, Москва); **В.В. Козик** (Томский государственный университет, Томск); **Э.В. Козлов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Н.А. Колпакова** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.А. Краснов** (Сибирский государственный медицинский университет, Томск); **А.И. Николаев** (КНЦ РАН, Апатиты); **А.Н. Пестряков** (Томский политехнический университет, Томск); **О.Х. Полещук** (Томский педагогический университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Ю.Г. Слизов** (Томский государственный университет, Томск); **А.Г. Филимошкин** (Томский государственный университет, Томск); **В.Д. Филимонов** (Томский политехнический университет, Томск); **В.М. Бузник** (Томский государственный университет, Томск; МГУ им. М.В. Ломоносова, Инновационно-технологический центр РАН «Черноголовка», Москва); **И.А. Курзина** (Томский государственный университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **Dmitry Yu. Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyskowska** (Institute of Transfusion Medicine and Immunology, Medical Faculty Mannheim, Heidelberg University); **Francisco Cadet Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Head of Laboratory Catalysis & Interface); **Lothar Heinrich** (Chief executive of the company marcotech oHG, Muenster, Germany); **Mayank Singh** (Tomsk State University, Tomsk)

Издательство: Издательский Дом ТГУ

Редактор К.В. Полькина; редактор-переводчик М.В. Мочалов; оригинал-макет К.В. Полькина; дизайн обложки Л.Д. Кривцова.

Подписано в печать 03.06.2016. Формат 70x108¹/₁₆. Усл. печ. л. 7,4. Тираж 500 экз. Заказ № 1831.

Журнал отпечатан на полиграфическом оборудовании Издательского Дома Томского государственного университета. 634050, пр. Ленина, 36, Томск, Россия

Тел. 8+(382-2)-53-15-28. Сайт: <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

EDITORIAL COUNCIL

V.N. Parmon – chief editor (Institute of catalysis of SB RAS, Tomsk State University, Tomsk).

I.A. Kurzina – chairman of scientific editorial board (Tomsk State University, Tomsk).

K.V. Alekseenko – responsible secretary (Tomsk State University, Tomsk).

E-mail: vestnik_chem@mail.ru

O.V. Babkina (Tomsk State University, Tomsk); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.Y. Godimchuk** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.V. Denisov** (Tomsk State University, Tomsk); **A.S. Knyazev** (Tomsk State University, Tomsk); **I.S. Korol** (Institute of the Oil Chemistry SB RAS, Tomsk); **G.V. Lyamina** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **T.D. Malinovskaya** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **L.N. Mishenina** (Tomsk State University, Tomsk); **A.L. Nemoykina** (Tomsk State University, Tomsk); **Y.S. Sarkisov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **V.I. Sachkov** (Siberian Physocal-Technical Institute of Tomsk State University, Tomsk); **R.A. Surmenev** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **A.G. Filimoshkin** (Tomsk State University, Tomsk).

EDITORIAL BOARD

L.K. Altunina (Tomsk State University, Tomsk); **M.V. Astakhov** (MISiS, Moscow); **V.I. Vereshchagin** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **I.K. Garkushin** (SamGTU Samara); **A.M. Glezer** (Institute of metal science and physics of metals named after G.V. Kurdumov, Moscow); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **V.K. Ivanov** (Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov RAS, Moscow); **N.P. Kalashnikov** (MEPhI, Moscow); **V.V. Kozik** (Tomsk State University, Tomsk); **E.V. Kozlov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **N.A. Kolpakova** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.A. Krasnov** (Siberian State Medical University, Tomsk); **A.I. Nokolayev** (Kolsk Research Centre of RAS, Apatiti); **A.N. Pestryakov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.H. Poleshchuk** (Tomsk Pedagogical University, Tomsk); **V.I. Sachkov** (Siberian Physical-Technical Institute of Tomsk State University, Tomsk); **Y.G. Slizhov** (Tomsk State University, Tomsk); **A.G. Filimoshkin** (Tomsk State University, Tomsk) **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **V.M. Buznik** (Tomsk State University, Tomsk, MSU named after M.V. Lomonosov, Innovation-Technical centre of RAS Chernogolovka, Moscow); **I.A. Kurzina** (Tomsk State University, Tomsk); **T.D. Malinovskaya** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **Dmitry Yu. Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyshkowska** (Institute of Transfusion Medicine and Immunology, Medical Faculty Mannheim, Heidelberg University); **Francisco Cadet Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Head of Laboratory Catalysis & Interface); **Lothar Heinrich** (Chief executive of the company marcotech oHG, Muenster, Germany); **Mayank Singh** (Tomsk State University, Tomsk)

PUBLISHER:

Tomsk State University Publishing House (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

Editor K.V. Polkina; editor-translator M.V. Mochalov; camera-ready copy A.I. Leloyur; cover design L.V. Krivtsova.

Passed for printing 22.09.2015. Format 70x108¹/₁₆. Conventional printed sheets 6,5. Circulation – 500 copies. Order N 1335.

634050, 36 Lenina St., Tomsk, Russian Federation.

Tel. +7 (382-2)-53-15-28. <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Kurzina I.A., Heinrich L. Contributions of chemistry and material sciences to the translational research: examples of the current research ...	7
---	---

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Кузнецова Е.Е., Селюнина Л.А., Мишенина Л.Н. Золь-гель синтез алюмината бария с использованием СВЧ-излучения	19
Гусейнов Г.М. Получение соединения Ag_8SnS_6 в среде диметилформамида	29

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

Львов О.В., А.Ю. Назарова, Радишевская Н.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез шпинельсодержащих пигментов в системе $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$	35
Сухарев Ю.И., Апаликова И.Ю., Апаликов В.О., Мещерякова Ю.Д., Леонова О.В., Засоба И.А. Периодический характер тока самоорганизации в оксигидратной среде	45
Попова Н.А., Журерова Л.Г., Никоненко Е.Л., Скаков М.К. Фазовые превращения в сталях 30ХГС под действием электролитно-плазменной нитроцементации	60
Abbasov A.D., Jafarli M.M., Memmedova F.S., Heyderova F.F. Thermodynamic characteristics of sorption of metal-ions by ion exchangers	71
Мостовщиков А.В., Ильин А.П., Егоров И.С., Шарафутдинова А.С. Изменение термохимических параметров нано- и микропорошков железа после облучения потоком ускоренных электронов	79

ПОЛЕЗНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Акционерное общество «СДС Азот»	90
--	----

CONTENTS

Kurzina I.A., Heinrich L. Contributions of chemistry and material sciences to the translational research: examples of the current research	7
---	---

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Kuznetsova E.E., Selyunina L.A., Mishenina L.N. The sol-gel synthesis of barium aluminate using microwave radiation	19
Huseynov G.M. The resulting compound Ag_8SnS_6 in dimethylformamide medium	29

PHYSICO-CHEMICAL REGULARITIES OF PROCESSES, STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPOUNDS

L'vov O.V., Nazarova A.Yu., Radishevskaya N.I., Kasatsky N. G. Self-propagating high-temperature synthesis of spinel-containing pigments in the $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ system	35
Sukharev Yu.I., Apalikova I.J., Apalikov V.O., Meshcheryakova J.D., Leonova O.V., Zasoba I.A. Periodic formation current self-organization in oxyhydrate environment	45
Popova N.A., Zhurero L.G., Nikonenko E.L., Skakov M.K. Phase transformations in 0.3C-1Cr-1Mn-1Si-Fe steel under plasma electrolytic Nitrocarburizing	60
Abbasov A.D., Jafarli M.M., Memmedova F.S., Heyderova F.F. Thermodynamic characteristics of sorption of metal-ions by ion exchangers	71
Mostovshchikov A.V., Ilyin A.P., Egorov I.S., Sharafutdinova A.S. The modification of thermochemical parameters of iron nano- and micropowder after irradiation by accelerated electron beam	79

INFORMATION

JSC «Siberian Business Union Azot»	90
---	----

ISSN 2413-5542

Научный журнал «Вестник Томского государственного университета. Химия» является профильным периодическим научным изданием. Выделен в самостоятельное периодическое издание из общенаучного журнала «Вестник Томского государственного университета» в 2014 г. «Вестник Томского государственного университета. Химия» – первый профильный журнал по химии в г. Томске и нацелен на повышение публикационной активности научных сотрудников университетов Томской области и не только. Научный журнал принимает к публикации работы, посвященные основным разделам химической науки, изучающих строение и свойства веществ, реакционную химическую способность и превращения твердофазных материалов.

Основные разделы журнала: синтез материалов; структура и свойства веществ и материалов; химия поверхности твердофазных материалов; биохимические аспекты твердофазных соединений.

Все статьи, поступающие в редакцию научного журнала «Вестник Томского государственного университета. Химия», подлежат обязательному рецензированию. Редакция принимает статьи от российских и зарубежных авторов на русском или английском языках. Периодичность издания – ежеквартально. Срок публикации – от полугода после поступления материалов. Все публикации в журнале (в том числе аспирантов) осуществляются на некоммерческой основе. Полная версия статьи выставляется на сайте журнала в свободном доступе, а также в различных электронных библиотеках. Рассылка экземпляров журнала производится редакцией только по подписке.

По поводу приобретения отдельных номеров журнала необходимо обращаться в ООО «Позитив-НБ» по адресу: г. Томск, пр. Ленина, 34а, Научная библиотека ТГУ, цокольный этаж. Тел./факс: (3822)-53-40-74. E-mail: pozitiv@sun.tsu.

ISSN 2413-5542

Scientific journal “Tomsk State University Journal of Chemistry” is a profile scientific periodical. In 2014 was separated from general scientific journal “Tomsk State University Journal” and became an independent periodical. “Tomsk State University Journal of Chemistry” is the first profile journal in chemistry and is aimed to increase the publication activity of Tomsk and other region’s researchers.

Scientific journal accepts for publication papers, devoted to the basic areas of chemical science, investigating composition and characteristics of substances, chemical ability for reactions and transformation of solid-phase materials.

The main sections of the journal: Synthesis of materials; Structure and characteristics of substances and materials; Chemistry of solid-phase materials surfaces; Biochemical aspects of solid-phase combinations.

All articles, coming to the editorial board of scientific journal “Tomsk State University Journal of Chemistry”, are subject to obligatory peer review. Editorial board accepts articles from Russian and foreign authors in Russian or English language. Periodicity of publication – quarterly. Term of publication – from half a year after coming of materials. All articles in the journal (including PhD students) are published on non-profit base. Full version of the article is shared on the journal’s site, and in different e-libraries. Editorial board sends out the hard copies of the journal only on the base of subscription.

To buy separate issues of the journal apply to “Positiv-NB” Ltd. Address: Tomsk, Lenina ave. 34a, TSU scientific library, ground floor. Tel./Fax: (3822)-53-40-74. E-mail: pozitiv@sun.tsu

УДК 577.1

DOI: 10.17223/24135542/3/1

I.A. Kurzina¹, L. Heinrich^{1, 2, 3}

¹National Research Tomsk State University,
Laboratory of transmission cell-like and molecular biomedicine (Tomsk, Russia)

²Westphalian Wilhelms University of Muenster,
Institute of Biochemistry, 48149 (Muenster, Germany)

³Marcotech oHG, 48149 (Muenster, Germany)

Contributions of chemistry and material sciences to the translational research: examples of the current research

Translational research involves basic research, patient-oriented clinical research and population related research targeting to improve sustainably the public-health. New approaches to materials, preventions of disease, diagnostics and therapies access clinical trials in order to enhance steadily the therapeutic success for the affected patients. Essential requirements are the efficient partnership of physicians, researches in natural, biomedical and material sciences, and the medical device and pharmaceutical industry as well. Briefly outlined examples of the collaboration between the natural sciences in Tomsk and Muenster (Germany) and an orthopedic clinic and a radiation therapeutic/oncologic department (Muenster, Germany) demonstrate the contribution of chemistry and material sciences to the translational research.

Keywords: translational research; examples of the collaboration; biomaterials; “from bench to bedside and back again”.

Introduction

According the definition of Translational Research published by the US National Institute of Health (NIH) on July 26, 2002, translational research is the process of applying ideas, insights, and discoveries generated through basic scientific inquiry to the treatment or prevention of human disease [1]. The discoveries in molecular and cell biology in the last half century such as the solved decodification of the human genome in 2003 [2–5] have aroused among scientists and the public too, high hopes for a quick translation from biomolecular and genome research into medical practice. By 2012, the NIH expects to establish 60 centers in US, with an annual funding commitment of \$500 million. “Science” has launched a new magazine in October of 2009 called Science Translational Medicine competing with journals such as the American Journal of Translational Research and the Journal of Translational Medicine. The Seventh Framework Program (FP7) of EU provided a budget of over € 50 billion (2007–2013), of which 12% was targeted to health [6] emphasizing projects related to translational research in infectious diseases, cancer, cardiovascular disease, diabetes, obesity, and rare diseases. According the Degree of the President of the Russian Federation no. 598 (May 7th, 2012) on the improvement of the national

health care system [7, 8] clusters and centers of translational medicine have been founded in recent years in Saint Petersburg, Moscow, Kazan and Tomsk (SSMU and TTY). Meanwhile manifold translational research cluster has been established worldwide.

Translational research bridges clinical and basic research characterized by the multidisciplinary collaboration in order to develop high specific diagnostics, novel and efficient therapies and the prevention of disease. With respect the biomedical and the stem cell engineering inspired regenerative medicine, the increased knowledge on biomaterials, and the high standards of optomechanics and software as well, the modern medicine faces both, high sophisticated challenges and new horizons in the multidisciplinary research. Investigations on the pathophysiology of diseases and the mechanisms of the biomolecular processes, and the development of specific pharmaceuticals, appropriate biomaterials for tissue scaffolds or drug delivery systems and adequate medical devices have to be closely executed in partnership with the clinical research, and the related industry as well. Translational research challenges investigators to turn away from the traditional training. The current state of research needs to build bridges between clinical and basic researchers to generate jointly and translate findings from bench to bedside and back again [3].

Bilateral translational cooperation in medical technology at a glance

The laboratory of transmission cell-like and molecular biomedicine and the laboratory of catalysis of the National Research Tomsk State University have installed collaborations with scientific institutions in Germany, respectively with the Institute of Transfusion Medicine and Immunology of the Medical Faculty Mannheim, the Westphalian Wilhelms University and the company Marcotech oHG in Muenster. Mrs. Prof. Dr. Julia Kzhyshkowska, Mannheim, acts scientific supervisor at the TSU Tomsk and is involved in the current research concerning the development of novel biomaterials. Mr. Prof. Dr. Lothar Heinrich, Muenster, has provided lectures on the modern medical technology and related scientific issues.

In the frame of the current research on biomaterials two young scientists of the TSU were delegated to the Institute of Transfusion Medicine and Immunology (Mannheim, Germany) in 2015. Supplementary experiments were executed in Muenster (Germany) in the laboratories of the university and the company Marcotech oHG. They presented successfully a poster at the Annual Meeting of the German Society of Biomaterial, November 12–14, 2015, Freiburg (Germany).



Fig. 1. Prof. Kurzina Irina, Lytkina Daria and Shapovalova Yelena (TSU Tomsk) at the conference of the German Society of Biomaterials, Freiburg (Germany), November 12–14, 2015

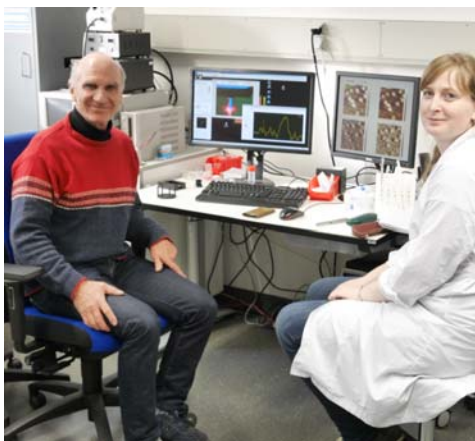


Fig. 2. Lytkina Daria (TSU Tomsk) investigates biomaterial surfaces using Atomic Force Microscopy at a laboratory of physical chemistry of the University of Muenster (Germany) assisted by Dr. Christian Herkt-Bruns, December 16, 2015

The cooperation of TSU Tomsk with the German partners contributes efficiently to the translational efforts, and enlarges the multidisciplinary network as well. The educational training in medical technology at the Westphalian Wilhelms University involves practical trainings of young chemists and students in the neighbored clinics. In addition to lectures and seminars in medical technology the students of the natural faculty are welcome to watch surgeries, or to visit departments such as dialysis, orthopedic workshop, radiotherapy and oncology. Close cooperation in clinical and natural sciences is established between the Clinic of General Orthopedics and Tumor Orthopedics, the Clinic of Radiation Therapy and Oncology and the Department of Medical Microbiology. In addition to the joint education manifold joint projects have been successfully executed, and young scientists of chemistry and material sciences are involved. Concerning the translational research, the paradigm “from bench to bedside and back again” has been implemented. No doubt, the translational network has to be carefully extended by biomolecular scientists and cell technology avoiding any loss of efficacy caused by an organizational complexity.

Young scientists of TSU are invited to stay in Germany to be involved in the existing network. Scientific issues coming out of the clinical research will be transferred to natural science and vice versa.



Fig. 3. Students of the Faculty of Chemistry (Muenster) learn together with medical candidates stitching wounds using different types of surgical suture material

Examples of translational research and the transfer of findings
Joint research on orthopedic materials

The distal femur is a common anatomic location for primary and metastatic bone tumors. These malignant tumors traditionally were treated with resection, arthrodesis or amputation of the extremity. This reconstruction of the skeletal system improves significantly the survival rates among the patient. Custom-made prosthesis are used to adjust individually stem length or diameter. The medical device industry supplies also expandable prosthesis which are used in patients younger than 12 years [9].

In the case of massive osteosarcoma the Clinic of General Orthopedics and Tumor Orthopedics, Muenster, has successfully implanted MUTARS®-tumor endoprosthesis [10] which has jointly developed with the company IMPLANTCAST (Germany) [11]. The modular construction makes possible the patient related adjustment. Loading materials are TiAl_4V_6 and CoCrMo alloys. The modules are coated with silver in order to avoid postoperative biofilms [12]. The prosthesis stem is coated with hydroxylapatite in the case of cement free implantation. UHMWPE inlays, alternatively highly crosslinked XLPE or HXLPE, in the knee joint provides the adequate tribology to the polished TiN coated CoCrMo joint ball of the distal femur stem. The joint is stabilized by a cylinder like lock system of PEEK. A woven attachment tube of PET is used for the refixation of the soft and muscular tissue and tendons and for the reconstruction of capsular structures.

Limb salvage with the multicomponent MUTARS® endoprosthesis has been proved regarding good functional results and low rates of periprosthetic infec-

tions. But complications cannot be excluded such as wear or break of components, especially polymers, aseptic loosening, perioperative infections, and septic loosening, as well as the local recurrence of tumor.



Fig. 4. Components of an explanted knee tumor endoprosthesis (after wear time of 3 years)

The collaboration between the clinic and the chemistry and material science was focused on

- indications of any biofilm forming on the metal and polymer surfaces or the PET filaments,
- the postoperative change of the silver surface color to brown or black, and the biochemical interpretation of that effect,
- causes of failures such as breaks or cracks,
- effects on the silver coating of different antiseptics as perioperative lavages in order to avoid adverse surface reactions,
- long time stability of the woven attachment tube, and the tissue integration as well.

The continuous collaboration has been started several years ago, and young scientist and graduate students of natural and material sciences are actively involved. They are guests at orthopedic surgeries and assist in sampling under sterile conditions. The young candidates are integrated in analytical tasks and experiments, as well as in the related current disputation with the clinical researchers. Examples as following illustrate the current collaboration between clinical research and natural sciences.

10 explanted prosthesis were investigated on microbial contaminations and biofilms. Neither MALDI-TOF-MS analysis (*matrix aided laser desorption/ionization; time-of-flight mass spectroscopy*) nor SEM (*scanning electron microscopy*) could indicate any bacteria on the metallic and polymer components. Several areas were covered by adhering denaturated proteins:

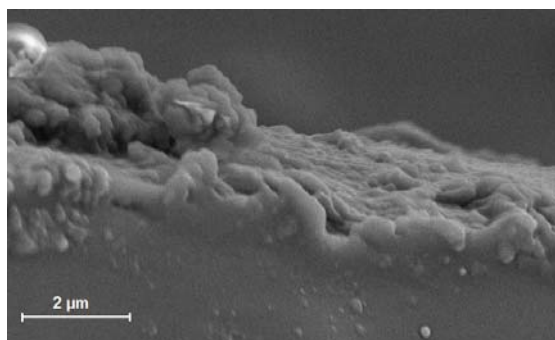


Fig. 5. Typical SEM micrograph of deposits on components of explanted endoprosthesis.
Both, the small sizes of the species and MALDI-TOF analysis exclude
any bacterial provenance

This result corresponds with the clinical practice, respectively the reduction of postoperative infections of about 30% cases to 5% after the use of silver coated tumor endoprosthesis [10, 12].

The explanted silver coated modules show always changes of colors which differ from yellow to brown or sometimes black. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) indicates forming sulfur and nitrogen containing surface compounds.

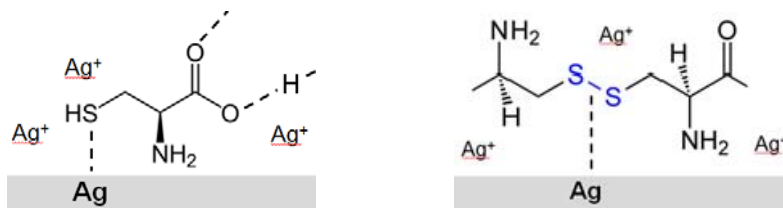


Fig. 6. Silver coated prosthesis module
before implantation



Fig. 7. Explanted silver coated module
after a wear period of 3 years,
tumor endoprosthesis was removed due to an
aseptic loosening

The etiology of the individual differences of coloring is unknown until now. The extent of silver that can be released into biological fluids from the silver coating depends on the protein characteristics, adsorbed layer properties, formation of silver-protein complexes as well as concentrations of proteins in the solution. WANG et al [13] postulate an enhanced release of silver in the presence of bovine serum albumin (BSA) attributed to surface complexation between BSA and silver:



As hypothesis of the mechanisms may be the interactions of silver with sulfur containing cystin and cysteine protein sequences supporting the adhesion. Denaturation and silver catalyzed degradation are followed forming soluble or adherent silver complexes, and black coloring insoluble Ag_2S .

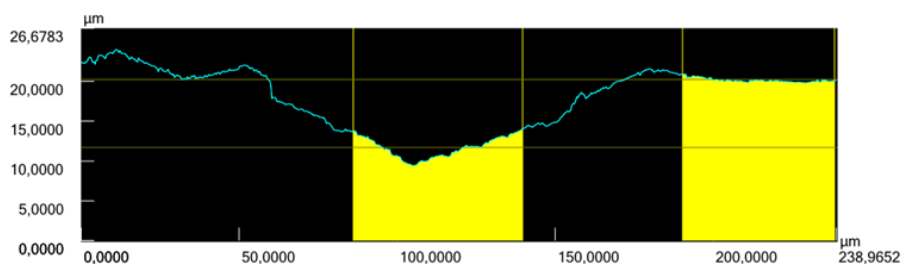


Fig. 8. The measurement of the silver depth profile using LSM (laser-scanning-microscopy; KEYENCE, VK-X200) discloses the erosion of the coating by loss of silver within the dark colored areas

Clinical studies have shown that the silver coated tumor endoprosthesis caused postoperative silver concentration in blood can arise to 0,08 ppm [14]. Titanium and silver can be found in the bone-implant interfaces, about 700 ppb Ti and 800 ppm Ag. Therefore, neither systemic nor local argyrosis (blue coloring) have not been considered. In fact, the chemical structures of the complexes are not known yet, as well as their toxicology, side effects, accumulation in tissues and elimination by urine. These open questions are issues of the current joint research.

In addition to the systemic prophylaxis against surgery associated infections the prosthesis and open wounds have to be rinsed out with antiseptic liquids. The effects on silver of several typical lavages were investigated. It could be demonstrated that the use of BETAISODONA[®], solutions of polyvinyl pyrrolidone-iodine-complex, or any iodine containing antiseptic are unfavorable due to the forming of surface silver complexes and compounds which cause undesired side effects with proteins. Translated these results to the clinical practice only H_2O_2 , LAVASEPT[®], PRONTOSAN[®] (solutions of polyhexanide) or formaldehyde are used as perioperative antiseptic lavages.

The attachment tube has been developed for the refixation of soft tissue and tendons and for the reconstruction of capsular structures.



Fig. 9. The woven PET-attachment tube fixed by bioresistant strings envelops the endoprosthesis

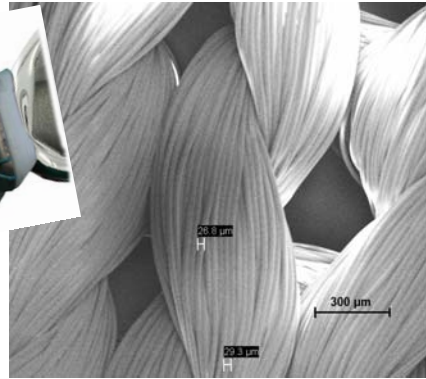


Fig. 10. Each string consists of about 185 parallel running PET-monofilament, diameters of 25 μm

The open structure of the fabric allows the postoperative tissue integration into the attachment tube, respectively the refixation of muscular and further soft tissue. Risks of subluxation are prevented supporting the successful application of the tumor prosthesis.

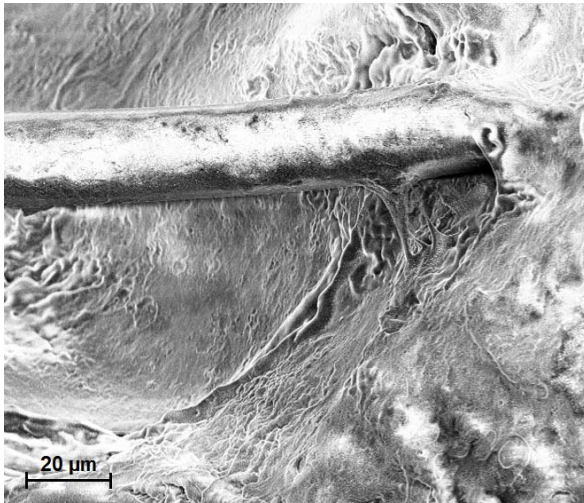


Fig. 11. SEM micrograph of a closely tissue surrounded PET-monofilament (one example of an explanted attachment tube)

It has been shown by investigation of more than 10 explanted samples on microbial species or biofilms (MALDI-TOF-MS, SEM and cultivations after microbial impression technique) that the attachment tube was free of any biofilms. One case of small amounts of *Serratia marcescens* was indicated by MALDI-TOF-MS, perhaps caused by endogenous infiltration.

With respect to these results and the clinical experiences as well, the parallel running monofilaments within the PET-fabric achieve both, soft properties and long-time mechanical stability. The intensity of movements and the frictions between the monofilaments destroy obviously emerging biofilms.

Drug delivery systems for IORT

A joint research on a local drug delivery system has been established with the Clinic of Radiation Therapy and Oncology at the Westphalian Wilhelms University Muenster in order to protect the healthy tissue against *reactive oxygen radicals* (ROS), which are secondarily generated by ionizing rays. *Intraoperative Radiation Therapy* (IORT) such as the *external beam radiation therapy* (EBRT), the *high dose radiation* brachytherapy (HDR) or the novel *Intrabeam® Photon Radiosurgery System* (PRS) apply X- or gamma-rays [15]. The biomechanical transport processes and the biomolecular cellular mechanisms have to be understood for the design of appropriate antioxidants loaded nano-containers, as well as to design an useful drug delivery device for clinical trials.

Typical risks and serious acute effects of IORT are e.g. erythema, postoperative ulcer, and late side effects can be chronic inflammation, perioperative infections, injuring neighbored organs or triggering malfunctions or recurrence [16, 17].

The demand of a locally applied antioxidant delivery system in combination with antiseptics has been indicated by clinical experiences. The idea is that a gel like overlay will be loaded with water solubilized antioxidants in order to deliver the antioxidants in the tissue [18]. The delivery system is positioned around the radiation target (skin, wound bed) carved to an appropriate form. With respect to the fractionated radio-treatments the overlay has to be easily removed. With respect to the barrier properties of the upper skin layer (*stratum corneum*) the antioxidant loaded nano-container of the highest penetration rate has to be selected. The joint research involves the transdermal penetration, the transport within deeper layers such as epidermis or connective tissue, and the biomolecular processes to scavenging ROS as well.

The following drawing illustrates the different transport routes across the *stratum corneum*. In general, lipophilic drugs pass the death corneocytes. The intercellular path is blocked by desmosomes consisting of lipids which are secreted from keratinocytes during the maturation to corneocytes. Physical stimulations such as ultrasound or electrophoresis can destroy these desmosomes, but also penetration enhancers such as solvents, surfactants, fatty acids can open the lipophilic transport route.

Within any soft connective tissue, dermis or epidermis the intercellular transport can be described with the FICK's laws in combination with cellular uptake and elimination via blood capillaries. The nanocontainers interact with the cell membranes and access the cytosol by endocytosis. The liposomes or micelles dissipate and release the antioxidants in order to deactivate ROS.

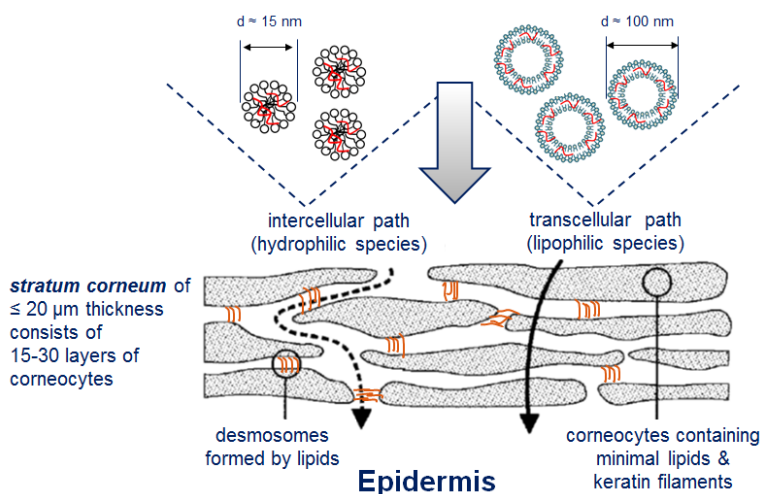


Fig. 12. Scheme of the transport routes across the barrier stratum corneum; sizes of the drug loaded micelles and liposomes should be smaller than $1 \mu\text{m}$ to pass the hydrophilic intercellular spaces

The treatment with antioxidants requires a higher protective effect to healthy tissue than to the remaining tumor cells. A test series with antioxidants has been started with D- α -tocopherol and a tocotrienol rich raffinate. In-vitro investigations on the antioxidants' cell toxicity and irradiation effects on the cell survival fractions at human fibroblast cell line HaCaT and hormone receptor positive breast cancer cell line MCF-7 have shown that under the exposure of the antioxidant loaded nanocontainers the tocotrienols containing Palm-TRF provides a higher radiation protecting efficacy to healthy cells than to cancer cells such as MCF-7.

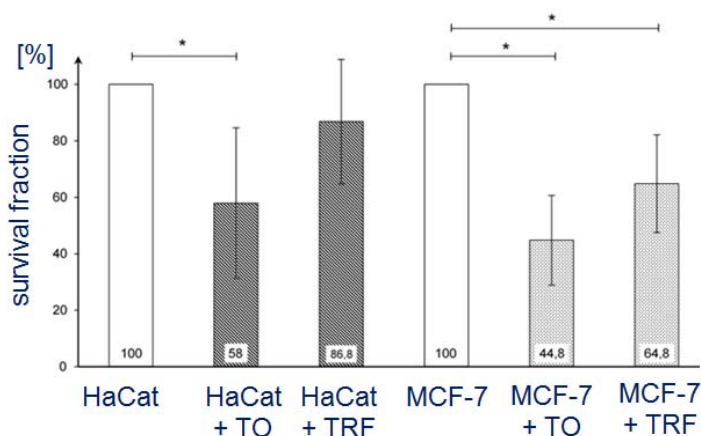


Fig. 13. Survival fractions of HaCat and MCF-7 cells after X-ray radiation (dose: 2 Gy) under exposure of D- α -tocopherol (TO) and tocotrienol rich raffinate (TRF)

These preliminary results motivate to continue the search for antioxidants of higher radioprotecting selectivity to healthy cells. Therefore further bioactive antioxidants will be involved in the future investigations such as the use of isolated tocotrienols, hydroxytyrosol, L-ascorbic acid etc., as well as alternative techniques of carrying (e.g. complexation with cyclodextrins). Furthermore, a simplified model of the transport across skin and open tissues has been developed [20] and will be optimized by pharmacokinetic studies. The design of the appropriate wound dressing or overlay will be elaborated together with the clinic and an experienced company.

In contrast to the envisaged locally targeted effect of the antioxidants, the transdermal drug delivery is already established for the systemic medication with nicotine, chemotherapeutics etc. [21, 22]. With respect to the broad medical application, the currently executed collaboration provides a huge potential for future translational research.

Outlook and conclusion

The presented examples of translational research demonstrate that chemical and material science can efficiently contribute to advantages in the clinical medicine. Bridging research of clinical and natural science should be understood that manifold modern sciences has to be involved, e.g. biomolecular and regenerative medicine, genetics, pharmaceutical research and natural sciences such as chemistry and material sciences. The creation of an adequate network of scientific excellence is one point of view, the efficacy of collaboration and knowledge transfer make necessary a well-functioning organizational structure and management. Translational networks are marked by intrinsic dynamics and the ability to involve external partners depending on the scientific issues.

The dream to catch new horizons in medicine stimulates the translational research. However joint research which promises success in the near future, motivate the partners to continue and intensify the collaboration.

Training of young scientists in translational thinking and acting should be started in an early phase of the education in order to become familiar in bridging natural and medical issues and to destroy barriers of communication. The upcoming and recognizable challenges in medicine require multidisciplinary competence, respectively the ability to collaborate and communicate with partners of best excellence.

References

1. NINDS Exploratory/developmental projects in translational research, program, NIH, announcement number: PAR-02-138, July 26, 2002.
2. Gregory S.G., Barlow K.F. The DNA sequence and biological annotation of human chromosome 1 / S.G. Gregory, K.F. Barlow u.a. // *Nature*. 2006. Vol. 441. P. 315–321.
3. Marincola M.J. Editorial: Translational Medicine: A two-way road // *J. Transl. Med.* 2003. Vol. 1. P. 1.

4. Zerhouni E. Medicine. The NIH Roadmap // Science. 2003. Vol. 302. P. 63–72.
5. Lee W.-H., Languino L.R., Hung M.-C., Dubinett S.M., Iczkowski K.A., Wang D. The launch of the American Journal of Translational Research // Am. J. Transl. Res. 2009. Vol. 1. P. 1.
6. The E.U. total health budget for framework 7 Available from: http://ec.europa.eu/research/fp7/index_en.cfm?pg=health.
7. Ukaz Prezidenta RF ot 7 maya 2012 g. N 598 “O sovershenstvovanii gosudarstvennyy politiki v sphere zdravookhraneniya”.
8. Pravitelstvo Rossiiskoi Phederazii, Rasporyazhenie ot 24 dekabrya 2012 g. no 2511-r.
9. Bickels J. et al. Distal femur resection with endoprosthetic reconstruction // Clin Orthop Relat Res. 2002. Vol. 400. P. 225–235.
10. Gosheger G., Gebert C., Ahrens H., Streitbuerger A., Winkelmann W., Harges J. Endoprosthetic reconstruction in 250 patients with sarcoma // Clin Orthop Relat Res. 2006. Vol. 450. P. 164–171.
11. Website of IMPLANTCAST GmbH (Russian): www.implantcast.de/index.php?lang=ru.
12. Harges J., von Eiff C., Streitbuerger A., Balke M., Budey T., Heinrichs M.P., Hauschild G., Ahrens H. Reduction of periprosthetic infection with silver-coated megaprotheses in patients with bone sarcoma // J. Surg Oncol. 2010. Vol. 101. Is. 5. P. 389–390.
13. Wang X., Herting G., Wallinder IO., Blomberg E. Adsorption of bovine serum albumin on silver surfaces enhances the release of silver at pH neutral conditions // Chem Phys. 2015. Vol. 17(28). P. 18524–18534.
14. Hussmann B. et al. Measurement of the Silver Ion Concentration in Wound Fluids after Implantation of Silver-Coated Megaprotheses: Correlation with the Clinical Outcome / B. Hussmann et al. // BioMed Research International. 2013. article ID 763096, 11 pages.
15. URL: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/763096>.
16. Beroukas E. et al. Intraoperative electron beam radiotherapy followed by moderate doses of external beam radiotherapy in the treatment of resected soft tissue sarcomas of the extremities // J. BUON. 2004. Vol. 9. Is. 4. P. 391–398.
17. Singh J., Kaur M. Current Advances and Strategies for Reducing the Side Effects of Radiation Therapies used for Various Types of Cancers // Int J Appl Biol and Pharm Tech. 2012. Vol. 3. Is. 1. P. 184–199.
18. Jolyon H., Hendry J.H., Jeremi B., Zubizarreta E.H. Normal tissue complications after radiation therapy, Rev Panam Salud Publica // Pan Am J Public Health. 2006. Vol. 20(2/3). P. 151–160.
19. Kumar B., Jha M.N., Bedford J.S., Prasad K.N. D-alpha-tocopheryl succinate (vitamin E) enhances radiation-induced chromosomal damage levels in human cancer cells, but reduces it in normal cells // J. Am. College of Nutr. 2002. Vol. 21. Is. 4. P. 339–343.
20. Pang Z., Han C. Review on Transdermal Drug Delivery Systems // J. Pharma & Drug Dev. 2014. Vol 2. Is. 4. P. 1–10.
21. Bhowmick M., Sengodan T. Mechanisms, kinetics and mathematical modelling of transdermal permeation – an updated review // Int. J. Res. Dev. Pharm. L. Sci. 2013. Vol. 2. Is. 6. P. 636–641.
22. Sharma A., Saini S., Rana A. C. Transdermal Drug Delivery System: A Review // Int. J. Res. Pharm. and Biomed. Sc. 2013. Vol. 4(1). P. 286–292.

Information about authors:

Kurzina Irina A., Professor of Science, Laboratory of catalytic research of Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: kurzina99@mail.ru

Heinrich Lothar, Professor, Westphalian Wilhelms University of Muenster, Institute of Biochemistry (Muenster, Germany). E-mail: lothar.heinrich@uni-muenster.de

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 546.05'62'43

DOI: 10.17223/24135542/3/2

Е.Е. Кузнецова, Л.А. Селюнина, Л.Н. Мишенина

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

Золь-гель синтез алюмината бария с использованием СВЧ-излучения

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ 114051370021)
Минобрнауки РФ (проект № 1432).

Алюминат бария получен золь-гель методом с использованием СВЧ-излучения для высушивания геля с последующей термической обработкой при температуре до 1 200°C. Для выявления динамики фазовых и структурных превращений при синтезе алюмината бария использован комплекс исследований: основные стадии формирования $BaAl_2O_4$ определены методом термического анализа (ТА); эволюция фазового состава и кристаллической структуры изучены при помощи рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии; морфология поверхности алюмината бария исследована на растровом электронном микроскопе (РЭМ).

Ключевые слова: алюминат бария; золь-гель метод; СВЧ-излучение; фазообразование; люминофор.

Введение

В настоящее время большое значение уделяется алюминатам щелочно-земельных металлов, являющихся основой люминесцентных материалов. Важное место среди соединений этого класса занимает алюминат бария, активированный ионами редкоземельных элементов. Большой интерес к люминесцентным материалам на основе алюмината бария связан с их термической стабильностью, экологической безопасностью, интенсивным излучением и длительным временем послесвечения [1,2]. Наиболее распространенным методом их синтеза является твердофазное спекание оксидов, гидроксидов, карбонатов, которое характеризуется простотой эксперимента и отсутствием токсичных продуктов реакции. Однако у этого метода есть недостатки, такие как необходимость поддержания высокой температуры, приводящей к укрупнению частиц во время отжига исходных веществ, а также получение многофазных и часто нестехиометричных продуктов. Одним из решений проблемы фазовой неоднородности является использование золь-гель метода. Введение органической составляющей

приводит к снижению температуры синтеза и отсутствию спекания частиц. Это позволяет получать частицы определенного размера, что способствует увеличению интенсивности люминесценции. Кроме того, золь-гель синтез позволяет управлять свойствами конечного продукта за счет изменения параметров процесса, таких как состав и соотношение исходных реагентов, температура синтеза, время термической обработки и т.д.

Цель данной работы заключалась в разработке способа получения гексагонального моноалюмината бария золь-гель методом с использованием микроволнового излучения на стадии высушивания геля, исследовании процесса фазообразования целевого продукта и определении оптимальных условий, позволяющих получить однофазный продукт.

Экспериментальная часть

Для синтеза алюмината бария в качестве источников металлов использовали карбонат бария и свежесажженный гидроксид алюминия; в качестве хелатообразующего и полимеризующего агента – лимонную кислоту. Выбор мольного соотношения исходных реагентов $\text{Me}^{2+} : \text{Al}^{3+} : \text{H}_4\text{Cit}$ делали на основе данных фазовой диаграммы [3], на которой наблюдаются три химических соединения $\text{BaAl}_{11}\text{O}_{19}$, BaAl_2O_4 , $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, плавящихся конгруэнтно при 2 188, 2 088 и 1 893°C соответственно, и четыре эвтектических точки при 2 148, 1 893, 1 753, 1 698°C. Моноалюминат бария образуется при мольном соотношении оксидов $\text{BaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$, равном 1:1. Таким образом, исходные компоненты, содержащие катионы бария и алюминия, брали в стехиометрическом соотношении, мольное соотношение H_4Cit : суммарное количество катионов ($\text{Ba}^{2+} + \text{Al}^{3+}$) составило 2 : 1 [4]. Для высушивания геля использовали микроволновое воздействие мощностью 90, 360, 600 Вт, СВЧ излучение 2450 ± 49 МГц. Время воздействия на образец объемом 10 мл составило 15 мин.

Для установления основных стадий формирования конечного продукта проводили термический анализ на приборе NETZSCH STA 449C и масс-спектрометрический анализ при скорости нагрева 10°/мин в воздушной атмосфере в интервале температур 25–1 000°C, нагревание проводили в тиглях из Al_2O_3 .

Эволюцию фазового состава и кристаллической структуры изучали при помощи ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Agilent Technologies Cary 600. Для определения качественного и количественного состава кристаллических фаз конечного и промежуточных продуктов синтеза использовали метод рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku MiniFlex: CuK_α – излучение, диапазон углов 2θ 3–80°, скорость съемки 2°/мин.

Анализ фазового состава проводили с использованием базы данных PDF-2. Морфологию поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе Hitachi TM-3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ в условиях режима снятия зарядки с образца (электронная пушка $5 \cdot 10^{-2}$ Па; камера для образца 30–50 Па).

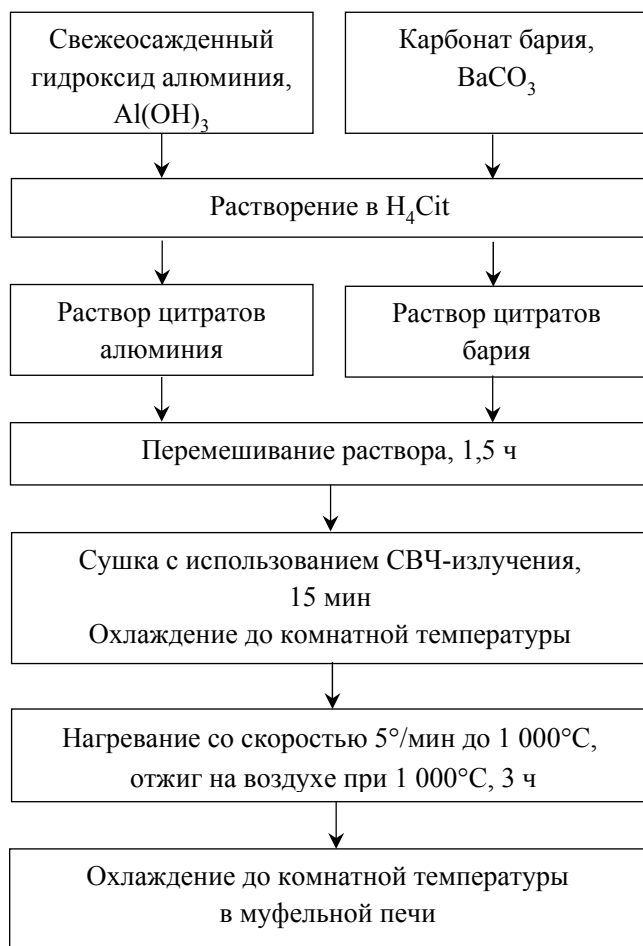


Рис. 1. Схема синтеза BaAl_2O_4

Элементный анализ проводили на приставке для энергодисперсионного микроанализа Quantax-70. С целью формирования кристаллического алюмината синтезированный прекурсор отжигали в муфельной печи при температуре до $1\,200^\circ\text{C}$. Схема синтеза приведена на рис. 1.

Результаты и их обсуждение

Особенностями микроволнового излучения являются хорошая проникающая способность и взаимодействие излучения с молекулами и ионами по всему объему облучаемого объекта, что приводит к формированию однородных по размеру частиц конечных продуктов. Наилучшего результата удалось достигнуть с использованием микроволнового воздействия мощностью 360 Вт. Данные растровой электронной микроскопии свидетель-

ствуют об образовании хорошо сформированных гранул округлой формы размером 350–550 нм. В связи с этим дальнейшие исследования фазообразования проводили для системы с использованием именно этой мощности.

Для определения динамики фазовых превращений исходный раствор высушили при использовании СВЧ-излучения мощностью 360 Вт и подвергли термической обработке в интервале температур 100–1 200°C (рис. 2).

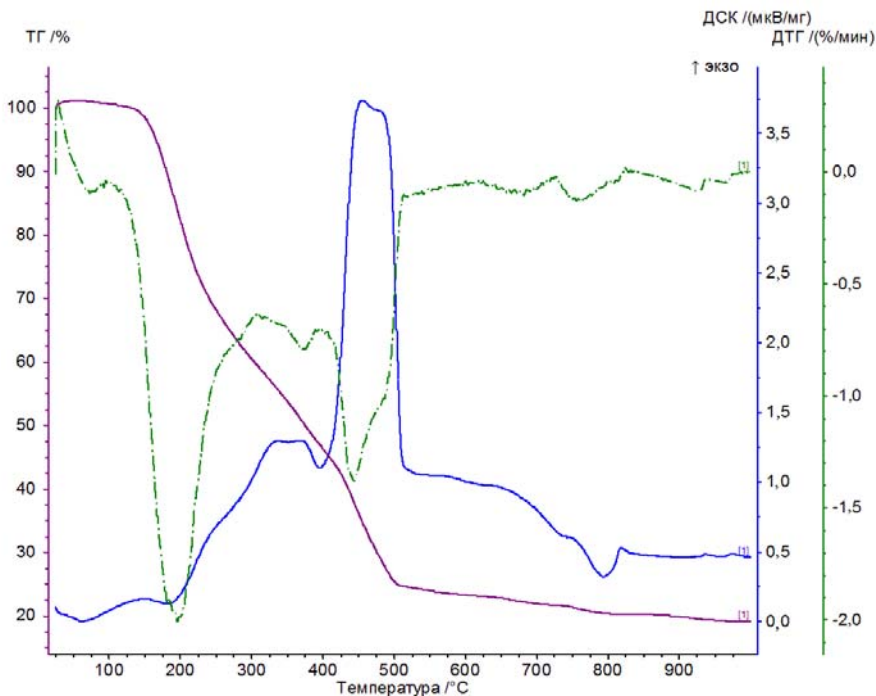


Рис. 2. Данные термического анализа

Анализ ТГ и ДСК кривых и результаты масс-спектрометрического и ИК-спектроскопического анализов (рис. 2) показали, что формирование алюмината бария протекает в несколько стадий, хорошо разделенных между собой. При температуре до 200°C происходит удаление растворителя и легколетучих компонентов, что подтверждается наличием осколков на масс-спектре, принадлежащих газам CO, CO₂, NO₂, H₂O, и появлением полос поглощения в ИК-спектрах при 1 385, 1 744, 829 см⁻¹, соответствующих нитрат-иону, которые исчезают к 250°C, и снижением интенсивности полос при 3 600–3 100 и 1 360 см⁻¹, принадлежащих адсорбированной и кристаллизационной воде. Широкий экзотермический пик в интервале температур 350–500°C свидетельствует о разрушении полимерного каркаса с одновременным окислением органических веществ. В ИК-спектрах при

этом происходит увеличение интенсивности полос поглощения, соответствующих группам —COO^- при $1\,578\text{ см}^{-1}$. Выделившийся углекислый газ образует с парами воды карбонат-ионы, наличие которых связано с колебаниями при частоте $1\,100$ и $1\,500\text{ см}^{-1}$. Формирование алюмината бария начинается выше 800°C , о чем свидетельствует появление колебаний тетраэдров $[\text{AlO}_4]$, а также увеличение интенсивности и разрешения полос поглощения, характерных для связи Al—O—Al в алюминате бария. Отнесение полос ИК-спектров алюмината бария и промежуточных продуктов синтеза приведены в табл. 1 [5–9]. На кривой ДСК появляется при этом эндотермический эффект, свидетельствующий о формировании новой фазы.

Т а б л и ц а 1

**Отнесение полос ИК-спектров алюмината бария
и промежуточных продуктов синтеза**

Температура, $^\circ\text{C}$						Тип колебания
250	350	650	700	900	1 000	
Частота колебаний см^{-1}						
3 600– 3 100 1 640– 1 615	3 600– 3 100 1 640– 1 615	3 600– 3 100 1 640– 1 615	3 600– 3 100 1 640– 1 615	3 600– 3 100 1 640– 1 615	3 600– 3 100 1 640– 1 615	Кристалл. вода
3 444	3 450	3 450	3 450	3 450	3 450	–OH
1 744,13 84, 815	–	–	–	–	–	NO_3^-
1 605	1 578	1 578	–	–	–	COO^-
1 500, 1 100	1 500, 1 100	1 500, 1 100	–	–	–	CO_3^{2-}
1 419,5	1 419,5	1 413,2		–		$\text{C}=\text{C}$
1 074	1 074	1 074,4, 1 023,7		–		O—C—O
906,6, 874,9	906,6, 874,9	897,1	868,6	872	897,1	Al—O—Al
814,8	814,8	820	820	820	820	Al—OH концевые
691	675	669	700	654	681,8	Al—OH
567,8	567,8	564,6	561,5	570	571, 5	Al—O
			–	443	437	$[\text{AlO}_4]$

Рентгенофазовый анализ промежуточных продуктов синтеза, определенных по результатам термического анализа, позволил проследить динамику структурообразования алюмината бария (рис. 3). По полученным дифракционным картинам видно, что до 800°C образцы являются рентгеноаморфными, поэтому определить фазовый состав продуктов данным методом не представляется возможным. Однако появление наиболее интенсивного пика, соответствующего фазе BaAl_2O_4 , свидетельствует о зародышеобразовании основной фазы уже при 650°C. Формирование алюмината бария гексагональной модификации происходит при температуре 800°C, при этом в исследуемом образце присутствует небольшое количество примеси карбоната бария, который при дальнейшем увеличении температуры исчезает. Увеличение температуры отжига сопровождается увеличением размеров кристаллитов, изменение фазового состава и кристаллической структуры при этом не наблюдается (табл. 2).

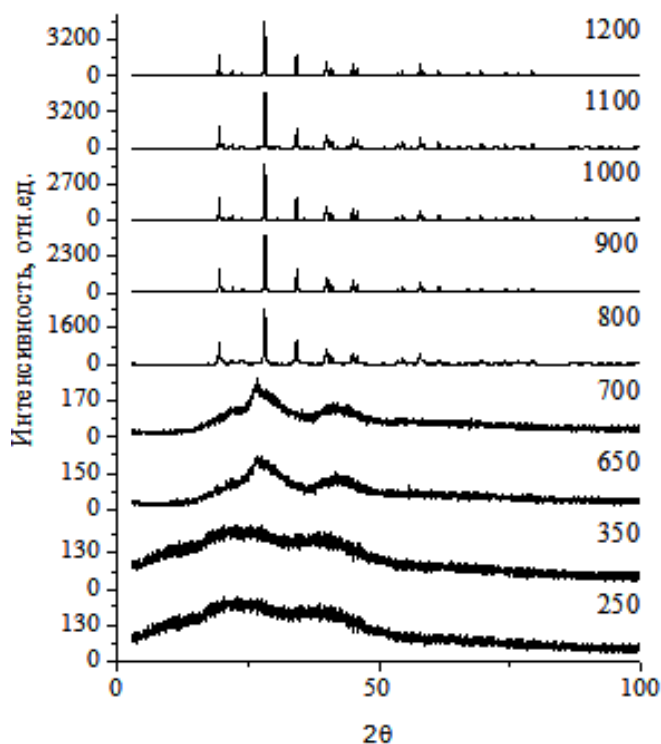


Рис. 3. Дифрактограммы алюмината бария и промежуточных продуктов синтеза

По данным растровой электронной микроскопии видно, что продукт представляет собой мелкокристаллический порошок, из которого состоят крупные агломераты частиц (рис. 4). Микрорентгеноспектральный анализ

показал равномерное распределение всех элементов по поверхности полученного образца. Количественное содержание элементов соответствует составу моноалюмината бария (рис. 5).

Т а б л и ц а 2

Данные рентгенофазового анализа

Температура отжига, °С	I, %	d, Å	Параметры ячейки, Å	ОКР, Å
800	100	4,523	a = 5,22 c = 8,80	289
	43	4,393		
	38	4,029		
900	100	4,513	a = 5,220 c = 8,800	365
	41	4,392		
	38	4,016		
1 000	100	4,524	a = 5,224 c = 8,803	434
	35	4,400		
	26	4,139		
1 100	100	4,513	a = 5,223 c = 8,805	463
	40	4,392		
	33	4,127		
1 200	100	4,525	a = 5,224 c = 8,800	476
	43	4,399		
	35	4,024		

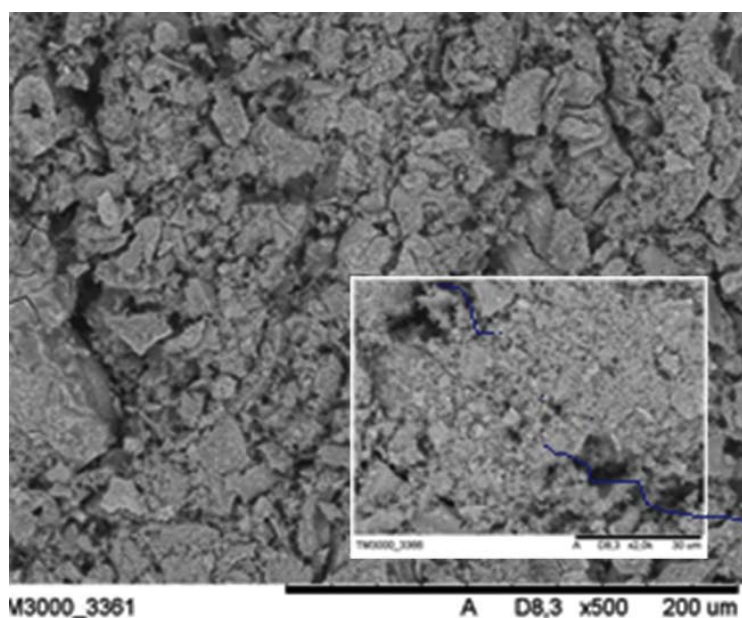


Рис. 4. Морфология поверхности синтезированного алюмината бария

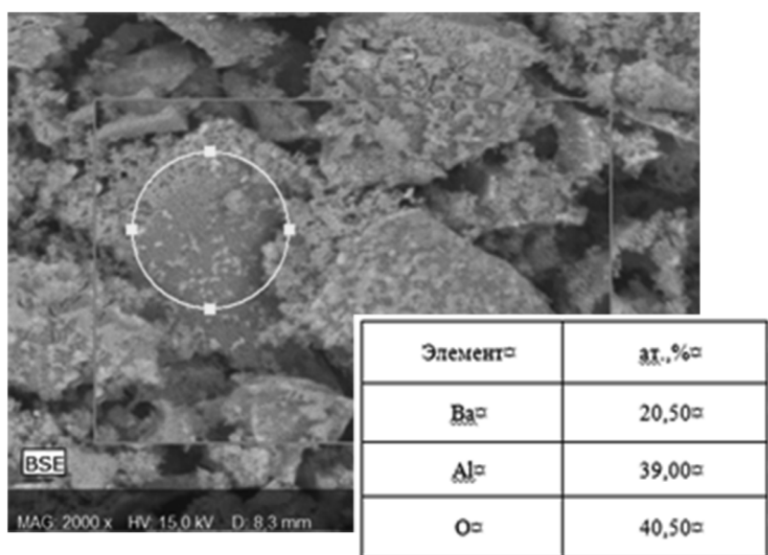


Рис. 5. Данные элементного анализа

Заключение

Таким образом, в работе получен однофазный гексагональный алюминат бария состава BaAl_2O_4 золь-гель методом с использованием СВЧ-излучения. При использовании СВЧ-излучения время синтеза сокращается в несколько раз, при этом структура продукта не нарушается.

Формирование алюмината бария представляет собой многостадийный процесс, включающий растворение исходных реагентов, образование золя, разложение прекурсора, формирование алюмината бария. По результатам рентгенофазового анализа формирование алюмината бария начинается при температуре 650°C . Кристаллический однофазный продукт получается при температуре выше 800°C . С увеличением температуры кристаллическая решетка не деформируется, размер кристаллитов изменяется от $289 \text{ \AA}$ при 800°C до $476 \text{ \AA}$ при 1200°C .

Литература

1. Mari B., Singh K.C., Verma N., Mollar M., Jindal J. Luminescence Properties of $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ Activated Barium Aluminate Phosphors with Gd^{3+} Concentration Variation // Trans. Ind. Ceram. Soc. 2015. Vol. 74, Is. 3. P. 157–161.
2. Kaur J., Jaykumar B., Dubey V., Shrivastava R., Suryanarayana N.S. Optical properties of rare earth-doped barium aluminate synthesized by different methods-A Review // Res Chem Intermed. 2015. Vol. 41. P. 2317–2343.
3. Ye X., Zhuang W., Deng C., Yuan W., Qiao Z. Thermodynamic investigation on the Al_2O_3 – BaO binary system // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2006. Vol. 30. P. 349–353.

4. Селюнина Л.А., Мишенина Л.Н., Кузнецова Е.Е., Козик В.В. Синтез алюмината бария с использованием золь-гель технологии // Известия Томского политехнического университета. 2014. Т. 324, № 3. С. 67–72.
5. P.N.M. dos Anjos. Study of structure and optical properties of rare-earth-doped aluminate particles prepared by an amorphous citrate sol-gel process / P.N.M. dos Anjos, E.C. Pereira, Y.G. Gobato // J. of Alloys and Compd. 2005. № 391. P. 277–283.
6. Казицына Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. М.: Высш. шк., 1971. 264 с.
7. Meher T. Physicochemical characteristics of alumina gel in hydroxyhydrogel and normal form / T. Meher, A.K. Basu, S. Ghatak // Ceramics International. 2005. Vol. 31. P. 831–838.
8. Zawraha M.F. Synthesis, hydration and sintering of calcium aluminate nanopowder for advanced applications / M.F. Zawraha, A.B. Shehata, E.A. Kishar, N.R. Yamani // C.R. Chimie. 2011. Vol. 14. P. 611–618.
9. Mukhopadhyay S. Nanostructured cementitious sol gel coating on graphite for application in monolithic refractory composites / S. Mukhopadhyay, G. Das, I. Biswas // Ceramics International. 2012. Vol. 38. P. 1717–1724.

Авторский коллектив:

Кузнецова Екатерина Евгеньевна – студентка 4-го курса химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета. E-mail: katerina94_nsk@mail.ru

Селюнина Лилия Александровна – канд. хим. наук., старший преподаватель кафедры неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета. E-mail: SelyuninaLA@mail.ru

Мишенина Людмила Николаевна – канд. хим. наук., доцент кафедры неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета. E-mail: lnm@chem.tsu.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 1 (3), 19-28. DOI: 10.17223/24135542/3/2

E.E. Kuznetsova, L.A. Selyunina, L.N. Mishenina

National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)

The sol-gel synthesis of barium aluminate using microwave radiation

Currently, much importance is given to alkaline earth metal aluminate, which are the basis of luminescent materials. Prominent among this class of compounds take barium aluminate doped with rare earth elements. Sol-gel synthesis is a promising method to obtain materials with desired properties. In recent years many scientific schools are engaged in its improvement. The main advantage of this method is the ability to control of the desired product formation. The aim of this work was to develop a method for preparing a hexagonal barium monoaluminate sol-gel method using microwave radiation, to study the process of phase formation of the desired product and determine the optimal conditions that allow to obtain a single-phase product..

The composition of the final and intermediate products was estimated using Rigaku Mini-Flex 600 X-ray diffractometer (Japan) (CuK α radiation) (measurements were taken at room temperature with the range of angles 2 θ from 3 to 80) and Agilent Technologies Cary 600 Series FTIR Spectrometer (made in USA) for IR-spectroscopy. The surface morphology of the final compounds was studied by scanning electron microscopy (SEM) on a Hitachi TM 3000 (Japan) equipment at accelerating voltage of 15 kV while removing the charge from the sample (electron gun 5 $\cdot$ 10 $^{-2}$ Pa. specimen chamber: 30–50 Pa). Termoanalytical measurements

of thermally untreated xerogels were performed using a NETZSCH STA 449C thermoanalyser ("NETZSCH" Germany).

When using microwave radiation decreased the synthesis of time, the product structure is not disrupted. Formation of barium aluminate is a multistep process involving dissolution of the starting reactants, formation of sol, decomposition of precursor, formation of barium aluminate. According to the results of X-ray analysis of the formation of barium aluminate begins at a temperature of 650°C. Single-phase crystalline product are obtained at temperatures above 800°C. With an increase in the crystal lattice is not deformed temperature, crystallite size ranges from 289 Å at 800°C to 476 Å at 1200°C.

Keywords: barium aluminate, sol-gel method, microwave radiation, phase formation, the phosphor.

References

1. Mari B., Singh K. C., Verma N., Mollar M., Jindal J. Luminescence Properties of $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ Activated Barium Aluminate Phosphors with Gd^{3+} Concentration Variation // *Trans. Ind. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 74, Is. 3. P. 157–161.
2. Kaur J., Jaykumar B., Dubey V., Shrivastava R., Suryanarayana N.S. Optical properties of rare earth-doped barium aluminate synthesized by different methods-A Review // *Res Chem Intermed.* 2015. Vol. 41. P. 2317–2343.
3. Ye X., Zhuang W., Deng C., Yuan W., Qiao Z. Thermodynamic investigation on the Al_2O_3 – BaO binary system // *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry.* 2006. Vol. 30. P. 349–353.
4. Selyunina L.A., Mishenina L.N. Kuznetsova E.E., Kozik. V.V. Sintez alyuminata bariya s ispolzovaniem zol-gel tekhnologii // *Izvestiya Tomskogo politechnicheskogo universiteta.* 2014. T. 324, № 3. S. 67–72.
5. P.N.M. dos Anjos Study of structure and optical properties of rare-earth-doped aluminate particles prepared by an amorphous citrate sol-gel process / P.N.M. dos Anjos, E.C. Pereira, Y. G. Gobato // *J. of Alloys and Compd.* 2005. № 391. P. 277–283.
6. Kazitsyna L. A. *Primenenie UF, IK- i YaMR-spektrskopii v organicheskoy khimii* / L. A. Kazitsyna, N. B. Kupletskaya. M. : Vyssh. shk., 1971. 264 s.
7. Meher T. Physicochemical characteristics of alumina gel in hydroxyhydrogel and normal form / T. Meher, A.K. Basu, S. Ghatak // *Ceramics International*, 2005. Vol. 31. P. 831–838.
8. Zawraha M.F. Synthesis, hydration and sintering of calcium aluminate nanopowder for advanced applications / M.F. Zawraha, A.B. Shehata, E.A. Kishar, N.R. Yamani // *C.R. Chimie*, 2011. Vol. 14. P. 611–618.
9. Mukhopadhyay S. Nanostructured cementitious sol gel coating on graphite for application in monolithic refractory composites / S. Mukhopadhyay, G. Das, I. Biswas // *Ceramics International*, 2012. Vol. 38. P. 1717–1724.

Information about authors:

Kuznetsova Ekaterina E., 4th year student, Department of Chemistry, National Research Tomsk State University, katerina94_nsk@mail.ru

Selyunina Liliya A., PhD, Lecturer, Department of Inorganic Chemistry of the National Research Tomsk State University, SelyuninaLA@mail.ru

Mishenina Lyudmila N., Ph.D., Associate Professor, Department of Inorganic Chemistry of the National Research Tomsk State University, lnm@chem.tsu.ru

УДК 541.123.3:546.289'22
DOI: 10.17223/24135542/3/3

Г.М. Гусейнов

*Институт природных ресурсов
Нахчыванского отделения Национальной академии наук Азербайджана
(г. Нахчыван, Азербайджан)*

Получение соединения Ag_8SnS_6 в среде диметилформамида

Методами рентгенофазового, дифференциально-термического и электронно-микроскопических анализов исследованы условия получения соединения Ag_8SnS_6 в среде диметилформамида. Разработан метод получения тиостанната серебра взаимодействием нитрата серебра с сульфидом олова(IV). Установлено, что при 353–453 K и в pH=3–4 среде получают соединения Ag_8SnS_6 в мольных соотношениях $\text{AgNO}_3/\text{SnS}_2=8:3$ соответственно. В зависимости от температуры и времени термической обработки получают частицы разных размеров и форм. Расшифровкой дифракционных линий соединения Ag_8SnS_6 получены следующие параметры орторомбической решетки (Пр. гр. $Pna2_1$): $a = 15,3338$; $b = 7,5620$; $c = 10,7244 \text{ \AA}$. Температура полиморфного перехода и плавления Ag_8SnS_6 445 и 1 120 K соответственно.

Ключевые слова: наночастица; химическое осаждение; диметилформамид; полиморфный переход; плавление.

Непрерывный поиск и исследование новых функциональных материалов является важнейшим фактором развития современной науки и техники. Тиостаннаты серебра (Ag_2SnS_3 , $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$, $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ и Ag_8SnS_6) относятся к числу важных функциональных материалов современной техники. Большинство соединений этого класса широко используются или считаются перспективными материалами с ценными полупроводниковыми, фото-, сегнето- и термоэлектрическими свойствами.

В системе Ag–Sn–S известны соединения составов Ag_2SnS_3 , $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$, $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ и Ag_8SnS_6 . Из них Ag_8SnS_6 обладает уникальными полупроводниковыми свойствами [1–5]. Данное соединение Ag_8SnS_6 плавится конгруэнтно при 1 125 K [1]. Температура его полиморфного превращения равна 444 K [2]. Обе модификации Ag_8SnS_6 изоструктурны с соответствующими кристаллическими модификациями Ag_8GeS_6 и имеют следующие параметры решетки: $a = 15,298$; $b = 7,548$; $c = 10,699 \text{ \AA}$ [3–5].

Из литературных данных [1–5] известно, что тиостаннаты серебра синтезируются при высоких температурах (1000–1150 K) в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах путем сплавления элементных компонентов или сульфида олова(IV) с сульфидом серебра(I). Для гомогенизации этих соединений требуются высокая температура и слишком много времени. В связи с этим получение тиостаннатов серебра(I) в раствор при низких

температурах является одним из наиболее актуальных вопросов. Известно, что в последнее время получение халькогенидов *d*-металлов в полярных и малополярных органических растворителях имеет большое практическое значение, так как в составе полученных соединений, в среде органического растворителя, примесей бывает меньше. Кроме того, формирование нано- и микрочастиц происходит очень легко. В литературе информация о получении тиостаннатов серебра в среде диметилформамида почти отсутствует. Диметилформамид – часто используемый растворитель для проведения химических реакций и очистки веществ перекристаллизацией благодаря высокой растворяющей способности как для органических соединений, так и для некоторых неорганических солей. Диметилформамид является полярным апротонным растворителем с высокой точкой кипения (426 К). Он способствует прохождению реакций с полярным механизмом, таких как S_N2 реакций. Неустойчив к действию сильных кислот и оснований, что приводит к гидролизу, особенно при высоких температурах. Диэлектрическая проницаемость равна 36,71 [2]. Учитывая это, в синтезе соединения Ag_8SnS_6 в качестве растворителя мы использовали диметилформамид.

В статье приведены результаты исследования условий получения соединения Ag_8SnS_6 из $AgNO_3$ и SnS_2 в среде диметилформамида.

Экспериментальная часть и результаты

В качестве исходных веществ для синтеза соединения Ag_8SnS_6 были использованы $AgNO_3$ и SnS_2 . Для синтеза SnS_2 брали соединение $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ и растворяли в концентрированной соляной кислоте, а затем окисляли пероксидом водорода до $SnCl_4$. В полученный $SnCl_4$ приливали раствор тиацетамида и получали осадок SnS_2 . Затем осадок SnS_2 промывали дистиллированной водой и сушили в вакууме при температуре 353 К.

Навески 0,118 г SnS_2 и 0,2293 г $AgNO_3$ были взяты в мольном соотношении, согласно уравнению реакции $8AgNO_3 + 3SnS_2 \rightarrow Ag_8SnS_6 + 2Sn(NO_3)_4$, перемешаны и к этой смеси приливали 20 мл диметилформамида. Раствор перемешивали в течение 30 мин, затем каждый из образцов перемещали в 3 автоклава и в течение 48 ч нагревали при температурах 353, 405 и 453 К. После синтеза осадок отфильтровывали. Для извлечения излишки олова промыли 0,1 М раствором азотной кислоты, дистиллированной водой и этанолом. Очищенный осадок в течение 1 ч высушивали при 353 К.

Полученный осадок подвергся микроструктурному анализу (в микроскопе фирмы HITACHI TM 3000). Было установлено, что при 353 К образуются наночастицы. При 403 и 453 К наблюдается формирование наностержней. Наностержни при 453 К образуются длиной 4–7 мкм и шириной 382–487 нм. Практически было установлено, что ширина и длина наностержней изменяются в зависимости от температуры и времени термической обработки.

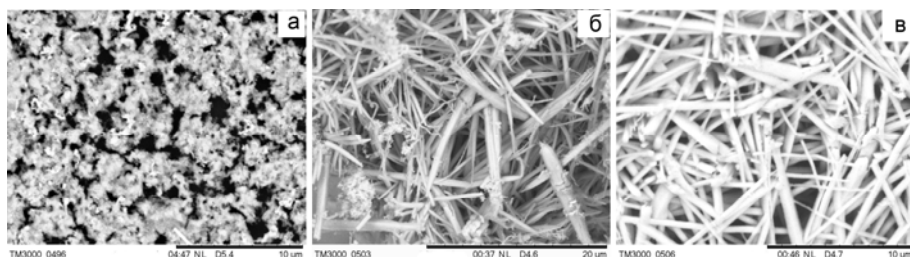


Рис. 1. Микрофотографии наночастиц соединения Ag_8SnS_6 при температурах: а) 353 К; б) 403 К; в) 453 К

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами дифференциально-термического (ДТА) (пирометр НТР-70, прибор Термоскан-2, инертная атмосфера) и рентгенофазового (РФА) анализов (2D PHASER “Bruker”, $\text{CuK}\alpha$, 2θ , 20–80 град.). На кривой ДТА соединения Ag_8SnS_6 обнаружены два эндотермических эффекта. Эндотермический эффект, обнаруженный при 445 К, соответствует полиморфному превращению соединения Ag_8SnS_6 . При этой температуре происходит полиморфное превращение: $\alpha\text{Ag}_8\text{SnS}_6 \rightarrow \beta\text{Ag}_8\text{SnS}_6$. Эндотермический эффект при 1 120 К соответствует температуре плавления соединения Ag_8SnS_6 (рис. 2), что согласуется с литературными данными, которые представлены выше.

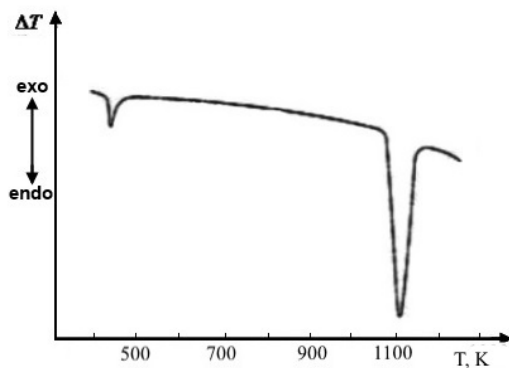


Рис. 2. Кривая ДТА соединения Ag_8SnS_6

По данным РФА установлено, что при 353–453 К полученное соединение Ag_8SnS_6 в основном находится в аморфном состоянии (рис. 3, а). После термической обработки соединения Ag_8SnS_6 при 1 100 К в течение 2 ч снова провели РФА (рис. 3, б). В результате их расшифровки получены следующие параметры орторомбической решетки (Пр. гр. $\text{Pna}2_1$): $a = 15,3338$; $b = 7,5620$; $c = 10,7244$ Å.

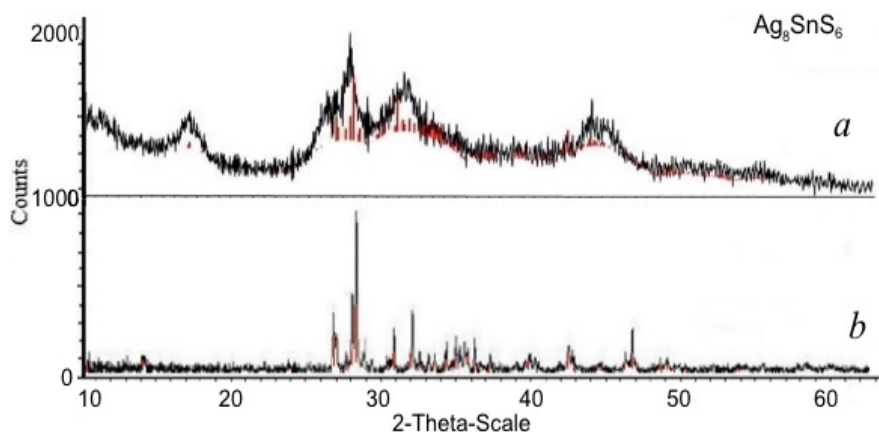


Рис. 3. Дифрактограмма соединения Ag_8SnS_6 : а) наночастиц; б) кристал

В работе также было изучено влияние pH среды (pH METER-pH410 «АКВИЛОН») и температуры на полное осаждение соединения Ag_8SnS_6 . Для получения в растворе кислотной среды используют азотную кислоту и при различных значениях pH среды в температурном интервале 353–453 К контролировали выход продукта. Установлено, что максимальный выход соединения Ag_8SnS_6 наблюдается при $\text{pH} = 3,8$ и температуре 343 К. По данным РФА установлено, что при $\text{pH} > 5$ в системе образуется смесь продуктов: $\text{Sn}(\text{OH})_3\text{NO}_3$, H_2SnO_3 , $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ и Ag_8SnS_6 . При $\text{pH} < 2$ соединение Ag_8SnS_6 разлагается. Влияние pH среды и температуры на полное осаждение соединения Ag_8SnS_6 представлено в табл. 1.

Таблица 1

**Результаты исследования влияния pH-среды
и температуры на выход соединения Ag_8SnS_6**

Температура, К	pH	Масса соединения Ag_8SnS_6 , мг	Выход соединения Ag_8SnS_6 , %
323	3,5	310,1	92,59
343	3,8	326,6	97,52
353	4	323,8	96,68
373	4	319,8	95,49

Заключение

Разработан метод получения тиостанната серебра (Ag_8SnS_6) взаимодействием нитрата серебра с сульфидом олова(IV). Было получено индивидуальное соединение Ag_8SnS_6 в результате реакции обмена в среде диметилформамида. Установлено, что максимальный практический выход этого соединения наблюдается при обработке раствора SnS_2 и AgNO_3 в диметилформамиде при температуре 353–453 К и $\text{pH} = 3\text{--}4$.

Литература

1. Бабанлы М.Б., Юсипов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку : БГУ, 1993. 342 с.
2. Babanly M.B., Yusibov Y.A., Babanly N.B. The EMF method with solid-state electrolyte in the thermodynamic investigation of ternary Copper and Silver Chalcogenides / Electromotive force and measurement in Several systems / ed. S. Kara. Intechweb. Org. 2011. P. 57–78. (ISBN 978-953-307-728-4).
3. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 (M= Si, Ge, Sn et X= S, Se, Te) // Bull. Soc. Chim. Fr. 1968. P. 2263–2275.
4. Wang N., Fan A.K. An experimental study of the Ag_2S - SnS_2 pseudobinary join // Neues Jahrb. Mineral. Abh. 1989. Vol. 160. P. 33–36.
5. Wang N. New data for Ag_8SnS_6 (canfeildite) and Ag_8GeS_6 (argyrodite) // Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 1978. P. 269–272.

Гусейнов Горхмаз Мансур оглы – д-р хим. наук; доцент, зав. лабораторией химии и технологии минеральных ресурсов Института природных ресурсов Нахчыванского отделения Национальной академии наук Азербайджана (г. Нахчыван, Азербайджан). E-mail: qorxmazhuseynli@rambler.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 1 (3), 29-34. DOI: 10.17223/24135542/3/3

G.M. Huseynov

Nakhchivan Branch of National Academy of Sciences of Azerbaijan Institute of Natural Resources (Nakhchivan, Azerbaijan)

The resulting compound Ag_8SnS_6 in dimethylformamide medium

In the article listed the results of the study to obtain the compound of Ag_8SnS_6 in dimethylformamide environment. The found that at 453 K and at pH = 4 obtained The compound of Ag_8SnS_6 in molar ratios $\text{AgNO}_3/\text{SnS}_2 = 8:3$, respectively. The individuality of the synthesized compounds was monitored by X-ray diffraction and DTA. According to X-ray diffraction data founds that the of 353–453 K resulting compound of Ag_8SnS_6 mainly in the amorphous state. After heat treatment the intensity of the diffraction lines of Ag_8SnS_6 compounds are consistent with literature data. As a result of decoding, the following parameters of the orthorhombic lattice (space group $\text{Pna}21$): $a = 15,3338$; $b = 7,5620$; $c = 10,7244 \text{ \AA}$. On the curve DTA of Ag_8SnS_6 compounds was found two endothermic effect. The endothermic effect detected at 445 K corresponds to the polymorphic conversion of Ag_8SnS_6 . The endothermic effect at 1120 K corresponds to the melting temperature of Ag_8SnS_6 compound. According to the microstructural analysis (in the microscope of the company HITACHI TM 3000) found that at 453 K the formation of nanorods. The full nanorods formation is observed at 453 K with a height of 4–7 μm , length 382–487 nm.

Keywords: *nanoparticle; the chemical vapor deposition; dimethylformamide; the concentration of components; the polymorphic transition; the melting.*

References

1. Babanly M.B., Yusibov Yu.A., Abishev B.T. Trekhromponentnye khalrogenidy na osnove medy i serebra. – Baku: BGU, 1993. – 342 s.
2. Babanly M.B., Yusibov Y.A., Babanly N.B. The EMF method with solid-state electrolyte in the thermodynamic investigation of ternary Copper and Silver Chalcogenides / Electromotive force and measurement in Several systems. Ed. S. Kara. Intechweb. Org, 2011, pp.57-78. (ISBN 978-953-307-728-4).
3. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ et $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) // Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, pp. 2263–2275.
4. Wang N., Fan A.K. An experimental study of the $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SnS}_2$ pseudobinary join // Neues Jahrb. Mineral., Abh., 1989, v.160, pp. 33–36.
5. Wang N. New data for Ag_8SnS_6 (canfeildite) and Ag_8GeS_6 (argyrodite). // Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 1978, pp. 269–272.

Huseynov Gorkhmaz Mansur, Doctor of Philosophy in Chemistry, Associate Professor, Nakhchivan Branch of National Academy of Sciences of Azerbaijan Institute of Natural Resources (Nakhchivan, Azerbaijan). E-mail: qorxmazhuseynli@rambler.ru

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

УДК 536.46+546

DOI: 10.17223/24135542/3/4

О.В. Львов, А.Ю. Назарова, Н.Г. Касацкий, Н.И. Радишевская

*Научно-исследовательский отдел структурной макрокинетики
Томского научного центра СО РАН (г. Томск, Россия)*

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез шпинельсодержащих пигментов в системе $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получены керамические пигменты шпинельного типа в системах $\text{ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$. Установлено, что на малых образцах (диаметром 10–20 мм) в результате обеспечения их равномерного прогрева за короткое время наблюдается устойчивый режим послойного горения. Недостаточный прогрев шихты на средних и больших образцах (диаметром 60–90 мм) может привести к потере устойчивости стационарного режима, который переходит в спиновый. Спиновый очаг формируется за счет перераспределения температур в сечении образца. В области повышенных температур пигмент приобретает темный цвет и связан с частичным разрушением пигмента. При послойном горении ($T_{\text{max}}=1600^\circ\text{C}$) в процессе твердофазной реакции шпинель кристаллизуется в виде октаэдров и плоских треугольных пластинок. В результате повышения температуры (~1700–1800°C) в процессе СВС образуются субоксиды алюминия, наблюдается эпитаксиальный рост слоев шпинели, начинающийся с возникновения на подложке отдельных зародышей, и протекающий по ПК-механизму. В условиях ускоренного роста образуются реберные формы скелетовидных кристаллов. Температура синтеза пигментов определяется соотношением $m\text{Al}_2\text{O}_3/m\text{Al}$. При температурах $\geq 2000^\circ\text{C}$ ($m\text{Al}_2\text{O}_3/m\text{Al} \leq 5,8$) происходит разрушение шпинели с образованием корунда, оксида кобальта CoO и частично обращенной шпинели. В результате механоактивации шихты, продукты синтеза из газовой фазы не обнаруживаются, что связано с преобладанием термитных реакций СВС процесса над прямым окислением алюминия являющиеся ведущими реакциями СВС процесса, возникновении зародышей новых фаз, приводящих к снижению температур синтеза шпинелей. Тщательное перемешивание шихты приводит к увеличению полноты синтеза шпинелей. В продуктах синтеза значительно снижается количество металлического кобальта, однако фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ сохраняется. В процессе сгорания НПА в продуктах синтеза образуется нитрид алюминия AlN . В процессе получения алюмошпинелей с использованием порошков различных марок (АСД-1, АСД-4, НПА) нитрид алюминия не образуется что, возможно, связано с образованием MgAl_2O_4 из AlN . Отсутствие связанного азота в пигментах подтверждено методом дистилляции по Кьельдалю. Состав продуктов подтвержден рентгенофазовым и ИК-спектроскопическим анализами.

Ключевые слова: шпинель; керамические пигменты; алюминий; самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

Существует ограниченное число кристаллических систем, способных сохранять свои цветовые свойства при высоких температурах. К ним относятся шпинели, представляющие собой сложные оксиды, имеющие кубическую сингонию [1]. Для шпинелей характерны высокотемпературные условия образования, поэтому технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) шпинельсодержащих пигментов является перспективной. Она обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными – керамическим и золь-гель методом. Это высокие температуры, достигаемые за счет экзотермических реакций синтеза, быстрота протекания процессов, простота оборудования, экологичность.

Как правило, СВ-синтез шпинельсодержащих пигментов проводился в режиме послойного горения, однако с использованием образцов больших диаметров в некоторых случаях наблюдался спиновый режим горения, отрицательно сказывающийся на цветовых характеристиках пигментов.

Целью работы является изучение влияния температуры синтеза пигментов и режимов горения на фазовый состав и структуру продуктов, образующихся в результате химических превращений в волне горения.

Для синтеза пигментов шпинельного типа применялись оксиды: ZnO , MgO , Al_2O_3 , Co_2O_3 , Co_3O_4 квалификации «ч» и «хч». В качестве металла-восстановителя использовался порошок алюминия марки АСД-4. Механо-активацию шихт пигментов осуществляли в планетарной мельнице МЗ (45 г), объем барабанов которой составлял 10 дм^3 с загружаемой массой смеси в 50 г (масса смеси : масса шаров = 1 : 6). Синтез пигментов проводился на воздухе при атмосферном давлении. Смеси засыпались в стаканчики из металлической сетки диаметром 10, 20, 40, 60, 80, 90 мм, которые помещались в печь сопротивления. Пигменты на основе алюмокобальтовых шпинелей, с использованием шихт насыпной плотности, были получены в системах $\text{ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$. Для обеспечения стационарного режима послойного горения смесь подогревалась до температур $300\text{--}500^\circ\text{C}$, поджиг осуществлялся от электроспиральи с торца образца. Для контроля температуры подогрева и температур синтеза применялись вольфрам-рениевые термодпары, помещенные на поверхности и в центре образцов. Идентификацию исходных компонентов и продуктов реакций проводили при помощи рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-УМ1 (фильтрованное $\text{Co K}\alpha$ -излучение) и инфракрасной спектроскопии в области $1\,200\text{--}400\text{см}^{-1}$ на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 на приставке диффузного отражения в KBr, для изучения микроструктуры полученных пигментов использовалась растровая электронная микроскопия (Philips SEM 515).

Используя смеси оксидов металлов с алюминием, выступающим в качестве восстановителя, СВС методом с применением МА шихты в системе $\text{ZnO-MgO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ можно получить практически однофазный продукт реакции – шпинель состава $\text{Zn}_x\text{Mg}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$; $0 \leq y \leq 5$), что подтверждается рентгенофазовым анализом (рис. 1, кривая 3).

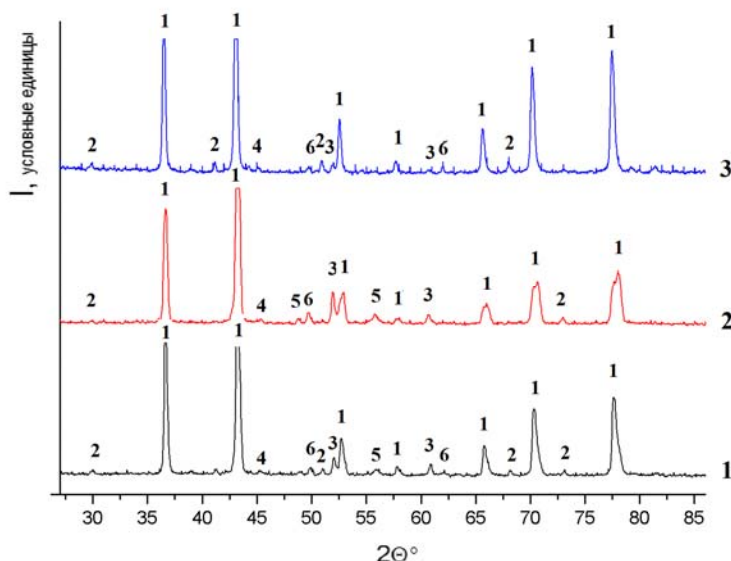


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов синтеза СВС-пигментов системы $\text{MgO-ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$: 1 – голубой пигмент (спиновый режим) без МА; 2 – темно-синий пигмент (спиновый режим) без МА; 3 – голубой пигмент (режим послойного горения) с МА, где 1 – шпинель $\text{Zn}_x\text{Mg}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{Al}_2\text{O}_4$, 2 – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3 – Co (Cubic); 4 – обращенная шпинель Co_2AlO_4 ; 5 – Co (Hexagonal); 6 – $\text{Mg}_5\text{Al}_4\text{O}_{11}$

Важной особенностью СВС тугоплавких пигментов является протекание одновременно двух и более параллельных реакций окисления алюминия (реакции 1–3), вызывающих разогрев шихты до температур синтеза самих шпинелей ($>1\,000^\circ\text{C}$), образующихся также с выделением тепла (реакция 4) (табл. 1).

В результате окисления алюминия наблюдается резкое повышение температур горения, значения которых превышают температуры плавления образующихся шпинелей (табл. 2). Так, например адиабатическая температура горения реакции 3 достигает $3\,174\text{ K}$ [2].

Для обеспечения спокойного стационарного горения при СВ-синтезе и предотвращения получения алюмошпинелей в расплавленном состоянии в шихту добавляют инертные вещества. В качестве инерта используется оксид Al_2O_3 , играющий в процессе синтеза двойную роль. При малых температурах синтеза он является инертным веществом, при высоких – исходным компонентом синтезируемых шпинелей.

Как показали исследования, при получении алюмокобальтового пигмента системы $\text{MgO-ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ СВС методом максимальная температура синтеза достигала $1\,600^\circ\text{C}$ за короткое время, при этом на образцах с диаметрами 10, 15 и 20 мм наблюдался плоский фронт (рис. 2, а), который нарушался с использованием образцов большего диаметра. Это приводило к искривлению фронта горения. Аналогичные результаты получе-

ны и в системе $\text{ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$. Искривление фиксировалось вольфрамовыми термопарами, помещенными в центр образца и с его поверхности. На рис. 2, б представлена винтообразная спиновая волна, полученная на образце диаметром 60 мм, реализующаяся в результате неустойчивого режима горения при недостаточном прогреве шихты. Спиновый очаг формируется за счет перераспределения температур в сечении образца. Очевидно, что в очаге и прилегающих к нему слоях температура выше средней, а вдали от него – ниже. Участки с повышенной температурой синтеза окрашены в темно-синий цвет.

Таблица 1

Реакции, протекающие в результате СВ-синтеза пигментов шпинельного типа

Стадии СВС процесса	Реакции СВС процесса	
I	Окисление алюминия	$4\text{Al}+3\text{O}_2=2\text{Al}_2\text{O}_3+3350 \text{ кДж}$ (1)
	Алюмотермические реакции	$\text{MeO}+2\text{Al}+\text{O}_2=\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Me}$ (2)
		$3\text{Co}_3\text{O}_4+8\text{Al}=4\text{Al}_2\text{O}_3+9\text{Co}+3983,2 \text{ кДж}$ (3)
II	Синтез шпинелей	$\text{MeO}+\text{Al}_2\text{O}_3=\text{MeAl}_2\text{O}_4$ (4), где $\text{Me}=\text{Co}, \text{Zn}, \text{Mg}$
III	Пост-процессы	$2\text{Co}+\text{O}_2=2\text{CoO}$ (5)
		$\text{MeO}+\text{Al}_2\text{O}_3=\text{MeAl}_2\text{O}_4$ (6)
		$\Gamma-\text{Al}_2\text{O}_3, \theta-\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ (7)

Таблица 2

Физические свойства алюмошпинелей

Формула	Кристаллическая сингония	$-\Delta H_{298}^\circ$ шпинелей, кДж/моль	Плотность, кг/м ³	$T_{\text{пл}}$, °С	Твердость по Моосу	Цвет
MgAl_2O_4 (шпинель)	кубич.	2307,8	3,58	2135	8	белый
CoAl_2O_4 (тенарова синь)	кубич.	1988,7	4,37	1960	>7	синий
ZnAl_2O_4 (ганит)	кубич.	2068,7	4,58	1930	7,5÷8	белый

Изучение микроструктуры образцов показало, что в результате послыного горения в процессе твердофазной реакции шпинель кристаллизуется в виде октаэдров и плоских треугольных пластинок с раздвоенными углами, являющимися двойниками срастания по плоскости {111} грани октаэдра. Изредка встречаются гексагональные кристаллы (рис. 3, а). В результате повышения температуры (~1 700–1 800°С) появляются участки поверхности, на которых происходит эпитаксиальное нарастание одного кристаллического материала на другой (рис. 3, б). Такие участки характерны как для темно-синих слоев образцов, полученных в спиновом режиме, так и для образцов с пониженным содержанием инерта в шихте. Эпитаксиальный рост слоев начинается с возникновения на подложке отдельных зароды-

шей, которые в дальнейшем разрастаются, образуя реберные формы скелетовидных кристаллов шпинели. Этот механизм роста можно отнести к ПК-механизму (пар–кристалл). Очень часто такие кристаллы возникают в условиях ускоренного роста [3].

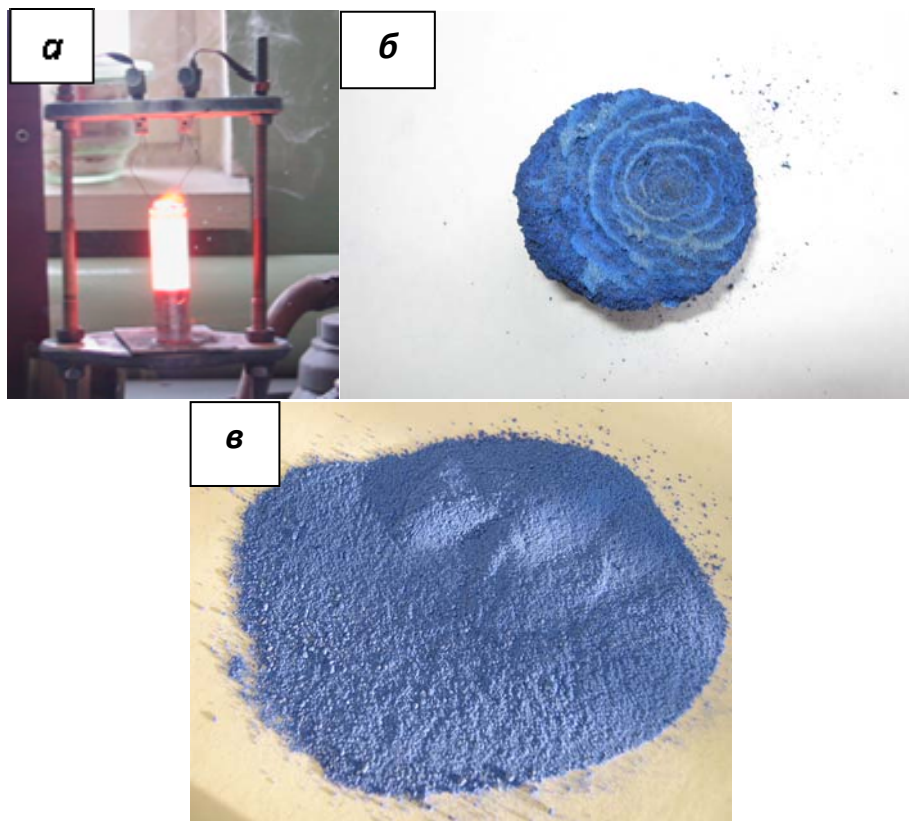


Рис. 2. Режим послойного горения ($\varnothing$ 20 мм) (а); винтообразная спиновая волна ($\varnothing$ 60 мм, поперечный разрез) (б); внешний вид пигмента системы $\text{MgO-ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$, синтезированный в режиме послойного горения (в)

Рентгенофазовый анализ темно-синего пигмента, полученного при температуре 1 800°C без использования механоактивации шихты (см. рис. 1, кривая 2), показал, что на больших углах происходит раздвоение дифракционных максимумов шпинели, что также свидетельствует о наличии двух модификаций шпинелей, имеющих схожие параметры кристаллических решеток. Известно, что процесс эпитаксии особенно легко осуществляется, если параметры обеих решеток различаются не более чем на 10% [3]. Кроме того, в образцах обнаруживается металлический кобальт, что нежелательно при получении пигментов.

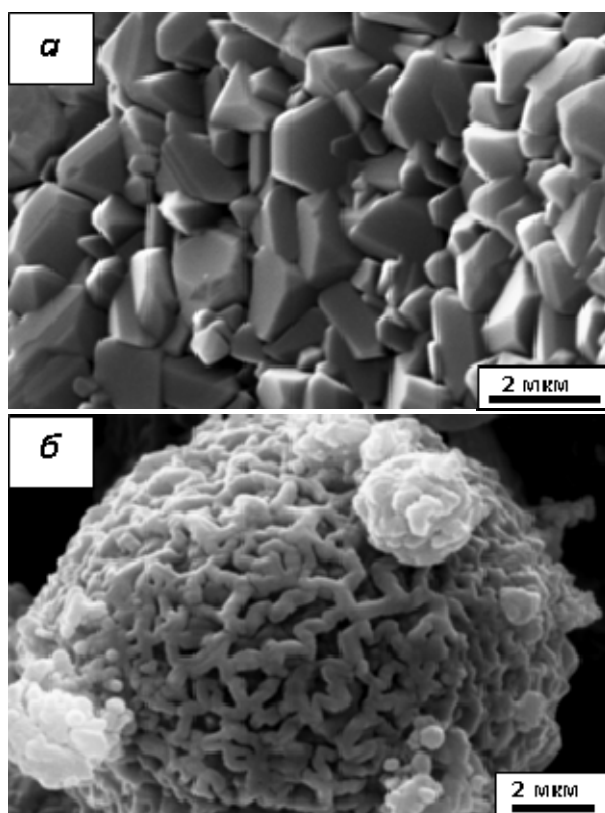
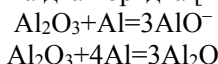


Рис. 3. Микрофотографии продуктов СВ-синтеза пигментов шпинельного типа системы $\text{MgO-ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$, исходная шихта которой состоит из смеси: ZnO , MgO , Al_2O_3 , Co_3O_4 , Al , где *a* – продукты синтеза пигмента в режиме послыонного горения ($\varnothing$ 20 мм); *б* – эпитаксиальный рост слоев шпинели в продуктах, синтезированных при повышенных температурах ($\varnothing$ 60 мм)

Из литературных данных известно, что уже при 1 600°C над оксидом алюминия наблюдаются продукты его диссоциации: $\text{Al}_2\text{O}_{(\Gamma)}$, $\text{AlO}^-_{(\Gamma)}$, O , $\text{Al}_{(\Gamma)}$, а с увеличением температуры и в присутствии алюминия летучесть Al_2O_3 повышается примерно на два порядка [4, 5]:



При синтезе пигментов из оксидов переходных металлов в условиях повышенных температур (~1 700–1 800°C), наряду с твердофазной реакцией образования, происходит также синтез шпинелей через газовую фазу. Высокие энтальпии образования алюмошпинелей из субоксидов алюминия благоприятствуют протеканию этих реакций [6]. Возможно образование частично обращенных шпинелей, для которых характерны темные цвета. На рис. 4. приведены ИК-спектры пигментов системы $\text{MgO-ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$, синтезированные при разных температурах. Температуры синтеза

зависят от соотношения $m\text{Al}_2\text{O}_3/m\text{Al}$ при постоянном содержании других компонентов, где m – массовая доля, %. Пигмент, полученный при температуре 1600°C , имеет структуру шпинели. При $686,8$ и $549,8\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к тетраэдрически- и октаэдрически координированным $[\text{CoO}_4]$ и $[\text{AlO}_6]$. С увеличением температуры синтеза наблюдается расщепление полосы поглощения при $549,8\text{ см}^{-1}$ на две составляющие, что связано, вероятно, с образованием шпинели не только по твердофазной реакции, но и через газовую фазу. При $465,5\text{ см}^{-1}$ проявляется колебание связи, принадлежащее $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. При 2000°C ($m\text{Al}_2\text{O}_3/m\text{Al} \leq 5,8$) происходит частичное разрушение шпинели с образованием корунда и оксида CoO ($674,5$ и $590,8\text{ см}^{-1}$) и частично обращенной шпинели ($1047,6\text{ см}^{-1}$). ИК-спектр серого корунда приведен на рис. 4. Возможно образование метастабильных фаз.

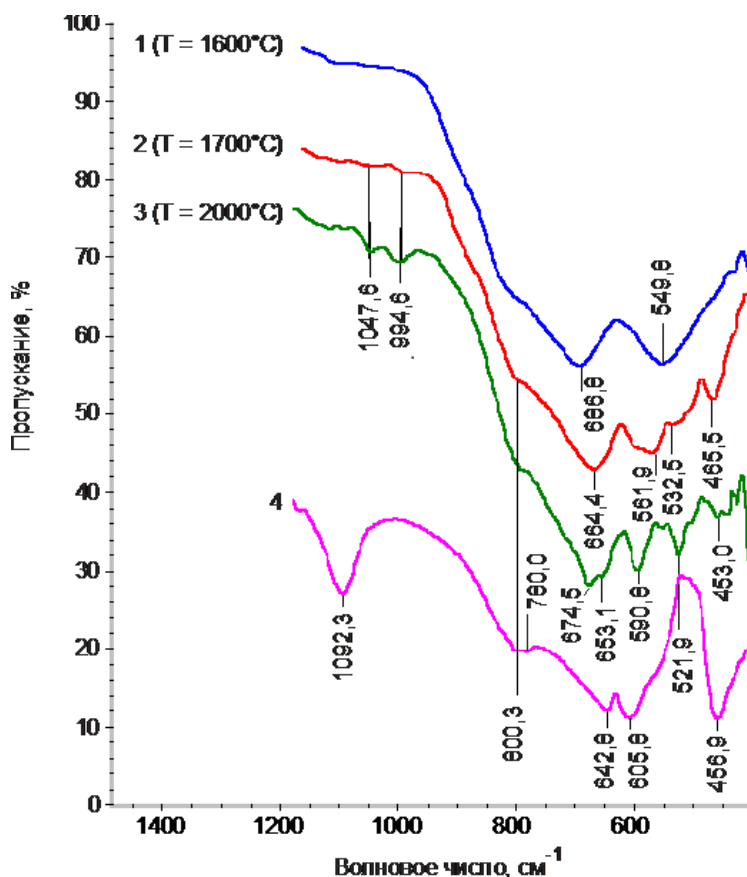
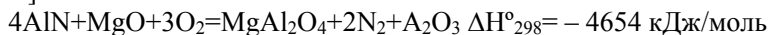


Рис. 4. ИК-спектры пигментов шпинельного типа системы $\text{MgO-ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$, синтезированные при разных температурах:

1 – 1600°C , 2 – 1700°C , 3 – 2000°C , 4 – серый корунд (для сравнения)

В результате механоактивации шихты продукты синтеза шпинелей из газовой фазы не обнаруживаются, что, по-видимому, связано с преобладанием термитных реакций СВС процесса над прямым окислением алюминия, возникновением зародышей новых фаз, приводящих к снижению температур синтеза шпинелей и уменьшению образования газообразных субоксидов алюминия. Тщательное перемешивание приводит к увеличению полноты синтеза шпинелей, что подтверждается рентгенофазовым анализом. В продуктах синтеза значительно уменьшается количество металлического кобальта, однако фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ сохраняется.

Известно, что в процессе горения нанопорошков алюминия, наряду с оксидом алюминия, образуется его нитрид ($\Delta H^\circ_{298} = +318,2$ кДж/моль) [7]. Однако, как показали исследования, в продуктах синтеза алюмошпинелей с использованием порошков различных марок (АСД-1, АСД-4, НПА) AlN не обнаружен, что, возможно, связано с образованием MgAl_2O_4 по реакции [Там же]:



Химический анализ продуктов синтеза пигментов шпинельного типа на определение связанного азота, производимый методом дистилляции по Кьельдалю, подтвердил отсутствие азота в образцах [8].

Таким образом, для получения пигментов чистых тонов в системе $\text{MgO-ZnO-CoO-Al}_2\text{O}_3$ необходимо проведение синтеза в режиме послыйного горения, что достигается МА и предварительным прогревом шихты. Оптимальная температура синтеза составляет 1600°C .

Литература

1. Масленникова Г.Н., Пищ И.В. Керамические пигменты. М. : ООО РИФ «Стройматериалы», 2009. 224 с.
2. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов. М. : Физматлит, 2013. 400 с.
3. Гиваргизов Е.И. Рост нитевидных и пластичных кристаллов из пара. М. : Наука, 1977. 304 с.
4. Куликов И.С. Раскисление металлов. М. : Metallurgy, 1975. 504 с.
5. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В., Логачев В.С., Коротков А.И. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М. : Наука, 1972. 294 с.
6. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. М. : Metallurgy, 1975. 416 с.
7. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П. и др. Горение нанопорошков металлов. Томск : Дельтаплан, 2008. 382 с.
8. Степин В.В., Курбатова В.И., Федорова Н.Д., Сташкова Н.В. Определение малых концентраций компонентов в материалах черной металлургии : справочник. М. : Metallurgy, 1987. 256 с.

Авторский коллектив:

Радишевская Нина Ивановна – канд. техн. наук, снс отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН (г. Томск, Россия). E-mail: vladrad95@mail.ru

Львов Олег Владимирович – инженер Отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН. E-mail: Lvov@vtomske.ru

Касацкий Николай Григорьевич – снс отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН (г. Томск, Россия). E-mail: combustion2005@yandex.ru

Назарова Анастасия Юрьевна – мнс отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН. E-mail: cay@sibmail.com

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 1 (3), 35–44. DOI: 10.17223/24135542/3/4

O.V. L'vov, A.Yu. Nazarova, N.G. Kasatsky, N.I. Radishevskaya

*Research Department for Structural Macrokinetics, Tomsk Scientific Center SB RAS
(Tomsk, Russia)*

Self-propagating high-temperature synthesis of spinel-containing pigments in the ZnO–MgO–CoO–Al₂O₃ system

The ceramic spinel-type pigments were obtained by the self-propagating high-temperature synthesis in the ZnO–CoO–Al₂O₃ and ZnO–MgO–CoO–Al₂O₃ systems. A stable mode of layered combustion is found to be observed for the small samples (10–20 mm in diameter) due to the uniform heating in a short time. The insufficient heating of the green mixture leads to the decrease in the stability of the stationary mode that passes into a spin mode for the small and large samples (60–90 mm in diameter). The spin effect is formed by the temperature redistribution in the cross-section of the sample. Dark color of the pigment indicates the higher temperatures and is connected with the partial destruction of the pigment. In the layered combustion ($T_{\max} = 1600^{\circ}\text{C}$) a spinel crystallizes as octahedrons and flat triangular plates during the solid-phase reaction. The temperature increase ($\sim 1700\text{--}1800^{\circ}\text{C}$) during the SHS process leads to the formation of aluminum suboxides and the epitaxial growth of spinel layers starting with the appearance of individual embryos on the substrate and developing according to the PC mechanism. The edge skeleton crystals are formed under conditions of the accelerated growth. The pigment synthesis temperature is determined by the ratio $m\text{Al}_2\text{O}_3/m\text{Al}$. The spinel is damaged to form corundum, cobalt oxide CoO and a partially inverse spinel at the temperatures $\geq 2000^{\circ}\text{C}$ ($m\text{Al}_2\text{O}_3/m\text{Al} \leq 5.8$). The mechanical activation of the green mixture leads to the fact that the synthesis products from the gas phase can not be found due to the predominance of the termite SHS-process reactions over the direct oxidation of aluminum, which are the leading SHS-process reactions and the appearance of new phase embryos that lead to the decrease in the spinel synthesis temperature. Intimate mixing of the green mixture increases the completeness of the spinel synthesis. The amount of metal cobalt is significantly reduced in the synthesis products, but the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase is maintained. During NPA combustion, aluminum nitride (AlN) is formed in the synthesis products. If aluminate spinels are obtained using the powders of different grades (ASD-1, ASD-4, NPA) then aluminum nitride is not formed, perhaps, due to the formation of MgAl_2O_4 from AlN. The absence of fixed nitrogen in the pigments is confirmed by the Kjeldahl distillation method. The composition of the products is confirmed by the X-ray and IR spectroscopic analysis.

Keywords: spinel; ceramic pigments; aluminum, SHS.

References

1. Maslennikova G.N., Pishch I.V. Ceramic Pigments. M.: OOO RIF "Stroimaterialy", 2009. 224 p.
2. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for the Synthesis of Materials. M.: FIZMATLIT, 2013. 400 p.

3. *Givargizov E.I.* Growth of Filamentary and Ductile Crystals from the Vapor. M.: Nauka, 1977. 304 p.
4. *Kulikov I.S.* Metal Deoxidation. M.: Metallurgy, 1975. 504 p.
5. *Pokhil P.F., Belyaev A.F., Frolov Yu.V., Logachev V.S., Korotkov A.I.* Combustion of Powdered Metals in Active Media. M.: Nauka, 1972. 294 p.
6. *Ruzinov L.P., Gulyanitsky B.S.* Equilibrium Conversion of Metallurgical Reactions. M.: Metallurgy, 1975. 416 p.
7. *Gromov A.A., Khabas T.A., Ilyin A.P., etc.* Combustion of Metal Nanopowders. Tomsk.: Deltaplan, 2008. 382 p.
8. *Stepin V.V., Kurbatova V.I., Fedorova N.D., Stashkova N.V.* Determination of Small Concentrations for the Material Components in the Iron and Steel Metallurgy. Reference Book. M: Metallurgy, 1987. 256 p.

Information about authors:

Radishevskaya Nina I., PhD in Technical Sciences, Senior Researcher at the Department for Structural Macrokinetics of Tomsk Scientific Center, SB RAS. (Tomsk, Russia). E-mail: vladrad95@mail.ru

L'vov Oleg V., Engineer at the Department for Structural Macrokinetics of Tomsk Scientific Center, SB RAS (Tomsk, Russia). E-mail: Lvov@vtomske.ru.

Nazarova Anastasiya Yu., PhD in Technical Sciences, Junior Researcher at the Department for Structural Macrokinetics of Tomsk Scientific Center, SB RAS (Tomsk, Russia). E-mail: cay@sibmail.com

Kasatsky Nikolay G., Senior Researcher at the Department for Structural Macrokinetics of Tomsk Scientific Center, SB RAS (Tomsk, Russia). E-mail: combustion2005@yandex.ru

УДК 546.837+621.3.015
DOI: 10.17223/24135542/3/5

**Ю.И. Сухарев¹, И.Ю. Апаликова², В.О. Апаликов³,
Ю.Д. Мещерякова³,
О.В. Леонова³, И.А. Засоба²**

¹ГОУ ВПО «Челябинский государственный университет» (г. Челябинск, Россия)

²ФГКБОУ ВПО Филиал военного учебно-научного центра Военно-воздушных сил
«Военно-воздушная академия» (г. Челябинск, Россия)

³ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (г. Челябинск, Россия)

Периодический характер тока самоорганизации в оксигидратной среде

Рассматривается математическая модель формирования гелевой мембраны на основе электрофоретической модели геля. Приводятся данные эксперимента (измерения самопроизвольного тока, вызываемого поляризованным двойным электрическим слоем геля), которые позволяют утверждать, что данная модель не противоречит эксперименту. На основе экспериментальных данных и вычислений модели делается вывод, что постоянное магнитное поле изменяет характер взаимодействия фрагментов геля друг с другом, что сказывается на величине измеряемого в эксперименте тока.

Ключевые слова: оксигидратные гелевые системы; коллоидные кластеры; самопроизвольный пульсационный поток; диффузный двойной электрический слой; топологический континуум; диссоциативно-диспропорциональный механизм; теория Уитни; геометрия каустик.

Введение

Рассмотрим самые общие коллоидно-физические представления, чтобы исследовать поведение ионных потоков в объёме коллоида. Заметим [1], что макромолекулярные коллоидные конструкции оксигидратов окружены поляризованным диффузным двойным электрическим слоем (ДЭС). В гель нередко помещают электролит, например раствор собственной соли, и, как это установлено (например, [2]), происходит взаимодействие геля оксигидрата как с раствором собственной соли, так и с молекулами воды. Это взаимодействие может приводить к образованию и поглощению определённого количества ионов. Двойной электрический слой образуется в силу того, что часть ионов включается в матрицу геля, в то время как ионы противоположного знака остаются в межмицеллярной жидкости и образуют вокруг макромолекулы диффузный слой.

Огромные макромолекулы геля, как это установлено квантовохимическими расчётами, образуют большое число разнообразных конформеров, форма и даже структура которых может изменяться под воздействием внешней среды даже при комнатной температуре [Там же]. Поэтому уже при 298 градусах

Кельвина макромолекулярные структуры могут перестраиваться. Вследствие этого часть диффузного слоя ионов противоположного знака может уходить вовне вовсе либо, наоборот, поглощаться извне. Причины этого – термодинамические: при макромолекулярных конформерных перестройках потенциальная энергия окружающих ДЭС стремится к минимизации. Это может достигаться выплеском ионных потоков, колебательно-вращательным движением макромолекул геля или связыванием их в новых ДЭС.

Сам по себе гель имеет сетчатую структуру, которая, возможно, в силу полимеризации гелевых фрагментов изменяется. Не всякие фрагменты геля могут свободно передвигаться в объёме. Следовательно, появляются условия для возникновения осмотического давления, воздействующего на ионы.

Таким образом, в гелевых образцах наблюдается сложная система движения – как линейно-перемещательного, так и колебательного, как крупных молекулярных образований (микроэлектрофорез [3–9]), так и ионного потокового перемещения внутри или вокруг этих фрагментов. Возможно самопроизвольное возникновение электрического поля, если справедливы предположения об осмотическом влиянии заряженных частиц. Следовательно, возможна и экспериментальная регистрация микротоков в системе во времени. Такая динамическая система со временем будет также эволюционировать вследствие развития в оксигидрате процессов полимеризации – деструкции. Отметим, что геометрическая форма геля (форма электрохимической ячейки) очень сильно, если не определяюще, характеризует величину возникающей разности потенциалов в гелевой системе, так как линейная скорость потока ионов зависит от нормального сечения гелевой ячейки. Форма же их может быть весьма разнообразной, зависящей от самых неожиданных факторов или вовсе случайной.

Экспериментальная часть

Гели оксигидрата циркония синтезировали из солей оксихлорида циркония путем добавления в систему раствора едкого натра или аммиака при определенных условиях: $\text{pH} = 9,25$; количество вводимого циркония $n = 0,00094$ моль.

Прибор для измерения импульсного поляризационного тока состоял из полой трубки, на концах которой закрепляли круглые платиновые электроды ($R = 0,4$ см). Контакты электродов подключали к электронному регистрирующему блоку (рис. 1). Свежеприготовленный гель помещали в полую трубку. Расстояние между электродами принимали равным 7,0 см или меньше. При этом ячейка, содержащая гель, замыкалась практически коротко, т.е. выходное сопротивление было очень небольшим. Электроток, возникающий в системе, измеряли на специальном электронном оборудовании [8] с частотой опроса системы 5 раз в секунду. Эксперимент проводили в течение 6 ч.

Трубку с оксигидратом помещали в систему круговых постоянных магнитов (напряженность поля магнитов системы A была равна $H_A = 900$ Э, система магнитов $B-H_B = 600$ Э), а затем закрепляли на механической качающейся мешалке для предотвращения расслоения гелевой системы. Процесс термостатировали ($T = 303\text{K}$).

Результаты и их обсуждение

Экспериментально обнаружено (рис. 2), что между электродами возникает пульсационный ток. В оксигидратных гелевых системах (оксигидрата циркония) (ГОЦ), как нами показано ранее [1–5], колебательно-вращательные ионно-молекулярные потоки вызываются огромным множеством относительно редких стохастических трансформаций макромолекул геля (конформерные переходы при 298 K), которые, оставаясь координатно малоподвижными (если рассматривать координату их центра масс) в пространстве ячейки (вследствие своей огромной массы), непрерывно «накачивают» постоянно возобновляемые (колебательные) ионно-диффузионные потоки в геометрически вытянутом объеме геля. Эти потоки образуются из геометрически видоизменяющихся ДЭС, окружающих конформеры. В этом состоит смысл и своеобразие диффузии Арнольда [9] в гелях. Эти переходы можно рассматривать как периодические толчки, или возмущения, гелевой системы.

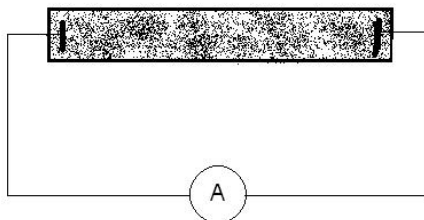


Рис. 1. Электрохимическая ячейка, содержащая оксигидратный осадок

Известно [10], что в общем случае любая динамическая система имеет неустранимую область стохастичности в фазовом пространстве. Фактически это классические представления Ланжевена [10]. Гамильтониан такой колебательно-вращательной ионно-молекулярной коллоидно-химической системы можно записать в форме $H = H_0(I) + \varepsilon V(I, \theta, t)$, где $I, \theta - N_0$ – мерные векторы. Такая система имеет $N = N_0 + 1/2$ степеней свободы, причем $1/2$ относится к переменной t (время). В общем случае часть гамильтониана $H_0(I)$ имеет сепаратрисы, поэтому возмущение εV , разрушая их, образует стохастические слои при любых ε . Дальнейшая судьба стохастических траекторий определяется тем, какова топология слабого хаоса коллоидно-химической системы в фазовом пространстве.

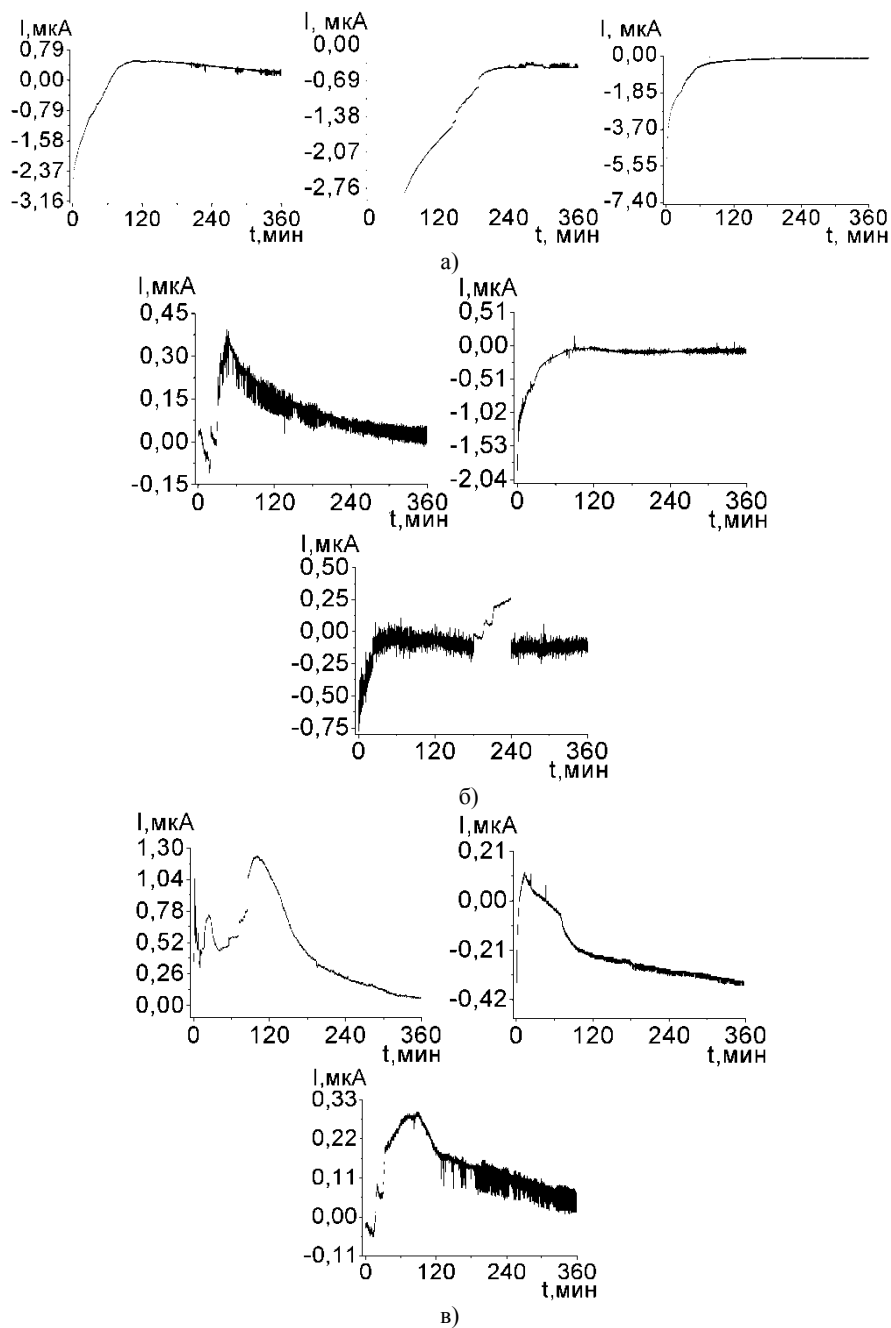


Рис. 2. Изменение тока поляризации гелей ГОЦ, синтезированных в трех параллелях: а) магнитное поле напряженностью 900 эрстед, б) магнитное поле напряженностью 600 эрстед, в) магнитное поле отсутствует; образец синтезировали при $pH = 9,25$; длина трубки $L = 7$ см; количество ГОЦ в трубке $n = 0,00094$ моль

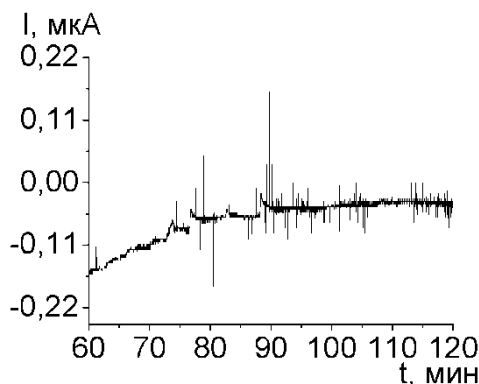


Рис. 3. Фрагмент экспериментальной кривой, отражающей наличие больших выбросов тока. Выборочная кинетическая кривая электрического тока самоорганизации оксигидрата циркония, pH = 9,00; $n = 0,00235$ моль; $L = 1$ см, 0,5 см; $T = 284$ К

Практически гиперболический рост поляризационного тока от времени отмечается для образцов, помещенных в магнит наибольшей напряженности (табл. 1). Образцы ГОЦ, помещенные в магнит меньшей напряженности, имеют тот же гиперболический характер выплеска (роста) тока, однако ток поляризации после достижения некоторого максимального значения начинает экспоненциально уменьшаться. При этом идет смена знака тока, т.е. фактически наблюдается перезарядка электродов или ДЭС гелевой фазы (рис. 2, в). Эффект перезарядки ДЭС геля, не подвергнутого магнитному воздействию, выражен значительно сильнее (рис. 2, в).

Для количественной характеристики выплеска тока ГОЦ в данных экспериментах рассчитали некоторую величину ΔI мкА по модулю между верхними и нижними значениями выплесков тока на приведенных графиках (табл. 1).

Таблица 1
Разность максимального и минимального значения тока по модулю

Напряженность магнитного поля, H , Э	ΔI , мкА		
0	1,18	0,57	0,35
600	0,49	1,84	0,99
900	13,46	3,21	6,94

Таким образом, наибольший диапазон токовых значений ΔI мкА отмечается для гелей, подвергнутых воздействию магнитным полем большей напряженности. Вероятно, это связано с ориентационным эффектом мезофазоподобных участков геля в условиях магнитного поля, в результате чего выброс заряженных частиц, связанных в ДЭС и определяющих появление тока, является однонаправленным. Таким образом, наблюдается эффект

суммации выплеска ионов. Или же при этом появляются удлинённые связанные диполи гелевых фрагментов, имеющих большую поляризацию ДЭС.

Удлиненные токовые выплески представлены на рис. 3. Попробуем аналитически описать явление токовых выплесков, построив алгоритмическую модель данной задачи пока без магнитного поля.

Синхронизация периодических оксигидратных систем

Синхронизация нелинейных колебаний – одно из фундаментальных явлений природы, которое можно рассматривать как простейший пример самоорганизации взаимодействующих нелинейных систем. Под синхронизацией в гелевой системе мы понимаем установление некоторых соотношений между характерными временами токовых выплесков, частотами или фазами колебаний парциальных подсистем в результате их взаимодействия. В рамках классической теории синхронизации различают вынужденную синхронизацию, т.е. синхронизацию автоколебаний внешним воздействием или сигналом, и взаимную синхронизацию, наблюдающуюся при взаимном влиянии двух автоколебательных подсистем (близко расположенных множеств). В обоих случаях проявляются одни и те же эффекты, связанные с двумя классическими механизмами синхронизации: захватом собственных частот (и, собственно, фаз) колебаний или же подавлением одной из двух независимых частот квазипериодических колебаний.

Колебательно-вращательные ионно-молекулярные потоки вызываются относительно редкими стохастическими трансформациями макромолекул геля, которые, оставаясь малоподвижными (если рассматривать координату их центра масс) в пространстве ячейки (вследствие своей огромной массы), непрерывно «накачивают» ионно-диффузионные потоки в геометрически вытянутом объеме геля [12].

С формально-математической точки зрения эффект синхронизации состоит в том, что два характерных собственных временных масштаба взаимодействующих колебательных систем, которые в отсутствие связи являются независимыми, при взаимодействии оказываются целочисленно кратными или рационально связанными. При этом важно, что эта кратность оказывается фиксированной в некоторой конечной области значений параметров системы, называемой областью синхронизации [10]. Это может быть и объем гелевой фазы в удлинённой электрохимической ячейке. Размеры этой области пока оценивать не будем.

Отсюда следует важнейшая особенность явления синхронизации оксигидратного геля: в любом нормальном сечении электрохимической ячейки ионно-молекулярные потоки (или сечения Пуанкаре) структурно очень близки (практически инвариантны).

Таким образом, если поместить неподвижный гелевый образец (без механического перемешивания), например оксигидрата циркония, в электрохимическую ячейку, то можно визуально наблюдать за всеми макромолекулярными гелевыми превращениями в его объеме, если найти возможность

регистрировать каким-то образом изменения вторичных ионно-молекулярных потоков только в некотором сечении геля в динамике.

Попробуем построить математическую модель этого явления в достаточно общем виде.

Математическая задача моделирования

Пусть к свежеприготовленному гелю добавлен электролит – например, раствор собственной соли. Ионы разных знаков будут оседать (адсорбироваться) на больших фрагментах коллоидных частиц, компенсируя заряды друг друга. Таким образом, в сравнительно свободном перемещении частиц будет участвовать лишь небольшое количество из общего числа ионов или влияние поля на движение частиц будет невелико. Нас интересует принципиальная возможность явления, а не точный количественный результат, определение тех или иных параметров. Следовательно, будем считать, что все параметры, связанные с движением ионов, или постоянны, или линейны (линеаризованы). Ограничимся поэтому простой линейной моделью. Как будет показано ниже, этот подход не лишен определённой предсказательной силы.

Согласно [11], потоки зарядов I_+ и I_- в отсутствие градиентов температуры и химических потенциалов определяются соотношениями

$$\begin{aligned} I_+ &= L_{11}grad\varphi + L_{12}gradP \\ I_- &= \tilde{L}_{11}grad\varphi + \tilde{L}_{12}gradP, \end{aligned} \quad (1)$$

где φ – электрический потенциал; P – осмотическое давление, которое возникает в силу «сетчатости» структуры геля; L_{11} – коэффициент электропроводности для потока заряженных частиц со знаком «+»; L_{12} имеет значение электроосмотического потока положительно заряженных частиц; $\tilde{L}_{11}$ и $\tilde{L}_{12}$ – соответствующие коэффициенты для отрицательно заряженных ионов.

Токи I_+ и I_- могут быть различными, и это может приводить к накоплению заряда.

Уравнение непрерывности для концентраций с выделенной отдельно диффузией имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_+}{\partial t} + div \vec{j}_+ &= D\Delta n_+ \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} + div \vec{j}_- &= D\Delta n_- \end{aligned}, \quad (2)$$

где $\vec{j}_+$ и $\vec{j}_-$ – плотности токов ионов соответствующих знаков; $D\Delta n$ – диффузия; D – коэффициент диффузии; Δ – оператор Лапласа. Заметим, что j и I имеют разные размерности. Поэтому разделим I_+ и I_- на площадь сечения, которую будем считать постоянной, и из (2) получим соотношения

$$\vec{j}_+ = l_{11}grad\varphi + l_{12}gradP$$

$$\vec{j}_- = l_{21}grad\varphi + l_{22}gradP, \quad (3)$$

где все коэффициенты даются в отношении к площади поперечного сечения.

Подставим выражения для плотностей токов (3) в уравнения непрерывности (2):

$$\begin{cases} \frac{\partial n_+}{\partial t} + l_{11}\Delta\varphi + l_{12}\Delta P = D\Delta n_+ \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} + l_{21}\Delta\varphi + l_{22}\Delta P = D\Delta n_- \end{cases} \quad (4)$$

Осмотическое давление P определяется формулой $P = inRT$, где i – некое число; n – концентрация вещества, создающего осмотическое давление; $R = k_B N_A$ – универсальная газовая постоянная; T – температура. В условиях эксперимента изменяется только концентрация, следовательно, мы можем считать, что давление прямо пропорционально разности концентраций ионов, $P = \alpha(n_+ - n_-)$.

$$\begin{cases} \frac{\partial n_+}{\partial t} + l_{11}\Delta\varphi + \tilde{l}_{12}(n_+ - n_-) = D\Delta n_+ \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} + l_{21}\Delta\varphi + \tilde{l}_{22}(n_+ - n_-) = D\Delta n_- \end{cases} \quad (5)$$

где постоянный множитель α учтён в новом коэффициенте.

Уравнение Пуассона (без краевых условий) имеет вид $\Delta\varphi = 4\pi(n_+ - n_-)$.

Подставляя это выражение в (5), имеем

$$\begin{cases} \frac{\partial n_+}{\partial t} + \tilde{l}_{11}(n_+ - n_-) + \tilde{l}_{12}(n_+ - n_-) = D\Delta n_+ \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} + \tilde{l}_{21}(n_+ - n_-) + \tilde{l}_{22}(n_+ - n_-) = D\Delta n_- \end{cases} \quad (6)$$

Вычтем уравнения (6) друг из друга и введём обозначение $u = n_+ - n_-$. В результате получим уравнение

$$\frac{\partial u}{\partial t} + (\tilde{l}_{11} - \tilde{l}_{21})u + (\tilde{l}_{12} - \tilde{l}_{22})u = D\Delta u. \quad (7)$$

Добавив к этому уравнению краевые и начальные условия, получим замкнутую краевую задачу.

Будем считать, что поток ионов движется к электроду и создает мгновенную разность потенциалов на нем (в замкнутом контуре проводника первого рода, см. рис. 1). Следовательно, на границе области необходимо поставить

краевое условие конвекции – условие третьего рода, $\left(\frac{\partial u}{\partial x} - \lambda u\right)\Big|_{x=0} = 0$, так

как мы будем считать, что электрод расположен при $x = 0$. Всю область, в которой решается задача, будем считать неограниченной, $x \in [0; +\infty)$. Такие геометрические размеры удобно приписать области, так как все явления, указанные в вводной части и которые мы можем зафиксировать, происходят лишь в узком слое близ электрода длиной примерно 10^{-6} м [12]. В сравнении

с геометрическими размерами электрохимической ячейки (около 10 см) характерный размер можно считать малым, а всю область – бесконечно большой. Что касается начального условия, то можно считать, что оно нам известно и представляет собой функцию $u|_{t=0} = u_0(x)$. Таким образом, задача окончательно принимает вид

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} + au = (D-b)\Delta u, & x \in [0; +\infty), t \in [0; +\infty) \\ \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=0} = \lambda u|_{x=0}, \quad u|_{x \rightarrow +\infty} = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow +\infty} = 0 \\ u|_{t=0} = u_0(x) \end{cases} \quad (8)$$

Заметим, что в (8) разность $D-b$ может быть и положительна, и отрицательна. Положительная разность означает, что диффузия ионов подавляет разделение зарядов в силу осмотического давления. Отрицательная – осмотическое давление более сильно, чем диффузия, и, если есть хоть небольшое отклонение разности зарядов от нуля, то эта разность будет нарастать.

Мы ограничимся рассмотрением случая, когда $D-b > 0$. Число α по смыслу задачи положительно. Отметим, что задача (8) хорошо исследована, теоремы единственности, существования и способ построения решения можно найти, например, в [10].

Ток, который находится экспериментально, представляет собой градиент разности концентраций: $\bar{j} = grad(n_+ - n_-)$.

$$j = \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=0}.$$

На границе области

Сначала рассмотрим такую модельную задачу: пусть начальное отклонение $u_0 = A\delta(x - x_0)$, где $x_0 \in (a; b)$. Тогда вся задача (8) принимает вид

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} + au = B\Delta u, \quad B > 0, a > 0, \quad x \in [0; \infty), t \in [0; +\infty) \\ \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=0} = \lambda u|_{x=0}, \quad \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow +\infty} = 0, \quad u|_{x \rightarrow +\infty} = 0 \\ u|_{t=0} = A\delta(x - x_0) \end{cases} \quad (9)$$

Будем искать решение в виде $u = v \exp(-at)$, где v – новая неизвестная функция. Решение (9) относительно функции v может быть представлено в виде [10]:

$$v(x, t) = \frac{A}{\sqrt{4\pi Bt}} \left\{ \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{4Bt}\right) + \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{4Bt}\right) - 2\lambda \int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{(x+x_0+\xi)^2}{4Bt}\right) - \lambda \zeta \} d\zeta \right\}. \quad (10)$$

Так как нас интересует ток при $x = 0$ и мы можем зарегистрировать только этот ток, то

$$v(x, t) = \frac{A}{\sqrt{\pi B t}} \left\{ \exp\left(-\frac{x_0^2}{4Bt}\right) - \lambda \int_0^{+\infty} \exp\left(-\frac{(x_0 + \xi)^2}{4Bt} - \lambda \xi\right) d\xi \right\}. \quad (11)$$

Вычисляя интеграл, получим

$$v(x, t) = \frac{A}{\sqrt{\pi B t}} \left\{ \exp\left(-\frac{x_0^2}{4Bt}\right) - \frac{\lambda}{2} \left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x_0}{4\lambda B t} + \frac{1}{2}\right)\right) \exp(-\lambda x_0 - \lambda^2 B t) \right\}, \quad (12)$$

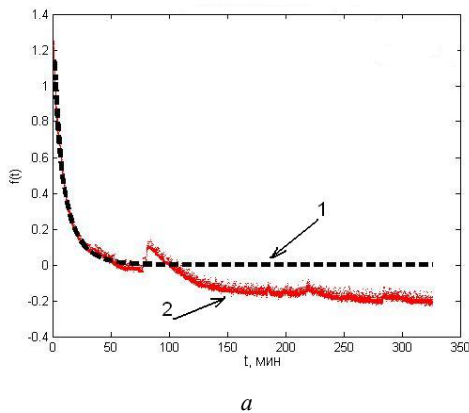
где $\operatorname{erf}(x)$ – функция ошибок Лапласа. Заметим, что второе слагаемое достаточно быстро убывает с ростом времени, а так как промежуток времени в экспериментах обычно не мал, то слагаемым можно пренебречь – по крайней мере, для несложных и грубых оценок.

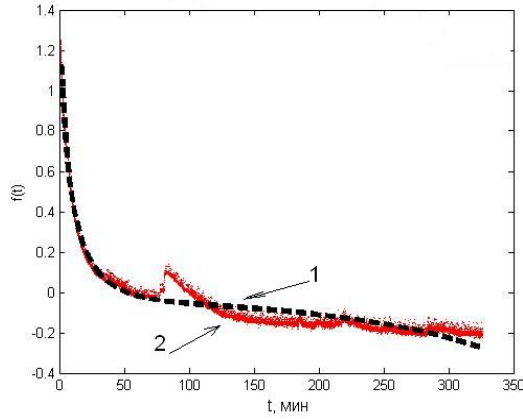
Так как ток $j \approx v(t)e^{-at}$, то мы можем написать

$$j \approx \frac{A}{\sqrt{\pi B}} \frac{\exp\left(-\frac{x_0^2}{4Bt} - at\right)}{\sqrt{t}}. \quad (13)$$

Исходя из графиков экспериментальных кривых (рис. 2, 3, 4) зависимости регистрируемого тока или ионных потоков от времени и считая, что он содержит только «последствия» возникшей флуктуации заряда, мы можем вычислить коэффициенты α и $\frac{x_0^2}{4B}$. Обозначим их как $K_1 = \frac{x_0^2}{4B}$ и $K_2 = -\alpha$ и будем подбирать методом наименьших квадратов. Коэффициент K_2 вряд ли может быть отрицателен, так как это будет соответствовать случаю, когда заряды при движении под действием электрического поля (т.е. при движении к компенсации) стали бы разделяться. Положительный коэффициент K_1 соответствует случаю разделения зарядов под действием осмотического давления.

Подбор коэффициентов K_1, K_2 методом наименьших квадратов показан на рис. 4.





б

Рис. 4. Подбор коэффициентов методом наименьших квадратов. Пунктирная линия (1) – подбор методом наименьших квадратов, серые точки (2) – экспериментальные данные. По оси абсцисс отложено время в минутах, по оси ординат обоих графиков – значения токов в безразмерных единицах

Рис. 4, а соответствует подбору по формуле

$$j \approx \frac{A}{\sqrt{\pi B}} \frac{\exp\left(-\frac{x_0^2}{4Bt} - at\right)}{\sqrt{t}}. \quad (14)$$

Рис. 4, б соответствует подбору по формуле

$$\frac{Ae^{-at}}{\sqrt{\pi Bt}} \left\{ \exp\left(-\frac{x_0^2}{4Bt}\right) - \frac{\lambda}{2} \left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x_0}{4\lambda Bt} + \frac{1}{2}\right)\right) \exp(-\lambda x_0 - \lambda^2 Bt) \right\}. \quad (15)$$

Оценки для рис. 4, а дают: $A = 2,5183$; $b = 0,000923$ (1/с); $\frac{x_0^2}{4B} = 46,062$ (с).

Рис. 4, б позволяет оценить и величину λ , которая получается отрицательной (соответствует отталкиванию зарядов). Для рис. 4, б: $A = 2,6198$; $b = 0,000595$ (1/с); $\frac{x_0^2}{4B} = 37,806$; $\lambda = -0,0957$ (1/м).

Проведённый расчёт, как и сама модель, не отличается точностью, но даёт верные оценки, например величины коэффициентов диффузии: как следует из [12], значение $x_0 \times 10^{-6}$. При этом коэффициент диффузии ионов в геле оценивается величиной $D \times 10^{-12} - 10^{-13}$, м²/с, что соответствует литературным данным [1]. Кроме того, существует ряд всплесков, не следующих из предложенной выше картины и требующих описания, которое бы не следовало из предложенных выше вычислений – это отдельное физико-химическое явление.

В том случае, если график решения (9) более сложен, можно считать, что точек разделения заряда несколько. В этом случае u_1 можно искать в виде

$$u_1 = \sum_{k=1}^N \left[\left(\frac{A_k e^{-at}}{\sqrt{\pi Bt}} \right) \left\{ \exp\left(-\frac{x_{0k}^2}{4Bt}\right) - \frac{\lambda}{2} \left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x_{0k}}{4\lambda Bt} + \frac{1}{2}\right)\right) \exp(-\lambda x_{0k} - \lambda^2 Bt) \right\} \right]. \quad (16)$$

Отметим, что расчёт графика при $N = 2$ нами также проведён. Достигнутая точность выше. Оценка для параметров мало отличается от предложенных к рис. 4: $A_1 = 2,5050$; $b = 0,000497$ (1/с); $\frac{x_{01}^2}{4B} = 43,446$ (с); $\lambda = -0,0921$ (1/м); $A_2 = 0,8076$; $\frac{x_{02}^2}{4B} = 29,418$ (с).

Заключение

Пulsационный характер токовых (потоковых) выплесков ОГЦ определяется конформационными перестройками оксигидратной матрицы. Следствием конформационной неустойчивости является изменение поляризации ДЭС гелевых частиц, что проявляется в виде периодических выплесков электротока.

Математическая модель учитывает периодическое, толчковое возмущение гелевой системы, что определяет удлиненные, пиковые токовые выплески.

Литература

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. М. : Наука, 1974. С. 378.
2. Сухарев Ю.И., Марков Б.А. Нелинейность гелевых оксигидратных систем. Екатеринбург : УрО РАН, 2005. 468 с.
3. Духин С.С., Дерягин Б.В. Электрофорез. М. : Наука, 1976. 328 с.
4. Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю., Кострюкова А.М., Рябухин А.Г. Электрофоретические исследования периодических сорбционных характеристик оксигидрата иттрия и циркония // Известия Челябинского научного центра Уральского отделения Российской Академии наук. 2003. № 4 (21). С. 121–125.
5. Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю., Кострюкова А.М., Марков Б.А. Теоретическое рассмотрение электрофоретических периодических характеристик гелей оксигидрата иттрия и циркония // Известия Челябинского научного центра Уральского отделения Российской академии наук. 2003. № 4 (21). С. 125–130.
6. Марков Б.А., Сухарев Ю.И., Сухарева И.Ю. Самоорганизация гелей в потенциале Леннарда – Джонса // Известия Челябинского научного центра Уральского отделения Российской академии наук. 2004. № 3 (24). С. 86–91.
7. Сухарев Ю.И., Юдина Е.П., Сухарева И.Ю. Влияние электрического и магнитного полей на оптические свойства гелей оксигидрата иттрия // Известия Челябинского научного центра Уральского отделения Российской академии наук. 2002. № 4. С. 127–132.
8. Sukharev Yu.I., Markov B.A., Prokhorova A.Yu., Lebedeva I.Yu. Spontaneous pulsating current in zirconium oxyhydrate gels // WSEAS TRANSACTIONS ON CIRCUITS AND SYSTEMS. Is. 11, Vol. 4. November 2005. ISSN: 1109-2734. P. 1477–1484.
9. Сухарев Ю.И. Коллоидно-химический вариант механизма диффузии Арнольда // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». 2007. Вып. 8, № 3 (75). С. 89–94.

10. Анищенко В.С., Астахов В.В., Владивасова Т.К. и др. Нелинейные эффекты в хаотических и стохастических системах. Москва ; Ижевск : Институт компьютерных исследований, 2003. 544 с.
11. Свешников А.Г., Боголюбов А.Н., Кравцов В.В. Лекции по математической физике. М. : Изд-во МГУ, 1993. 352 с.
12. Sukharev Yu.I., Krupnova T.G., Yudina E.P., Lebedeva I.Yu. Concerning the interconnections of self-organizing oxyhydrate gels and their experimental determination // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2007. 300. С. 281–286.

Авторский коллектив:

Апаликов Виталий Олегович – студент группы АТ-269 кафедры «Эксплуатация автомобильного транспорта» автотракторного факультета Южно-Уральского государственного университета (г. Челябинск, Россия). E-mail: apalikov74ru@yandex.ru

Апаликова Инна Юрьевна – кандидат хим. наук, доцент кафедры общетехнических дисциплин. ФГКБОУ ВПО Филиал Военного учебно-научного центра Военно-воздушных сил «Военно-Воздушная Академия» (г. Челябинск, Россия). E-mail: Apal-inna@yandex.ru

Леонова Ольга Владимировна – магистр группы АТ- 168 автотракторного факультета Южно-Уральского государственного университета (г. Челябинск, Россия). E-mail: lov-62@mail.ru

Мещерякова Юлия Дмитриевна – магистр АТ-267 автотракторного факультета Южно-Уральского государственного университета (г. Челябинск, Россия). E-mail: meshcheryakovay@bk.ru

Сухарев Юрий Иванович – профессор, академик РАЕН, д-р. хим. наук, профессор кафедры химии твёрдого тела и нанопроцессов. ГОУ ВПО «Челябинский государственный университет» (г. Челябинск, Россия). E-mail: sucharev74@mail.ru

Засоба Игорь Александрович – курсант группы КО-223, факультет № 2. ФГКБОУ ВПО Филиал Военного учебно-научного центра Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия» (г. Челябинск, Россия). E-mail: koksl96@yandex.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 1 (3), 45-59. DOI: 10.17223/24135542/3/5

**Yu.I. Sukharev¹, I.J. Apalikova², V.O. Apalikov³,
J.D. Meshcheryakova³, O.V. Leonova³, I.A. Zasoba²**

¹*Chelyabinsk State University (Chelyabinsk, Russia)*

²*Branch of the Military Training and Research Center of the Air Force (Chelyabinsk, Russia)*

³*South-Ural State University (National Research University) (Chelyabinsk, Russia)*

Periodic formation current self-organization in oxyhydrate environment

The gel samples of zirconium oxyhydrate a complicated system of motion (linear peremeschatelnogo and vibrational-rotational) of large macromolecular structures (microelectrophoresis) and the ion stream directed movement inside or around them. In addition to molecular conformational motion exists and translational movement of the gel macromolecules of a different nature. Therefore, it seems quite real occurrence of the potential difference on platinum electrodes and, therefore, the possibility of experimental micro-registration system in time. In this paper the mathematical model of the gel membranes based on the electrophoretic gel patterns. The data of the experiment (the measurement of spontaneous current induced polarized electric double layer gel (DES)), which suggest that this model is consistent with experiment. On the basis of experimental data and model calculations it is concluded that the static magnetic field changes the nature of the interaction of the gel fragments with each other, which affects the value of the current measured in the experiment. In addition, these dynamical systems are constantly evolving, as a result of development in oxyhydrate zirconium polymerization processes – destruction, spontaneous hydration, dehydration, involving molecular ion stream splashes.

These properties are explained widespread batch processes in colloidal chemistry oxyhydrate gel system (CRP), rare earth elements, and oxides, hydroxides some d-elements such as zirconium, niobium, titanium and others. The study of their assigned coherent chemistry, that is vibration-chemical batch processes. However, there are some difficulties: in the classical inorganic chemistry and colloidal chemistry development paradigm vibrational phenomena and processes developed and little understood. However, these phenomena are now allow for new insights into the crystallography of colloidal systems, explore the change in the form of colloidal clusters over time.

The relevance of the work lies in the study of the initial stages of forming a gel that allows you to create a better understanding of the mechanism of formation of oxyhydrate gels of heavy metals. A clear understanding of the processes of formation of the elements structuring oxyhydrate gels of heavy metals in non-equilibrium conditions allows us to hope for a sorbent based oxyhydrate sorbtsioinnymi with specified characteristics. The practical value lies in the development of techniques directed synthesis oxyhydrates heavy metals that have wide application in industry in the purification of natural and waste waters from heavy metal ions (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}) and the production of high samples. Of the inorganic sorbents are widely used hydroxides of aluminum, zirconium, manganese, iron, silica and others. Many hydrated oxides of heavy metals are amphoteric and depending on the conditions may exhibit cation and anion exchange properties.

Keywords: *oxyhydrate gel systems, colloidal clusters, spontaneous pulsating flow, diffuse electric double layer topological continuum-dissociative disproportionate mechanism Whitney theory, geometry caustics.*

References

1. D.A. Fridrihsberg Course of Colloid Chemistry. Moscow, Nauka. 1974. 378 p.
2. Yu.I. Sukharev, B.A. Markov Linearity gel oxyhydrated systems. Ekaterinburg, UrB RAS, 2005. 468 p.
3. S.S. Dukhin, B.V. Deriagin Electrophoresis. Moscow: Nauka, 1976, 328 p.
4. Yu.I. Sukharev, Sukhareva I.Yu., A.M. Kostryukova, A.G. Riabukhin Electrophoretic investigation of periodic sorption characteristics of oxide hydroxide of yttrium and zirconium. Proceedings of the Chelyabinsk Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. 2003 Vol. 4 (21). 121-125 pp.
5. Yu.I. Sukharev, I.Yu. Sukhareva, A.M. Kostryukova, B.A. Markov Theoretical analysis of electrophoretic gels periodic characteristics of oxide hydroxide of yttrium and zirconium. Proceedings of the Chelyabinsk Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. 2003 Vol. 4 (21). 125-130 pp.
6. B.A. Markov, Yu.I. Sukharev, I.Yu. Sukhareva Self-organizing gels in potential Lennard-Jones. Proceedings of the Chelyabinsk Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. 2004 Vol. 3 (24). 86-91 pp.
7. Yu. I. Sukharev, E.P. Yudina, I.Yu Sukhareva The influence of electric and magnetic fields on the optical properties of gels of oxyhydrate ittrity. Proceedings of the Chelyabinsk Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. 2002 Vol. 4. 125-130 pp.
8. Yu.I. Sukharev, B.A. Markov, A. Yu. Prokhorova, I.Yu. Lebedeva. Spontaneous pulsating current in zirconium oxyhydrate gels WSEAS TRANSACTIONS ON CIRCUITS AND SYSTEMS. Vol. 4. Is. 11. November 2005 ISSN: 1109-2734. 1477 – 1484 pp.
9. Yu. I. Sukharev Colloid-chemical variant of the mechanism of Arnold diffusion. Vestnik of SFSU. Series Mathematics, Physics, Chemistry. 2007. Vol. 3(75). Is. 8. 89-94 pp.
10. V.S. Anishchenko, V.V. Astakhov, T.K. Vladivasova Nonlinear effects in chaotic and stochastic systems. Moscow-Izhevsk, Institute of computer research. 2003. 544 pp.

11. A.G. Sveshnikov, A.N. Bogolubov, VV Kravtsov Lectures on mathematical physics. Moscow. MSU. 1993. 352 p.
12. Yu. I. Sukharev, T.G.Krupnova, E.P.Yudina, I.Yu. Lebedeva. Concerning the interconnections of self-organizing oxyhydrate gels and their experimental determination. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 2007 281-286 pp.

Information about authors:

Apalikov Vitaly O., student AT-269 of "Motor Transport" Autotractor faculty of the South Ural State University. Chelyabinsk, 454080, st. Lenin, d.76, Chelyabinsk, Russia. Apal-inna@yandex.ru

Apalikova Inna Yu., dosent, Candidate of Chemistry. Department of technical disciplines. FGKBOU VPO Branch of the Military Training and Research Center of the Air Force, "Air Force Academy", Department of technical disciplines. Chelyabinsk, Russia.

Leonova Olga V., master of science AT-168 of "Motor Transport" Autotractor faculty of the South Ural State University. Chelyabinsk, Russia.

Meshcheryakova Julia D., master of science AT-267 of "Motor Transport" Autotractor faculty of the South Ural State University. Chelyabinsk, Russia.

Sukharev Yuri I., professor, Academy of Natural Sciences, Head Department of Solid State Chemistry and nanoproceses. HPE "Chelyabinsk State University with" Department of Chemistry, Department of Chemistry of Solid State and nanoproceses, Chelyabinsk, Russia. sucharev74@mail.ru.

Zasoba Igor A., student of group KO-223, Department № 2. FGKBOU VPO Branch of the Military Training and Research Center of the Air Force, "Air Force Academy", Department of technical disciplines. Chelyabinsk, Russia.

УДК 669.112.227.34

DOI: 10.17223/24135542/3/6

Н.А. Попова^{1,2}, Л.Г. Журерова³, Е.Л. Никоненко^{1,4}, М.К. Скаков⁵

¹*Томский государственный архитектурно-строительный университет
(г. Томск, Россия)*

²*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
(г. Томск, Россия)*

³*Восточно-Казахстанский государственный технический университет
им. Д. Серикбаева (г. Усть-Каменогорск, Казахстан)*

⁴*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
(г. Томск, Россия)*

⁵*Национальный ядерный центр Республики Казахстан (г. Курчатов, Казахстан)*

Фазовые превращения в стали 30ХГС под действием электролитно-плазменной нитроцементации

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-48-700198.

Методом просвечивающей дифракционной электронной микроскопии определен фазовый состав стали 30ХГС, подвергнутой нитроцементации путем электролитно-плазменной обработки при 850°С. Установлены качественные и количественные изменения фазового состава и тонкой структуры в слоях, обработанных нитроцементацией материала.

Ключевые слова: *сталь; фаза; электролитно-плазменная нитроцементация; карбонитрид; карбид; скалярная и избыточная плотность дислокаций.*

Введение

Наряду с традиционными методами химико-термической обработки, достаточно широко используемыми в промышленности, применяются новые методы улучшения эксплуатационных свойств материалов. Одним из таких методов является электролитно-плазменная обработка [1, 2], которая заключается в том, что при нагреве деталей наряду с закалкой происходит химическая модификация поверхностных слоев металлов элементами, содержащимися в составе электролита. Изменяя состав электролита, можно проводить нитроцементацию с большими скоростями (10–100 мкм/мин), значительно превышающими характерные скорости соответствующих классических процессов [3].

Известно [4], что нитроцементация формирует в поверхностных слоях материала структуры, наличие которых приводит к значительному поверхностному упрочнению. Поэтому настоящая работа посвящена исследованию фазового состава в стали 30ХГС, подвергнутой высокотемпературной нитроцементации. Основное внимание уделено как качественным, так и

количественным изменениям тонкой структуры слоев, образующихся в результате нитроцементации.

Материал и методика исследования

Материалом исследования служила конструкционная сталь 30ХГС (0,30% С; 0,8–1,1% Cr; 1,1% Mn; 0,8–1,1% Si; 0,025% S; 0,025% P), прошедшая процесс поверхностного насыщения азотом и углеродом (нитроцементация) путем электролитно-плазменной обработки при 850°C [5]. Изучение структуры и фазового состава стали проводилось методом просвечивающей дифракционной электронной микроскопии на тонких фольгах с использованием электронного микроскопа ЭМ-125 при ускоряющем напряжении 125 кВ. Рабочее увеличение в колонне электронного микроскопа составляло 25 000 крат.

Исследование нитроцементованной стали проведено в трех точках: 1) на поверхности образца; 2) на расстоянии ~20 мкм (в центральной части нитроцементованного поверхностного слоя) и 3) на расстоянии ~50 мкм (в переходной зоне). Для этого на электроискровом станке параллельно поверхности образца отрезалась металлическая пластинка толщиной ~0,3 мм. При этом режим электроискровой резки был подобран так, что не вносил дополнительных искажений в структуру материала.

Первая вырезанная пластинка, одна из сторон которой являлась поверхностью нитроцементованного образца, готовилась исключительно со стороны реза. Так удалось максимально близко подойти к поверхности образца. Сама поверхность полировалась только электролитически очень короткое время в пене пересыщенного раствора хромового ангидрида в ортофосфорной кислоте при температуре 60–80°C.

Ранее [6] методом ядерного гамма-резонанса было установлено, что после цементации и нитроцементации в поверхностных зонах глубиной до 1 мкм всегда присутствуют пленки различных оксидов железа. Поскольку нас интересовали изменения структуры и фазового состава стали после нитроцементации, происходящие в материале на значительно больших расстояниях от обработанной поверхности, образовавшиеся на поверхности образца оксиды железа не влияют на структуру подповерхностных слоев. Поэтому, чтобы убрать оксиды и не затенять общей картины, и проводилась электролитическая полировка самой поверхности.

Вторая пластинка – 20 мкм от поверхности (в центральной части нитроцементованного поверхностного слоя) готовилась в несколько этапов. Вначале производилось утонение вырезанной пластинки также со стороны реза до толщины ~30 мкм. Затем пластинка утонялась со стороны нитроцементованной поверхности до толщины 20 мкм. Отметим, что после каждой операции обязательно фиксировалась толщина пластинки. Все это позволило точно контролировать расстояние до нитроцементованной поверхности. Утонение осуществлялось химически в растворе пероксида водорода (H_2O_2) с добавлением нескольких капель плавиковой кислоты (HF).

На заключительном этапе из полученного образца толщиной 20 мкм методом электролитической полировки готовилась фольга для просмотра в просвечивающем электронном микроскопе.

Третья пластинка – 50 мкм от нитроцементованной поверхности (в переходной зоне) готовилась аналогично второй.

Фазовый анализ проводился по изображениям, подтвержденным микродифракционными картинками и темнопольными изображениями, полученными в соответствующих рефлексах. По снимкам, полученным в электронном микроскопе, измеряли следующие параметры: объемные доли морфологических составляющих матрицы стали (P_V); размеры (d), плотность распределения ($1/r$) и объемные доли (δ) карбидных и карбонитридных частиц; скалярную (ρ) и избыточную ($\rho_{\pm}$) плотность дислокаций, амплитуду дальнедействующих полей напряжений (χ). Определение линейных размеров и скалярной плотности дислокаций проводилось методом секущей по стандартным методикам [7, 8], избыточной плотности дислокаций, амплитуды дальнедействующих полей напряжений согласно методике, изложенной в [9]. Все полученные данные обрабатывались статистически.

Исходное состояние матрицы стали

Как показали проведенные электронно-микроскопические исследования, в исходном состоянии матрица стали 30ХГС представляет собой α -фазу – твердый раствор углерода и легирующих элементов в α -Fe с ОЦК кристаллической решеткой. Морфологическими составляющими α -фазы являются феррит, доля которого составляет $\sim 0,35$ от объемной доли материала, и перлит, доля которого в материале $\sim 0,65$ (рис. 1). Обе морфологические составляющие α -фазы не идеальны.

Феррит в исходном состоянии присутствует в двух модификациях: нефрагментированный (рис. 1, а) и фрагментированный (рис. 1, б) со средним размером фрагментов ~ 400 нм. Обе модификации обладают сетчатой дислокационной субструктурой, но с различной скалярной плотностью дислокаций (табл. 1).

Нефрагментированный феррит является безкарбидным. На границах фрагментов и внутри, на дислокациях, фрагментированного феррита присутствуют частицы специального карбида $M_{23}C_6$, обладающие округлой формой. Средний размер частиц, находящихся на границах фрагментов, составляет 32 нм, их объемная доля во фрагментированном материале $\sim 1\%$. Размер частиц, находящихся внутри фрагментов на дислокациях, значительно меньше и составляет в среднем 4 нм, объемная доля таких частиц во фрагментированном феррите – $0,5\%$.

Сформированная в феррите довольно высокая скалярная плотность дислокаций создает в материале внутренние напряжения [10], амплитуда кривизны-кручения которых приведена в табл. 1. Дислокационная струк-

тура наряду со скалярной плотностью дислокаций характеризуется высоким значением избыточной плотности дислокаций (табл. 1).

Перлит в исходном состоянии – пластинчатый (рис. 1, а). При этом он присутствует как в виде совершенного (неразрушенного), так и в виде разрушенного. Неразрушенный перлит может быть еще и дефектным. Скалярная плотность дислокаций в перлите небольшая (табл. 1). Изгибные экстинкционные контуры в зернах перлита практически отсутствуют. Это означает отсутствие локальных внутренних напряжений.

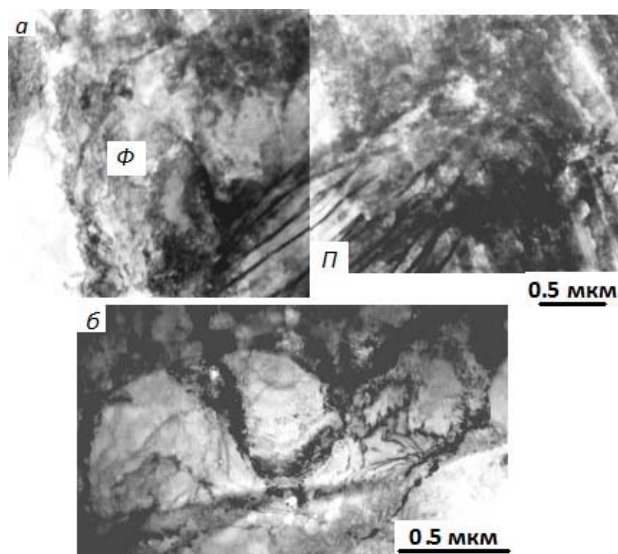


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение тонкой структуры стали 30ХГС в исходном состоянии: а – зерно нефрагментированного феррита (Ф), зерно пластинчатого перлита (П); б – зерно фрагментированного феррита

Таблица 1

Морфологические составляющие α -фазы стали 30ХГС и количественные характеристики дислокационной структуры в них. Исходное состояние

Морфологическая составляющая матрицы стали		Объемная доля в матрице стали, $P_V, \%$	Скалярная плотность дислокаций, $\rho \times 10^{-10}, \text{см}^{-2}$	Избыточная плотность дислокаций, $\rho_{\pm} \times 10^{-10}, \text{см}^{-2}$	Амплитуда кривизны-кручения, $\chi, \text{см}^{-1}$
Феррит	Нефрагментированный	20	3,4	3,5	620
	Фрагментированный	15	0,4	0,4	930
	В среднем	35	2,1	2,2	750
Перлит		65	0,2	0	0
Во всем материале		100	0,5	0,5	250

Структура стали после нитроцементации

Нитроцементация стали привела к существенным качественным и количественным изменениям в структуре стали, причем, как показали проведенные исследования, тонкая структура стали и фазовый состав в приповерхностной зоне нитроцементованного образца и в переходной зоне (на глубине ~50 мкм) оказались существенно различными. Рассмотрим это подробнее.

Фазовый состав и структура стали в приповерхностной зоне образца. В результате проведенных исследований установлено, что материал приповерхностного слоя – многофазный. Тем не менее основной составляющей остается α -фаза. Все фазы, которые были обнаружены в приповерхностной зоне, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Тип, пространственная группа и параметры кристаллических решеток α - и γ -фаз, карбидов и карбонитридов

Фаза	Тип кристаллической решетки	Пространственная группа	Параметры кристаллической решетки, нм		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
α -фаза	ОЦК	Im3m	0,2866		
γ -фаза	ГЦК	Fm3m	0,3600		
M ₃ C	Орторомб.	Pnma	0,5080	0,6774	0,4520
M ₂ C _{0,61} N _{0,39}	Орторомб.	Pbcn	0,4878	0,5604	0,4440
M ₂₃ (C, N) ₆	ГЦК	Fm3m	1,0585		
M ₄ (C, N)	Тетрагон.	—	0,766		1,057
M ₇ (C, N) ₃	Орторомб.	Pnma	0,4546	0,6959	1,1919

Структура α -фазы претерпела значительные изменения. В отличие от исходного состояния она представляет собой смесь трех морфологических составляющих: а) пакетного (или реечного) отпущенного мартенсита (рис. 2, а), б) низкотемпературного (рис. 2, б–г) и в) высокотемпературного (рис. 2, в) пластинчатого отпущенного мартенсита. Объемные доли этих морфологических составляющих относительно объема матрицы стали приведены в табл. 3. Отметим, что зерна феррита и перлита на поверхности нитроцементованного образца не обнаружены.

γ -фаза присутствует в виде остаточного аустенита и располагается либо прослойками по границам мартенситных реек (рис. 2, а) и пластин (рис. 2, б), либо внутри мартенситных пластин в виде колоний двойникового типа (рис. 2, в), либо островками (рис. 2, г). Объемная доля γ -фазы в различных морфологических составляющих α -фазы представлена в табл. 3.

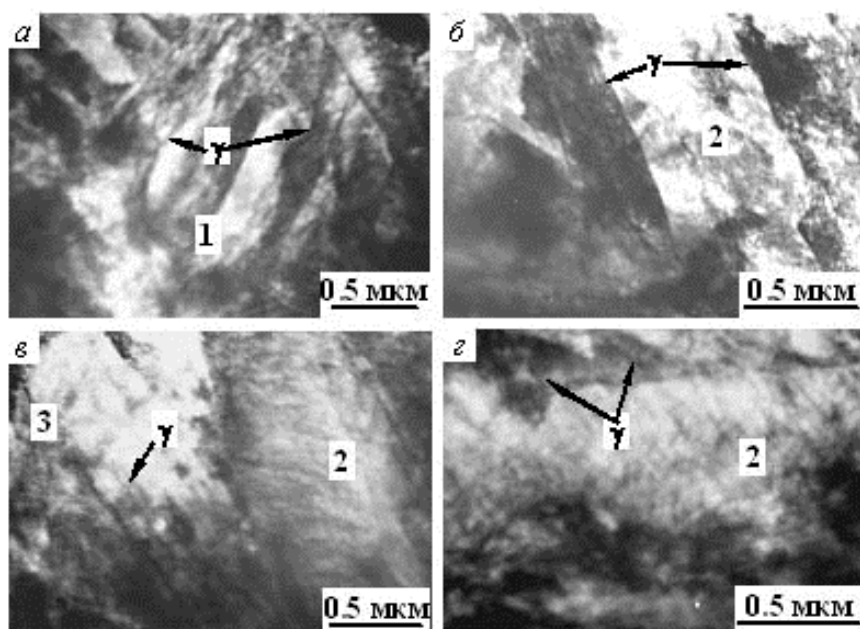


Рис. 2. Тонкая структура стали 30ХГС после нитроцементации, поверхность образца:
 1 – реечный; 2 – пластинчатый низкотемпературный;
 3 – высокотемпературный отпущенный мартенсит.
 Остаточный аустенит (γ) по границам реек (а), пластины (б),
 в виде колоний двойникового типа (в) и островков (г)

Таблица 3

**Морфологические составляющие α -фазы стали 30ХГС
 после нитроцементации и количественные доли γ -фазы в них**

Морфологическая составляющая матрицы стали		Объемная доля в матрице стали, P_V , %	Доля остаточного аустенита в кри- сталлах α -фазы, δ , %
Поверхность образца			
Отпущенный мартенсит	пакетный	30	1,5
	пластинчатый низкотемпе- ратурный	20	1,7
	пластинчатый высокотемпе- ратурный	50	4,0
В материале		100	2,6
50 мкм от поверхности образца			
Отпущенный мартенсит	пакетный	55	1,3
	пластинчатый низкотемпе- ратурный	20	4,7
	пластинчатый высокотемпе- ратурный	25	6,0
В материале		100	3,2

Нитроцементация привела к изменению и в карбидной подсистеме стали. Цементит теперь присутствует внутри кристаллов отпускаемого мартенсита. Частицы имеют игольчатую форму, их размер и плотность распределения в различных морфологических составляющих α -фазы различны. Однако объемная доля цементита в каждой из морфологических составляющих α -фазы не превышает 0,5% от объема материала.

После нитроцементации на поверхности образца во всех морфологических составляющих α -фазы происходит образование карбонитридов, а именно: $M_2C_{0,61}N_{0,39}$, $M_{23}(C, N)_6$, $M_4(C, N)$ и $M_7(C, N)_3$.

Частицы карбонитрида $M_2C_{0,61}N_{0,39}$ на нитроцементированной поверхности образца располагаются либо группами внутри высокотемпературного пластинчатого мартенсита, либо в виде отдельных частиц на границах или внутри морфологических составляющих α -фазы. Как правило, с дефектной (дислокационной) структурой α - и γ -фаз они не связаны. Эти частицы обладают округлой формой. Средний размер частиц $M_2C_{0,61}N_{0,39}$, находящихся в группах, составляет 320 нм, находящихся на границах или внутри морфологических составляющих α -фазы – ~80 нм. Объемная доля частиц карбонитрида $M_2C_{0,61}N_{0,39}$ на поверхности образца составляет ~1,5% от объема материала.

Как правило, на границах раздела «карбонитрид $M_2C_{0,61}N_{0,39}$ – α -фаза» присутствуют частицы пластинчатой формы, которые являются карбонитридом $M_{23}(C, N)_6$. Средний размер частиц $M_{23}(C, N)_6$ составляет 10×180 нм. Объемная доля их в материале – не более 0,1%. На поверхности образца присутствуют частицы карбонитрида $M_{23}(C, N)_6$, имеющие округлую форму. Это наночастицы (~10 нм), расположенные на дислокациях всех морфологических составляющих α -фазы. Объемная доля таких карбонитридных наночастиц в материале невелика и составляет не более 0,3%. Кроме того, мелкие наноразмерные (~8–10 нм) частицы $M_{23}(C, N)_6$, имеющие также округлую форму, присутствуют в прослойках остаточного аустенита, расположенных по границам мартенситных кристаллов (пластин и реек) и внутри островков и колоний двойникового типа.

Нитроцементация стали привела к образованию на поверхности образца еще двух типов карбонитридов – $M_4(C, N)$ и $M_7(C, N)_3$. Наночастицы (~5–8 нм) карбонитрида $M_4(C, N)$ образовались на межфазных поверхностях «карбонитрид $M_7(C, N)_3$ – α -фаза» на частицах $M_7(C, N)_3$, средний размер которых составляет ~0,2 мкм.

Таким образом, проведенные исследования показали, что если в исходном состоянии тонкая структура стали 30ХГС представлена смесью зерен феррита и перлита, то нитроцементация стали изменила морфологию α -фазы: на поверхности образца структура α -матрицы стали – это смесь пакетного и пластинчатого (низкотемпературного и высокотемпературного) отпускаемого мартенсита. Во всех зонах внутри и по границам всех кристаллов α -фазы присутствуют частицы легированного цементита и карбонитридов типа $M_2C_{0,61}N_{0,39}$, $M_4(C, N)$, $M_7(C, N)_3$ и $M_{23}(C, N)_6$.

Как показали исследования, во всех морфологических составляющих α -фазы дислокационная структура имеет вид плотных дислокационных сеток, но с разным значением скалярной плотности дислокаций ρ (табл. 4). Как видно из табл. 4, во всех кристаллах α -фазы величина ρ слабо различается. Тем не менее самое высокое значение скалярной плотности дислокаций имеют кристаллы пакетного отпускаемого мартенсита, в пластинах высокотемпературного отпускаемого мартенсита значение ρ имеет наименьшее значение (табл. 4). Такое поведение связано с объемными изменениями материала при термообработке стали.

Таблица 4

Морфологические составляющие α -фазы стали 30ХГС после нитроцементации и количественные характеристики дислокационной структуры в них

Морфологическая составляющая матрицы стали		Объемная доля в матрице стали, $P_V, \%$	Скалярная плотность дислокаций, $\rho \times 10^{-10}, \text{см}^{-2}$	Избыточная плотность дислокаций, $\rho_{\pm} \times 10^{-10}, \text{см}^{-2}$
Поверхность образца				
Отпущенный мартенсит	пакетный	30	4,4	0
	пластинчатый низкотемпературный	20	3,9	0
	пластинчатый высокотемпературный	50	3,5	0
В материале		100	3,9	0
50 мкм от поверхности образца (промежуточный слой)				
Отпущенный мартенсит	пакетный	55	7,6	2,9
	пластинчатый низкотемпературный	20	4,1	4,1
	пластинчатый высокотемпературный	25	3,2	1,2
В материале		100	5,8	2,7

Фазовый состав стали в центральной части приповерхностной зоны образца. По мере удаления от поверхности образца вглубь нитроцементованного слоя фазовый состав стали изменяется. Это показали исследования, проведенные на расстоянии 20 мкм от поверхности образца, т.е. в центральной части нитроцементованного поверхностного слоя. Было установлено, что структура матрицы по-прежнему представляет собой смесь α - и γ -фаз, где основой остается α -фаза, представляющая отпущенный реечный и пластинчатый (низкотемпературный и высокотемпературный) мартенсит с выделениями легированного цементита внутри кристаллов α -фазы. По-прежнему на дислокациях всех морфологических составляющих α -фазы и внутри прослоек γ -фазы присутствуют наночастицы карбонитрида $M_{23}(C, N)_6$. Частицы карбонитрида $M_2C_{0,61}N_{0,39}$ присутствуют только в виде отдельных частиц на границах или внутри мор-

фологических составляющих α -фазы. Частицы карбонитрида $M_7(C, N)$ обнаружены только на границах зерен α -матрицы, а частицы карбонитрида $M_4(C, N)$ вообще не обнаружены.

Фазовый состав переходного слоя. Исследование промежуточного (переходного) слоя стали 30ХГС показало, что нитроцементация привела к еще более значительным изменениям в структуре матрицы стали. Хотя структура матрицы по-прежнему представляет собой смесь α - и γ -фаз, а основной составляющей в матрице остается α -фаза – отпущенный реечный и пластинчатый (низкотемпературный и высокотемпературный) мартенсит, соотношение морфологических составляющих изменилось. Теперь основной морфологической составляющей является реечный отпущенный мартенсит (см. табл. 3). γ -фаза (остаточный аустенит) присутствует в тех же местах, что и на поверхности образца, но объемная доля γ -фазы заметно увеличилась (см. табл. 3).

Внутри всех кристаллов отпущенного мартенсита по-прежнему присутствуют выделения легированного цементита, имеющие игольчатую форму. Размеры частиц цементита практически такие же, как и на поверхности образца, однако плотность их распределения выше, а значит, и их объемная доля также больше, чем в соответствующих кристаллах α -фазы, находящихся на поверхности образца.

Карбонитриды типа $M_{23}(C, N)_6$, как и на поверхности образца, присутствуют на дислокациях внутри всех морфологических составляющих α -фазы, а также внутри прослоек γ -фазы. Форма частиц такая же, как и на поверхности образца. Однако размеры частиц, плотность их распределения и объемные доли несколько ниже. Других типов карбонитридов не обнаружено.

Заключение

Нитроцементация стали привела к созданию в материале структур, характеристики которых по мере удаления от поверхности образца изменяются следующим образом:

1) изменяется морфология матрицы стали – на поверхности образца α -фаза представлена в основном пластинчатым высокотемпературным мартенситом, в промежуточном слое пакетный мартенсит составляет основную часть матрицы стали;

2) во всех зонах внутри и по границам всех кристаллов α -фазы присутствуют частицы легированного цементита и карбонитридов типа $M_2C_{0,61}N_{0,39}$, $M_4(C, N)$, $M_7(C, N)_3$ и $M_{23}(C, N)_6$;

3) на поверхности образца концентрация углерода и азота значительно выше;

4) по мере удаления от поверхности образца изменяются распределение и объемная доля карбидных фаз, при этом число карбонитридных фаз значительно сокращается.

Литература

1. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S.J. // *Surface and Coatings Technology*. 1999. Vol. 122. P. 73.
2. Погребняк А.Д., Кульментьева О.П., Кобзеви др. // *Письма в ЖТФ*. 2003. Т. 29. Вып. 8.
3. Суминов И.В., Белкин П.Н. и др. *Мир материалов и технологий*. Т. 1. М. : Техносфера, 2011.
4. Скаков М.К., Баятанова Л.Б., Попова Н.А., Никоненко Е.Л. // [Электронный ресурс] Материалы научного семинара с международным участием, посвященного юбилею заслуженного профессора ТГАСУ Э.В. Козлова «Структура и свойства металлов при различных энергетических воздействиях и технологических обработках» 29–30 сентября 2014 г., Томск, Россия. Томск : Изд-во ТГАСУ, 2014. С. 15. URL: http://portal.tsuab.ru/ScienceWork/2014/konf_SSM_2014/konf_SSM_2014.pdf
5. Скаков М.К., Веригин А.А., Фурсов А.В. и др. Установка электролитно-плазменной обработки: Патент на полезную модель Республики Казахстан: МПК8 C25F 7/00 // № 878. Заявл. 31.01.2012. Опубл. 15.11.12. Бюл. № 11.
6. Седунов В.К., Меньшикова Т.Я., Митрофанов К.П. и др. // *МиТОМ*. 1977. № 9. С. 13.
7. Чернявский В.С. *Стереология в металловедении*. М. : Металлургия, 1977.
8. Хирш П., Хови А., Николсон Р. и др. *Электронная микроскопия тонких кристаллов*. М. : Мир, 1968.
9. Конева Н.А., Козлов Э.В. Природа субструктурного упрочнения // *Известия вузов. Физика*. 1982. № 8. С. 3.
10. Конева Н.А., Козлов Э.В. *Перспективные материалы : учеб. пособие / под ред. Д.Л. Мерсона*. Тула : ТГУ, МИСиС, 2006.

Авторский коллектив:

Попова Наталья Анатольевна – канд. техн. наук, снс кафедры физики ТГАСУ (г. Томск, Россия). E-mail: natalya-porova-44@mail.ru

Журерова Лайла Гылыммеденовна – доктор PhD, нс кафедры «Техническая физика» Восточно-Казахстанского ГТУ им. Д. Серикбаева (г. Усть-Каменогорск, Казахстан). E-mail: leila_1809@mail.ru

Никоненко Елена Леонидовна – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики ТГАСУ (г. Томск, Россия). E-mail: vilatomsk44@mail.ru

Скаков Мажин Каналинович – д-р физ.-мат. наук, профессор, академик НАЕН РК, зам. ген. директора РГП «НЯЦ РК» по науке (г. Курчатов, Казахстан). E-mail: skakovmk@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 1 (3), 60-70. DOI: 10.17223/24135542/3/6

N.A. Popova^{1,2}, L.G. Zhurerova³, E.L. Nikonenko^{1,4}, M.K. Skakov⁵

¹*Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia)*

²*Institute of Strength Physics and Material Science SB RAS (Tomsk, Russia)*

³*D. Serikbaev East Kazakhstan State Technical University (Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan)*

⁴*National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia)*

⁵*Natsional Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan (Kurchatov, Kazakhstan)*

**Phase transformations in 0.3c–1cr–1mn–1si–fe steel
under plasma electrolytic nitrocarburizing**

The paper presents results of the transmission electron microscopy used for the detection of phase composition of the type 0,3C–1Cr–1Mn–1Si–Fe steel exposed to plasma electrolytic nitrocarburizing at temperature of 850°C. The qualitative and quantitative modifications are

ascertained for the phase composition and fine structure of the layers formed by steel nitro-carburizing.

Keywords: *steel; phase; electrolytic-plasma nitrocarburizing; carbonitride; carbide; scalar and excess dislocation density.*

References

1. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S.J. // Surface and Coatings Technology. 1999. Vol. 122. P. 73.
2. Pogrebnyak A.D., Kulmenteva O.P., Kobzevi dr. // Pisma v JTF. 2003. T. 29. Vip. 8.
3. Suminov I.V., Belkin P.N. i dr. Mir materialov i tehnologii. Tom 1. M. _ Tehnosfera, 2011.
4. Skakov M.K., Bayatanova L.B., Popova N.A., Nikonenko E.L. // [Elektronni resurs] Materiali nauchnogo seminar s mejdunarodnim uchastiem, posvyaschennogo yubileyu Zaslujennogo professora TGASU E.V. Kozlova «Struktura i svoistva metallov pri razlichnih energeticheskikh vozdeistviyah i tehnologicheskikh obrabotkah» 29–30 sentyabrya 2014 g., Tomsk, Rossiya. Tomsk : Izd-vo TGASU, 2014. S. 15. portal.tsuab.ru/ScienceWork/2014/ko_konf_SSM_2014/konf_SSM_2014.pdf.
5. Skakov M.K., Verigin A.A., Fursov A.V. i dr. Ustanovka elektrolitno-plazmennoi obrabotki, Patent na poleznuyu model Respubliki Kazahstan, MPK8 C25F 7/00 // № 878. Zayavl. 31.01.2012. Opubl. 15.11.12. Byul. № 11.
6. Sedunov V.K., Menshikova T.Ya., Mitrofanov K.P. i dr. // MiTOM. 1977. № 9. S. 13.
7. Chernyavskii V.S. Stereologiya v metallovedenii. M. : Metallurgiya, 1977.
8. Hirsh P., Hovi A., Nikolson R. i dr. Elektronnaya mikroskopiya tonkih kristallov. M. : Mir, 1968.
9. Koneva N.A., Kozlov E.V. // Izv. vuzov. Fizika. 1982. № 8. S. 3.
10. Koneva N.A., Kozlov E.V. // Perspektivnie materialy (uchebnoe posobie) / pod red. D.L. Mersona. Tula : TGU, MISiS, 2006.

Information about authors:

Popova Natalya A., senior Researcher, TSUAB (Tomsk, Russia). E-mail: natalya-popova-44@mail.ru
Zhurerova Laila G., PhD, Applied Physics Department of D. Serikbayev East Kazakhstan State Technical University (Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan). E-mail: leila_1809@mail.ru
Nikonenko Elena L., Senior Researcher TSUAB (Tomsk, Russia). E-mail: vilatomsk44@mail.ru
Skakov Mazhin K., DSc, Professor, Academician of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Deputy Director General of the National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan (Kurchatov, Kazakhstan). E-mail: skakovmk@mail.ru

UDC 541.183

DOI: 10.17223/24135542/3/7

A.D. Abbasov, M.M. Jafarli, F.S. Memmedova, F.F. Heyderova

Heydar Aliiev avenue, 35, Institute Natural Recourses of Nakhchivan section of National Academy of Sciences of Azerbaijan (Nakhchivan city, Azerbaijan)

Thermodynamic characteristics of sorption of metal-ions by ion exchangers

Conditions of sorption equilibrium of copper, zinc, cadmium and lead-ions by chelatforming resins Diaion CR 11, Dowex M 4195 and Duolite C 467 depending on the degree of neutralization of their ionogenic groups, the acidity of the medium and concentration of solutions are studied; corresponding equations expressing the isotherms of sorption are offered. Kinetics of these processes is studied; on the basis of equilibrium and kinetic parameters are calculated thermodynamic quantities. It is shown that under selected conditions the selectivity is controlled by enthalpy factor with calorification and a decrease in entropy.

Keywords: *ion exchanger resins; sorption isotherms; isotherm equations; kinetic and thermodynamic quantities.*

Introduction

The availability of data on the equilibrium of ion exchange is necessary for selection and optimization of the conditions of ion concentration, ejection of a concrete ion from a complex system and for its separation from the other ions, as well as for the calculation and designing of technological equipment. As a result the investigation of equilibrium conditions of ion exchange brings to deriving of isotherm equations and to determination of the exchange constant and coefficient of selectivity. For this reason, the study of model solutions in the way of increase of sorption selectivity is regarded as an actual problem. The aim of the present research work is to study the mutual influence of ion exchangers under consideration and ions of non-ferrous metals for the comparative evaluation of their sorption capacity.

Studies are carried out at the follows chelatforming resins: macroporous Duolite C 467 with aminophosphonic functional group, macroporous Dowex M 4195 with bis-picolilamine functional group and highporous Diaion CR-1 with iminodiacetic acid functional group [1].

Experimental Section

As the deprotonated form for the chelatforming resins is coordinating-active their industrial form (Diaion CR 11 and Duolite C 467 $-\text{Na}^+$, Dowex M 4195 $-\text{SO}_4^{2-}$) was used; processes were carried out at the static conditions, in the ratio of resin:solution = 1:100. Concentration of the residual

after sorption of the studied ions from the solution is determined by complexometric method using pyridile-azo-naphthol PAN (Cu^{2+}), eriochrome black T (Zn^{2+} and Cd^{2+}) and xylenole orange (Pb^{2+}) [2]. At the joint presence of studied ions their content in the solution was determined by AAS method on the spectrometer Thermo Scientific iCE 3500 AA. The quantity of ions absorbed by the resins is found on the basis of difference between the beginning and after sorption concentration. Kinetics of these processes is studied by the method of "limited capacity" with solutions of initial concentration 1,0 g Me/l; the values of effective diffusion coefficients are calculated from the equation offered by G. Boyd and colleagues [3].

Results and Discussion

Diaion CR 11, Duolite C 467 and Dowex M 4195 are characterized by the functional groups of $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})_2$, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{PO}(\text{ONa})_2$ and $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}-$ (matrix) $-\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{SO}_4^{2-})$ respectively; the sorption by the first 2 polyampholytes is realized at the expense of replacement of Na^+ ions with Me^{2+} ions and coordinating bond between the N atoms and Me^{2+} ions, the sorption of Me^{2+} ions by Dowex M 4195 is carried out at the expense of formation of matching complexes. Production of chelate acids in the resin phase, in other words, the selectivity of ion exchangers depends basically on the chemical nature of their functional groups and conditions of the sorption process conducting; kinetic parameters of sorbents, regeneration liability, swelling rates, mechanical and thermal stability depends on the properties of a polymer matrix [4], in this connection these factors are also evaluated. Because of the fact that the groups of polyampholytes with the base nature depending on the medium acidity are subjected to partially or completely dissociation they are responsible for the sorption of metal ions at the expense of co-ordination bond. The sorption capacity of polyampholytes determines the quantity of acid groups, and the selectivity of sorption processes – basicity of amine groups and stereochemistry of ligand groups. Under small values of pH the acid groups of resins are weakly dissociated, that is why occurs the competitive sorption for functional groups between hydrogen and metal ions. In addition, effective mutual influence between ions and functional groups of the resins cannot realize because of protonation of amine groups.

Sorption isotherms for all studied systems are made (fig. 1); parameters included in the considered models (Langmuir, Freundlich, Sips and Redlich–Peterson) are calculated on the basis of values get during the experiment. Analysis of the experimental data confirms with certain deviations the possibility of expression of the studied processes by the Langmuir equation with sufficient precision. This fact shows that there is a layer of monomolecular sorption in these systems and all sorption centers are characterized by equal energy. Freundlich equation can describe only beginning parts of the sorption curves: (0,25–1,50 gMe/l).

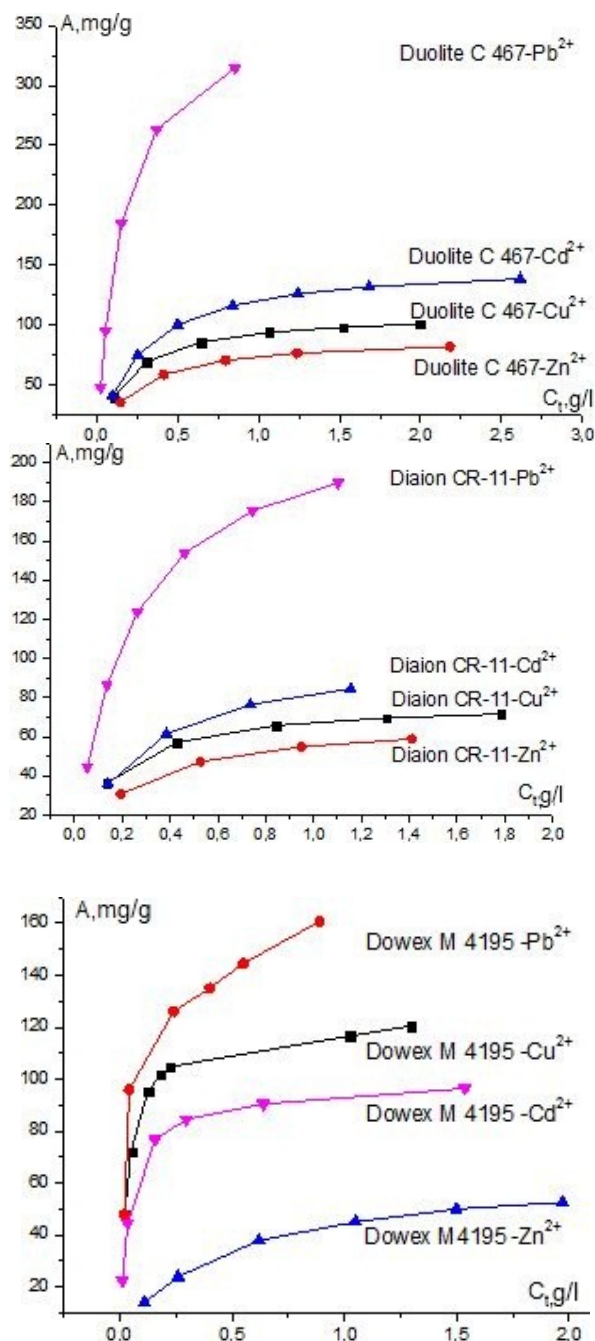


Fig. 1. Isotherms of sorption of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} -ions by studied resins

The deviations in saturation regions of the curves between values theoretically calculated and the experimental results are so great that it becomes meaningless to compare. Three unknown parameters are included to the equations of Sips ($A = K_s \cdot C_t^{1/n} / 1 + \alpha_s \cdot C_t^{1/n}$) and Redlich-Peterson ($A = K_{RP} \cdot C_t / 1 + \alpha_{RP} \cdot C_t^\beta$) [5]; therefore the minimization procedure is used [6], results adequately satisfying theoretical and practical data aren't obtained. In our opinion, the cause of it is concerned with the fact that last two models have been simulated on the basis of the hybrid mechanism. For Duolite C 467: $Pb > Cu > Zn > Cd$, for Diaion CR 11: $Cu > Pb > Zn > Cd$ and for Dowex M 4195: $Cu > Pb > Zn > Cd$ selectivity sequences are determined; it is revealed that the polyampholyte with aminophosphon group is the most effective sorbent for the studied ions. All isotherms made by the method of changing concentrations are noted for the relief depending on the selectivity of the resin against the concrete ion. Absence of curves in the isotherms allows to suppose that absorption occurs mainly at the expense of functional groups. a and n included in the Freundlich equation are found from the graphic $-\lg x/m = a \cdot C_t^n$. At the specified graphic dependence the length of the segment cut from the ordinate axes gives the value of a , tangent of the angle formed by a straight line with the abscissa axis gives the value of n . In the foregoing sequence the forms of isotherms corresponding to Langmuir and Freundlich equations are the follows:

Duolite C 467	$Pb^{2+}: A = 370,6 \cdot (6,65 \pm 0,06) \cdot C_t / 1 + (6,65 \pm 0,06) \cdot C_t$	$A = 660,7 \cdot C_t^{0,7}$
	$Cu^{2+}: A = 109,6 \cdot (5,60 \pm 0,05) \cdot C_t / 1 + (5,60 \pm 0,05) \cdot C_t$	$A = 95,5 \cdot C_t^{0,27}$
	$Zn^{2+}: A = 90,2 \cdot (4,51 \pm 0,04) \cdot C_t / 1 + (4,51 \pm 0,04) \cdot C_t$	$A = 81,3 \cdot C_t^{0,62}$
	$Cd^{2+}: A = 152 \cdot (3,87 \pm 0,04) \cdot C_t / 1 + (3,87 \pm 0,04) \cdot C_t$	$A = 125,9 \cdot C_t^{0,37}$
Diaion CR 11	$Cu^{2+}: A = 77,8 \cdot (6,46 \pm 0,03) \cdot C_t / 1 + (6,46 \pm 0,03) \cdot C_t$	$A = 74,13 \cdot C_t^{0,38}$
	$Pb^{2+}: A = 227,9 \cdot (4,50 \pm 0,04) \cdot C_t / 1 + (4,50 \pm 0,04) \cdot C_t$	$A = 234,4 \cdot C_t^{0,55}$
	$Zn^{2+}: A = 68,7 \cdot (4,19 \pm 0,04) \cdot C_t / 1 + (4,19 \pm 0,04) \cdot C_t$	$A = 57,74 \cdot C_t^{0,36}$
	$Cd^{2+}: A = 104 \cdot (3,75 \pm 0,06) \cdot C_t / 1 + (3,75 \pm 0,06) \cdot C_t$	$A = 93,3 \cdot C_t^{0,44}$
Dowex M 4195	$Cu^{2+}: A = 120,4 \cdot (29,5 \pm 0,05) \cdot C_t / 1 + (29,5 \pm 0,05) \cdot C_t$	$A = 325,6 \cdot C_t^{0,75}$
	$Zn^{2+}: A = 52,55 \cdot (3,95 \pm 0,06) \cdot C_t / 1 + (3,95 \pm 0,06) \cdot C_t$	$A = 50,12 \cdot C_t^{0,59}$
	$Pb^{2+}: A = 160,65 \cdot (21,1 \pm 0,5) \cdot C_t / 1 + (21,1 \pm 0,5) \cdot C_t$	$A = 245,5 \cdot C_t^{0,70}$
	$Cd^{2+}: A = 96,40 \cdot (24,4 \pm 0,4) \cdot C_t / 1 + (24,4 \pm 0,4) \cdot C_t$	$A = 83,2 \cdot C_t^{0,34}$

The study of kinetics of these processes shows in all cases that the sorption equilibrium arises in 2.5–3 hours. Simple and reliable method of “kinetic memory”, in other words, the partition method, is used for the experimental determination of demarcation stage. The increase in sorption rate in all cases after partitioning in comparison with the initial rate confirms that processes under the control of pore diffusion. The dependence of $-\lg(1-F)$ on time isn't expressed by a straight line under low saturation degrees, under higher saturation values ($F > 0.5-0.6$) dependence are expressed by a straight line. The expression of saturation degree up to the values of dependence F -in $t^{1/2}$ equal to 0.4–0.5 by the straight line

going from the beginning of origin of coordinates and quantities calculated for the prices charged for absolute values of the Bio criterion ($Bi > 50$) confirm once again that the processes are under control of the pore diffusion. The sorption rates of ions by the polyampholytes at the different way with increase in temperature. The positive effect of the temperature on the rate of processes is observed more clearly during the sorption of cadmium and lead ions: no matter how great are the values calculated for the activation energy, more intensive changes simultaneously with the change of the temperature the sorption rate. This is also evident in the 2nd figure. The values received by us for the activation energies are characteristic for sorption processes realized in the region of the pore diffusion.

Kinetic and thermodynamic parameters of studied systems

$D_i \cdot 10^{-7}$, Cm ² /sec	$D_0 \cdot 10^{-3}$, Cm ² /sec	$E_{akt.}$, kCal/ mol	$-\Delta S^0$, C/ mol.K	$-\Delta H^0$, kCal/mol	$-\Delta G^0$, kCal/mol	K	$\lambda^2 e^{AS/R} \cdot 10^{-17}$, Cm ²
Duolite C 467-Pb ²⁺							
0,85	0,197	13,50	44,64	17,86	4,55	6,29	1,169
Duolite C 467-Cu ²⁺							
0,70	0,616	16,80	73,44	25,24	3,36	3,88	0,0365
Duolite C 467-Zn ²⁺							
0,64	0,012	18,50	68,48	22,82	2,41	2,65	0,006
Duolite C 467-Cd ²⁺							
0,45	0,0275	21,60	61,00	20,81	2,64	2,90	0,0246
Dowex M 4195-Cu ²⁺							
0,28	0,049	18,50	56,21	27,48	10,73	75,94	0,29
Dowex M 4195-Zn ²⁺							
0,16	0,7068	26,50	34,00	11,25	1,12	1,57	4,18
Dowex M 4195-Pb ²⁺							
0,145	0,959	27,50	31,47	18,13	8,75	34,26	5,68
Dowex M 4195-Cd ²⁺							
0,12	4,88	32,00	17,95	7,07	1,72	2,0	28,88
Diaion CR-11-Cu ²⁺							
0,75	0,087	17,50	51,375	18,55	3,24	3,70	0,518
Diaion CR-11-Pb ²⁺							
0,55	0,2156	20,50	43,88	16,43	3,36	3,88	1,276
Diaion CR-11-Zn ²⁺							
0,40	0,35	22,5	39,86	13,57	1,69	1,98	0,078
Diaion CR-11-Cd ²⁺							
0,35	0,844	25,0	32,54	11,77	2,074	2,31	0,005

Thermodynamical parameters of sorption of the studied ions by the polyampholytes are calculated on assumption of ideal conditions for the ionite phase, in other words, without taking into account the factor of activity of sorbed ions at the ionite phase. In all cases, the sorption of ions is accompanied with calorification ($\Delta H < 0$). The connection between the increase in sorption selectivity and decrease in entropy determined by us is justified in all investigated systems. A case of more rapidly establishment of the sorption equilibrium is specific for small values of the entropy factor. The values of the entropy factor are calculated in compliance with [7].

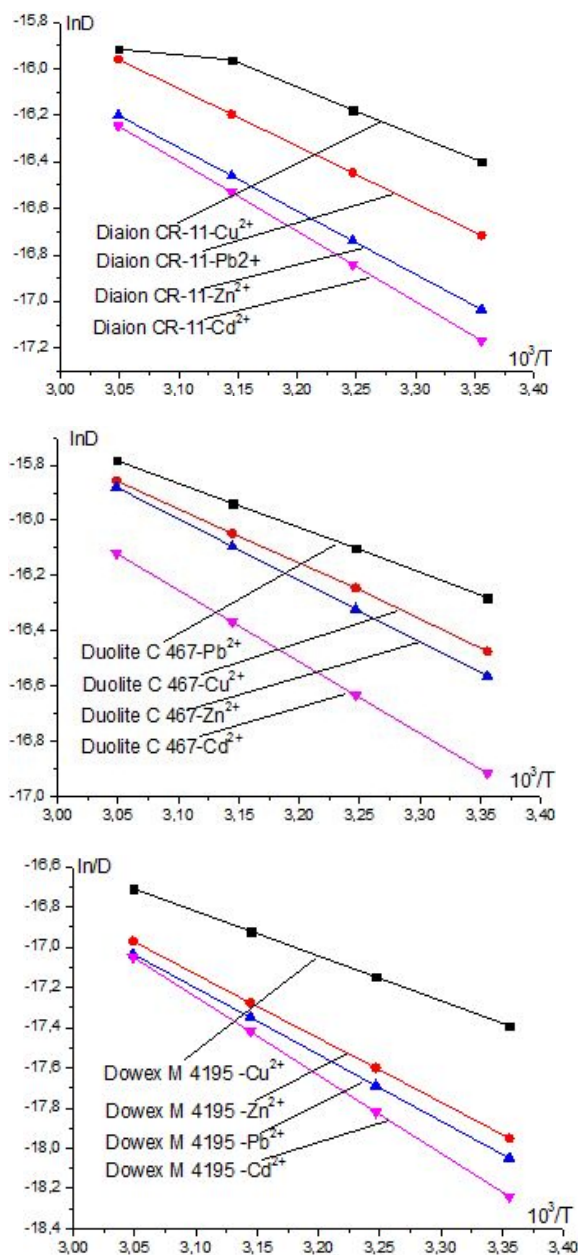


Fig. 2. The dependence of the sorption of the studied ions ion exchangers Diaion CR 11, Duolite C 467 and Dowex M 4195 on the temperature

Characterization of the entropy factor of Duolite C467 by smaller values, the rapid establishment of sorption equilibrium is connected with the fact that its matrix is macroporous and it has to a certain extent relatively large sorption capacity.

The results obtained confirm the fact that the thermodynamic parameters of sorption processes carried out at high speed and selectivity are characterized by minimum values. According to calorification and decrease in entropy it is possible to suppose that in all systems investigated by us the selectivity is controlled by the enthalpy factor. As can be seen from the table, the polyampholites can be arranged in the follows order according to their kinetic indexes: Duolite C 467>Diaion CR 11>Dowex M 4195. The kinetic parameters of the highporous Diaion CR 11 expressed by relative low values in comparison with the macroporous Duolite C 467 must be explained, in our opinion, by its small exchange capacity. The values of half-time of exchange calculated for all system confirm these comments. The values of time of half-exchange for copper ion by the ionites Duolite C 467, Diaion CR 11 and Dowex M 4195 are respectively the following: 425 sec, 397 sec, 1063 sec.

Conclusions

The maximum degree of extraction of copper ions studied sorbents is about 90–95% of the injected amount (0,5–1,0g/l). Quantitative separation of two ions mixture by the method of selective sorption is achieved if distribution coefficients of sorbed and non-sorbed ions have the following order: $P_1 > 100-300$ and $P_2 < 3-10$ and their ratio is 10–30 [8]. When combined presence of copper and zinc with Dowex M 4195, lead and zinc ion exchangers Duolite C 467 and Diaion CR 11 in the range of pH 4.5–5.5 ratio P_1/P_2 to be about 10–30. At these sorbents, under certain conditions it is possible to conduct a quantitative separation of ions copper and lead from zinc and some degree of cadmium. Good sorption of ions copper and lead indicates the selectivity of ion exchangers for the studied ions copper and lead. By sorption of binary solutions of copper and zinc with an initial concentration of 0,5 g/l ($0,25 \text{ gCu}^{2+}/\text{l} + 0,25\text{gZn}^{2+}/\text{l}$) ion exchanger Dowex M 4195, lead and zinc ($0.25 \text{ g Pb}^{2+}/\text{l} + 0.25 \text{ gZn}^{2+}/\text{l}$) ion exchangers Duolite C 467 and Diaion CR 11 for the partition coefficient obtained respectively the following values: 30.30, 24.86 and 20.36. As can be seen, with the joint presence of these ions corresponding ion exchangers division proceeds efficiently. The data show that of industrial wastewater and other similar objects with a concentration of 0,5 g / l of copper and lead, they can be cleaned studied ion exchangers.

References

1. Chromatography. Products for analysis and purification. Supelco. Sigma-Aldrich Chemie GmbH. 2003/2004. P. 453 (Catalogue).
2. Shvartsenbach G., Flashka G. Complexonometric titration. Moscow : Chemistry, 1970. 562 p. (in Russian) (Book with editor).
3. Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites.II. Kinetics // J. Am. Chem. Soc. 1947. Vol. 69, No. 11. P. 2836–2848 (Journal article).
4. Khering R. Chelatforming ionexchangers. Moscow : World, 1971. 279 p. (in Russian) (Book with editor).

5. Allen S.J., Gan Q., Matthews R., Jhonson P.A. Comprasion of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu // *Bioresource Technology*. 2003. Vol. 88, No. 2. P. 143–152 (Journal article).
6. Redlich O., Peterson D.L. A useful absorption isotherm // *J. Phys. Chem.* 1959. Vol. 63, No. 6. P. 1024–1026 (Journal article).
7. Glasstone S., Laidler K., Eyring H. *The Theory of Rate Processes*. N.Y. ; London : Princeton University, 1941. 501 p. (Book with editor).
8. Marchol M. İonexchangers in analytical chemistry. The property and application in inorganic chemistry. Moscow : World. 1985. Vol. 1. 264 p. (in Russian) (Book with editor).

Information about authors:

Abbasov Aliaddin Dayyan, Director of institute, Laboratory of Sorptional processes, İnstitute of Natural Resources (Azerbaijan, Nakhchivan city). E-mail: ada.nat.res@mail.ru

Jafarli Mahnur Moysun, Laboratory Sorptional processes of institute Natural Resources Nakhchivan Branch of Azerbaijan National Academy of Sciences (Azerbaijan, Nakhchivan city). E-mail: nes.az.nil@mail.ru

Mammadova Fizza Sadikh, Leading scientific collaborator of laboratory Sorptional processes of İnstitute Natural Resources of Nakhchivan Branch National Academy of Sciences of Azerbaijan (Azerbaijan, Nakhchivan city). E-mail: ada.nat.res@mail.ru

Haydarova Farah Farman, Scientific collaborator of laboratory Sorptional processes of institute Natural Resources of Nakhchivan Branch of National Academy Sciences of Azerbaijan (Azerbaijan, Nakhchivan city). E-mail: ada.nat.res@mail.ru

УДК: 54-724

DOI: 10.17223/24135542/3/8

А.В. Мостовщиков, А.П. Ильин, И.С. Егоров, А.С. Шарафутдинова

Томский политехнический университет (г. Томск, Россия)

Изменение термохимических параметров нано- и микропорошков железа после облучения потокком ускоренных электронов

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ
(проект № 15-03-05385, проект № 16-32-00287).

Исследовано влияние низкоэнергетического электронного пучка с энергией 360 кэВ на изменение параметров химической активности микро- и нанопорошков железа при нагревании в воздухе. С помощью метода дифференциального термического анализа установлено, что после воздействия электронного пучка происходило повышение температуры начала окисления порошков железа на ~30°C. Таким образом, воздействие электронного пучка с энергией 360 кэВ на порошки железа приводит к повышению их термической устойчивости к окислению в воздухе, но не влияет на другие параметры их химической активности. Вероятно, действие потока ускоренных электронов приводит к десорбции и удалению связанной воды с поверхности частиц железа, что понижает концентрацию основного окислителя железа – подвижных протонов.

Ключевые слова: *нанопорошок железа; микронный порошок железа; электронный пучок; параметры химической активности; пиротехнические смеси; порошковая металлургия.*

При переводе металлов в дисперсное состояние наблюдается изменение свойств материала в сравнении с массивным состоянием. С переходом в наноразмерное состояние проявляются новые свойства, например запасаение нанопорошками энергии [1]. При этом запасенная энергия связана с энергией поверхности наночастиц, также энергия может запасаться в их структуре [2]. Запасенная поверхностью энергия ограничена устойчивостью наночастиц: если диаметр частицы меньше 30 нм, то такие частицы невозможно стабилизировать в воздухе. На основе экспериментальных результатов по снижению толщины защитной пленки при уменьшении диаметра частиц сделано предположение о существовании двойного электрического слоя, обладающего псевдоемкостью [3].

Порошки железа широко используются в порошковых технологиях [4]: в порошковой металлургии, в технологиях 3D печати, а также в качестве компонента пиротехнических смесей [5]. Развитие и распространение ресурсоэффективных и энергосберегающих технологий требует создания порошковых материалов, устойчивых к окислению в воздухе [6, 7]. Одним из возможных путей решения этой проблемы является высокоэнергетиче-

ское воздействие на порошковые материалы [1, 8, 9], в частности облучение высокоэнергетическими потоками электронов. Такое воздействие приводит к существенному изменению физико-химических свойств нанопорошков металлов. Подобное изменение свойств объяснено процессами накопления положительного заряда металлической части частицы внутри изолирующей оксидно-гидроксидной оболочки и релаксации зарядов при нагревании [1]. В работе [1] температура образцов при облучении не контролировалась, в то время как использовался высокоэнергетический электронный пучок с энергией 4 МэВ. Предположительно в экспериментах [Там же] при облучении электронами происходил разогрев нанопорошков, что влияло на величину теплового эффекта.

Целью настоящей работы являлось установление закономерностей влияния облучения низкоэнергетическим электронным пучком с энергией 360 кэВ на параметры химической активности микро- и нанопорошков железа при нагревании.

Методики экспериментов

Для облучения порошков железа использовали поток ускоренных электронов с кинетической энергией ~ 360 кэВ. В качестве источника электронов использовали импульсный электронный ускоритель АСТРА-М [10], разработанный в Томском политехническом университете для проведения прикладных исследований [11, 12] и для применения в радиационных технологиях [13].

На рис. 1 представлена схема проведения эксперимента по облучению микро- и нанопорошков железа.

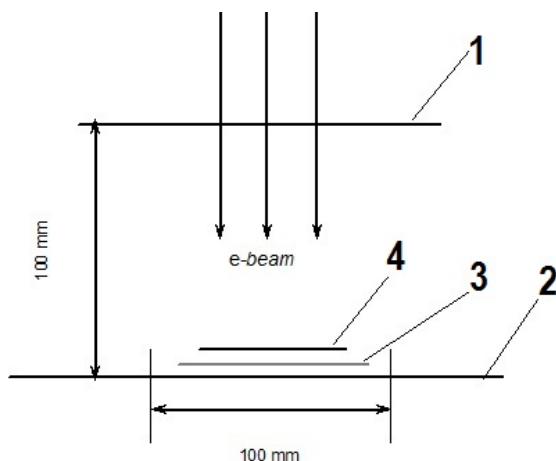


Рис. 1. Схема проведения эксперимента:
1 – выпускное окно ускорителя электронов;
2 – экспериментальный стол; 3 – дозиметрическая пленка; 4 – образец

Образец облучаемого порошка 4 располагали на экспериментальном столе 2 на расстоянии 100 мм от плоскости выпускного окна ускорителя 1. Для заданного расстояния с помощью дозиметрической плёнки было установлено, что неоднородность распределения поглощённой дозы по сечению не превышает 5% для диаметра 100 мм по оси выпускного окна за 10 импульсов тока электронного пучка. Для проведения экспериментов порошок железа (100 мг) помещали в конверт из алюминиевой фольги толщиной 5 мкм с линейными размерами 5х3 см и толщиной свернутого конверта 15 мкм, что контролировали микрометром путем измерения толщины конверта в нескольких точках. Длина пробега электрона в алюминиевой фольге при 350 кэВ составляет 50 мкм, следовательно, образцы облучались «на прострел». Экспозиционную дозу регулировали количеством импульсов электронного пучка. Частота следования импульсов составляла 1 Гц. Температуру поверхности конверта с образцом контролировали с помощью тепловизора (Fluke TiR10). При облучении образца его температура не превышала 40°C.

С помощью диагностического оборудования ускорителя [12, 13] была проведена оценка скорости набора поглощённой дозы в пробе порошка за определенное число импульсов электронного пучка. Длительность импульса электронного пучка, инжектированного в атмосферу, составляла ~ 100 нс. Усредненное по времени значение плотности мощности энергии электронного пучка составляло ~4 Вт/см².

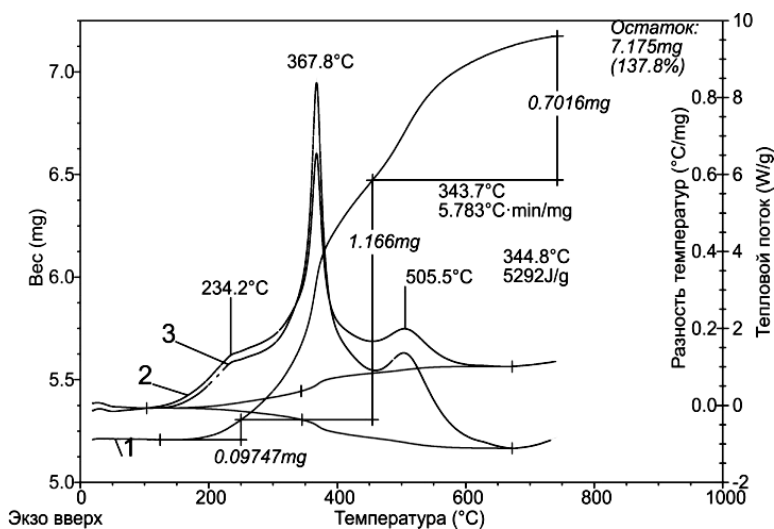
С помощью калориметрического способа установлено, что за 50 импульсов электронного пучка в образце выделялось ~3,5 Дж, что соответствует поглощённой дозе ~13 кГр. Учитывая соотношение массовых толщин конверта и помещённого в него образца порошка, поглощённая доза в порошке железа составляла порядка 35% от поглощённой дозы всем образцом. Таким образом, поглощённая образцом порошком железа доза после 50 импульсов составила ~4,5 кГр. Для определения закономерностей изменения термохимических параметров после облучения образцов доза облучения варьировалась от 1,8 до 54,0 кГр.

Параметры химической активности облученных порошков определяли с помощью метода дифференциального термического анализа [14] (ДТА) в Научно-аналитическом центре Томского политехнического университета (термоанализатор STD Q600) по изменению величины удельного экзотермического эффекта при окислении образца в воздухе. Точность измерения температуры составляла $1 \cdot 10^{-3}$ °C, величины массы навески – $1 \cdot 10^{-4}$ мг, эталон – α -Al₂O₃. Для определения параметров активности порошковых материалов использование метода ДТА позволяет более точно оценить энергетическое состояние частиц, чем дифракционные методы анализа [15–17].

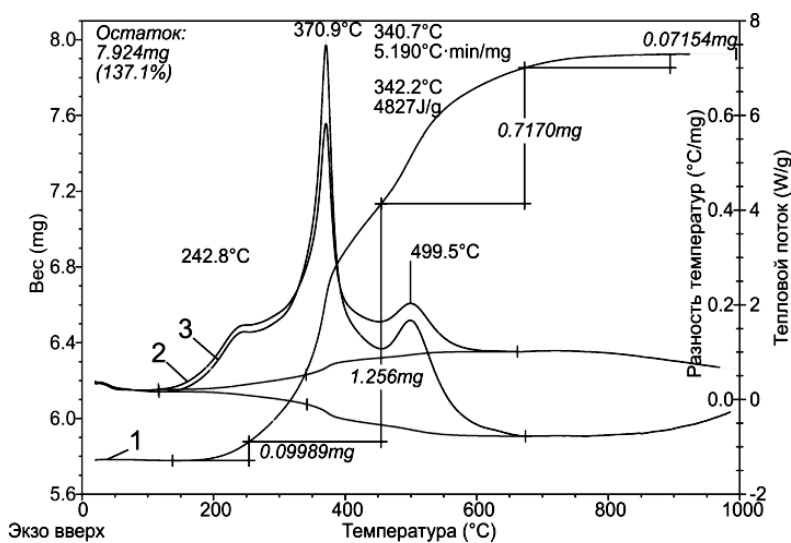
Результаты экспериментов

На рис. 1 представлены результаты дифференциального термического анализа исходного нанопорошка железа (рис. 1, а) и нанопорошка железа,

подвергнутого облучению при максимальной поглощенной дозе 54,0 кГр (рис. 2, а). Зависимость массы от температуры обозначена цифрой 1, тепловой эффект – 2, тепловой поток – 3.



а



б

Рис. 1. Термограммы нанопорошка железа: до облучения (а); после облучения (б), поглощенная доза 54,0 кГр

Согласно данным термического анализа (см. рис. 1), после облучения тепловой эффект окисления нанопорошка железа в воздухе уменьшился незначительно (~8%), степень окисленности практически не изменилась: изменение составляет менее 1%. В то же время температура начала окисления увеличилась на ~30°C, что свидетельствует о положительном влиянии электронного пучка на рост термической устойчивости нанопорошка железа к окислению в воздухе. В табл. 1 приведены результаты дифференциального термического анализа нанопорошка железа при увеличении поглощенной дозы облучения.

Таблица 1

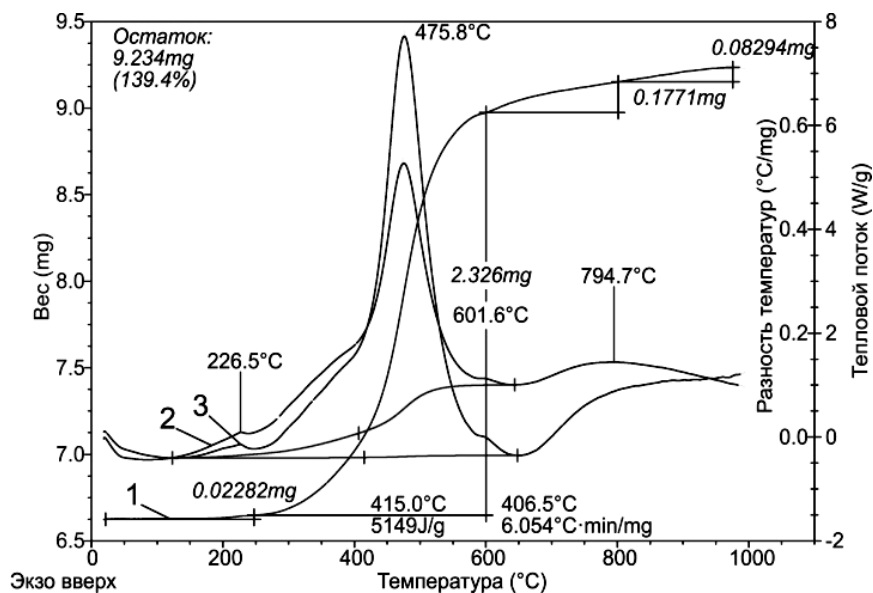
Параметры химической активности нанопорошка железа

№	Поглощенная доза, кГр	Удельный тепловой эффект, Дж/г	Степень окисленности, %	Температура начала окисления, °С
1	0	5292	37,8	150
2	1,8	4971	35,8	100
3	3,6	4067	37,1	150
4	7,2	4586	36,9	170
5	10,8	4509	35,9	170
6	18,0	4400	35,6	170
7	27,0	4766	37,1	170
8	36,0	4496	37,9	170
9	45,0	4512	37,2	170
10	54,0	4827	37,1	180

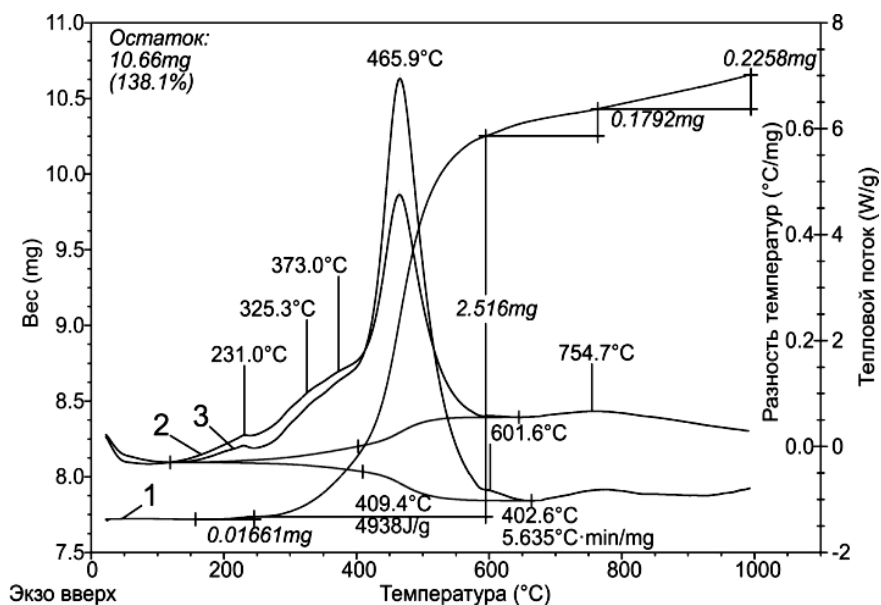
Согласно экспериментальным данным (см. табл. 1), степень окисленности при увеличении поглощенной дозы практически не менялась, что свидетельствует, в целом, о химической стабильности облученного образца. Удельный тепловой эффект окисления нанопорошка железа после облучения снижался: его максимальное изменение (образец № 3) составляло ~23%.

На рис. 2 представлены результаты дифференциального термического анализа исходного микронного порошка железа (рис. 2, *а*) и микронного порошка железа, подвергнутого облучению при максимальной поглощенной дозе 54,0 кГр (рис. 2, *б*).

Согласно данным термического анализа (рис. 2), после облучения тепловой эффект окисления микронного порошка железа в воздухе уменьшился незначительно (~4%), степень окисленности практически не изменилась (1,3%). В то же время температура начала окисления (как и для облученного нанопорошка железа) увеличилась на ~30°C, что свидетельствует об увеличении термической устойчивости микронного порошка железа к окислению в воздухе после облучения. В табл. 2 приведены результаты дифференциального термического анализа микронного порошка железа при увеличении поглощенной дозы облучения.



a



б

Рис. 2. Термограммы микронного порошка железа:
до облучения (а); после облучения (б), поглощенная доза 54,0 кГр

Т а б л и ц а 2

Параметры химической активности микронного порошка железа

№	Поглощенная доза, кГр	Удельный тепловой эффект, Дж/г	Степень окисленности, %	Температура начала окисления, °С
1	0	5149	39,4	180
2	1,8	4954	38,7	200
3	3,6	4181	38,6	200
4	7,2	5169	40,7	200
5	10,8	5071	40,3	200
6	18,0	5339	39,0	220
7	27,0	4546	37,8	200
8	36,0	4705	38,2	220
9	45,0	4863	38,6	210
10	54,0	4938	38,1	210

Согласно данным термического анализа (см. табл. 2), степень окисленности при увеличении поглощенной дозы менялась незначительно, что свидетельствует, в целом, о химической стабильности облученного образца. Удельный тепловой эффект окисления нанопорошка железа после облучения в основном снижался, его максимальное изменение (образец № 3) составляло ~18%. Для образца № 6 происходило незначительное увеличение удельного теплового эффекта окисления (на ~3%), что указывает на запасание в образце энергии при действии электронного пучка. Подобный эффект был ранее обнаружен для нанопорошка железа при облучении потоком ускоренных электронов с энергией 4 МэВ [1]. Данный результат не является экспериментальной ошибкой, так как погрешность измерений температуры и теплового эффекта термоанализатора много меньше изменения полученных величин удельного теплового эффекта и температуры начала окисления.

Заключение

Установлено, что воздействие потока ускоренных электронов с энергией 360 кэВ на микро- и нанопорошки железа приводит к увеличению температуры начала окисления в обоих случаях примерно на 30°C. В то же время степень окисленности облученных порошков при нагревании до 1 000°C меняется незначительно (~1%). Таким образом, модифицирование микро- и нанопорошков железа с помощью электронного пучка позволяет повысить их термическую устойчивость к окислению (увеличить температуру начала окисления) без ухудшения свойств порошков. Вероятно, действие потока ускоренных электронов приводит к десорбции и удалению связанной воды с поверхности частиц железа, что понижает концентрацию основного окислителя железа – подвижных протонов. Это подтверждается

понижением теплового эффекта окисления порошков в воздухе, а также повышением температуры начала окисления.

Литература

1. Ильин А.П., Роот Л.О., Мостовщиков А.В. Повышение запасенной энергии в нанопорошках металлов // Журнал технической физики. 2012. Т. 82, вып. 8. С. 140–142.
2. Ильин А.П., Роот Л.О., Мостовщиков А.В., Дитц А.А. Энергетика малых металлических частиц // Известия вузов. Физика. 2011. № 11 (3). С. 336–342.
3. Hauffe K. Reactions in and on solids. US : Atomic Energy Commission, Division of Technical Information. 1962.
4. Gromov A.A., Teipel U. Metal Nanopowders: Production, Characterization, and Energetic Applications, Wiley-VCH. Weinheim, 2014.
5. Ellern H. Military and Civilian Pyrotechnics. Chemical Publisher, 1968.
6. Khabas T.A. Solid-phase synthesis and sintering in oxide-metal mixtures of highly dispersed powders // Glass and Ceramics. 2002. Vol. 59. P. 404–408.
7. Коршунов А.В. Кинетика окисления электровзрывного нанопорошка железа при нагревании в воздухе // Химическая физика. 2012. Т. 31, № 5. С. 27–35.
8. Мостовщиков А.В., Ильин А.П., Егоров И.С., Захарова М.А. Изменение термохимических параметров нанопорошка алюминия после облучения потоком ускоренных электронов // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2015. № 2. С. 6–13.
9. Мостовщиков А.В., Ильин А.П., Чумерин П.Ю., Юшков Ю.Г., Ваулин В.А., Алексеев Б.А. Влияние СВЧ-излучения на термическую стабильность нанопорошка алюминия // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42, вып. 7. С. 17–22.
10. Egorov I., Esipov V., Remnev G., Kaikanov M., Lukonin E., Poloskov A. A high-repetition rate pulsed electron accelerator // Proceedings of the 2012 IEEE International Power Modulator and High Voltage Conference, IPMHVC 2012. 2012. С. 716–719.
11. Кайканов М.И., Ремнев Г.Е., Юдина Н.В., Егоров И.С., Лоскутова Ю.В. Исследование реологических свойств нефти при облучении импульсным сильноточным электронным пучком // Известия вузов. Физика. 2012. Т. 55, № 6–2. С. 37–41.
12. Ремнев Г.Е., Степанов А.В., Войно Д.А., Егоров И.С., Кайканов М.И., Маслов А.С., Меринова Л.Р., Попов А.В., Сярг Б.А., Шиян Л.Н. Очистка и стерилизация промышленно-бытовых сточных вод импульсным электронным пучком наносекундной длительности // Ядерная и радиационная физика. 8-я Международная конференция: доклады. Институт ядерной физики Национального ядерного центра Республики Казахстан / отв. ред. К.К. Кадыржанов. 2011. С. 506–509.
13. Egorov I.S., Kaikanov M.I., Kolokolov D.Yu., Merinova L.R., Remnev G.E., Sazonov R.V., Stepanov A.V., Voyno D.A., Maslov A.S., Siarg B.A. Treatment of industrial and household waste water with the pulse electron accelerator-based setup // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55, № 10/3. С. 61–64.
14. Wendlandt W.W. Thermal Methods of Analysis. NY : John Wiley & Sons, 1974.
15. Мостовщиков А.В., Ильин А.П., Захарова М.А. Запасание энергии нанопорошком алюминия в напряженно-деформированном состоянии кристаллической решетки // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2016. Т. 327, № 2. С. 77–80.
16. Ильин А.П., Тимченко Н.А., Мостовщиков А.В., Роот Л.О., Звягинцева Е.С., Галимов Р.М. Изучение зарождения, роста и формирования AlN при горении в воздухе нанопорошка алюминия с использованием синхротронного излучения // Известия вузов. Физика. 2011. № 11 (3). С. 307–311.

17. Ильин А.П., Мостовщиков А.В., Тимченко Н.А. Изучение последовательности фазообразования при горении прессованного нанопорошка алюминия в воздухе с применением синхротронного излучения // Физика горения и взрыва. 2013. Т. 49, № 3. С. 72–76.

Авторский коллектив:

Мостовщиков Андрей Владимирович – канд. техн. наук, инженер кафедры общей химии и химической технологии Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: pasembellum@mail.ru

Ильин Александр Петрович – доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры общей химии и химической технологии Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: genchem@mail.ru

Егоров Иван Сергеевич – канд. техн. наук, младший научный сотрудник лаборатории пучково-плазменных технологий Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: genchem@mail.ru

Шарафутдинова Анастасия Сергеевна – магистрант кафедры общей химии и химической технологии Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: genchem@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 1 (3), 79-89. DOI: 10.17223/24135542/3/8

A.V. Mostovshchikov, A.P. Ilyin, I.S. Egorov, A.S. Sharafutdinova

Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia)

The modification of thermochemical parameters of iron nano- and micropowder after irradiation by accelerated electron beam

Changing of material properties can be observed after converting metals from massive to dispersed aggregation. Some new properties are revealed for nanosized powders, an energy storage. The value of total stored energy connected with the surface energy of nanoparticles as well as the energy stored in the particles structure.

The powders of iron are widely used for powder metallurgy, for 3D printing and as a component of pyrotechnic mixtures. The development and propagation of resource-efficient and energy-efficient technologies requires the creation of powder materials, which are resistant to oxidation in air. One of proposal decision for described issues is a high-energy irradiation of powder materials. High energy irradiation by electron beams causes significant changes in physicochemical properties of metal nanopowders. The high-energy electron beam (4 MeV) was used in while the powder heating was not being under control. The heating of the powder by irradiation changed the heat effect presumably. The changes of properties can be explained by accumulation of positive charge inside the metal particle insulated by oxide-hydroxide coating and relaxation of charges when heated.

The purpose of the current research is a studying of influence of regularities of electron beam (360 keV) irradiation on to thermochemical properties of iron micro and nanopowders when heated in the air.

It was determined that the electron beam irradiation (360 keV) of micro- and nanopowders provides the initial oxidation temperature increasing at 30 degrees for both of powders. For the same time the oxidation rate changes a little (~1%) during the heating of powders up to 1000°C. This way the modification of iron micro- and nanopowders by electron beam irradiation provides increasing of their thermal oxidation resistance (the initial oxidation temperature increasing) without any degradation of chemical activity parameters.

Keywords: electron beam; powder metallurgy; iron powder; powder materials; nanopowder; sintering aids.

References

1. Il'in A.P., Root L.O., Mostovshchikov A.V., The Rise of Energy Accumulated in Metal Nanopowders *Techn. Phys.* 2012. Vol. 82. Is. 8. pp. 1178-1180.
2. Il'in A.P., Root L.O., Mostovshchikov A.V. *Energetika mal'kikh metallicheskih chastits* [Energy of small metal particles] *Russian Phys.* 2011. J. Is. 11 (3). pp. 336-342
3. Hauffe K., *Reactions in and on solids*, U.S. Atomic Energy Commission, Division of Technical Information. 1962.
4. Gromov A.A., Teipel U., *Metal Nanopowders: Production, Characterization, and Energetic Applications*, Wiley-VCH, Weinheim. 2014.
5. Ellern H., *Military and Civilian Pyrotechnics*, Chemical Publisher 1968.
6. Khabas T.A., *Solid-phase synthesis and sintering in oxide-metal mixtures of highly dispersed powders* *Glass and Ceramics.* 2002. Vol. 59. pp. 404-408.
7. Korshunov A. V. Kinetics of the oxidation of an electroexplosion iron nanopowder during heating in air *Rus. J. Phys. Chem.* 2012 Vol. 31. Is. 5. pp. 27-35.
8. Mostovshchikov A.V., Ilyin A.P., Egorov I.S., Zakharova M.A. The modification of thermochemical parameters of aluminum nanopowder after irradiation by accelerated electron beam *Tomsk State University J. of Chem.* 2015 Is. 2. pp. 6-13
9. Mostovshchikov A.V., Il'in A.P., Chumerin P.Yu., Yushkov Yu.G., Vaulin V.A., Alekseev B.A., The Influence of Microwave Radiation on the Thermal Stability of Aluminum Nanopowder, *Tech. Phys. Lett.* 2016. Vol. 42 Is. 7. pp. 344-346.
10. Egorov I., Esipov V., Remnev G., Kaikanov M., Lukonin E., Poloskov A. A high-repetition rate pulsed electron accelerator *Proceedings of the 2012 IEEE International Power Modulator and High Voltage Conference, IPMHVC 2012.* 2012. pp. 716-719.
11. Kaykanov M.I., Remnev G.E., Yudina N.V., Egorov I.S., Loskutova Yu.V. Issledovanie reologicheskikh svoystv nefi pri obluchenii impulsnym silnotochnym elektronnym puchkom [The study of the rheological properties of oil by irradiating a pulsed high-current electron beam] *Russian Phys. J.* 2012. Vol. 55 Is. 6-2 pp. 37-41.
12. Remnev G.V., Stepanov A.V., Voyno D.A., Egorov I.S., Kaykanov M.I., Maslov A.S., Merinova L.R., Popov A.V., Syarg B.A., Shiyan L.N. Ochistka i sterilizatsiya promyshlenno-bytovykh stochnykh vod impulsnym elektronnym puchkom nanosekundnoy dlitelnosti [Cleaning and sterilization of industrial and domestic wastewater by pulsed electron beam of nanosecond duration] *Nuclear and radiation physics. 8th international conference: reports. Institute of nuclear physics of Kazakhstan national nuclear center / ed. Kadyrzhanov K.K.* 2011. pp. 506-509.
13. Egorov I.S., Kaikanov M.I., Kolokolov D.Yu., Merinova L.R., Remnev G.E., Sazonov R.V., Stepanov A.V., Voyno D.A., Maslov A.S., Siarg B.A. Treatment of industrial and household waste water with the pulse electron accelerator-based setup *Izvestia of higher educational institutions. Physics.* 2012. Vol. 55. Is. 10/3. pp. 61-64.
14. Wendlandt W.W. *Thermal Methods of Analysis*. NY, John Wiley & Sons. 1974.
15. Mostovshchikov A.V. Storage of energy by the nanopowder of aluminium in the stress-strain state of the crystal lattice / Mostovshchikov A.V., Il'in A.P., Zakharova M.A. *Tomsk Politechnic University J. Engineering of georesources.* 2016. Vol. 327. Is. 2. pp. 77-80.
16. Il'in A.P., The study of the origin, growth and formation of AlN during combustion in air of aluminum nanopowder with the use of synchrotron radiation / Il'in A.P., N.A. Timchenko Mostovshchikov A.V., Root L.O., Zvyagintseva E.S., Galimov R.M. *Izvestia of HEI's. Physics.* 2011. Is. 11 (3). pp. 307-311.
17. Mostovshchikov A.V., and Timchenko N.A., Phase Formation Sequence in Combustion of Pressed Aluminum Nanopowder in Air Studied by Synchrotron Radiation, *Combust. Explo. Shock.* 2013. Vol. 49. Is. 3. pp. 72-76.

Information about authors:

Mostovshchikov Andrei V., PhD in Material Science, Engineer, Department of general chemistry and chemical technology, Tomsk Polytechnic University.

Ilyin Aleksandr P., Dr., Prof., Department of general chemistry and chemical technology, Tomsk Polytechnic University.

Egorov Ivan S., PhD in Pulsed Power, Junior Researcher, Laboratory of beam and plasma technologies, Tomsk Polytechnic University.

Sharafutdinova Anastasia S., Master student, Department of general chemistry and chemical technology, Tomsk Polytechnic University.

ПОЛЕЗНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

DOI: 10.17223/24135542/3/9

Акционерное общество «СДС Азот»

АО «СДС Азот» входит в число крупнейших производителей азотных удобрений в России. Основными потребителями продукции являются промышленные и сельскохозяйственные предприятия более 40 стран мира. С декабря 2011 г. АО «СДС Азот» находится под управлением ХК «СДС».

Компания объединяет КАО «Азот» (Кемерово) и ООО «Ангарский азотно-туковый завод» (Ангарск), располагает мощностями для производства 1,055 млн т аммиака, 957 тыс. т аммиачной селитры, 515 тыс. т карбамида, 314 тыс. т сульфата аммония, 116 тыс. т капролактама.

Кемеровское АО «Азот»:

- крупнейший производитель азотных удобрений в России;
- основной поставщик аммиачной селитры промышленного применения горнодобывающим предприятиям Сибири и Дальнего Востока с долей рынка в регионе около 85%;
- производит 1/3 общего объема капролактама в России и обеспечивает около 50% общероссийского экспорта продукта;
- система менеджмента качества КАО «Азот» сертифицирована на соответствие требованиям международного стандарта ISO 9001:2008 и межгосударственного стандарта ГОСТ ISO 9001:2011. Вся продукция прошла обязательную сертификацию и соответствует лучшим отраслевым стандартам. На предприятиях компании действует система экологического менеджмента, сертифицированная на соответствие требованиям международного стандарта ISO 14001:2004;
- предприятие неоднократно становилось лауреатом конкурсов: «100 лучших товаров Кузбасса», «100 лучших товаров России», «Лучший Бренд Кузбасса», «Лидер природоохранной деятельности России».

КАО «Азот» предоставляет высокие социальные гарантии своим работникам. Основными направлениями социальной политики предприятия являются:

- поддержка и развитие молодежи;
- защита интересов работников;
- оздоровление работников компании и их детей;
- социальные программы различного профиля;
- поддержка ветеранов производства.

Активная кадровая политика предприятия дает возможность повышения квалификации и обучения за счет предприятия на базе Центра обучения кадров, который является одной из лучших организаций в своей сфере, и других учебных учреждений.

Сегодня наиболее востребованные на заводе специальности: химическая технология органических веществ, химическая технология неорганических веществ, машины и аппараты химических производств. Для студентов вышеперечисленных специальностей предоставляются особые условия прохождения оплачиваемой практики на предприятии и трудоустройства. Также учащиеся химических факультетов могут стать стипендиатами «Азота», получать ежемесячные выплаты в размере минимального размера оплаты труда и гарантированно стать работниками крупнейшего химического предприятия.

Контакт

Начальник отдела по работе с персоналом

Карпова Ольга Анатольевна

тел.: 8(3842)570239

koa@azot.kuzbass.net



JSC «Siberian Business Union Azot»

JSC «Siberian Business Union Azot» – is one of the biggest Russian producers of nitrogen fertilizers. The main consumers of its production are industrial and agricultural enterprises from more than 40 countries of the world. From December 2011 JSC “SBU Azot” is under control of Chemical Holding “SBU”.

The company unites Kemerovo JSC “Azot” (Kemerovo) and “Angarsk nitric-fertilizer plant” LTD. (Angarsk), has the facilities for production of 1,055 million tons of ammonia, 957 thousand tons of ammonium nitrate, 515 thousand tons of carbamide, 314 thousand of tons of ammonium sulfate, 116 thousand of tons of caprolactam.

Kemerovo JSC “Azot”:

- the biggest producer of nitric fertilizers in Russia;
- the main supplier of industrial ammonium nitrate to the mining companies of Siberia and Far East, having regional market share about 85%;
- produces 1/3 of the total caprolactam volume in Russia and provides about 50% of its all-Russian export;
- quality management system of KJSC “Azot” is certified according to the requirements of the international standard ISO 9001:2008 and intergovernmental standard GOST ISO 9001:2011. All products were obligatory certified and comply with the best branch standards. The system of environmental management certified according to the international standard ISO 14001:2004 was implemented in the plants of the company;
- the enterprise has won the competitions: “100 of the best Kuzbass goods”, “100 of the best Russian goods”, “The best brand of Kuzbass”, “The leader of environmental activity of the Russia” several times.

KJSC “Azot” provides high social guarantees to its employees. The main areas of the enterprise’s social policy are:

- support and development of the youth;
- protection of the employees’ interests;
- health care of the employees and their children;
- different social programs;
- support of the production veterans.

Active staff policy of the enterprise gives an ability to upgrade skills and train at the expense of the enterprise on the base of the staff training Center, which is one of the best organizations in this area, and in other educational institutions.

Today the most demanded specialties in the plant are: chemical technology of organic substances, chemical technology of inorganic substances. For the students of above specialties the special conditions of paid practice and employment in the enterprise are provided. Also the students of chemical faculties may become scholarship holders of “Azot”, to get monthly payments in the amount of the minimum wage and are guaranteed to become employees of the largest chemical enterprise.

Contact

Head of HR department

Karpova Olga Anatolievna

Tel.: 8(3842)570239

koa@azot.kuzbass.net