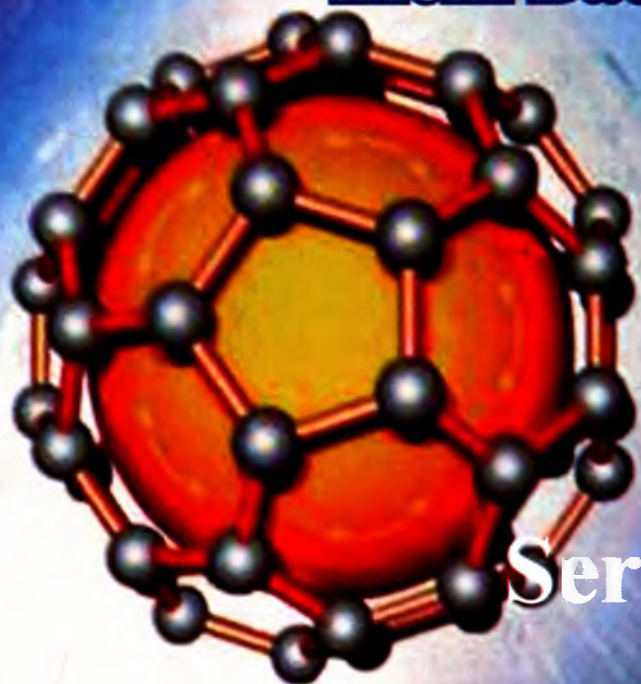


ISSN 2310-1288

# ВІСНИК

Прикарпатського  
національного університету  
імені Василя Стефаника



Серія Хімія  
Випуск XIX  
2015

Series Chemistry  
Number XIX  
2015

# HERALD

of Vasyl Stefanyk Precarpathian  
National University

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE  
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University

ISSN 2310-1288

**ВІСНИК  
ПРИКАРПАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО  
УНІВЕРСИТЕТУ  
імені Василя Стефаника**

**СЕРІЯ ХІМІЯ  
ВИПУСК ХІХ  
2015**

**HERALD  
OF VASYL STEFANYK PRECARPATHIAN  
NATIONAL UNIVERSITY  
SERIES CHEMISTRY  
NUMBER XIX  
2015**

**Засновник:** Державний вищий навчальний заклад  
«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»  
«Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія»  
затверджений Постановою Президії ВАК України № 1-05/2 від 27.05.2009 р. як їхнє видання

Друкується за ухвалою Вченої Ради Прикарпатського національного  
університету імені Василя Стефаника

Свідоцтво про державну реєстрацію  
КВ № 13140-2024 від 25.07.2007

Certificate of State Registration  
КВ N 13140-2024 from 25.07.2007

© ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», 2015

**Адреса редакції:**  
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет  
імені Василя Стефаника»,  
вул. Шевченка, 57,  
Івано-Франківськ,  
76018, Україна  
E-mail: [gen.sirenko@gmail.com](mailto:gen.sirenko@gmail.com)  
<https://sites.google.com/site/visnikhimia>

**Editorial address:**  
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str.,  
Ivano-Frankivsk,  
76018, Ukraine  
E-mail: [gen.sirenko@gmail.com](mailto:gen.sirenko@gmail.com)  
<https://sites.google.com/site/visnikhimia>

НБ ІНУС



801434

### РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

#### ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР

Сіренко Г.О. (д.т.н., професор, академік АТН України, Івано-Франківськ)

#### ЗАСТУПНИК ГОЛОВНОГО РЕДАКТОРА

Миронюк І.Ф. (д.х.н., с.н.с., Івано-Франківськ)

#### ВІДПОВІДАЛЬНИЙ РЕДАКТОР

Солтис Л.М. (к.х.н., член-кор. АТН України, Івано-Франківськ)

#### ЧЛЕНИ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Аксіментьєва О.І. (д.х.н., с.н.с., Львів), Будзуляк І.М. (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), Волощук М.Д. (д.с.-г.н., професор, Івано-Франківськ), Гасюк І.М. (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), Гуцуляк Б.М. (д.х.н., професор, Івано-Франківськ), Галій П.В. (д.ф.-м.н., професор, Львів), Загороднюк А.В. (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), Ільчук Г.А. (д.ф.-м.н., професор, Львів), Кашицький В.П. (к.т.н, доцент, Луцьк), Кіндрачук М.В. (д.т.н., професор, Київ), Когут І.Т. (д.т.н., професор, Івано-Франківськ), Коцюбинський В.О. (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), Курта С.А. (д.т.н., професор, Івано-Франківськ), Лобанов В.В. (д.х.н., професор, Київ), Мандзюк І.А. (д.т.н., професор, Хмельницький), Новосядлий С.П. (д.т.н., професор, Івано-Франківськ), Остафійчук Б.К. (д.ф.-м.н., професор, член-кор. НАНУ, Івано-Франківськ), Петришин Л.Б. (д.т.н., професор, Івано-Франківськ), Піх З.Г. (д.х.н., професор, Львів), П'янило Я.Д. (д.т.н., с.н.с., Львів), Салій Я.П. (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), Свідерський В.П. (к.т.н., доцент, Хмельницький), Семчук О.Ю. (д.ф.-м.н., с.н.с., Київ), Складанюк М.Б. (к.ф.-м.н., Івано-Франківськ), Стасюк З.В. (д.ф.-м.н., професор, Львів), Татарчук Т.Р. (к.х.н., доцент, член-кор. АТН України, Івано-Франківськ), Томашик В.М. (д.х.н., професор, Київ), Філевич П.В. (д.ф.-м.н., професор, Івано-Франківськ), Чернуха О.Ю. (д.т.н., с.н.с., Львів).

### МІЖНАРОДНА РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

#### ГОЛОВА МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Сіренко Г.О. (д.т.н., професор, академік АТН України, Україна)

#### ВІДПОВІДАЛЬНИЙ РЕДАКТОР МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

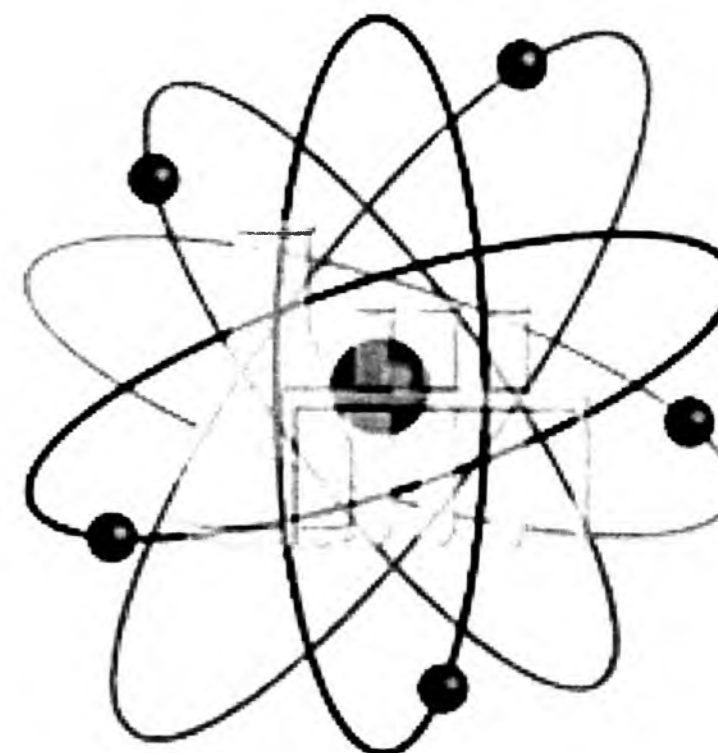
Солтис Л.М. (к.х.н., член-кор. АТН України, Україна)

#### ЧЛЕНИ МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Захаренко В.П. (д.т.н., професор, Росія), Лушак В.І. (д.б.н., професор, Україна), Магнус Вілландер (д.ф.-м.н., професор, Швеція), Макаревич Едвін (д.т.н., професор, Польща), Мудрий С.І. (д.ф.-м.н., професор, Україна), Падляк Б. (д.ф.-м.н., професор, Польща), Рубіцький Я. (д.ф.-м.н., професор, Польща), Савчук П.П. (д.т.н., професор, Україна), Стефанюк Б.М. (д.ф.-м.н., професор, Росія), Судавцова В.С. (д.х.н., професор, Україна), Шийчук О.В. (д.х.н., професор, Україна).

## МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

### ВІСНИК Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника Серія ХІМІЯ ВИПУСК ХІХ



ЕКОЛОГІЧНА ХІМІЯ  
ФІЗИКО-ХІМІЧНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО  
ФІЗИКА І ХІМІЯ ПОВЕРХНІ  
ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА  
НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ  
НЕОРГАНІЧНІ ВОЛОКНА  
ТРИБОПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА  
АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ  
ХІМІЯ ПАЛИВО-МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ  
БЕЗПЕКА ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ  
ПЛАСТИКИ СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ  
МЕТОДОЛОГІЯ НАВЧАЛЬНОГО ПРОЦЕСУ  
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

## ЕКОЛОГІЧНА ХІМІЯ

УДК 628.381.1

О.М. Марченко, Г.М. Пшинко, В.Я. Демченко

### Оцінка вмісту обмінних форм важких металів в осадах стічних вод для їх утилізації в якості органо-мінеральних добрив

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАНУ,  
бульв. Акад. Вернадського, 42, м. Київ, 03680, Україна

Визначено концентрації та розподіл між твердою і рідкою фазами 26 первнів у муліні, що утворюється під час зневоднення та зберігання осаду стічних вод, а саме: ущільненої аеробно-стабілізованої надзалишкової активної мули, утвореної на Бортницькій станції аерації м. Києва. Показано, що безпосереднє використання осаду стічних вод в якості сільськогосподарського добрива призведе до створення в ґрунті підвищених концентрацій обмінних форм важких металів. Зроблено висновок про необхідність кондиціонування осадів за вмістом важких металів для їх безпечного використання в якості ґрунтоутвірної речовини або органо-мінеральних добрив.

**Ключові слова:** важкі метали, осад стічних вод, мулина, обмінні форми металів.

O.M. Marchenko, G.M. Pshynko, V.Ya. Demchenko

### Assesment of Exchangable Heavy Metals in Sewage Sludge for its Utilization as Fertilizer

A.V. Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry NASU,  
42, Acad. Vernadsky Blvd., Kyiv, 03680, Ukraine

The concentrations and the distributions between solid and liquid phases of 26 elements in drainage water, produced during dewatering and storage of sewage sludge, namely thickened aerobically digested activated sludge made in the "Bortnytska stancija aeraciji" sewage treatment plant in Kyiv, were measured. It was shown, that per se application of sewage sludge as a fertilizer in agriculture may lead to unnaturally high concentrations of exchangable forms of heavy metals. It was concluded, that removal of excessive amounts of metals from sludges is needed to provide a safe agricultural utilisation of sludges.

**Key words:** heavy metals, sewage sludge, drainage water, exchangable metals.

Стаття постуила до редакції 16.07.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

#### Вступ

Використання осадів стічних вод в якості сільськогосподарського добрива відоме [1]. Таке добриво є джерелом гумінових кислот, тому може використовуватись як ґрунтоутвірні речовини. Оскільки осади містять значну кількість сполук азоту, фосфати та калій, а також інші макро- та мікропервні, така практика є досить поширеною [2], при цьому звільняються площі від зберігання осадів.

Проте, внесення осадів у ґрунти має обмеження у зв'язку з накопиченням у них великих

кількостей важких металів [3, 4]. Потрапляючи у ґрунт, такі екоотоксиканти можуть безпосередньо негативно впливати на рослини, накопичуватись у них, а також інтенсивно мігрувати за рахунок зв'язування з розчинними гуміновими кислотами, забруднюючи підземні води [2, 5]. Наприклад, осад Бортницької станції аерації м. Києва (БСА) довгий час не використовують у сільському господарстві. За даними, наданими «Київводоканалом», наразі на замулових полях БСА накопичено 8 млн. м<sup>3</sup> осадів, що лише у 3 рази менше за кількість всього осаду в Україні 35 років тому. А за добу в БСА утворюється більше 180 т осадів у перерахунку на суху речовину.

**Мета даної роботи** – дати оцінку впливу осадів стічних вод на ґрунт за їх можливого використання без попереднього видалення металів. Для цього досліджували розподіл металів між твердою та рідкою фазами мулини, що утворюється під час зневоднення та зберігання осадів на замулових полях.

#### I. Методи та методика досліджень

Досліджувана мулина утворюється на замулових полях БСА під час зневоднення ущільненого, аеробно стабілізованого, надлишкового, активного замулу, утвореного БСА м. Києва. Проби мулини відбирали у пластикові ємності, які попередньо вимивали та вистоювали у дистильованій воді.

Визначення вологості та зольності проводили відомими методами [6]. рН мулини визначали йонометром И-160МИ зі скляним електродом, окисно-відновний потенціал – з використанням платинового електрода. Визначення концентрацій первнів проводили методами атомно-абсорбційної спектроскопії з полум'яним збудженням (спектрометр С-115М1) та мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (енерго-мас-спектрометр Agilent-7500). Для визначення концентрацій металів у рідкій фазі мулини проби центрифугували (центрифуга ОС-6М) у пластикових пробірках під час відцентрового прискорення 3400 г. Отриманий при цьому супернатант розводили в мірних колбах та додавали концентровану нітратну кислоту (х.ч.) для стабілізації аліквот. Для визначення загальної концентрації металів у муліні аліквоти попередньо випаровували та розклали сумішшю концентрованих нітратної (х.ч.) та хлоридної (о.с.ч.) кислот в об'ємному співвідношенні 2:1. Останнє проводили у СВЧ-пічці під час нагріву до 448 К, далі проби фільтрували та розбавляли у мірних колбах. Для всіх проб проводили та враховували контролю. Весь посуд, що контактував з аліквотами, вистоювали 2-4 год. у розбавленій нітратній кислоті, промивали та вистоювали у дистильованій воді двічі по 12-24 год.

#### II. Результати та обговорення

**1. Вологість мулини складала** 1,68±0,05%, зольність – 32±3%. Значення рН складало 7,0±0,2, а окисно-відновний потенціал – -122±10 мВ. Зольність мулини виявилась нижчою, ніж у середньому в ґрунтах, що характерно для осадів стічних вод [7].

**2. Результати досліджень вмісту первнів** приведено в табл. 1 (для зручності їх розташували у порядку зростання атомного номера) та проведено порівняння із середнім валовим вмістом металів у сільськогосподарських ґрунтах України [8]. Крім того, використано нормативи для осадів стічних вод «групи 1» (використання в дозах, адекватних стандартним добривам) згідно діючих стан-

дартів ДСТУ 7369:2013 [9] та ГОСТ 17.4.3.05-86 [10]. В останніх обмеження на використання осадів засновуються на санітарних нормах і правилах №№ 2264-80, 4433-87, 3210-85. Окремий інтерес мають значення концентрацій важких металів у рідкій фазі мулини, оскільки можуть розглядатися як значення для водної витяжки твердої фази мулини; для їх отримання слід врахувати вологість мулини. Для Мп, Со, Сu, Zn такі значення потрапляють у межі концентрацій обмінних форм цих металів у ґрунтах України [11], які мають такий же порядок, що і вимоги санітарних норм і правил відносно них. Але слід зазначити, що обмінні форми визначаються у слабкокислої витяжці ґрунту (рН=5, суміш СН<sub>3</sub>СООН<sub>4</sub> та СН<sub>3</sub>СООН).

**3. Спосіб визначення молярних чи масових концентрацій металів у твердій фазі** описано нижче. Слід відмітити результати розподілу Na та К між фазами мулини. Причина вищих концентрацій цих металів у супернатанті від центрифугування, більші за загальні, полягає в тому, що вони знаходяться переважно саме в рідкій фазі мулини, яка займає менше 100% загального об'єму останнього.

**4. Окрім дослідженої рідкої фази** осади містять певним чином зв'язану з твердою фазою воду [1, 6], зокрема капілярно зв'язану [12]. Така вода містить більше двозарядних катіонів, ніж однозарядних, оскільки системи, що подібні осадам стічних вод, мають велику кількість йонних адсорбційних центрів [13].

Така поведінка лужних металів викликає необхідність врахування об'єму рухомої рідкої фази під час розрахунків молярних та масових концентрацій металів у твердій фазі мулини. Ці дані зручні для порівняння концентрацій первнів в осадах стічних вод з природними речовинами та нормативними показниками, а розрахунки приводять до одиниць мг/кг сухої речовини досліджуваної проби. До металів, зв'язаних з твердою фазою, відносяться і адсорбовані у подвійному електричному шарі, тобто такі, що можна відділити фізичними методами, які є більш витратні, ніж промислово доступними методами на станціях очистки стічних вод.

**5. Значимо, що перерахунок має** лише наближений характер, оскільки невідомо, чи дійсно лужні метали в абсолютній більшості присутні в рідкій фазі. Він дає кращі наближення до дійсних значень, аніж пряме віднімання концентрацій або віднесення всього вмісту металів до твердої фази. Для обчислень використано формули 1 та 2:

$$C = (C_{\text{заг.}} - C_{\text{рід.фаза}} \cdot k) \cdot 100\% / (100\% - h), \text{ мг/кг}; \quad (1)$$

$$k = C_{\text{заг.}} / C_{\text{рід. фаза}} \quad (2)$$

де  $C$  – масова концентрація металів, мг/кг;  
 $C_{\text{заг.}}$  – середня між Na та К загальна концентрація цих металів у муліні, мг/дм<sup>3</sup>;  
 $C_{\text{рід. фаза}}$  – середня між Na та К концентрація цих металів у рідкій фазі мулини, мг/дм<sup>3</sup>;  
 $h$  – вологість мулини, %;  
 $k=0,76$  – емпіричний коефіцієнт.

Таблиця 1  
Концентрації первнів у муліні у порівнянні з нормативними показниками та середніми концентраціями у сільськогосподарських ґрунтах України

Первень	Концентрація первнів						
	Експериментальні дані муліни		Розрахункові дані муліни		Нормативи		Ґрунти України [8]
	Загальна	Рідка фаза	Тверда фаза	Рідка фаза	ДСТУ [9]	ГОСТ [10]	
	мг/дм <sup>3</sup>		мг/кг				
Li	0,040 ± 0,007	(6 ± 0,5) · 10 <sup>-3</sup>	2,1	0,36	–	–	12,8
Be	<0,001	<0,05 · 10 <sup>-3</sup>	<0,06*	<0,003	–	–	0,7
Na	60 ± 6	85 ± 10	–	5060	–	–	4924,5
Mg	85 ± 12	25 ± 2,5	3900	1500	–	–	5403,2
Al	90 ± 15	<2,5	5300*	<150	–	–	45868,7
K	70 ± 8	85 ± 15	–	5060	–	–	15407,1
Ca	650 ± 80	65 ± 7	35750	3850	–	–	11872,2
V	0,11 ± 0,07	(0,5 ± 0,1) · 10 <sup>-3</sup>	6,5	0,030	–	–	68,8
Cr	1,35 ± 0,25	<0,01	80*	<0,6	100-400	6**	74,7
Mn	3,3 ± 0,3	0,050 ± 0,007	195	3,0	250-750	–	628,3
Fe	130 ± 15	1,1 ± 0,3	7700	65,5	–	–	22576,2
Co	0,040 ± 0,006	(3 ± 0,5) · 10 <sup>-3</sup>	2,25	0,18	5-20	5**	8,7
Ni	0,35 ± 0,06	<0,008	20*	<0,5	50-75	4**	26,1
Cu	2,7 ± 0,3	0,009 ± 0,008	160	0,54	100-300	3**	14,5
Zn	11,5 ± 0,8	0,009 ± 0,003	680	0,54	300-1000	23	53
Ga	0,125 ± 0,012	(0,13 ± 0,04) · 10 <sup>-3</sup>	7,5	0,0077	–	–	9,8
As	0,030 ± 0,015	(4 ± 0,6) · 10 <sup>-3</sup>	1,5	0,24	–	2	6,5
Se	<0,003	<0,05 · 10 <sup>-3</sup>	<0,2	<0,003	–	–	0,35
Rb	0,100 ± 0,015	0,031 ± 0,003	4,5	1,85	–	–	69,2
Sr	2,3 ± 0,2	0,29 ± 0,025	125	17,3	50-70	–	98,1
Ag	0,10 ± 0,02	(0,15 ± 0,05) · 10 <sup>-3</sup>	6,0	0,0089	–	–	0,038
Cd	0,150 ± 0,015	(0,18 ± 0,02) · 10 <sup>-3</sup>	8,9	0,011	3-5	–	0,17
Ba	3,6 ± 0,3	(4,5 ± 0,9) · 10 <sup>-3</sup>	215	0,27	–	–	376,3
Pb	0,75 ± 0,18	(0,5 ± 0,3) · 10 <sup>-3</sup>	44,5	0,030	100-200	32	17,3
Bi	0,15 ± 0,02	(0,15 ± 0,02) · 10 <sup>-3</sup>	8,9	0,0089	–	–	0,16
U	0,05 ± 0,01	(0,18 ± 0,03) · 10 <sup>-3</sup>	3,0	0,011	–	–	0,52

\* обчислені без врахування концентрацій первнів у рідкій фазі;

\*\* відносяться до рухомих форм первнів.

Обчислення з врахуванням частки рідкої фази дає ближчі до дійсних значення для Li, Mg, Ca, As, Rb, Sr, які містяться у значній мірі у рідкій фазі, тобто цей метод доцільний для лужних та лужно-земельних металів, а також As. З іншого боку, для Mn, який зазвичай у значній мірі знаходиться в обмінних формах [14, 15], цей метод є недоцільним.

**6. В Україні довгий час діяли високі нормативні вимоги (ГОСТ 17.4.3.05-86) [10] щодо можливості використання осадів стічних вод в якості сільськогосподарського добрива.** Окрім загально-санітарних показників, дози внесення осадів контролювалися за вмістом у них важких металів та можливою дією останніх на розподіл наявних у ґрунтах їх різних форм. Можлива доза внесення добрива не могла спричинити перевищення фонового вмісту важких металів у ґрунті, а також мусила зберегти кількості рухомих форм металів.

**7. На сьогодні введено в дію нові стандарти (ДСТУ 7369:2013) [9],** які кількісно відповідають прийнятій в інших країнах практиці [2], зокрема нормативам Євросоюзу, директива 86/278/ЕЕС [16] тощо. З одного боку, це дозволяє поширити практику часткового використання осадів в якості добрива. З іншого, без належного контролю та пошуку економічно вигідних шляхів попереднього видалення металів з осадів, може привести до негативних наслідків [2, 17].

**8. Звертаючи увагу на концентрації металів у рідкій фазі як на дані водної витяжки, видно, що вони є відносно високими.** Можна оцінити, що існує ризик невідповідності старим нормативам, пов'язаним із санітарними нормами і правилами. Наприклад, у [18] для аналізу форм металів у ґрунті використовували метод послідовної екстракції, в якому першим екстрагентом є вода. Слабокислі екстракти містили приблизно у 5-20 разів більше металів, ніж водні для Mn, Fe, Cu, Zn, а концентрація Pb збільшувалась приблизно у 100-1000 разів.

**9. Подібні результати отримуються** за допомогою інших методів послідовної екстракції, в яких першим екстрагентом є нейтральний слабкий розчин солей (MgCl<sub>2</sub>, KNO<sub>3</sub> тощо). Згідно [19] для Cu та Zn концентрації збільшуються приблизно в 10 разів між обмінною (сіть) та слабокислою витяжкою. Загалом, таке збільшення спостерігається для багатьох металів, а саме: Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb [20].

**10. Відомо, що під час використання осадів стічних вод в якості добрива, збільшуються не тільки загальні концентрації важких металів в оброблюваному ґрунті, а також і концентрації**

обмінних форм, зокрема для Cu, Zn, Pb [14]. Це відповідає добре дослідженому переходу металів у більш розчинні форми [21] під час зберігання природних проб різним чином у лабораторних умовах. Загалом, в осадах стічних вод вміст обмінних форм важких металів достатньо високий у порівнянні з ґрунтами [15]. Отже, використання осадів поряд з користю має ризики спричинити токсичний вплив на трофічний ланцюг агроєкосистем [2].

**11. Вочевидь, існує необхідність поновити практику використання осадів стічних вод в якості добрива.** Сучасні українські норми, наближені до європейських, дозволяють це зробити, але останні вже зараз пропонують посилити [17]. Такий безпосередній спосіб використання осадів загалом не може уможливити їх використання в якості ґрунтової речовини у сільському господарстві. Причина цього полягає у тому, що остання мусить мати такі ж загальні концентрації важких металів, як і у природних ґрунтах. Тому, пряме використання осадів у принципі не може задовольняти подібні критерії [4, 7, 22].

**12. Для утилізації осадів** необхідно проводити заходи з видалення важких металів. Відомо багато підходів до кондиціонування осадів стічних вод, одним з яких є вилуговування металів з них [15, 23]. Зокрема, відомий спосіб вилуговування металів, оснований на додаванні до осадів вуглеводів [22, 24], який дозволяє отримувати розчини мікропервнів та очищену тверду фазу, концентрація металів у якій зменшена за рахунок змішування з сільськогосподарськими відходами. Такий підхід є перспективним розвитком відомих способів компостування осадів стічних вод [14].

## Висновки

На основі даних щодо розподілу важких металів між рідкою і твердою фазами муліни можна зробити висновок про значну частку обмінної форми важких металів у ній. Вважаючи стан муліни достатньо близьким до стану осадів стічних вод за їх безпосереднього використання у сільському господарстві, слід зробити висновок, що безпосереднє використання осадів здатне створити у ґрунтах надмірні концентрації обмінних форм важких металів, особливо токсичних для рослин. Оскільки така оцінка підтверджується відомими літературними даними про вплив осадів на сільськогосподарські ґрунти, безпечно використання такого добрива потребує розробки та впровадження способів видалення важких металів з осадів стічних вод.

## Література

1. И.С. Туровский, Обработка осадков сточных вод (Стройиздат, Москва, 1988).
2. R. Eisler, Eisler's Encyclopedia of Environmentally Hazardous Priority Chemicals (Elsevier, Amsterdam, 2007).

3. A. Delalio, V.V. Goncharuk, V.Yu. Kornilovich, G.N. Pshinko, L.N. Spasenova, A.P. Krivoruchko, Journal of Water Chemistry and Technology, 25 (5), 44 (2003).
4. А.М. Марченко, Г.Н. Пшинко, В.Я. Демченко, Химия и технология воды, 37 (4), 375 (2015).
5. Ю. Одум, Экология: В 2-х т. (Мир, Москва, 1986).
6. А.И. Терещук, Исследование и переработка осадков сточных вод (Вища школа, Львів, 1988).
7. G.N. Nikovskaya, K.V. Kalinichenko, A.V. Legenchukan, Z.R. Ul'berg, Journal of Water Chemistry and Technology, 33 (5), 333 (2011).
8. В.Р. Клос, М. Бірке, Е.Я. Жовинський, Г.О. Акінфієв, Ю.А. Амашукелі, Р. Кламенс, Екологічна геохімія, 12 (1), 51 (2012).
9. ДСТУ 7369:2013 Стічні води. Вимоги до стічних вод і їхніх осадів для зрошування та удобрення.
10. ГОСТ 17.4.3.05-86 Охрана природы. Почвы. Требования к сточным водам и их осадкам для орошения и удобрения.
11. В.Б. Ильин, Тяжелые металлы в системе почва-растение (Наука, Новосибирск, 1991).
12. Д.А. Фридрихсберг, Курс коллоидной химии (Химия, Ленинград, 1984).
13. H.B. Bradl, Journal of Colloid and Interface Science, 277, 1 (2004).
14. P. Planquart, G. Bonin, A. Prone, C. Massiani, The Science of the Total Environment, 241, 161 (1999).
15. S. Babel, D. del Mundo Dacera, Waste Management, 26, 988 (2006).
16. Council Directive (86/278/EEC) on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture.
17. Л.Ф. Долина, П.Б. Машихина, Осадки сточных и питьевых вод: проблемы и решения (Континент, Днепропетровск, 2014).
18. S. Gatehouse, D.W. Russel, J.C. Van Moort, Sequential soil analysis in exploration geochemistry, 8, 483 (1977).
19. R. Calvet, S. Bourgeois, J.J. Msaky, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 39 (1), 31 (1990).
20. J. Arunachalam, H. Emos, B. Krasnodebska, C. Mohl, The Science of the Total Environment, 181, 147 (1996).
21. F. Rapin, A. Tessier, P.G.C. Campbell, R. Carignan, Environmental Science and Technology, 20 (8), 836 (1986).
22. Г.Н. Никовская, К.В. Калиниченко, Химия и технология воды, 35 (2), 140 (2013).
23. Pathak, M.G. Dastidar, T.R. Sreekrishnan, Journal of Environmental Management, 90, 2343 (2009).
24. К.В. Калініченко, Г.М. Ніковська, З.Р. Ульберг, Доповіді НАН України, (6), 114 (2014).

*Марченко Олексій Михайлович* – магістр екологічної біотехнології, аспірант.

*Пшинко Галина Миколаївна* – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач відділу аналітичної та радіохімії.

*Демченко Віктор Якович* – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, інженер.

УДК 579.69

С.О. Колеснік

## Отримання біогазу методом анаеробного бродіння твердих побутових відходів (проект)

*Національний Авіаційний Університет,  
просп. Космонавта Комарова, 1, м. Київ, 03058, Україна*

Кількість твердих побутових відходів (ТПВ) в Україні невпинно зростає, що дуже негативно впливає на стан довкілля та здоров'я населення. Наразі ТПВ переважно вивозять на спеціально облаштовані полігони та стихійні звалища. Незначну частину ТПВ знешкоджують на сміттєспалювальних заводах. Утилізація твердих побутових відходів – велика і важлива проблема сучасності, яка пов'язана з можливістю переробки міських відходів, які забруднюють довкілля.

**Ключові слова:** анаеробне бродіння, біогаз, побутові відходи.

S.O. Kolesnik

## Biogas Anaerobic Digestion by Solid Waste (Project)

*National Aviation University,  
1, Kosmonavta Komarova Prosp., Kyiv, 03058, Ukraine*

Number of municipal solid waste (MSW) in Ukraine is increasing, which is very negative impact on the environment and human health. Currently, solid waste mainly transported in specially equipped landfills and dumps. A small part of MSW incineration plants to neutralize. Disposal of solid waste – a large and important issue of our time. It is associated with the possibility of processing municipal waste that pollute the environment.

**Key words:** anaerobic fermentation, biogas, municipal waste.

*Стаття поступила до редакції 20.07.2015; прийнята до друку 15.09.2015.*

### Вступ

Найбільш поширений спосіб отримання енергії з біомаси – анаеробне (без доступу кисню) бродіння органічних відходів. У результаті цього процесу продукти – біогаз і переброджена напіврідка маса – представляють собою велику цінність як газове паливо та органічне добриво.

Насьогодні у багатьох країнах створюються спеціальні облаштовані сховища для твердих побутових відходів (ТПВ) з метою вилучення з них біогазу, яке використовується для виробництва електричної та теплової енергії.

**Мета роботи** полягала у розробці технології утилізації ТПВ для отримання біогазу.

### 1. Теоретична частина

**1. Процес анаеробного розкладу** органічних речовин здійснюється трьома основними групами мікроорганізмів: **на першому етапі** анаеробного

бродіння органічних речовин шляхом біохімічного розщеплення (гідролізу) спочатку відбувається розкладання високомолекулярних сполук (вуглеводів, жирів, білкових речовин) на низькомолекулярні органічні сполуки; **на другому етапі** за участю кислототвірних бактерій відбувається подальше розкладання з утворенням органічних кислот та їх солей, а також спиртів, CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>, а потім H<sub>2</sub>S і NH<sub>3</sub>; **остаточне бактеріальне перетворення** органічних речовин у CO<sub>2</sub> і CH<sub>4</sub> здійснюється на третьому етапі процесу (метанове бродіння), крім того, з CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub> утворюється додаткова кількість CH<sub>4</sub> і H<sub>2</sub>O.

**2. Ці реакції протікають одночасно**, причому метанотвірні бактерії пред'являють до умов свого існування значно вищі вимоги, ніж кислототвірні. Так, наприклад, вони потребують абсолютно анаеробного середовища і вимагають більш тривалого часу для відтворення. Швидкість і масштаби анаеробного бродіння метанотвірних бактерій залежать від їх метаболічної активності.

## II. Наукове обґрунтування проекту

**1. Метаболічна активність і репродуктивна здатність** мікроорганізмів знаходяться у функціональній залежності від температури. Таким чином, температура впливає на об'єм газу, який можна отримати з певної кількості органічної речовини протягом заданого часу, а також на технологічний час процесу бродіння, необхідного для вивільнення за певної температури відповідної кількості газу.

**2. З підвищенням температури** приблизно до 327 К умови для утворення газу поліпшуються. Мікробіологічна активність майже припиняється, якщо температура падає приблизно до 288 К. До перепадів температури, особливо за її раптових знижень, мікроорганізми дуже чутливі і реагують на це зниженням метаболічної активності та здатності до відтворення. Крім того, температура впливає на якість газу. Так, під час зростання температури було встановлено зниження частки  $\text{CH}_4$  у загальному обсязі виділення газів.

**3. Так як метаболічна активність і рівень відтворення метанових бактерій** нижче, ніж кислототвірних, під час підвищення кількості утворення органічних речовин може утворитися надлишок легких кислот, який знижує активність метанових бактерій, як тільки значення рН опуститься нижче 6,5. Зазвичай величина рН, завдяки буферним властивостям субстрату під час нерівномірної появи кислот, підтримується на постійному рівні. Ці властивості виявляються шляхом утворення карбонатів у кількостях, що перевищують кількість  $\text{CO}_2$ , яке виділилося під час бродіння.

**4. В якості оптимальних значень** параметрів процесів бродіння можуть бути названі:

- лужність 1500 ... 3000 мг  $\text{CaCO}_3$  на 1 л субстрату;
- рН 6,5 ... 7,5;
- вміст легких кислот 600 ... 1300 мг на 1 л субстрату.

Ознаки порушення процесу анаеробного бродіння є такі:

- зниження лужності;
- зменшення величини рН;
- зростання вмісту легких кислот;
- збільшення частки  $\text{CO}_2$  у газі, що виділяється;
- зниження виходу газу.

До речовин, які у надвеликій концентрації перешкоджають життєдіяльності мікроорганізмів, відносяться, перш за все, важкі метали та їх солі, лужні метали, лужноземельні метали, амоніак, нітрати, сульфідні, детергенти, органічні розчинники, антибіотики. Детергенти, органічні розчинники та антибіотики навіть у незначних кількостях перешкоджають процесу бродіння.

**5. Передумовою безперешкодного розмноження бактерій** служить наявність поживного середовища, яке містить такі первні, як карбон та кисень для забезпечення цього процесу енергією,

гідроген, нітроген, сульфур і фосфор – для утворення білка, так і лужні метали, залізо і мікропервні.

При цьому активність мікробної реакції значною мірою визначається співвідношенням карбону та нітрогену. Найбільш сприятливі умови відповідають значенням  $\text{C} : \text{N} = 10-16$ .

**6. Якщо у вихідному субстраті вуглеводів** більше ніж білкових речовин, то утворюється мало амонійного азоту. Внаслідок цього виділяється менше  $\text{CH}_4$  і більше  $\text{H}_2$  і  $\text{CO}_2$ , що веде до збільшення виходу кислот, зниження рН і тим самим до подальшого зменшення інтенсивності метанового бродіння. З іншого боку, надлишок білка і амінокислот обумовлює зростання значення рН більше 8, що також призводить до згасання процесу метанотворення.

**7. Кількість і склад газу, що утворюється** у результаті повного розкладання органічної речовини, залежить від співвідношення  $\text{C} : \text{H} : \text{O} : \text{N}$  у вихідному матеріалі і від температури процесу бродіння. З найважливіших сполук, що входять до складу органічної речовини є жири, які обумовлюють найбільший вихід газу з високим вмістом  $\text{CH}_4$ , білкові речовини – менший, але теж з високим вмістом  $\text{CH}_4$ , і вуглеводи – відносно мало газу з найменшим вмістом  $\text{CH}_4$ . Середній склад газу, який можна отримати з екскрементів тварин за оптимальної температури бродіння 307 К відповідає співвідношенню  $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 2$ .

**8. Передумовою високої інтенсивності** реакцій бродіння служить безперешкодний обмін речовин на поверхнях розділу фаз, який повинен підтримуватися безперервним оновленням цих поверхонь завдяки перемішуванню субстрату. Однак, це можна забезпечити тільки у тому випадку, якщо в'язкість субстрату допускає свободу переміщення рідини, зважених твердих частинок, особливо бактерій, і бульбашок газу. Верхня межа концентрації твердих частинок, за якої ще можливе вільне переміщення фаз, для субстрату з дрібнодисперсною суспензією твердих речовин відповідає 10-12%. За великих значень вихід газу значно зменшується. Шляхом інтенсивного перемішування і відповідного підведення енергії небажаний ефект можна істотно обмежити.

**9. Серед залишків і відходів найбільш** багаті необхідними для метанового бродіння поживними речовинами є органічні відходи. Однак вони дуже різняться між собою як за наявністю окремих компонентів, так і за хімічним складом.

**10. Для бродіння рослинних матеріалів** з високим вмістом здатних до розкладання сполук карбону необхідне додавання багатих на нітроген речовин, наприклад курячого посліду або свинячого гною, щоб отримати співвідношення  $\text{C} : \text{N}$  в межах, необхідних для безперешкодного протікання процесу бродіння.

Активного обміну речовин і високої швидкості біохімічних обмінних процесів бродіння

можна досягти, якщо підтримувати і безперервно оновлювати максимально можливу величину поверхонь між твердою і рідкою фазами.

**11. Тому, тверді матеріали,** особливо рослинного походження, повинні бути попередньо підготовлені за допомогою ріжучих, що розривають, або розплющувальних пристроїв, щоби в результаті ефективного механічного впливу на шматки стебел і соломи отримати частинки можливо меншого розміру.

Частка зважених у рідині твердих частинок у значній мірі залежить від технічних засобів, що використовуються для одержання ретельного перемішування, гідравлічного транспортування субстрату та відділення газу. Сучасний рівень розвитку техніки дозволяє переробляти в біогазових установках субстрати з вмістом твердих речовин до 12%, якщо довжина частинок окремих волокнистих і стеблевидних твердих компонентів не перевищує 30 мм.

**12. Загалом органічні речовини** можна надавати бродінню і в твердій фазі, якщо мати достатньо вологе середовище. Тверді речовини, щільність яких істотно вища, ніж рідини, обумовлюють утворення осаду (седиментацію) або плаваючої кірки, яка сприяє флотації. Виникаючі у зв'язку з цим механіко-гідравлічні чинники і погіршення процесу газоутворення можуть привести до того, що для усунення подібних порушень будуть потрібні більш високі витрати технічних засобів і енергії.

**13. Якщо віднести вихід газу,** можливий за температури процесу близько 305 К, до кількості розкладеної органічної маси, то відповідні значення величин будуть знаходитися в межах 0,8-1,0 м<sup>3</sup> на 1 кг розкладеної органічної маси. І, навпаки, вихід газу, віднесений до одиниці органічної маси, що закладається у реактор, буде перебувати в межах 0,4-0,6 м<sup>3</sup> на 1 кг внесеної в реактор органічної маси. Таким чином, залежно від частки органічної маси, здатної до бродіння, в реакторі розкладається лише 40-50% всієї органічної маси.

Для виділення певної кількості газу з різних органічних речовин потрібна специфічна для кожного з них тривалість процесу бродіння, причому вихід газу в одиницю часу спочатку різко збільшується, а потім, по досягненні максимуму, поступово зменшується. Зауважимо, що трава, що містить багато білкових речовин, має високу швидкість реакцій бродіння і дає великий вихід газу, в той час як солома і екскременти відгодованих бичків через значні частки лігніну зброджуються набагато повільніше і виділяють менше газу.

**14. Практично можливий у промисловій** установці вихід газу залежить від численних чинників, вплив яких, обумовлений конструкцією установки і виробничими умовами, може бути самим різним. До вже названих чинників істотне значення мають:

- завантаження робочого простору (кількість завантаженої органічної маси, що припадає на одиницю часу та одиницю чистого обсягу реактора);

- технологічний час циклу бродіння (час перебування в реакторі закладеної в ньому органічної маси);

- інтенсивність перемішування.

Під час безперервного або квазібезперервного технологічного процесу бродіння найбільша інтенсивність розкладання виходить у тому випадку, коли кількість органічної речовини, яка додається в одиницю часу до тієї, що знаходиться в реакторі субстрату, відповідає вже розкладеній до певного моменту кількості органічної речовини. Додавання значної кількості маси веде до отримання менш розкладеного субстрату і, отже, до меншого виходу газу, а додавання меншої кількості маси – до гіршого використання робочого об'єму реактора. Виходячи з даних, які на сьогодні ми маємо, найбільший вихід газу за умови ретельного перемішування і відносно низької в'язкості субстрату може бути отриманий при значеннях завантаження реактора, бродіння за температури близько до 306 К.

Час відстоювання в реакторі залежно від субстрату складає від 10 до 30 діб. Потреба в часі, необхідному для повного бродіння маси, як правило, дуже велика, що відповідно повинно було б привести до застосування реакторів великих розмірів. Тому, виходячи з економічних міркувань, трохи вкорочують час перебування маси в реакторі, свідомо йдучи на деяке недоотримання газу.

Вибір тривалості перебування маси в реакторі залежить, з одного боку, від швидкості реакції, властивої кожному конкретному виду зброджуваного матеріалу, з іншого боку, від заданого ступеня розкладання, який визначає вихід газу і ослаблення інтенсивності запаху перебродженої маси (шламу). Крім того, слід враховувати, що зі збільшенням часу бродіння збільшується вміст  $\text{CH}_4$  в загальному об'ємі газу, що виділяється, одночасно зменшується вміст  $\text{CO}_2$ , що означає поліпшення якості одержуваного газу.

Інтенсивним перемішуванням вмісту реактора досягається контакт бактерій з субстратом внаслідок постійного оновлення поверхонь розділу окремих фаз, а також ускладнюється накопиченням проміжних і кінцевих продуктів процесу розкладання. Будучи основною передумовою високої швидкості реакції, перемішування сприяє також рівномірному розподілу поживних речовин в об'ємі реактора. У той же час воно перешкоджає утворенню осаду та плаваючої кірки і забезпечує переміщення маси в реакторі.

До основних компонентів біогазу відносяться  $\text{CH}_4$  і  $\text{CO}_2$ , співвідношення яких залежить від вихідного субстрату і характеристик процесу бродіння (температури, часу перебування маси в реакторі, завантаження робочого простору тощо). Поряд з цими найважливішими компонентами

біогаз містить незначні кількості  $H_2$  і  $H_2S$ , а також  $N_2$ .

**15. Фізичні властивості біогазу дозволяють** судити про можливості його практичного використання та необхідних для цього прийомів. Об'ємна теплота згорання ( $Q_B$ ) визначається за вмістом  $CH_4$ , оскільки незначні кількості  $H_2$  і  $H_2S$  на цей показник практично не впливають. Відповідно температура займання і межа займистості теж залежать від вмісту  $CH_4$ . Під час з'ясування можливості скраплення газової суміші необхідно враховувати критичні значення тиску і температури окремих її компонентів. Ці значення показують, що зріджування біогазу практично недоцільно. Під час використання біогазу слід враховувати різницю у щільності окремих його компонентів. У прохідних неvented приміщеннях це може призвести до небезпечного для життя людей накопичення  $CO_2$  і  $H_2S$  у нижніх шарах повітря. Крім того, скупчення  $CH_4$  пов'язано з небезпекою вибуху.

Під час процесу бродіння амоніак виділяється з органічних азотистих сполук і, разом із сполуками фосфору і калію, які наявні у субстраті і у продуктах розкладання, перетворює переброджену масу в багате поживними речовинами органіч-

не добриво. Крім того, залежно від ступеня бродіння зменшується вміст карбону в порівнянні з його вмістом у вихідному субстраті. Обумовлене цим зменшення співвідношення  $C : N$  виявляється сприятливим під час використання шламу в якості добрива.

### Висновки

Даний проект зробить економічно доцільними малі сміттєпереробні заводи для обслуговування невеликої кількості населення, невеличкі заводи можна буде побудувати у будь-якому місті. Це призведе до зменшення кількості несанкціонованих звалищ по країні, а також буде запобігати появі нових. Таким чином, можна звільнити велику кількість посівних площ, що зараз відходять на полігони та на яких зараз нагромаджуються несанкціоновані звалища. Цей проект покращить стан екосистеми, адже усуне викиди шкідливих речовин з полігонів в атмосферу, ґрунт та стічні води. Подібна переробка відходів буде сприяти збереженню природних ресурсів, виготовленню сировини, яка може надалі йти на виробничі потреби.

### Література

1. В. Баадер, Е. Доне, М. Бренндерфер, Биогаз: теория и практика (Колос, Москва, 1982).
2. И.И. Буркова, Основы общей экологии и охрана окружающей среды (Норильск, 1977).
3. Н.Ф. Абрамов, А.Ф. Проскураков, Сбор и утилизация биогаза на полигонах твердых бытовых отходов (ЦБНТИ Минжилкомхоза РСФСР, Москва, 1989).
4. Провести научно-исследовательские работы, разработать технологии и технические параметры оборудования для сбора биогаза с полигонов твердых бытовых отходов: Отчет о НИР / АКХ им. К.Д. Памфилова; № 02880/019106 (Москва, 1988).
5. С.В. Белов, Ф.А. Барбинов, А.Ф. Козьяков [и др.], Охрана окружающей среды (Высшая школа, Москва, 1991).
6. Ю.В. Новиков, Экология, окружающая среда и человек: учебное пособие для ВУЗов, а также учащихся средних школ и колледжей (ФАИР-ПРЕСС, Москва, 1999).
7. В.В. Разнощик, Н.Ф. Абрамов, К вопросу защиты окружающей среды при удалении твердых бытовых отходов на полигонах (АКХ, 1982).

**Колеснік Сергій Олександрович** – магістр біотехнологій екологічного факультету Інституту екології, економіки та права.

## ФІЗИКО-ХІМІЧНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 621.763:667.637.22

О.Л. Садова, В.П. Кашицький, П.П. Савчук

### Формування самоорганізованих структур у поверхневих шарах трибовиробів на основі епоксикомпозитів

*Луцький національний технічний університет,  
вул. Львівська, 75, м. Луцьк, 43018, Україна*

Робота присвячена дослідженням виникнення ефекту вибіркового перенесення матеріалу в епоксикомпозитах, наповнених порошками на основі міді в контактній парі з поверхнею металевого контртіла під час динамічного контакту. Оптимізовано склад та технологію формування епоксикомпозитів, які здатні до реалізації ефекту вибіркового перенесення матеріалу в контактній парі «композит – метал», що стабілізує процеси фрикційної взаємодії. У результаті триботехнічних досліджень встановлено умови, за яких відбувається стабілізація процесу тертя та зношування за рахунок формування самоорганізованої структури плівок переносу. Приведено дослідження залежності інтенсивності зношування від швидкості, навантаження та шляху тертя. Експериментально доведено, що із збільшенням тривалості фрикційної взаємодії спостерігається поступове зниження зношування епоксикомпозитних матеріалів за рахунок формування плівки переносу на трибоповерхнях, що дозволяє створити структуру поверхневого шару, стійку до зношування. Показано доцільність використання зносостійких епоксикомпозитів, наповнених порошками на основі сполук міді, здатних до самоорганізації в трибовузлах, що скорочує матеріальні та економічні витрати. Методом електронної мікроскопії доведено наявність фрагментів сервовитної плівки на трибоповерхнях зразка епоксикомпозитного матеріалу та металевого контртіла. Досліджено, що розроблені епоксикомпозити мають високу стійкість до водопоглинення та хімічну стійкість у розведених кислотах, що дає можливість їх застосування у агресивних середовищах.

**Ключові слова:** епоксикомпозитний матеріал, дисперсні наповнювачі, структура, механічні властивості, фрикційна взаємодія, зносостійкість, ефект вибіркового перенесення, самоорганізація.

O.L. Sadova, V.P. Kashytskyu, P.P. Savchuk

### Formation of Self-Organized Structures in the Surface Layers of Tryboproducts based on Epoxy Composites

*Lutsk National Technical University,  
75, Lvivska Str., Lutsk, 43018, Ukraine*

The paper presents the features of the emergence effect of selective transfer in epoxy composites filled with powders based on copper. Composition and technology of formation of epoxy composites, which are capable to implement selective transfer effect, that stabilize process of friction has been optimized. The conditions under which there is a stabilization of friction process and wear by forming self-organized structures has been established. Researches of dependence of intensity of wear on speed, load and road of friction has been presented. Experimentally approved that with the prolongation of researches observed a gradual decrease of wear of epoxy composite materials by forming a film on trybosurface, allowing to create the resistant to wear structure of the surface layer. Shown the expediency of use of wear-resistant epoxy composites filled with powders based on copper, capable to self-organization in trybonodes, which reduces material and economic costs. Researched, that developed epoxy composites have high resistance to water absorption and corrosion resistance in dilute acids, enabling their use in aggressive environments.

**Key words:** epoxy composite material, particulate fillers, structure, mechanical properties, frictional interaction, wear resistance, the effect of selective transfer, self-organization.

*Стаття поступила до редакції 26.05.2015; прийнята до друку 15.09.2015.*





стеми відбувається зниження даної характеристики. Низькі значення адгезійної міцності за менших ступенів наповнення пояснюються недостатнім армуючим впливом наповнювача на матрицю, а за більших ступенів – утворенням конгломератів, які є концентраторами напружень, що спричиняє руйнування епоксиполімерної системи за більш низьких напружень.

Експериментально встановлено, що найвища межа міцності під час стиску характерна для епоксикомполімерів, наповнених порошками спижа з вмістом наповнювача 8 мас. ч. (рис. 1, б), складає 94,01 МПа для вискодисперсного спижа і 86,62 МПа – для низкодисперсного спижа. Менші ступені наповнення є недостатніми для опору матеріалу статичним навантаженням, а більші – призводять до утворення конгломератів в епоксисистемі, що погіршує змочування інгредієнтів наповнення та, тим самим, зменшує ефективність взаємодії на межі розділу фаз.

Для композицій, наповнених порошком  $\text{Cu}^0$ , спостерігається підвищення даної характеристики із збільшенням його вмісту, що свідчить про збільшення активності взаємодії полімерної матриці з поверхнею наповнювача. Межа міцності під час стиску епоксикомполімеру із вмістом 16 мас. ч.  $\text{Cu}^0$  становить 95,54 МПа. Однак подальше збільшення вмісту даного наповнювача до 24 мас. ч. приводить до зниження межі міцності під час стиску.

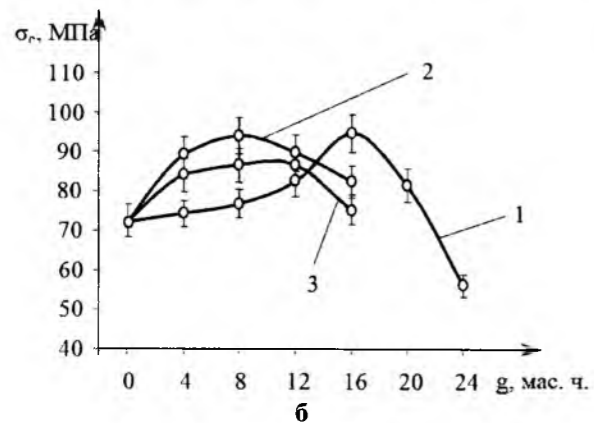
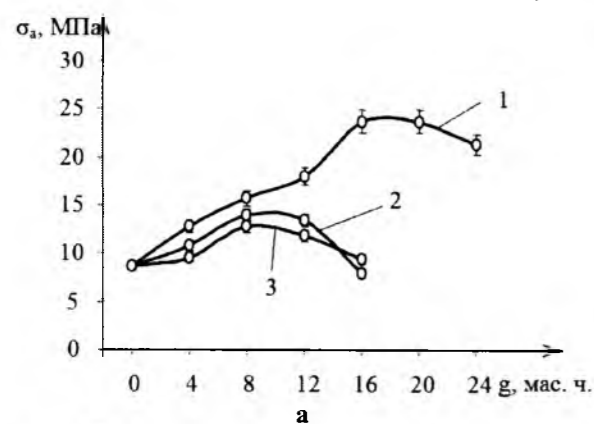


Рис. 1. Залежність адгезійної міцності (а) та межі міцності під час стискання (б) епоксикомполімерів, наповнених порошками міді (1), вискодисперсного (2) та низкодисперсного (3) спижив.

**4. З метою покращення триботехнічних властивостей епоксикомполімерів та підвищення їх динамічних характеристик досліджено вплив довжини та вмісту подрібненого вуглецевого волокна на межу міцності під час стиску та адгезійну міцність. Виявлено, що максимальну межу міцності під час стиску ( $\sigma_{ct} = 72,61$  МПа) мають епоксикомполімери із вмістом волокна 1,5 мас.ч. та довжиною 4 мм (рис. 2, а).**

Адгезійна міцність для епоксикомполімерів із ступенями наповнення 1,5 мас. ч. і 2,5 мас. ч. зростає із збільшенням довжини волокна від 2 до 6 мм (рис. 2, б). Максимальне значення ( $\sigma_a = 32,0$  МПа) за даного вмісту зафіксовано для довжини 2 мм. Це можна пояснити тим, що довжина волокон 2 мм є недостатньою перешкодою поширенню тріщини, а довші волокна (6 мм) – нерівномірно розміщуються у матриці через високу в'язкість системи.

**3.2. Дослідження триботехнічних характеристик епоксикомполімерів.**

**1. У цій частині статті представлені результати триботехнічних характеристик розроблених епоксикомполімерних матеріалів. Показано, що негативний вплив механічного та теплового полів під час тертя двох поверхонь компенсується процесами структурного пристосування матеріалу за рахунок введення в систему наповнювачів, які під час підвищення температури в трибоконтакті**

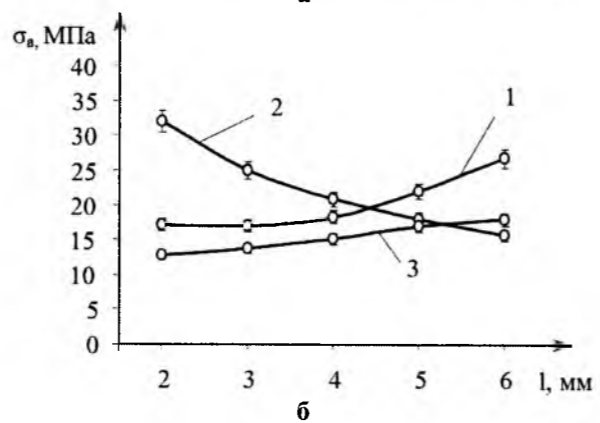
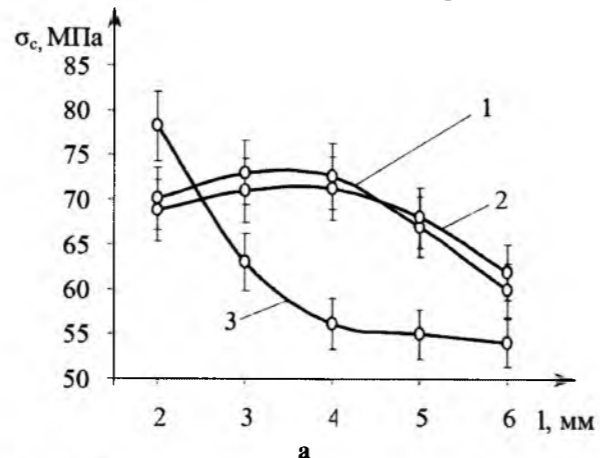


Рис. 2. Залежність межі міцності під час стиску (а) та адгезійної міцності (б) епоксикомполімерів від довжини та вмісту вуглецевого волокна: 1 – 1,5 мас. ч., 2 – 2 мас. ч., 3 – 2,5 мас. ч.

під час підвищення температури в трибоконтакті ініціюють утворення плівок переносу з низьким опором зсуву, що в загальному покращує триботехнічні характеристики композиту.

**2. Виявлено, що низьку масову інтенсивність зношування за швидкості ковзання 2,3 м/с має епоксикомполімер вихідного складу (графіт (8,2 мас. ч.), оксид міді (5,4 мас. ч.), фторопласт (14,6 мас. ч.), подрібнене вуглецеве волокно (1,8 мас. ч.). Процес відновлення міді з  $\text{CuO}$  та інтенсивне перенесення її на контртіло спостерігається для епоксикомполімеру із більшим вмістом оксиду міді (200 мас. ч.). У результаті цього відбувається стабілізація процесу тертя та зношування, що супроводжується зменшенням масової інтенсивності зношування.**

**3. Поверхні досліджуваних епоксиполімерних матеріалів вихідного складу та з підвищеним вмістом  $\text{CuO}$  (рис. 3) мають включення відновленої міді, які займають 5,96% і 52,65% площі поверхні відповідно. На поверхні контртіла також присутні сліди утворення стійкої мідної плівки, яка займає 6,18% і 41,62% площі відповідно.**

На основі попередніх досліджень встановлено, що оптимальним складом композиту є наступний вміст наповнювачів:  $\text{CuO}$  (100 мас. ч.),  $\text{Cu}^0$  (16 мас. ч.), подрібнене вуглецеве волокно (2 мас. ч.).

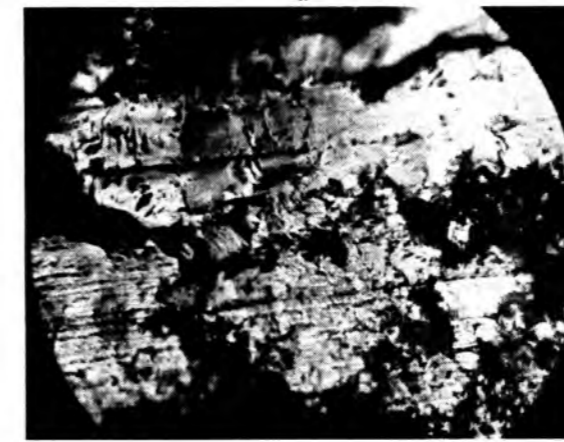


Рис. 3. Мікроструктура трибоповерхонь епоксикомполімерних матеріалів ( $\times 250$ ): а – вихідний склад; б – підвищений вміст  $\text{CuO}$  (200 мас. ч.).

Дослідження епоксикомполімеру даного складу показали, що масова інтенсивність зношування майже не змінюється за невеликих швидкостей (0,9 м/с та 1,2 м/с) та різко зростає за швидкості 2,3 м/с. Це пов'язано із інтенсифікацією фізико-хімічних процесів у зоні трибоконтакту, яка призводить до насичення поверхні частинками міді та сприяє перенесенню частинок міді з поверхні композиту на поверхню металевого контртіла. Із подальшим підвищенням швидкості ковзання відбувається стабілізація процесів і інтенсивність зношування досягає мінімального значення ( $I_g = 5,5$  мг/км).

**4. Дослідження показали, що масова інтенсивність зношування даного матеріалу знижується із поступовим збільшенням навантаження за сталої швидкості ковзання 0,9 м/с. Аналіз поверхні тертя вказує на здатність матеріалу чинити опір значним навантаженням у процесі трибозаємодії, оскільки сумарний ступінь наповнення для даного матеріалу є вищий.**

Досліджено, що за питомих навантажень 0,9 МПа та 1,2 МПа в інтервалі швидкостей ковзання 1...3 м/с відбувається зниження інтенсивності зношування у 1,8...2,5 разів епоксикомполімеру оптимального складу (рис. 4, а), сформованого під тиском 500 МПа. Це пояснюється тим, що температура в даному швидкісному інтервалі знаходиться в діапазоні 343...383 К (рис. 4, б), що сприяє протіканню фізико-хімічних перетворень

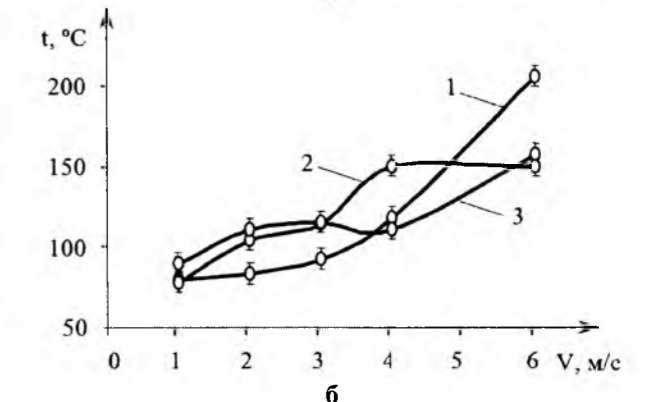
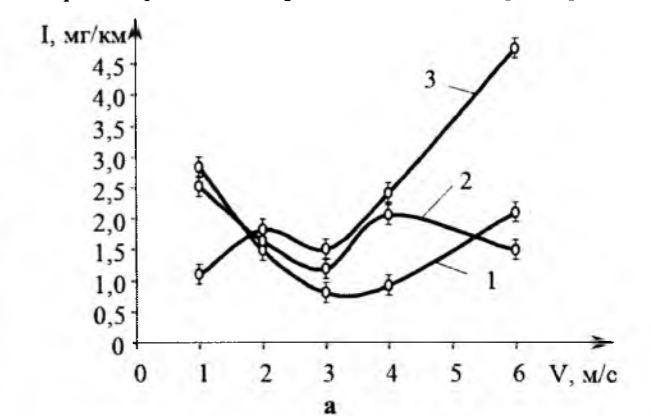


Рис. 4. Залежність масової інтенсивності зношування (а) та температури на поверхні трибоконтакту (б) матеріалу оптимального складу від швидкості ковзання за питомого навантаження: 1 – 0,9 МПа; 2 – 1,2 МПа; 3 – 1,5 МПа.



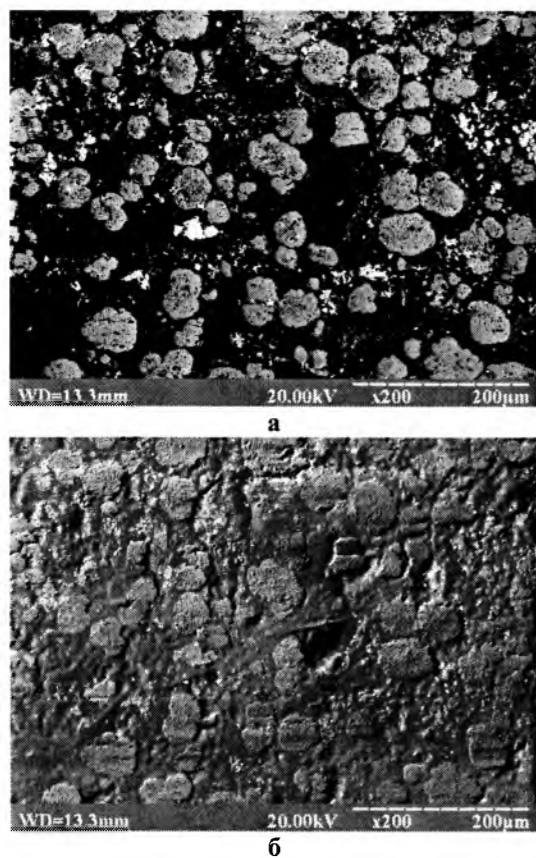


Рис. 8. Композиційний (а) та топографічний контраст (б) трибоповерхні епоксикомпозитного матеріалу складу № 2 ( $\times 200$ ).

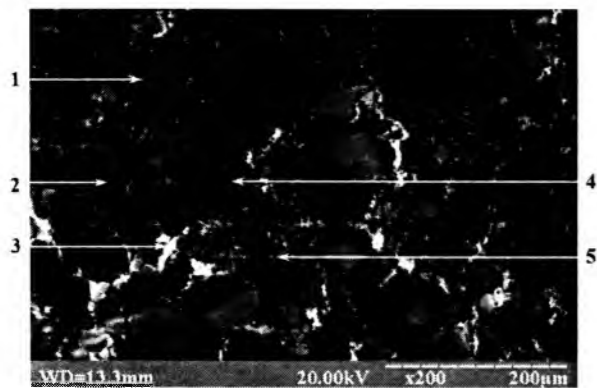


Рис. 9. Зони хімічного аналізу трибоповерхні епоксикомпозитного матеріалу складу № 2 (табл. 1) ( $\times 200$ ).

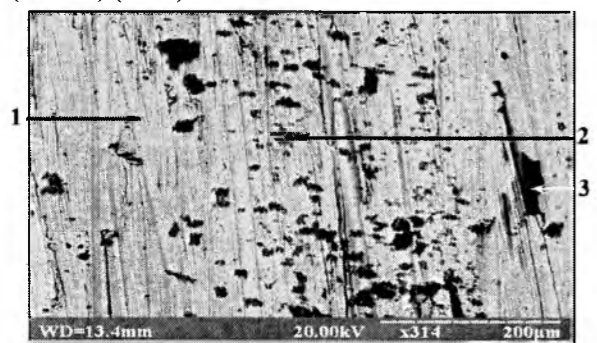


Рис. 10. Мікроструктура трибоповерхні контртіла з фрагментами утвореної мідної плівки після 3 км фрикційної взаємодії ( $\times 314$ ).

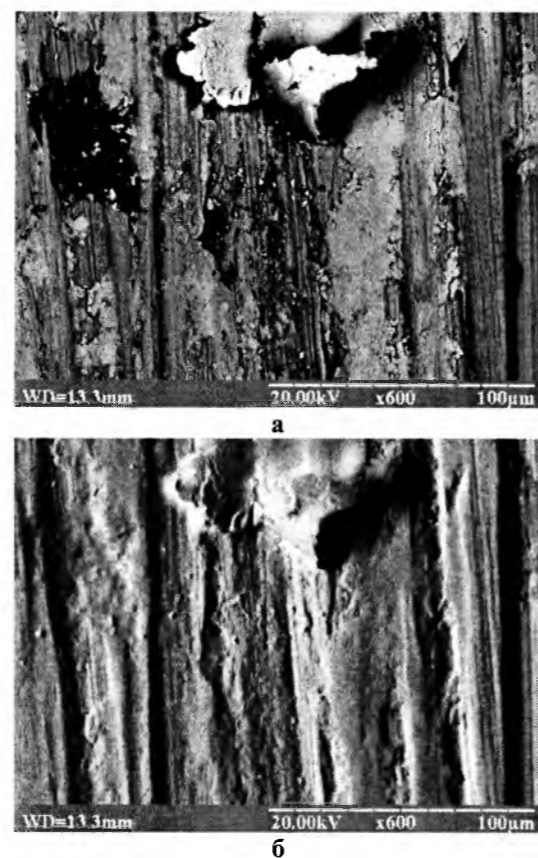


Рис. 11. Композиційний (а) та топографічний контраст (б) фрагментів утвореної на трибоповерхні контртіла мідної плівки ( $\times 600$ ).

межах 0...1,32%. Точка 5 відповідає хімічному складу вуглецевого волокна.

Дослідження структури та хімічного складу трибоповерхні контртіла проводили у два етапи: після 3 км та 10 км фрикційного навантаження. На поверхні контртіла після 3 км трибовзаємодії присутні продукти зношування і мідні включення, які нерівномірно розподілені по площі контртіла. Встановлено, що після 3 км фрикційного навантаження, на поверхні контртіла міститься мінімум слідів міді та мідних включень, що підтверджують результати хімічного аналізу.

6. У точці 1 (рис. 10) концентрація феруму становить 95,82%, а кисню, хрому та купруму – не перевищує 2,14%, що відповідає хімічному складу сталі (контртіла). Темний колір включення (точка 3) відповідає оксиду міді на трибоповерхні контртіла, що можна пояснити локальним підвищенням температури у даній зоні з наступним окисненням фрагменту мідної плівки. Точка 2 відповідає включенню міді на трибоповерхні контртіла.

7. Збільшення тривалості трибовзаємодії (10 км) зумовлює підвищення кількості перенесених на контртіло фрагментів міді, розміщення яких стає рівномірнішим. Під час фрикційної взаємодії з мідних включень формуються стійкі фрагменти сервоїтної плівки (рис. 11, а, б), яка поступово стає суцільною. Плівка має витягнуту форму в напрямку обертання контртіла.

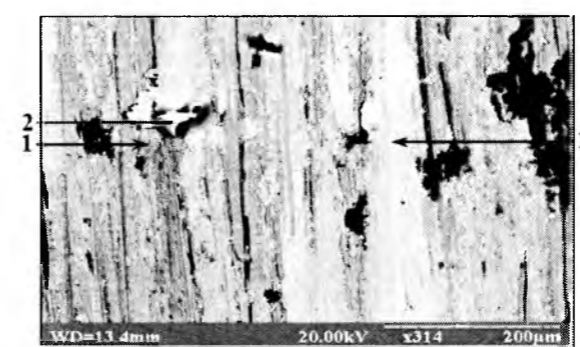


Рис. 12. Мікроструктура трибоповерхні контртіла з фрагментами утвореної мідної плівки після 10 км фрикційної взаємодії ( $\times 314$ ).

Встановлено, що дана плівка переносу заповнює мікронерівності поверхні контртіла, виключає мікрорізнання поверхні епоксикомпозитного матеріалу виступами контртіла під час подальшої фрикційної взаємодії. Покриваючи поверхні трибопари, сервоїтна плівка знижує масову інтенсивність зношування епоксикомпозитного матеріалу, оскільки відбувається між фрагментами самоорганізованих плівок.

8. За результатами хімічного аналізу в точці 1 (рис. 12) встановлено, що вміст купруму є низьким (5,29%), а концентрація феруму становить 92,42%. У точках 2 і 3, які належать утвореним фрагментам плівки переносу, концентрація купруму є досить високою і становить 87,47% та 91,82% відповідно. Вміст феруму в даних точках знаходиться в межах 7,73...10,76%. Вміст кисню не перевищує 1,77%, хрому – 0,16%.

9. Отже, можна стверджувати, що формування фрагментів мідної плівки в поверхневих шарах епоксикомпозитного трибома матеріалу відбувається за рахунок процесів самоорганізації структури, що забезпечує стабілізацію триботехнічних характеристик під час поетапного підвищення фрикційного навантаження.

## Висновки

1. Для епоксисистем, наповнених порошком  $\text{Cu}_2\text{O}$ , відбувається підвищення адгезійної міцності на 80,18% із збільшенням ступеня наповнення від 50 мас. ч. до 250 мас. ч., а, наповнених порошком  $\text{CuO}$ , спостерігається зниження адгезійної міцності на 39,50%. Найвищу межу міцності під час стиску ( $\sigma_c=135,03$  МПа для  $\text{Cu}_2\text{O}$  та  $\sigma_c=121,02$  МПа для  $\text{CuO}$ ) отримують із оптимальним вмістом 150 мас.ч., що пояснюється низькими значеннями внутрішніх напружень ( $\sigma_{\text{вн}}=0,88$  МПа і  $\sigma_{\text{вн}}=1,16$  МПа відповідно) та найвищим ступенем структурування систем. Нижчий вміст наповнювачів не забезпечує високу конструкційну міцність епоксикомпозитів, що пов'язано з утворенням меншої кількості хімічних та фізичних вузлів зшивання матриці з наповнювачем та наявністю різноманітних дефектів. За вищого вмісту порошку утворюються конгло-

мерати, які підвищують напруження в епоксисистемі та виступають джерелом поширення тріщин.

2. Встановлено, що залежність адгезійної міцності від довжини вуглецевих волокон із ступенем наповнення 1,5 мас. ч. та 2,5 мас. ч. мас симбатний, а із ступенем наповнення 2 мас. ч. – антибатний характер. Максимальну межу міцності під час стиску ( $\sigma_{\text{ст}}=72,61$  МПа) мають епоксикомпозити із вмістом 1,5 мас.ч. подрібнених вуглецевих волокон та довжиною 4 мм. За результатами адгезійної міцності та межі міцності під час стиску епоксикомпозитів, наповнених подрібненими вуглецевими волокнами, встановлено, що оптимальним є вміст 2 мас. ч. з довжиною волокон 4 мм. Це пояснюється тим, що волокна довжиною 2 мм гірше змочуються епоксидною матрицею, оскільки утворюють конгломерати, а більші волокна (6 мм) нерівномірно розміщуються в останній.

3. Проведення попередньої термічної обробки (3 год. з витримкою за 313 К) дозволить знизити внутрішні напруження епоксикомпозитів, сформованих під тиском, що знижує в 1,5...1,8 рази масову інтенсивність зношування епоксикомпозитів.

4. Встановлено, що позитивний вплив на триботехнічні характеристики здійснює порошок оксиду міді ( $\text{CuO}$ ), підвищення вмісту якого (до 100 мас. ч.) підвищує зносостійкість епоксикомпозитних матеріалів. Це пов'язано із можливістю забезпечувати високу конструкційну міцність матеріалу через достатню твердість частинок порошку та здатність формувати на поверхні контакту мідну плівку в процесі трибовзаємодії.

5. Встановлено, що формування стійкої до зношування структури плівки відбувається за оптимального співвідношення інгредієнтів епоксикомпозитного матеріалу (100 мас. ч.  $\text{CuO}$ , 16 мас. ч.  $\text{Cu}$ , 2 мас. ч. подрібненого вуглецевого волокна) та поетапного зростання потужності тертя (питомого навантаження до 1,8 МПа або швидкості ковзання до 5 м/с), що дозволяє підвищити ресурс експлуатації обладнання. Встановлення стабільного режиму вибіркового перенесення міді знижує інтенсивність зношування епоксикомпозитного матеріалу, що дозволяє використовувати його в умовах з обмеженим мащенням або відсутності мастильного середовища.

6. Експериментально підтверджено, що розроблені епоксикомпозитні матеріали характеризуються підвищеною термостійкістю (613 К) та стабільністю теплофізичних характеристик, хімічною стійкістю у слабоконцентрованих кислотах; стійкі до незначних перепадів температур та атмосферних умов; здатні реалізувати ефект вибіркового перенесення міді після їх витримки у воді та пропантріолі-1,2,3.

## Наукова новизна отриманих результатів

1. Вперше встановлено, що введення до складу епоксиполімерної матриці низькодисперс-

них порошків оксидів міді ( $\text{CuO}$  та  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) з метою формування високонаповненої системи (50...250 мас. ч. порошку на 100 мас. ч. полімеру) призводить до підвищення механічних характеристик епоксикомпозитів (адгезійної міцності, межі міцності під час стиску, твердості) та ступеня структурування.

**2. Вперше встановлено, що проведення попередньої термічної обробки епоксикомпозитів сформованих шляхом пресування дозволяє підвищити рухливість неструктурованих сегментів макромолекул епоксиполімерної матриці, що забезпечує їх рівномірний розподіл та підвищує можливість утворення максимальної кількості вузлів зшивання.**

**3. Вперше встановлено, що введення вуглецевих волокон оптимальної довжини забезпечує формування структури композиту, в об'ємі якого волокна рівномірно розподілені та мають достатню поверхневу енергію для підвищення адгезійної міцності та межі міцності під час стиску епоксикомпозитних трибоматеріалів.**

**4. Вперше встановлено, що формування самоорганізованої стійкої до зношування структури за відсутності мастильного середовища відбувається за оптимального співвідношення інгредієнтів епоксикомпозитного трибоматеріалу (100 мас. ч.  $\text{CuO}$ , 16 мас. ч.  $\text{Cu}$ , 2 мас. ч. дисперсного вуглецевого волокна).**

**5. Вперше визначено умови отримання самоорганізованих структур на трибоповерхнях шляхом поетапного зростання фрикційного навантаження (поступове збільшення швидкості ковзання**

за сталого питомого навантаження або поступове збільшення питомого навантаження за сталої швидкості ковзання).

### Практичне значення отриманих результатів

На основі результатів роботи створено епоксикомпозитні матеріали триботехнічного призначення, які захищено двома патентами України на корисні моделі № 66490 та № 85861:

**1. Розроблено технологію виготовлення вальниць ковзання, що експлуатуються в умовах статичних навантажень та тертя без мащення.**

**2. Розроблені епоксикомпозитні матеріали** можуть працювати за наступними режимами: 1) питоме навантаження 0,9...1,2 МПа при швидкості ковзання до 5 м/с; 2) питоме навантаження 1,2...1,5 МПа при швидкості ковзання до 4 м/с; 3) питоме навантаження 1,5...1,8 МПа при швидкості ковзання до 2 м/с. Даний матеріал придатний до експлуатації в умовах впливу агресивного середовища за динамічних навантажень.

**3. За результатами роботи виготовлено зразки вальниць ковзання із епоксикомпозитів, які працювали у режимі вибіркового перенесення матеріалів.** Дані вальниці ковзання використано на підприємстві АТ «СКФ Україна» м. Луцька для заміни вальниць кочення в автономних гідростанціях для подачі гідравлічного мастила до верстатів, що зменшує матеріальні та економічні витрати під час обслуговування та ремонту обладнання.

### Література

1. П.П. Савчук, А.Г. Косторнов, В.П. Кашицький, О.Л. Садова, Порошкова металургія, (3/4), 103 (2014).
2. В.П. Кашицький, П.П. Савчук, О.Л. Будкіна, Р.Г. Редько, Науковий вісник ХДМІ, 4 (1), 190 (2011).
3. П.П. Савчук, В.П. Кашицький, О.Л. Садова, Наукові нотатки, (34), 236 (2011).
4. В.П. Кашицький, П.П. Савчук, О.Л. Садова, Проблеми трибології, 62 (4), 103 (2011).
5. В.П. Кашицький, О.Л. Садова, П.П. Савчук, Проблеми тертя та зношування, 61 (2), 101 (2013).
6. О.Л. Садова, Наукові нотатки, (47), 166 (2014).
7. О.Л. Садова, І.В. Боярська, В.П. Кашицький, Наукові нотатки, (50), 199 (2015).
8. P. Sawczuk, O. Sadova, V Kaszucykj, PRO FUTURO, 1 (2), 188 (2013).
9. П.П. Савчук, А.Г. Косторнов, В.П. Кашицький, О.П. Киселюк, І.В. Боярська, О.Л. Будкіна, Пат. 66490 Україна, МПК C08K3/00, F16C33/00.
10. П.П. Савчук, В.П. Кашицький, О.Л. Садова, Н.Л. Плєскот, Пат. 85861 Україна, МПК<sup>01</sup> C08L 63/00.
11. В.П. Кашицький, О.Л. Будкіна, ХХХІV університетська студентська науково-технічна конференція "Україна сьогодні: інтеграція освіти і науки" (Технічний напрямок) (Навчально-науковий відділ ЛНТУ, Луцьк, 2011), с. 142.
12. В.П. Кашицький, П.П. Савчук, О.Л. Будкіна, Р.Г. Редько, А.В. Букетов, III Міжнародна науково-практична конференція «Особливості виникнення ефекту вибіркового перенесення в епоксикомпозитах» (Видавництво Херсонського державного морського інституту, Херсон, 2011), с. 130.
13. О.Л. Садова, В.П. Кашицький, П.П. Савчук, Р.Г. Редько, IV міжнародна науково-практична конференція «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті» (Херсонська державна морська академія, Херсон, 2012), с. 117.
14. П.П. Савчук, В.П. Кашицький, О.Л. Садова, Н.Л. Плєскот, II Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи» (РВВ ЛНТУ, Луцьк, 2012), с. 18.

15. О.Л. Садова, В.П. Кашицький, П.П. Савчук, V міжнародна науково-практична конференція «Сучасні інформаційні та інноваційні технології на транспорті» (Херсонська державна морська академія, Херсон, 2013), с. 146.
16. О.Л. Садова, В.П. Кашицький, П.П. Савчук, Порошковая металлургия: современное состояние и будущее (Киев, 2014), с. 75.
17. O.L. Sadova, V.P. Kashytskyu, P.P. Savchuk, Powder metallurgy: its current status and future (Kiev, 2014), p. 72.
18. О.Л. Садова, В.П. Кашицький, VI науково-технічна конференція «Нові матеріали і технології в машинобудуванні» (НТУУ „КПІ”, Київ, 2014), с. 102.
19. О.Л. Садова, В.П. Кашицький, П.П. Савчук, О.Д. Костенко, 5-а міжнародна науково-практична конференція «Сучасні енергетичні установки на транспорті, технології та обладнання для їх обслуговування» (Херсонська державна морська академія, Херсон, 2014), с. 321.
20. О.Л. Садова, В.П. Кашицький, III Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи» (РВВ Луцького НТУ, Луцьк, 2014), с. 203.

*Садова Оксана Леонідівна* – аспірант кафедри матеріалознавства та пластичного формування конструкцій машинобудування.

*Кашицький Віталій Павлович* – кандидат технічних наук, доцент кафедри матеріалознавства та пластичного формування конструкцій машинобудування.

*Савчук Петро Петрович* – доктор технічних наук, професор, ректор.

## ФІЗИКА І ХІМІЯ ПОВЕРХНІ

PACS 61.82.MS, 68.35.DV, 79.75.+G

О.Я. Тузяк<sup>1</sup>, М.І. Лосик<sup>2</sup>, М.С. Каркульовська<sup>3</sup>, П.В. Галій<sup>1</sup>

### Загасання механоекзоелектронної емісії з поверхонь сколювання номінально чистих та легованих кристалів калій хлориду

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Драгоманова, 50, м. Львів, 79005, Україна

<sup>2</sup>Відокремлений структурний підрозділ Львівський автомобільно-дорожній коледж  
Національного університету «Львівська політехніка»,  
вул. Личаківська, 2, м. Львів, 79008, Україна

<sup>3</sup>Національний університет «Львівська політехніка»,  
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна

Наведені результати дослідження кінетики загасання механоекзоелектронної емісії поверхонь високовакуумних сколів номінально чистих і легованих 0,05 мол.% CaCl<sub>2</sub> і 0,1 мол.% SrCl<sub>2</sub> кристалів КСІ. Вивчено вплив дози опромінення на величину механоекзосуми та структуру спектру загасання механоекзоелектронної емісії. Встановлено, що для забарвлених кристалів спостерігається два максимуми на спектрі. Досліджено вплив температури на релаксацію потенціалу поверхні сколу кристалу. В межах розглянутого оже-дислокаційного механізму явища розраховано час загасання механоекзоелектронної емісії для забарвлених кристалів, який добре узгоджується з експериментом.

**Ключові слова:** механоекзоелектронна емісія, поверхні сколювання, лужно-галоїдні кристали, оже-дислокаційний механізм, центри забарвлення.

O.Ya. Tuziak<sup>1</sup>, M.I. Losyk<sup>2</sup>, M.S. Karkul'ovska<sup>3</sup>, P.V. Galiy<sup>1</sup>

### Fading of Cleavage Surfaces Mechanoexoelectron Emission from Clean and Doped Calcium Chloride Crystals

<sup>1</sup>Ivan Franko Lviv National University,  
50, Drahomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine

<sup>2</sup>National University "Lviv Polytechnic" Automobile and Road College,  
2, Lychakivska Str., Lviv, 79008, Ukraine

<sup>3</sup>National University "Lviv Polytechnic",  
12, Stepan Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine

The kinetics of mechanoexoelectron emission fading from the high vacuum cleavage surfaces of nominally pure and 0,05 mol.% CaCl<sub>2</sub> and 0,1 mol.% SrCl<sub>2</sub> doped alkali-halide crystals KCl was investigated. Irradiation dose effect on mechanoexosome value and structure of the mechanoexoelectron emission fading spectra was established. Colored crystal spectrum appeared to have two maxima. Dependence of cleavage surface potential relaxation on temperature was stated. Time of mechanoexoelectron emission attenuation for colored crystals was estimated within the considered auger-dislocational mechanism of the phenomenon. The result is in a good agreement with the experiment.

**Key words:** mechanoexoelectron emission, cleavage surfaces, alkali halides, auger-dislocational mechanism, color centers.

Стаття постулила до редакції 31.08.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

## Вступ

Механічне збудження, або ж механічна активація поверхонь конструкційних матеріалів широко використовується у хемо-механо-активаційних технологіях, що зумовлює вивчення широкого спектру трибоконтактних явищ і їх застосувань [1-3].

Запропонована нами публікація пов'язана з дослідженнями релаксаційних електричних та електронних процесів на поверхнях модельних лужно-галоїдних кристалів, збуджених механічним сколюванням. На свіжосколеній поверхні діелектриків спостерігаються надлишкові електричні заряди, які можуть прискорити емітовані заряджені частинки, наприклад, електрони, до енергій порядку кілоелектронвольтів. Такі високоенергетичні електрони самі по собі можуть викликати хімічні перетворення в оточуючому середовищі, а також вносити додатковий внесок у хімічні перетворення під час диспергування твердого тіла. Тому процес руйнування твердого тіла не є суто механічним, а супроводжується електрофізичними, фізико-хімічними та хімічними процесами.

Дослідження закономірностей механо-екзоелектронної емісії (МЕЕЕ), яка спостерігається як у процесі сколювання лужно-галоїдного кристалу (ЛГК) з утворенням свіжої нерівновагової поверхні сколу, а також опісля, супроводжуючи її релаксацію, є важливими. Механоекзоелектрони, що емітуються під час сколювання, а також релаксуючими поверхнями сколу, є джерелом інформації про маловивчені процеси, які розвиваються на фронті рухомої сколюючої тріщини. В цілому, явище МЕЕЕ становить значний науковий інтерес і при його дослідженні основною проблемою є механізми та природа екзоемісійно-активних центрів, які виникають під час сколювання та руйнування твердих тіл, що й досліджується постійно [4-7].

Відомо, що на реальній поверхні кристалів калій хлориду присутні сходинки, злами та тераси, тобто чиста поверхня є піко- та наношорсткою, і електронна структура таких поверхонь є маловивчена. Теоретично отримано [8], що така поверхня, окрім станів адатомів, має цілий ряд поверхневих станів з глибокими рівнями, які також здатні відігравати активну роль у фотохімічних поверхневих процесах та каталізі.

## I. Експериментальна частина

**Об'єкт дослідження.** Досліджувалися монокристалічні зразки розміром 4×5×20 мм<sup>3</sup> номінально-чистого комерційного КСІ та КСІ-0,05 мол. % CaCl<sub>2</sub> і КСІ-0,1 мол. % SrCl<sub>2</sub>, які вирощені методом Кіропулоса.

**Методика експериментів.** Радіаційне забарвлення кристалів проводилося  $\gamma$ -випромінюванням (кобальтове джерело, потужність  $2 \times 10^3$  рад/с, діа-

пазон доз  $10^5 \pm 5 \times 10^8$  рад) та X-випромінюванням (джерело УРС-55, 35 кВ, 10 мА, мідний анод).

Для вивчення емісійних та зарядових ефектів у процесі утворення поверхонь сколу ЛГК та їх релаксації використовувалася експериментальна установка, основні вузли якої зображені на рис. 1. Установка (рис. 2) дозволяла проводити багатократний розкол монокристалів у вакуумі *in situ* з одночасною ресстрацією емісії заряджених частинок. Методами циліндра Фарадея та зонда проводилися вимірювання електричного заряду свіжоутвореної поверхні сколу та його релаксацію у часі. Досліджувані залежності вивчалися у діапазоні 130-600 К. Отримання поверхонь сколу кристалів безпосередньо у високому вакуумі давало змогу повністю уникнути потрапляння на досліджувану поверхню неконтрольованих домішок чи адсорбатів з повітря.

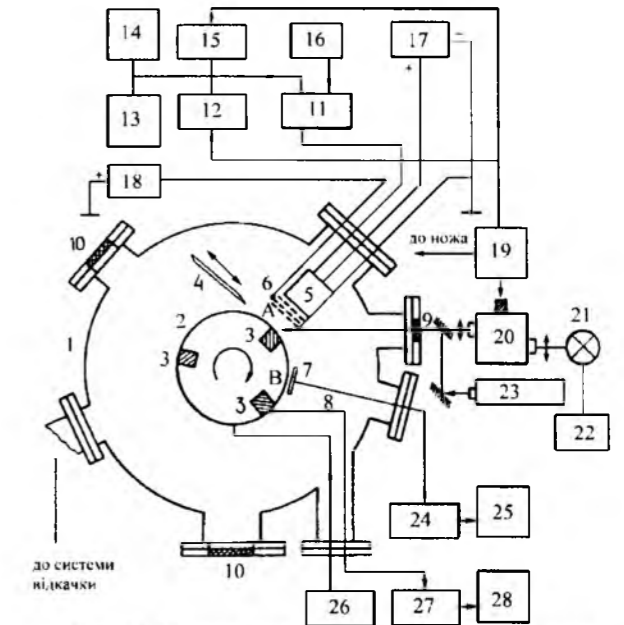


Рис. 1. Функціональна блок-схема установки для дослідження емісійних та зарядових ефектів поверхонь сколу монокристалів: 1 – вакуумна камера; 2 – карусель; 3 – кристал; 4 – сколюючий ніж; 5 – вторинно-емісійний помножувач (ВЭУ-6); 6 – трисітковий енергоаналізатор; 7 – зонд; 8 – термопара; 9, 10 – кварцеві вікна; 11 – підсилювач-перетворювач частота-напруга; 12, 15 – запам'ятовуючі осцилографи (С8-13); 13, 14, 25, 28 – самописуючі швидкодіючі потенціометри (КСП-4); 16 – високостабілізоване джерело живлення (ВИП-010); 17 – високовольтний стабілізатор (ВС-23); 18 – блок подачі напруги на запірну сітку (ВС-22); 19 – блок синхронізації; 20 – монохроматор (УМ-2); 21 – джерело світла (лампа розжарення КГЦ-150 Вт); 22 – джерело живлення лампи; 23 – лазер (ЛГ-61); 24 – електрометр (ЭД-05, ИТН-6); 26 – стабілізоване джерело світла (ТЕС-13); 27 – цифровий вольтметр (В7-21).







Отже, після сколювання під дією поля поверхневого заряду починається дифузія заряджених дефектів з шару глибиною  $\lambda$ , яка визначається дебаївським радіусом екранування. При цьому дислокації у приповерхневому шарі звільняються від своїх вакансійних атмосфер Дебая-Хюккеля; це збільшує їх рухливість, тому протягом характерного часу екранування  $\tau$  буде спостерігатися збільшення числа дислокаційних сходинок (і  $\sigma$ -центрів) на поверхні сколу, оскільки до неї підходять заряджені дислокації, а також дислокації, які захопили електрони з F-центрів забарвлення.

У дебаївському шарі глибиною  $\lambda$  існує значний градієнт швидкостей дислокацій [22], причому найшвидшими дислокаціями є найближчі до поверхні. Тобто, певний час, після сколу, дислокаційний струм до поверхні буде максимальним, згодом зменшиться. Враховуючи схему оже-процесу і компоненти, що беруть участь в ньому, перефразуюмо сформульоване раніше твердження: тривалість дислокаційної МЕЕЕ буде визначатися часом, протягом якого незаповнені глибокі пастки ( $\sigma$ -центри) та захоплені дислокаціями електрони F-центрів будуть доправлені до поверхні, тобто часом існування дислокаційного струму в приповерхневому шарі сколу. Перейдімо до числових оцінок.

**11. На основі розглянутої моделі** тривалість МЕЕЕ повинна співпадати з характерним часом  $\tau$  дебаївського екранування вакансіями заряду дислокацій, що відбувається при зміщенні вакансій ( $v_c^-$ ) на відстань  $\lambda$  під дією поля на поверхні ( $E_s$ ) за характерний час:

$$\tau = \frac{\lambda}{v_E}, \quad (8)$$

де  $v_E$  – швидкість руху вакансій у електричному полі, яка визначається силою  $eE_s$ , та рухливістю  $D/(kT)$ :

$$v_E = \frac{DeE_s}{kT}. \quad (9)$$

Таким чином, час дебаївського екранування (8) набуде вигляду:

$$\tau = \frac{\lambda kT}{DeE_s}. \quad (10)$$

Наведені вище міркування використаємо для визначення часу загасання МЕЕЕ у другому максимумі для РЗК КСІ. У цьому кристалі заряджені  $v_c^-$  більш рухливі, тому релаксаційні зарядові процеси у приповерхневому шарі сколу визначаються їх напрямленим дрейфом. Згадавши,

що коефіцієнт міграції вакансій ( $D$ ) пов'язаний із провідністю ( $\sigma_{np}$ ) формулою Нерста-Айнштайна (6), а радіус екранування Дебая-Хюккеля ( $\lambda$ ) визначається співвідношенням (7), формула (10) для часу екранування набуде вигляду:

$$\tau = \frac{\sqrt{n_v \epsilon \epsilon_0 kT}}{\sqrt{2E_s \sigma_{np}}}. \quad (11)$$

Підставляючи значення  $\sigma_{np} = 2,5 \times 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \times \text{м}^{-1}$  (з [23], для опромінених кристалів КСІ) і визначене  $E_s = 3,62 \times 10^5 \text{ В/м}$ , одержимо з (11) час загасання другого максимуму МЕЕЕ:  $3,3 \times 10^3 \text{ с}$ , що задовільно співпадає з експериментальними даними на рис. 4.

## Висновки

**1. Механо-екзоелектронна емісія** нерівновесових поверхонь сколу чистих і легованих КСІ зумовлена рекомбінаційними процесами комплементарних пар френкелівських дефектів у аніонній та катіонній підгратках, які створюються у приповерхневому шарі під час сколювання та оже-іонізації електронних пасток енергією, яка виділяється при рекомбінаціях.

**2. На відміну від незабарвлених**, у кінетиці механо-екзоелектронної емісії забарвлених номінально чистих і легованих КСІ спостерігаються два максимуми. Наявність другого максимуму та повільне загасання його інтенсивності для релаксуючих поверхонь сколу забарвлених кристалів вказує на характерну тільки для них повільну релаксацію та визначальну роль в цьому процесі взаємодії центрів забарвлення та дислокацій, які виходять на поверхню. Визначальним механізмом механо-екзоелектронної емісії у другому максимумі є оже-дислокації.

**3. Для радіаційно-забарвлених кристалів** інтенсивність першого оже-рекомбінаційного і другого оже-дислокаційного максимумів механо-екзоелектронної емісії збільшується з ростом дози опромінення вихідних кристалів, спричиняючи зростання інтегральної механо-екзосуми пропорційно росту концентрації центрів забарвлення. Тривалість другого максимуму і його загасання визначається часом існування у приповерхневому шарі сколювання потоку дислокацій до релаксуючої поверхні. В межах оже-дислокаційного механізму розрахований час загасання механо-екзоелектронної емісії у другому максимумі для забарвлених кристалів КСІ, який добре узгоджується з експериментом.

## Література

1. Г.О. Сіренко, Створення антифрикційних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон (Дис. ... докт. техн. наук, Київ, 1997).

2. Л.М. Солтис, Фізико-хімічні трибоконтактні явища на мікрошорстких поверхнях полімерного композиту та металу (Дис. ... канд. хім. наук, Івано-Франківськ, 2012).
3. М.Б. Складанюк, Фізико-хімія металізації поверхонь та трибологічні властивості високодисперсних карбонізованих вуглецевих волокон, отриманих за хемо-механо-активаційною технологією (Дис. ... канд. фіз.-мат. наук, Івано-Франківськ, 2015).
4. I. Wollbrandt, E. Linke, K. Meyer, Phys. Stat. Sol., A27 (2), K53 (1975).
5. M.I. Molotskii, S.Z. Shmurak, Phys. Stat. Sol. (a), 120 (1), 83 (1990).
6. В.А. Закревский, А.В. Шульдинер, ФТТ, 42 (2), 263 (2000).
7. V.P. Chandra, N.L. Patel, S.S. Rahangdale, R.P. Patel, V.K. Patle, Pramana – J. Phys., 60 (1), 109 (2003).
8. Ю.К. Тимошенко, В.А. Шунина, А.Н. Латышев, ФТТ, 37 (6), 1569 (1995).
9. I.D. Nabitovich, P.V. Galiy, M.I. Losyk, V.I. Chikh, Поверхность. Физ. хим. мех., 8, 54 (1993).
10. М.І. Лосик, Емісійні і зарядові ефекти поверхонь сколювання іонних кристалів, що мають різні типи дефектів (Автореф. дис. канд. фіз.-мат. наук, Львів, 1993).
11. М.І. Молоцкий, ФТТ, 22(8), 2531 (1980).
12. А.А. Кусов, М.И. Клигер, В.А. Закревский, ФТТ, 32 (6), 1694 (1990).
13. П.В. Галій, М.І. Лосик, Укр. фіз. журн., 43 (2), 200 (1998).
14. Л. Воллбрандт, Ю.А. Хрусталева, Э. Линке, Н.А. Кротова, Б.В. Дерягин, Докл. АН СССР, 225 (2), 342 (1985).
15. М.И. Молоцкий, Письма в ЖТФ, 6 (24), 1523 (1980).
16. P.V. Galiy, M.I. Losyk, O.Ya. Mel'nyk, Ukr. Journ. Phys., 50 (5), 469 (2005).
17. P.V. Galiy, O.Ya. Mel'nyk, O.V. Tsvetkova, Journal of Luminescence, 112 (1-4), 105 (2005).
18. М.И. Молоцкий, ФТТ, 25 (1), 121 (1983).
19. А.Г. Липсон, В.А. Кузнецов, Д.М. Саков, В.А. Клюев, Ю.П. Топоров, Б.В. Дерягин, ДАН СССР, 294 (5), 1161 (1987).
20. А.А. Воробьев, С.А. Воробьев, Томский политехн. ин-т., Томск, 1983, ДЕП. ВИНТИ 28.03.83. - №1330.
21. И.Д. Набитович, П.В. Галий, Н.И. Лосык, В.И. Чих, Изв. АН СССР, Сер. физ, 55 (12), 2437 (1991).
22. А.В. Полетаев, С.З. Шмурак, ЖЭТФ, 87 (2), 657 (1984).
23. Ч.Б. Лушик, А.Ч. Лушик, Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах (Наука, Москва, 1989).

**Тузяк Оксана Ярославівна** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики твердого тіла.

**Лосик Микола Іванович** – кандидат фізико-математичних наук, викладач фізики вищої категорії.

**Каркульовська Мар'яна Савівна** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри загальної фізики.

**Галій Павло Васильович** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики напівпровідників.

PACS: 61.46.-W, 68.37.EF, 68.37.PS, 68.47.FG, 61.05.JH

П.В. Галій<sup>1</sup>, І.Р. Яровець<sup>1</sup>, Франк Сімон<sup>2</sup>, Я.М. Бужук<sup>1</sup>, В.Л. Фоменко<sup>1</sup>

## Первнєво-фазовий склад міжшарових поверхонь сколювання шаруватих кристалів InSe, інтеркальованих ніколем

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Драгоманова, 50, м. Львів, 79005, Україна

<sup>2</sup>Leibniz Institute of Polymer Research Dresden,  
P.O. Box 120 411, D-01005 Dresden, Germany

У роботі наведені результати експериментального дослідження первнєво-фазового складу міжшарових поверхонь сколювання (ПС) (0001) шаруватих кристалів (ШК) InSe, інтеркальованих ніколем (інтеркалятів  $Ni_{3d}InSe$ ) методом якісної та кількісної Х-променевої фотоелектронної спектроскопії (ХФЕС). Встановлено, що для всіх ШК інтеркалятів із різною концентрацією ніколю у вихідних синтезованих стопах  $InSe + x \text{ ат.}\% \text{ Ni}$  ( $x \leq 2,0\%$ ) і вирощених із них методом Бріджмена-Стокбаргера ШК і підданих інтеркаляції, максимальна концентрація ніколю на ПС (0001) інтеркалятів  $Ni_xInSe$  і, відповідно, у міжшарових щілинах у кількості до 7,67 ат. % спостерігається за 0,75 ат. % ніколю в синтезованих стопах. Нікол, який перебуває у міжшарових щілинах інтеркалятів  $Ni_xInSe$  і, відповідно, на міжшарових ПС (0001) не взаємодіє зі селеном, індієм, відсутні взаємодії з киснем та карбоном, а представляє собою, у більшій мірі, високодисперсну фазу металевих кластерів ніколю у міжшарових щілинах  $Ni_xInSe$ . Вказана інтеркалятна система  $Ni_xInSe$  являє собою досконалу гібридну структуру з можливим її використанням у магнітоелектроніці – спінтроніці.

**Ключові слова:** шаруваті кристали, міжшарові поверхні сколювання, Х-променева фотоелектронна спектроскопія, первнєво-фазовий склад.

P.V. Galiy<sup>1</sup>, I.R. Yarovets<sup>1</sup>, Frank Simon<sup>2</sup>, Ya.M. Buzhuk<sup>1</sup>, V.L. Fomenko<sup>1</sup>

## Element-Phase Composition of Interlayer Cleavage Surfaces of Inse Layered Crystals Intercalated by Nickel

<sup>1</sup>Ivan Franko Lviv National University,  
50, Drahomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine

<sup>2</sup>Leibniz Institute of Polymer Research Dresden,  
P.O. Box 120 411, D-01005 Dresden, Germany

The results of experimental study of element-phase composition on (0001) interlayer cleavage surfaces of InSe layered crystals intercalated by nickel (intercalate  $Ni_{3d}InSe$ ) by the methods of qualitative and quantitative X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) are presented. It was established that for all layered intercalates with various concentrations of nickel in initial synthesized alloys, like  $InSe + x \text{ atm.}\% \text{ Ni}$  ( $x \leq 2,0\%$ ), and further obtained from them layered crystals, like  $Ni_xInSe$ , grown by Bridgman-Stockbarger method and treated for intercalation, the maximum of nickel concentration up to 7.67 at.% in the interlayer gap is attained at nickel concentration in synthesized alloys equal to 0.75 at.%. Nickel, which is in the interlayer gaps of  $Ni_xInSe$  intercalates and, respectively, on interlayer cleavage (0001) surfaces doesn't interact with selenium, indium and also with oxygen and carbon, and represents, to a greater extent, fine-phase of metal nickel clusters in the interlayer gaps of  $Ni_xInSe$ . The above  $Ni_xInSe$  system of intercalate is the perfect hybrid structure with its possible application for magnetoelectronics - spintronics.

**Key words:** layered crystals, interlayer cleavage surfaces, X-ray photoelectron spectroscopy, element-phase composition.

Стаття поступила до редакції 02.09.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

## Вступ

Однією з особливостей напівпровідникових шаруватих кристалів (ШК), до яких належить і InSe, є наявність ван дер Валсівської щілини між шарами, що дає можливість впроваджувати у міжшаровий простір кристалів, методом інтеркаляції, атомів інших речовин, наприклад, 3d-атомів металів групи феруму, зокрема, ніколю, хрому та ін. [1].

Такі гібридні структури  $InSe(Me)$ , отримані на основі ШК InSe (рис. 1 а, б), які ще називають інтеркаляти  $Me_{3d}InSe$  є новими матеріалами [2] і мали б являти собою систему «плоских» наноструктур, сформованих магнітними домішками 3d-атомів металів, розміщеними у ван дер Валсових щілинах шаруватого напівпровідникового кристалу InSe (рис. 1 б).

Технологія інтеркалювання ШК у процесі росту за методом Бріджмена у вакуумованих кварцових ампулах та наступні термічні обробки отриманих зразків  $Ni_{3d}InSe$ , а також структурні дослідження отриманих інтеркалятів дозволяють стверджувати, як вважають автори [3, 4], про розміщення магнітного інтеркалянта  $Ni_{3d}$  лише у ван дер Валсовій щілині, однак, для лише обмежених концентрацій ніколю. Черговість магнітних нанопрошарків з чотирма діатомними шарами Se-In, In-Se напівпровідникового сандвіча InSe дозволяє уникати коагуляції цих нанопрошарків вздовж осі анізотропії  $c$  (рис. 1 а). Однак існує можливість коагуляції магнітних атомів інтеркалянта у самій щілині

ван дер Валса в кластери.

Тому, метою роботи було провести, так звані, прямі дослідження первнєво-фазового складу та мікронаноструктури міжшарових поверхонь сколювання (ПС) (0001) інтеркалятів  $Ni_{3d}InSe$ . Такі дослідження повинні дати пряму відповідь про присутність або відсутність ніколю та його кількості і фазовий стан на міжшарових поверхнях сколювання і, таким чином, якість одержуваних гібридних структур у цілому і перспективність застосування їх інтеркаляції  $Ni_{3d}$  у процесі росту з подальшою термообробкою. Це важливо, зваживши на те, що технологія електронічної інтеркаляції з прикладанням електричного поля і руху інтеркалюючих йонів ніколю в інтеркаляті є більш складною.

Інтеркаляційне формування наносистем [1, 3, 4] має ряд суттєвих переваг перед іншими методами подолання коагуляційних та агломератційних процесів з метою створення матеріалів для спінтроники [2, 5], нанофотоники [6], у яких напівпровідникові шари чергуються з прошарками інших речовин, що можуть мати іншу природу. Ця технологія на сьогоднішній час забезпечує формування на атомно-молекулярному рівні наноструктур функціональної мікро-, наноелектроніки, а у майбутньому можливе створення цілих функціональних мікроблоків з «виходом» на макрофункціональні пристрої [3]. Тому, дослідження інтеркалятів  $Me_{3d}InSe$ , як і  $Ni_{3d}InSe$  зокрема, під постійною увагою дослідників [6-8].

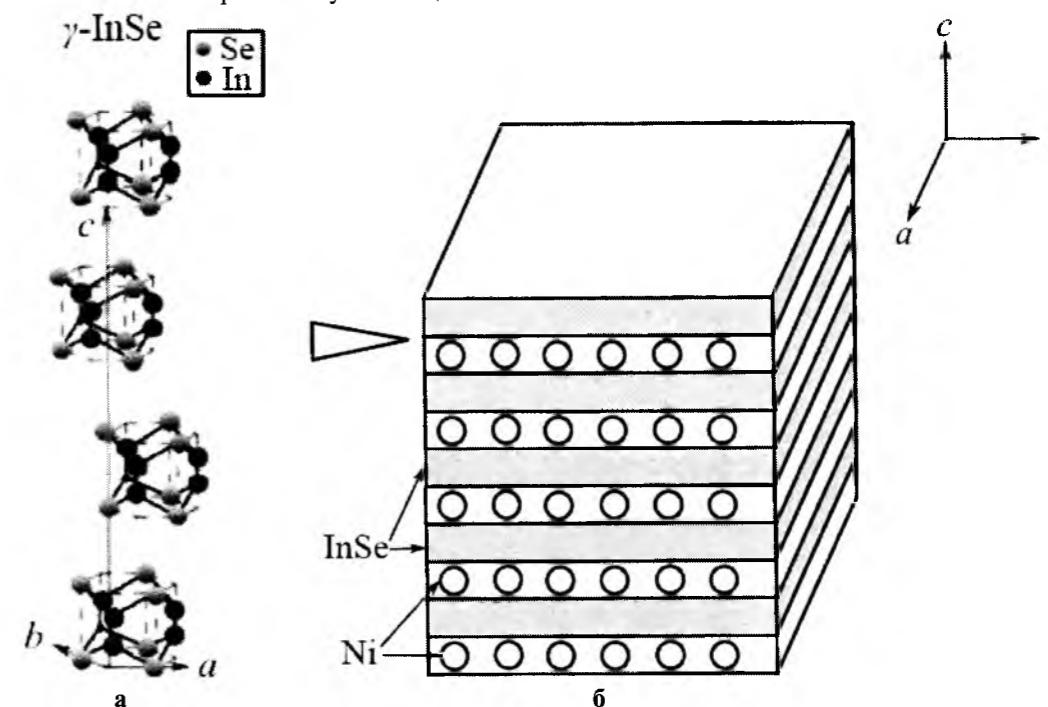


Рис. 1. Структура шаруватого кристалу (ШК)  $\gamma$ -InSe (а) та схематичне зображення гібридної структури (інтеркаляту)  $Ni_xInSe$  (б). Кристалічна структура ШК  $\gamma$ -InSe (а). Сталі кристалічної ґратки за даними роботи [9]:  $a=b=4,002 \text{ \AA}$ ,  $c=24,946 \text{ \AA}$  (просторова група  $R3m (C_{3v}^5)$ ). Схематичне представлення гібридної структури  $Ni_xInSe$ , в якій 3d-атоми металу ніколю (Ni) розміщені у міжшарових щілинах ШК (між ковалентно зв'язаними у напівпровідникові шари атомами InSe) (б). Трикутник у лівій верхній частині рисунка вказує напрям сколювання з одержанням ПС (0001)  $Ni_xInSe$ .



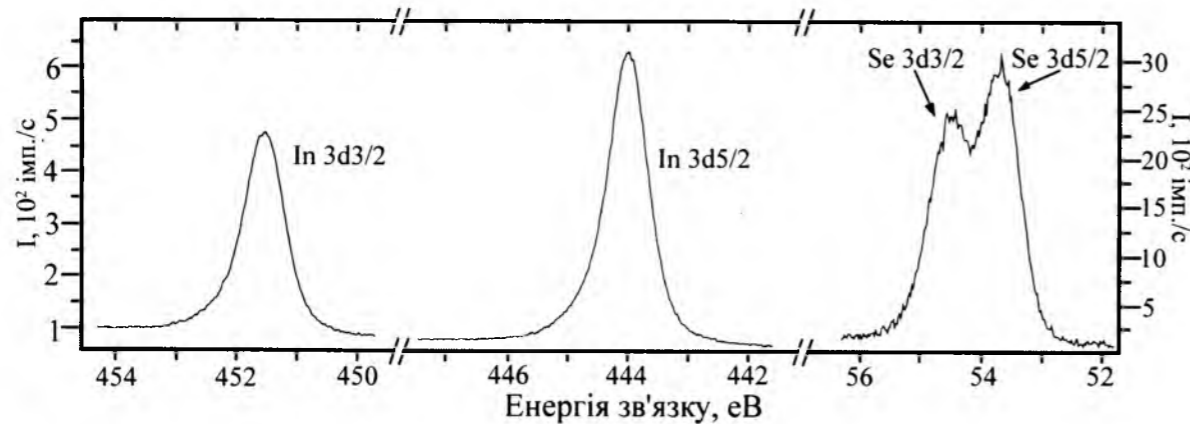


Рис. 3. Розширені XФЕС-спектри компонентів (Se 3d<sub>3/2</sub>; Se 3d<sub>5/2</sub>; In 3d<sub>3/2</sub>; In 3d<sub>5/2</sub>) для свіжих ПС (0001) інтеркаліатів Ni<sub>x</sub>InSe (нетривалий час експозиції на повітрі після сколювання 2-15 хв.).

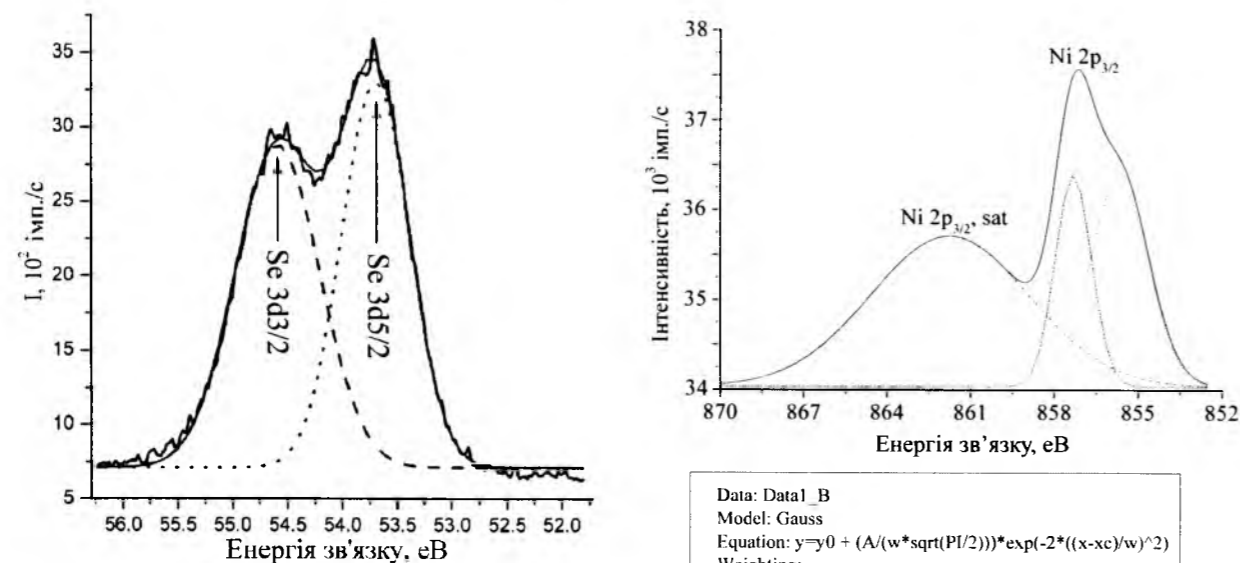
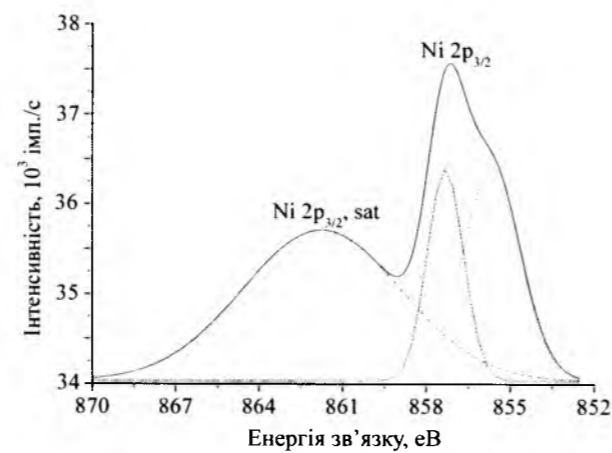


Рис. 4. Фрагмент «розширеного XФЕС-спектру» дублетного піку Se для свіжих ПС (0001) інтеркаліатів Ni<sub>x</sub>InSe та його розкладу на окремі гавсіани з фонову корекцією.

Фонову корекцію інтенсивності піків хімічних первнів, знаходження енергій зв'язку та «інтенсивності» піку первня за наявності дублетів з накладанням інтенсивностей окремих піків, як наприклад у випадку Se 3d<sub>5/2+3/2</sub> (рис. 3), появи нових хімічних взаємодій зі зміною форми та енергетичного положення, виконані за допомогою програмного па-



Data: Data1\_B  
Model: Gauss  
Equation:  $y = y_0 + \frac{A}{w \times \sqrt{\pi/2}} \times \exp\left(-2 \left(\frac{(x-x_c)}{w}\right)^2\right)$   
Weighting: No weighting  
Chi<sup>2</sup>/DoF = 176204.81835  
R<sup>2</sup> = 0.88671

y0	34036.54006	±361.73351
xc1	861.73903	±0.87992
w1	5.69098	±2.49148
A1	11972.86534	±6849.1224
xc2	855.66986	±14.23197
w2	2.08386	±13.17819
A2	6026.45484	±69142.74522
xc3	857.30274	±4.91132
w3	1.29174	±8.97082
A3	3817.40253	±65638.87476

Рис. 5. Розклад піку Ni 2p<sub>3/2</sub> на два гавсіани в середовищі Origin 7.5. Програмне забезпечення вибирає: y<sub>0</sub> – рівень фону; x<sub>c</sub> – центри піків (гавсіанів) – енергії зв'язку; w – ширини піків на піввисоті та обраховує площу (A) під кожним з гавсіанів (див. табл. внизу рисунка).

кету Origin 7.5 з розкладом складних за формою піків (рис. 4) на елементарні гавсіани (1):

$$y = y_0 + \frac{A}{w \times \sqrt{\pi/2}} \times \exp\left(-2 \left(\frac{(x-x_c)}{w}\right)^2\right), \quad (1)$$

де y<sub>0</sub> – рівень фону;  
x<sub>c</sub> – центри піків (гавсіанів) – енергії зв'язку;

w – ширини піків на піввисоті;

A – площа піку (гавсіану) – «інтенсивність» піку хімічного первня.

Подібна процедура розкладу «складних піків хімічних первнів» на складові з одержанням реперних (основних елементарних піків первнів) з вирахуванням фону (фонову корекцією) є необхідною для кількісної XФЕС ПС (0001) інтеркаліатів Ni<sub>x</sub>InSe за методом чистих стандартів.

З аналізу експериментальних XФЕС-піків ніколу (Ni 2p<sub>3/2</sub>) (рис. 2 та рис. 5), а також енергій зв'язку електронів ніколу, наведених у базах даних [12] при його перебуванні у різних сполуках, можна гіпотетично припустити, що нікол може взаємодіяти головним чином із киснем «утворюючи зв'язки Ni-O» та водяною паром (взаємодія Ni-H<sub>2</sub>O) «утворюючи Ni(OH)<sub>2</sub>» (табл. 1). Останні взаємодії на ПС (0001) інтеркаліатів Ni<sub>x</sub>InSe є неможливі за кімнатних температур.

Тому, як показали розклади реперних піків ніколу Ni 2p<sub>3/2</sub>, кисню O 1s, карбону C 1s, аналіз дублетних піків селену Se 3d<sub>5/2+3/2</sub>, індію In 3d<sub>3/2+5/2</sub>, вдалося з'ясувати, що нікол, який перебував у міжшарових щілинах інтеркаліатів Ni<sub>x</sub>InSe (x=0; 0,5; 0,75; 1,0; 2,0 ат.%) і, відповідно, на міжшарових ПС (0001) не взаємодіє зі селеном, індієм, відсутні взаємодії з киснем та карбоном (рис. 3, рис. 4, рис. 5, табл. 1), а представляє собою, у більшій мірі, високодисперсну фазу металевих кластерів ніколу, що підтверджують наведені у нашій роботі [14] результати одержані методами скануючої тунельної мікроскопії/спектроскопії (СТМ/СТС) та дифракції повільних електронів (ДПЕ). Результати цього аналізу енергій зв'язку реперних піків XФЕС-спектрів ПС (0001) інтеркаліатів Ni<sub>x</sub>InSe та їх інтерфейсних шарів Ni<sub>x</sub>InSe(O, C) з енергіями зв'язку для хімічних первнів, що їх утворюють, наведеними у базах даних, при перебуванні хімічних первнів In, Se, Ni у різних можливих (для нашого випадку) сполуках, наведені у зведеній табл. 1.

Результати роботи [4] вказують на особливості у зміні магнітної сприйнятливості інтеркаліатів ШК Ni<sub>x</sub>InSe, інтеркальованих магнітними домішками 3d-атомів ніколу, розміщеними у ван дер Валсових щілинах ШК InSe у залежності від їх концентрації. Кількісні характеристики, щодо знаходження ніколу на ПС (0001) інтеркаліатів Ni<sub>x</sub>InSe можуть бути одержані за експериментальними результатами XФЕС методом чистих стандартів, описаному в працях [10, 11, 13, 14].

**2. Кількісна XФЕС ПС (0001) інтеркаліатів Ni<sub>x</sub>InSe за методом чистих стандартів.** Метод чистих стандартів для кількісної XФЕС ґрунтується на лінійній інтерполяції інтенсивності сигналу X-фотоелектронів певного I<sub>E</sub>-того хімічного первня щодо його концентрації у досліджуваному об'єкті:

$$I_E^i \approx k \times \tilde{N}_i. \quad (2)$$

Більш точно цю пропорційність можна переписати так:

Таблиця 1  
Результати аналізу реперних піків XФЕС-спектрів ПС (0001) інтеркаліатів Ni<sub>x</sub>InSe та їх інтерфейсних шарів

	Реперний пік	Сполука: електронні взаємодії та енергія зв'язку, eВ	
		Сполука	Енергія зв'язку, eВ
База даних [12]	In 3d <sub>5/2</sub>	InSe	444,80
	Se 3d <sub>5/2</sub>		54,14
	Se 3d <sub>3/2+5/2</sub>	NiSe	54,90
	Ni 2p <sub>3/2</sub>	Ni-Ni (метал)	852,20-
			853,80
	Ni 2p <sub>3/2</sub>	Ni-O	852,70-
857,20			
C 1s	C-C	284,50	
O 1s <sub>1/2</sub>	Ni-O	530,70	
ПС(0001) Ni <sub>x</sub> InSe	In 3d <sub>5/2</sub>	Ni <sub>x</sub> InSe	444,00
	Se 3d <sub>5/2</sub>		53,70
	Ni 2p <sub>3/2</sub>	Ni <sub>x</sub> InSe	857,30 (Ni-O)
			855,67 (Ni-H <sub>2</sub> O)
	C 1s	Ni <sub>x</sub> InSe	283,70
	O 1s <sub>1/2</sub>	Ni <sub>x</sub> InSe	530,72

$$I_E^i \approx k \cdot I_{hv} \cdot \sigma_{\text{іон}}^i \cdot \lambda_{\text{ем.шару}}^i \cdot C_i, \quad (3)$$

де k – апаратний коефіцієнт, або апаратна функція;

I<sub>hv</sub> – інтенсивність Х-випромінювання;

σ<sub>іон</sub><sup>i</sup> – ефективний переріз іонізації атомів і-го сорту квантами з енергією hv;

λ<sup>i</sup> – довжина пробігу електронів (глибина виходу) для їх пружного розсіяння;

C<sub>i</sub> – концентрація атомів і-того сорту в досліджуваному об'єкті (в матеріалі);

S<sub>i</sub> – відносна первнева чутливість даного апарату до атомів і-того сорту.

Для розрахунку відносних атомних концентрацій хімічних первнів необхідно мати «інтенсивності» піків I<sub>E</sub><sup>i</sup> для чистих стандартів хімічних первнів. Тобто необхідно провести калібрування спектрометра за допомогою еталонів – визначити відносні первневі чутливості S<sub>i</sub>, або ж чутливість методу XФЕС до різних хімічних первнів.

S<sub>i</sub> – фактор первневої чутливості (відносна первнева чутливість) отримується під час нормування на реперні піки певного первня за інтенсивністю, або за площею під його реперним піком. Проводять нормування на пік хімічного первня фтору – F 1s, для якого приймають, що S<sub>F1s</sub> = 1.



УДК 548.4

Т.Р. Татарчук, І.П. Яремій, М.В. Мислін

### Природа активних центрів на поверхні нестехіометричної магній-алюмінатної шпінелі

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

Запропоновано антиструктурний механізм утворення нестехіометричної магній-алюмінатної шпінелі шляхом взаємодії оксидних дефектних фаз. Описано поверхневі явища, які відбуваються на межі розподілу фаз  $\text{MgO} | \text{MgAl}_2\text{O}_4 | \text{Al}_2\text{O}_3$ . Передбачено природу поверхневих активних центрів: катйонних та аніонних вакансій, вкоріненних атомів металів або Оксигену. Змодельовано процес отримання домішкових кластерів та дефектних оксидів магнію та алюмінію. Антиструктурне моделювання поверхневих взаємодій між дефектними фазами дозволяє спрогнозувати утворення відповідних точкових дефектів на межі поділу фаз  $\text{MgO} | \text{MgAl}_2\text{O}_4 | \text{Al}_2\text{O}_3$  з точки зору кристалоквазіхімічного синтезу.

**Ключові слова:** магній алюмінат, шпінель, дефект, нестехіометрія, вакансія, антиструктурна модель.

T.R. Tatarchuk, I.P. Yaremiy, M.V. Myslin

### The Nature of Active Centers on the Surface of Nonstoichiometric Magnesium Aluminate Spinel

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

An antystructural mechanism of nonstoichiometric magnesium aluminate spinel formation by reacting defective phases oxide was proposed. The surface phenomena that occur in the edge phase distribution  $\text{MgO} | \text{MgAl}_2\text{O}_4 | \text{Al}_2\text{O}_3$  was described. There are superficial active centers: kation and anion vacancies, rooted atoms of metal or oxygen. The formation of impurity clusters on the surface of the matrix and their interaction with each other to form non-stoichiometric magnesium aluminate and defective oxide of magnesium and aluminum was proposed. Antystructural modeling of surface interactions between the defective phases correspond to predict the obtaining of point defects at the interfaces of phase  $\text{MgO} | \text{MgAl}_2\text{O}_4 | \text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Key words:** magnesium aluminate, spinel, defect, nonstoichiometry, vacancy, antystructural model.

Стаття постуила до редакції 28.07.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

### Вступ

Магній алюмінат  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  шпінельної структури має дуже рідкісне поєднання надзвичайно цінних властивостей, що дозволяє використовувати його у різноманітних галузях [1-5]. Він має дуже високу міцність за підвищених та нормальних температур, у нього відсутній фазовий перехід до температури топлення 2408 К, через що його використовують як вогнетривкий матеріал. У той же час, він має низький коефіцієнт теплового розширення, низьку діелектричну проникність і високу хімічну інертність як у кислому, так і лужному середовищі. Матеріали на основі цієї шпінелі мають різноманітне застосування: як датчики воло-

гості, у стоматології, ядерній техніці, каталізатори, армуючі волокна, фотолюмінесцентні матеріали, керамічні пігменти тощо [1-5]. Проте властивості  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  досить часто змінюються, якщо у результаті синтезу формується нестехіометрична шпінель, зумовлена надлишком одного із компонентів –  $\text{MgO}$  чи  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при цьому на поверхні кристалічної ґратки шпінелі виникають додаткові активні центри адсорбції, які впливають на фізико-хімічні властивості синтезованого матеріалу.

На сьогодні у хімії твердого тіла для пояснення природи дефектів та їх впливу на фізико-хімічні властивості синтезованих речовин часто використовується кристалоквазіхімічна модель [6-11]. Вона має низьку перевагу, зокрема дозволяє спро-

гнозувати виникнення дефектів того чи іншого типу внаслідок введення донорних та акцепторних домішок у структуру металоксидів. Кристалоквазіхімічне моделювання поверхневих взаємодій, прогнозування властивостей і дослідження антиструктурних дефектів є актуальним завданням, оскільки дефекти сильно впливають на макроскопічні властивості сполук. А в багатьох випадках бажані властивості матеріалу виникають у результаті внутрішніх або зовнішніх (поверхневих) дефектів. Розуміння властивостей дефектів дозволяє цілеспрямовано створити потрібні матеріали і пристрої, які не можуть бути отримані із «досконалих» систем.

Тому, дана стаття присвячена розгляду можливих процесів поверхневих взаємодій металоксидів, які формують надалі шпінельну структуру, на прикладі системи  $\text{Al}_2\text{O}_3 | \text{MgAl}_2\text{O}_4 | \text{MgO}$ .

### I. Діаграма стану системи $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

У бінарній системі  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  можливе утворення однієї шпінельної фази  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (рис. 1). З діаграми видно, що температура топлення магnezії 3073К та оксиду алюмінію 2293К. При молярному співвідношенні  $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 50:50$  відбувається формування фази шпінелі. Шпінель є евтектичною сполукою, яка топиться конгурентно. Точка топлення шпінелі близько 2408 К. Шпінель ділить всю систему на дві незалежні евтектичні системи складу  $\text{MgO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4$  і  $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 1). Тобто, якщо взяти стехіометричну суміш  $\text{MgO}$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , нагріти і повільно охолодити, то в евтектичній точці вона перетвориться у чисту шпінель. За температур вище 1300 К шпінельна фаза демонструє значну нестехіометрію:  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  може містити або надлишок оксиду  $\text{MgO}$ , або надлишок оксиду  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Тобто утворюється фаза з надлишком одного із оксидних компонентів.

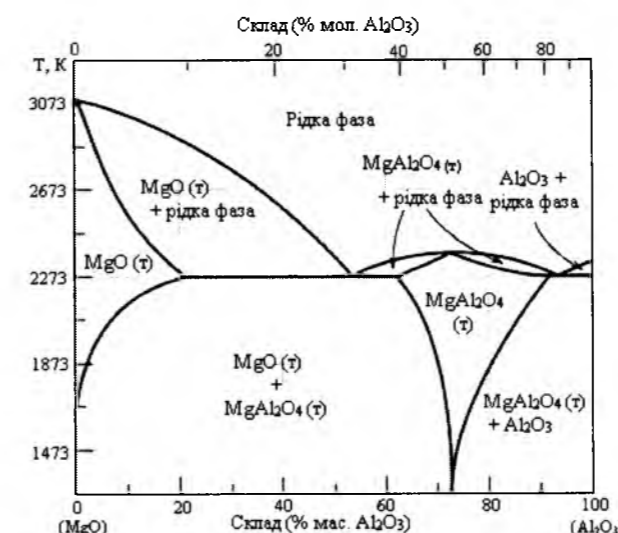


Рис. 1. Фазова діаграма системи  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  [12].

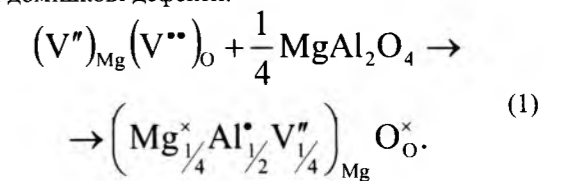
Для прогнозування природи дефектів у нестехіометричній шпінелі, яка формується на межі фаз  $\text{MgO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$  зручно скористатися кристалоквазіхімічною моделлю [6]. У попередніх роботах [8, 10] описано квазіструктурний механізм утворення стехіометричного магній алюмінату. Надлишок одного із компонентів спричинить виникнення додаткових реакційних зон  $\text{MgO} | \text{MgAl}_2\text{O}_4$  та  $\text{MgAl}_2\text{O}_4 | \text{Al}_2\text{O}_3$ , на яких і будуть відбуватися процеси дифузії йонів. При цьому домішкові атоми можуть розмішуватися у вільних йонних вакансіях, або ж входить у міжвузля ґратки, якщо ці атоми невеликі за розміром та їх розміщення у міжвузлях не надто сильно деформує кристалічну ґратку [13].

### II. Дефектні домішкові кластери на поверхні $\text{MgO}$

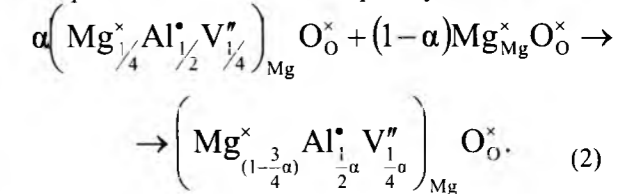
Під час розгляду поверхневих процесів дифузії йонів на поверхні магній оксиду матрицею виступатиме  $\text{MgO}$ , а  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  – домішкою, тому магній алюмінат слід записати у вигляді структури матриці. Магній алюмінат можна перетворити у структуру матриці двома шляхами: перший – зберігається стехіометрія за Оксигеном, тобто в структурі магній оксиду будуть присутні катйонні вакансії (у підґратці магнію) або зберігається стехіометрія за металом (за катйоном), тобто надлишок Оксигену (дефекти вкорінення).

#### 2.1. Стехіометрія за Оксигеном.

Теоретично необхідно взяти таку кількість домішки, щоб у ній була еквівалентна кількість Оксигену по відношенню до матриці. Під час взаємодії антиструктури матриці з домішкою утворюється кристалоквазіхімічний кластер, в якому виникають такі домішкові дефекти:

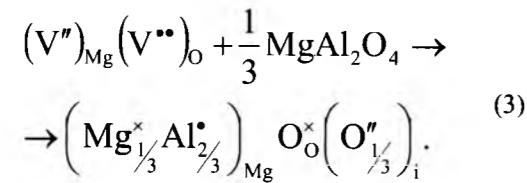


Далі відбувається взаємодія домішкового кластера із поверхнею магній оксиду, внаслідок якої спостерігається утворення дефектів  $\text{Al}^{\cdot}_{\text{Mg}}$  і  $\text{V}''_{\text{Mg}}$  у підґратці магнію за схемою процесу:

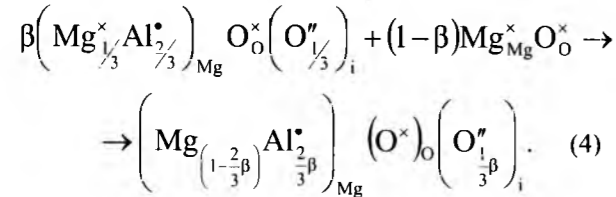


#### 2.2. Стехіометрія за катйоном.

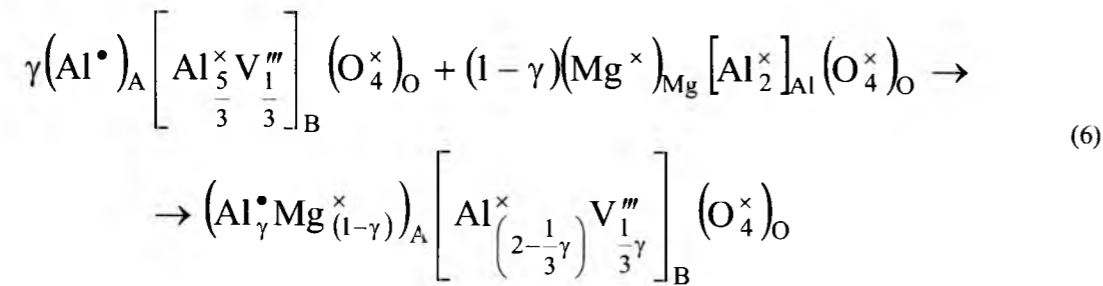
Необхідно взяти таку кількість домішки, щоби у ній була еквівалентна кількість металу до тієї, яка є у матриці. Під час взаємодії домішки з антиструктурою матриці також утворюється кристалоквазіхімічний кластер:



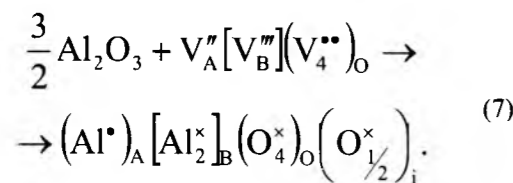
Взаємодія домішкового кластеру із поверхню магній оксиду супроводжується утворенням антиструктурних дефектів:  $Al_{Mr}^{i}$  у підґратці магнію і вкорінених йонів Оксигену  $O_i^{''}$ :



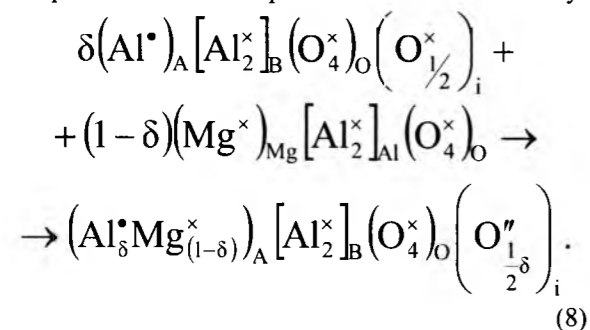
Як видно із рівняння (4), складовою шпінельної ґратки є йони  $O^{2-}$ , тобто атоми Оксигену у міжвузлях, які, прагнучи набути завершенної електронної конфігурації, захоплюють електрони із ґратки. В останній виникають дірки ( $h'$ ) – атоми чи йони з дефіцитом електронів, тобто з надлишковим позитивним зарядом по відношенню до складових частин ідеальної ґратки.



### 3.2. Стехіометрія за катіоном така:



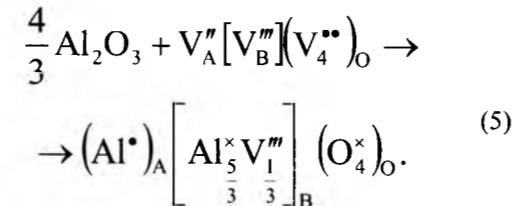
У цьому випадку утворюється домішковий кластер, який, взаємодіючи із матрицею, призводить до магній оксиду з домішковими дефектами в підґратці магнію та вкоріненими йонами Оксигену:



## III. Дефектні домішкові кластери на поверхні магній алюмінату (домішка – $Al_2O_3$ )

У даному випадку  $MgAl_2O_4$  виступає матрицею, а  $Al_2O_3$  – домішкою. При цьому кристалоквазіхімічний склад домішки визначається резонансом антиструктури шпінелі  $V_A'' [V_B'''] (V_4^{**})_O$  (де А і В – відповідно тетра- і октаедричні підґратки) із кристалохімічним складом алюміній оксиду, перетвореного у структуру шпінелі.

### 3.1. Стехіометрія за Оксигеном така:

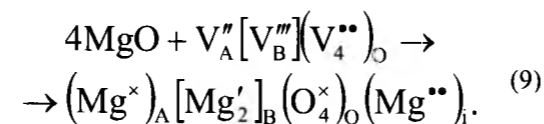


Під час взаємодії  $\gamma$ -молей домішкового кластеру (5) і  $(1-\gamma)$  моль матриці утвориться нестехіометричний магній алюмінат із катіонними дефектами у підґратці магнію та вакансіями у підґратці алюмінію:

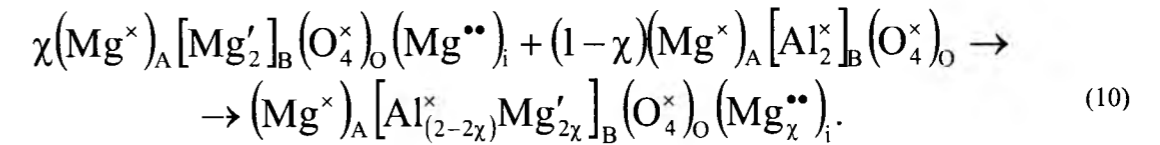
## IV. Дефектні домішкові кластери на поверхні магній алюмінату (домішка – $MgO$ )

### 4.1. Стехіометрія за Оксигеном.

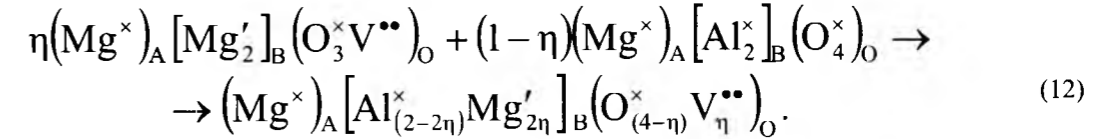
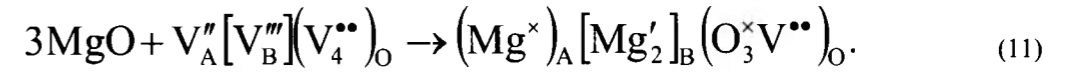
Внаслідок взаємодії еквівалентної кількості домішки з антиструктурою магній алюмінату утворюється кристалоквазіхімічний кластер (9):



Цей домішковий кластер під час взаємодії з матрицею утворює нестехіометричний магній алюмінат з наступними дефектами:  $Mg'_B$  в октаедричній підґратці та вкорінений магній  $Mg_i^{**}$  за схемою процесу:



### 4.2. Стехіометрія за катіоном така:

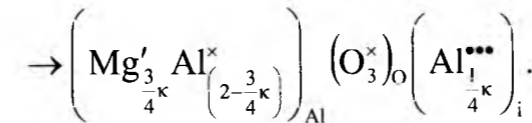
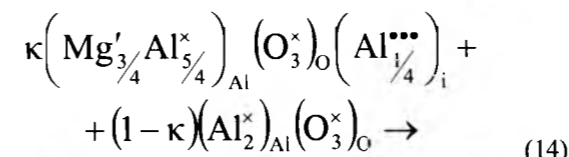
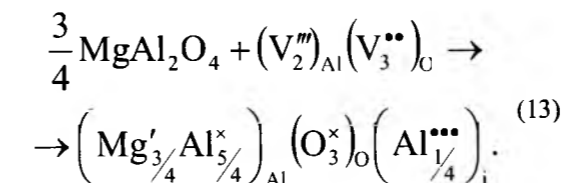


У результаті взаємодії матриці та кристалоквазіхімічного кластеру утворюється нестехіометричний магній алюмінат з аніонними вакансіями та йонами магнію в октаедричній підґратці.

## V. Дефектні домішкові кластери на поверхні $Al_2O_3$

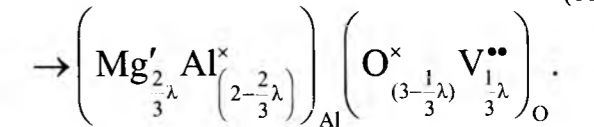
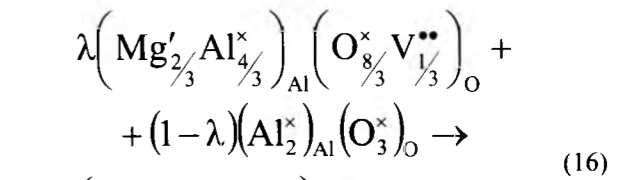
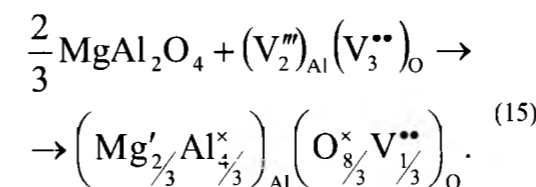
### 5.1. Стехіометрія за Оксигеном.

У цьому випадку  $Al_2O_3$  буде виступати матрицею, а магній алюмінат – домішкою. Спостерігається надлишок металів Магнію і Алюмінію, але більш ймовірним є вкорінення  $Al^{3+}$ , оскільки він менший, ніж  $Mg^{2+}$  (ефективні йонні радіуси  $Al^{3+}$  (к. ч. = 6) і  $Mg^{2+}$  (к. ч. = 4) відповідно становлять 0,053 нм і 0,057 нм) відповідно [14]:



У результаті взаємодії ( $\kappa$ ) моль кристалоквазіхімічного кластеру та  $(1-\kappa)$  моль матриці утворюється дефектний алюміній оксид з вкоріненим алюмінієм  $Al_i^{i}$  та  $Mg'$  у підґратці алюмінію.

### 5.2. Стехіометрія за катіоном така:



Під час взаємодії ( $\lambda$ ) моль домішкового кластеру та  $(1-\lambda)$  моль алюміній оксиду утворюється домішковий оксид з наступними дефектами: аніонні вакансії  $V_O^{**}$  та  $Mg'_{Al}$  у підґратці алюмінію.

Отже, на основі антиструктурної моделі розглянуто механізм утворення нестехіометричного магній алюмінату на межі дотику фаз  $MgO | MgAl_2O_4 | Al_2O_3$  та природу поверхневих точкових дефектів, які наведено у табл. 1.

Таблиця 1  
Типи дефектів у нестехіометричному магній алюмінаті

Матриця	Домішка	Стехіометрія за аніоном	Стехіометрія за катіоном
$MgO$	$MgAl_2O_4$	$Al_{Mg}^{i}$ та $V_{Mg}''$	$Al_{Mg}^{i}$ та $O_i^{''}$
$MgAl_2O_4$	$MgO$	$Mg'_{Al}$ та $Mg_i^{**}$	$Mg'_{Al}$ та $V_O^{**}$
	$Al_2O_3$	$Al_{Mg}^{i}$ та $V_{Al}'''$	$Al_{Mg}^{i}$ та $O_i^{''}$
$Al_2O_3$	$MgAl_2O_4$	$Al_i^{i}$ та $Mg'_{Al}$	$Mg'_{Al}$ та $V_O^{**}$

Таким чином, при цілеспрямованому введенні домішок у шпінель утворюються донорні та акцепторні дефекти кристалічної ґратки, що дозволяє передбачати властивості утворених шпінелей.

Зокрема, при відхиленні складу кристалу від стехіометричного спостерігається, як правило, збільшення електропровідності, адже дефекти нестехіометрії є джерелом вільних чи слабозв'язаних електронів.

## Висновки

1. Вперше описано кристалоквазіструктурний механізм утворення нестехіометричного магній

алюмінату через взаємодію дефектних фаз оксидів із стехіометричним магній алюмінатом та встановлено природу домішкових дефектів.

2. Показано, що домішкові атоми займають вузли, які належать подібним до них основних атомів ґратки, тобто металічні атоми займають катйонні вузли, а атоми неметалу – аніонні. Разом з тим, домішкові атоми можуть входити і у міжвузля ґратки, не надто сильно спотворюючи кристалічну ґратку.

## Література

1. S. Das, Preparation of magnesium aluminate spinel by auto combustion route using glycine as fuel and densification study with  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  addition, Thesis (National Institute of Technology, Rourkela, 2013).
2. S.T. Murphy, Atomistic simulation of defects and diffusion in oxides (London, 2009).
3. B. Schulz, M. Hoffmann, High Temperatures – High Pressures, 34, 203 (2002).
4. C.-J. Ting, H.-Y. Lu, Journal of the American Ceramic Society, 82 (4), 841 (1999).
5. A. Wajlera, H. Tomaszewska, Journal of the European Ceramic Society, 28, 2495 (2008).
6. С.С. Лисняк, Неорганические материалы, 28 (9), 1913 (1992).
7. Г.О. Сіренко, Т.Р. Татарчук, М.В. Мислін, Фізика і хімія твердого тіла, 15 (2), 348 (2014).
8. Т.Р. Татарчук, М.В. Мислін, І.Ю. Старко, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія, Вип. XVII, 59 (2014).
9. Т.Р. Татарчук, М.В. Мислін, Математичні методи в хімії і біології, 2 (1), 81 (2014).
10. Т.Р. Татарчук, І.Ю. Старко, М.Р. Лясковська, М.В. Мислін, V Всеукраїнська конференція студентів і аспірантів «Хімічні Каразінські читання-2013» (Харків, 2013), с. 70.
11. М.В. Мислін, І.Ю. Старко, Т.Р. Татарчук, VI Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів «Хімічні Каразінські читання-2014» (Харків, 2014), с. 67.
12. H. Hallstedt, J. Am. Ceram. Soc., 75, 1497 (1992).
13. Д. Третьяков, В.И. Пугляев, Введение в химию твердофазных материалов (Москва, 2006).
14. R.D. Shannon, Acta Crystallogr., A32, 751 (1976).

**Татарчук Тетяна Романівна** – кандидат хімічних наук, доцент, член-кореспондент Академії технологічних наук України, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

**Яремій Іван Петрович** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства та новітніх технологій.

**Мислін Мар'яна Вікторівна** – магістр, аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії.

## ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

УДК 548.4

Т.Р. Татарчук, Н.Д. Палійчук

### Антиструктурна модель утворення $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , отриманого співосадженням гідроксидів цинку та феруму(III)

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

Запропоновано антиструктурний механізм утворення фериту цинку шляхом взаємодії гідроксидних дефектних фаз. Описано поверхневі явища, які відбуваються на межі розподілу фаз  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  |  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Передбачено природу поверхневих активних центрів: катйонних та аніонних вакансій, вкорінених атомів Цинку або Оксигену. Змодельовано утворення чотирьох типів домішкових кластерів на поверхні гідроксидних матриць та їх взаємодію між собою з утворенням шпінельного  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Антиструктурне моделювання поверхневих взаємодій між цинк гідроксидом та ферум(III) гідроксидом дозволяє спрогнозувати формування шпінельної структури за участю антиструктур матриці та гідроксидів, приведених до відповідного стехіометричного вигляду.

**Ключові слова:** цинковий ферит, шпінель, дефект, вакансія, антиструктурна модель.

T.R. Tatarchuk, N.D. Paliychuk

### Antistructural Model of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ Formation from Coprecipitation Zinc and Ferrum(III) Hydroxides

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

The antistructural mechanism of formation zinc ferrite through interaction by defective hydroxide phases was described. The surface phenomena that occur on the boundary phase distribution  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  |  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  was described. The formation of kationic and anionic vacancies, rooted zinc atoms or oxygen atoms was provided. Shows the reaction of four types of crystal impurity clusters on the surface of the hydroxide matrix and their interaction with each other to form stoichiometric  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Antistructural modeling of surface interactions between zinc hydroxide and ferrum(III) hydroxide can trace the formation of spinel structure with the participation of antistructure of matrix and reduced to the corresponding stoichiometric hydroxide species.

**Key words:** zinc ferrite, spinel, defect, vacancy, antistructural model.

Стаття поступила до редакції 10.08.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

## Вступ

Цинковий ферит  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  привертає увагу дослідників завдяки своїм фізико-хімічним властивостям та застосуванню у фотокатализі. Його властивості, головним чином, пояснюються мікроструктурою, яка залежить від методів та умов синтезу. На сьогодні для отримання цинкового фериту використовуються такі методи, як традиційний керамічний метод, гідротермальний синтез, золь-гель метод, метод хімічного співосадження, які здійснюють вплив на розмір кристалів і температуру спікання [1-8].

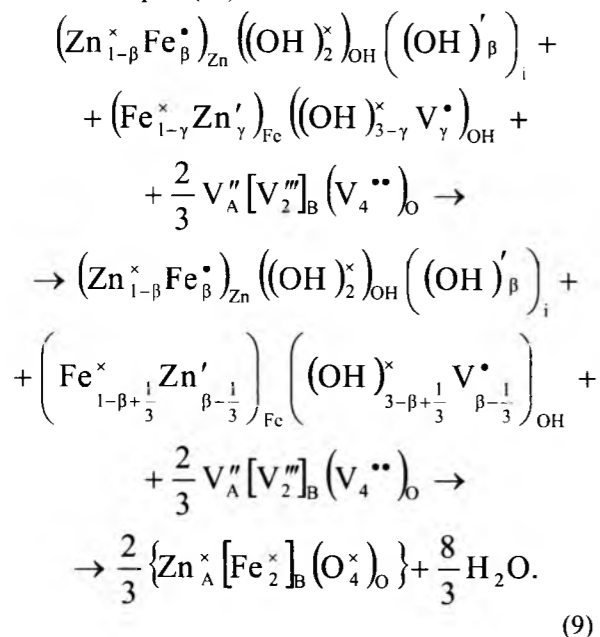
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  кристалізується у структурному типі шпінелі (рис. 1). Шпінельні ферити характеризуються щільноупакованою кубічною структурою йонів Оксигену, в якій тетрадричні (A) і октадричні (B) вузли зайняті катйонами. Цинковий ферит належить до класу нормальних шпінелей, які переважно мають розподіл катйонів  $\text{Zn}_A^{2+}[\text{Fe}_B^{3+}](\text{O}_4^{2-})_O$ . Він парамагнітний за кімнатних температур. Однак, при різних методах синтезу (наприклад співосадження, швидке охолодження чи механо-хімічна активація), певні йони  $\text{Fe}^{3+}$  можуть займати тетрадричні та октадричні вузли, утворюючи обернену структуру шпінелі.





#### IV. Механізм формування шпінельної структури цинкового фериту із дефектних гідроксидних фаз

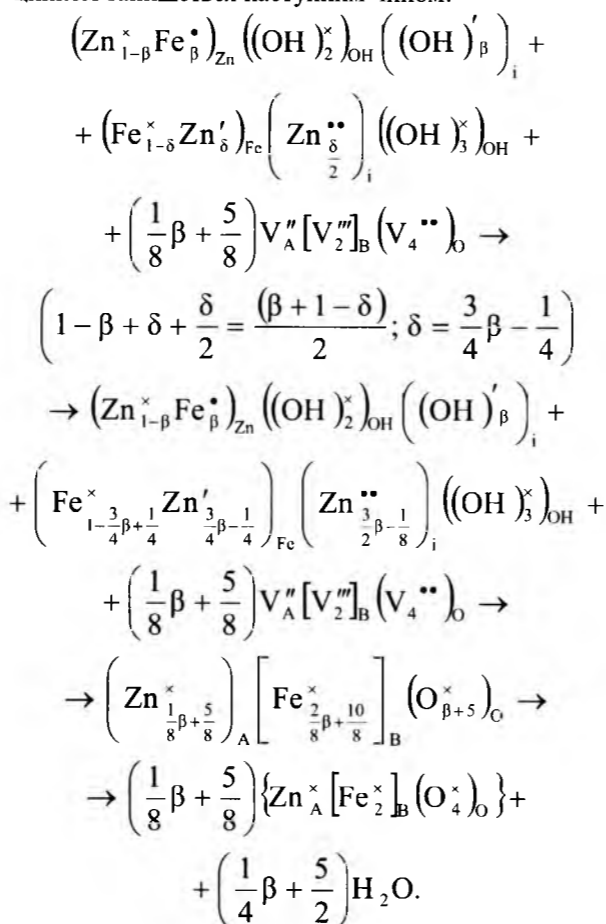
Внаслідок взаємодії дефектних гідроксидних фаз (кластерів I, II, III та IV) (табл. 2) проходять реакції утворення шпінельного фериту цинку. Зокрема, кластер (I) із дефектами вкорінення взаємодіє з кластером (III) із анійонними вакансіями:



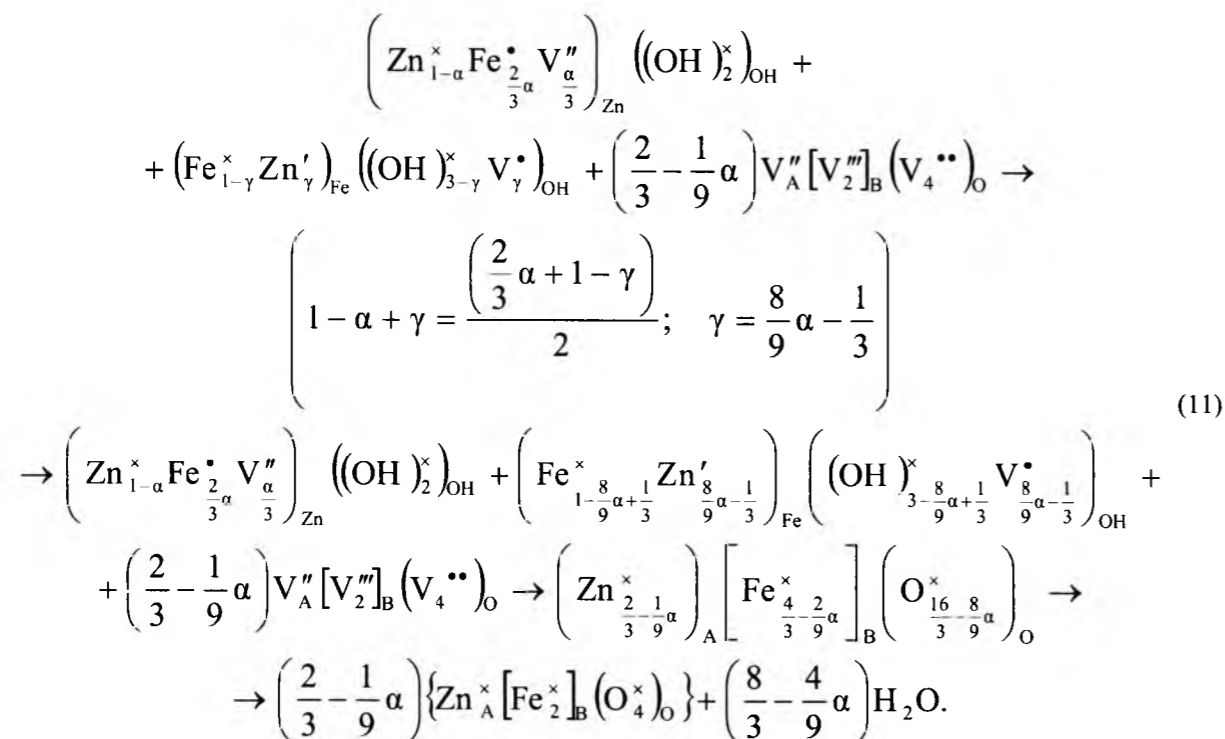
У (9)  $\gamma$  замінюємо на  $\beta$  за умови, що на один атом Цинку припадає два атоми Феруму:

$$1 - \beta + \gamma = \frac{\beta + 1 - \gamma}{2}; \quad \gamma = \beta - \frac{1}{3}.$$

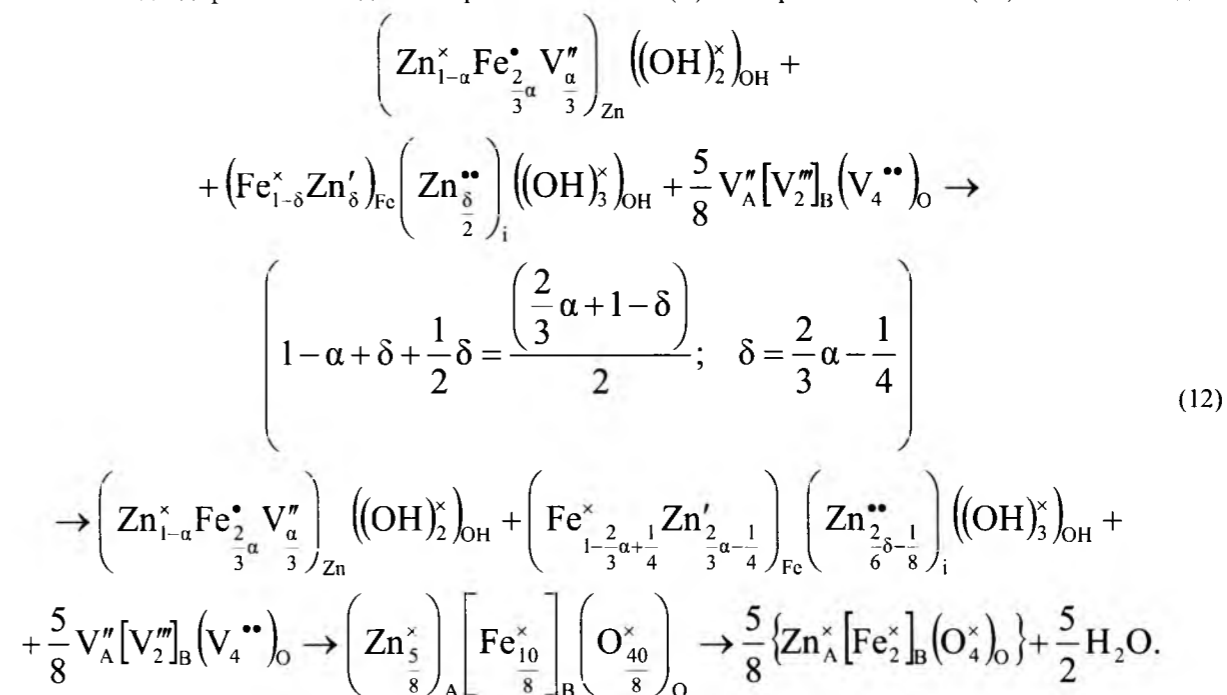
Взаємодія дефектних фаз оксидів (I) з вкоріненними гідроксильними групами і (IV) із вкоріненням цинком запишеться наступним чином:



Взаємодія оксидів з вкоріненням аніоном (II) і анійонними вакансіями (III) виглядатиме так:



Взаємодія дефектних оксидів із вкоріненням аніоном (II) та вкоріненням цинком (IV) матиме вигляд:



В усіх випадках внаслідок взаємодії дефектних фаз оксидів утворюється шпінельний ферит цинку складу  $\text{Zn}_{\text{A}}^{\times} [\text{Fe}_2^{\times}]_{\text{B}} (\text{O}_4^{\times})_{\text{O}}$ .

#### Висновки

На основі квазіструктурної моделі встановлено природу дефектів у фазах цинк гідроксиду та ферум(III) гідроксиду, а також описано антиструк-

турний механізм утворення фериту цинку через взаємодію наведених гідроксидних дефектних фаз. Описано поверхневі явища, які відбуваються на межі розподілу фаз  $\text{Zn}(\text{OH})_2 | \text{Fe}(\text{OH})_3$ . Застосування антиструктурної моделі детально пояснює механізм одержання шпінельного фериту цинку, його твердих розчинів, що можна використати під час прогнозування його властивостей чи планування етапів синтезу стехіометричних і нестехіометричних сполук.

#### Література

1. Q. Li, L. Zhuang, S. Chen, J. Xu, H. Li, Energy & Fuels, 26 (12), 7092 (2012).
2. J.A. Gomes, G.M. Azevedo, J. Depeyrot, J. Mestnik-Filho, F.L.O. Paula, F.A. Tourinho, R. Perzynski, The Journal of Physical Chemistry C, 116 (45), 24281 (2012).
3. F. Grasset, N. Labhsetwar, D. Li, D.C. Park, N. Saito, H. Haneda, O. Cador, T. Roisnel, S. Mornet, E. Duguet, J. Portier, J. Etourneau, Langmuir, 18 (21), 8209 (2002).
4. J.F. Hochepped, P. Bonville, M.P. Pileni, The Journal of Physical Chemistry B, 104 (5), 905 (2000).
5. M. Kobayashi, H. Shirai, M. Nunokawa, Industrial & Engineering Chemistry Research, 41 (12), 2903 (2002).
6. M. Kobayashi, H. Shirai, M. Nunokawa, Energy & Fuels, 16 (3), 601 (2002).
7. M. Sivakumar, T. Takami, H. Ikuta, A. Towata, K. Yasui, T. Tuziuti, T. Kozuka, D. Bhattacharya, Y. Iida, The Journal of Physical Chemistry B, 110 (31), 15234 (2006).
8. R. Zhang, J. Huang, J. Zhao, Z. Sun, Y. Wang, Energy & Fuels, 21 (5), 2682 (2007).
9. С.С. Лисняк, Неорганические материалы, 28 (9), 1913 (1992).

**Татарчук Тетяна Романівна** – кандидат хімічних наук, доцент, член-кореспондент Академії технологічних наук України, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

**Палійчук Наталія Дмитрівна** – магістр, аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії.



Таблиця 2

Атомні координати та параметри теплового коливання атомів (нм<sup>2</sup>)

Атоми	ПСТ	x	y	z	$U_{iso}$
Yb1	8h	0,003801 (1)	0,003051 (1)	0,000000	0,000098 (1)*
Yb2	8h	0,000000	0,000000	0,000000	0,000101 (1)*
Ge	8h	0,002424 (1)	0,000830 (1)	0,000000	0,000123 (2)*
Na	2a	0,000992 (2)	0,004117 (2)	0,000000	0,000108 (2)*

Таблиця 3

Міжатомні віддалі у структурі Yb<sub>5</sub>Na<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub>

Атоми	$\delta$ (нм)	Атоми	$\delta$ (нм)
Na-Ge <sup>i</sup>	0,29178 (16)	Yb1-Yb2 <sup>iii</sup>	0,34906 (9)
Na-Na <sup>ii</sup>	0,3144 (2)	Yb1-Yb2 <sup>i</sup>	0,34906 (9)
Na-Ge <sup>iii</sup>	0,29178 (16)	Yb1-Yb2 <sup>ii</sup>	0,34906 (9)
Ge-Yb1 <sup>i</sup>	0,29729 (11)	Ge-Yb1 <sup>iii</sup>	0,29729 (11)
Ge-Yb2 <sup>iv</sup>	0,29739 (12)	Na-Yb1 <sup>iii</sup>	0,33941 (19)
Ge-Yb2 <sup>v</sup>	0,29739 (12)	Na-Na <sup>vi</sup>	0,3144 (2)
Yb1-Yb1 <sup>iii</sup>	0,39859 (14)	Na-Na <sup>vii</sup>	0,9700 (3)
Na-Yb1 <sup>i</sup>	0,33941 (19)	Na-Ge <sup>viii</sup>	0,4019 (3)

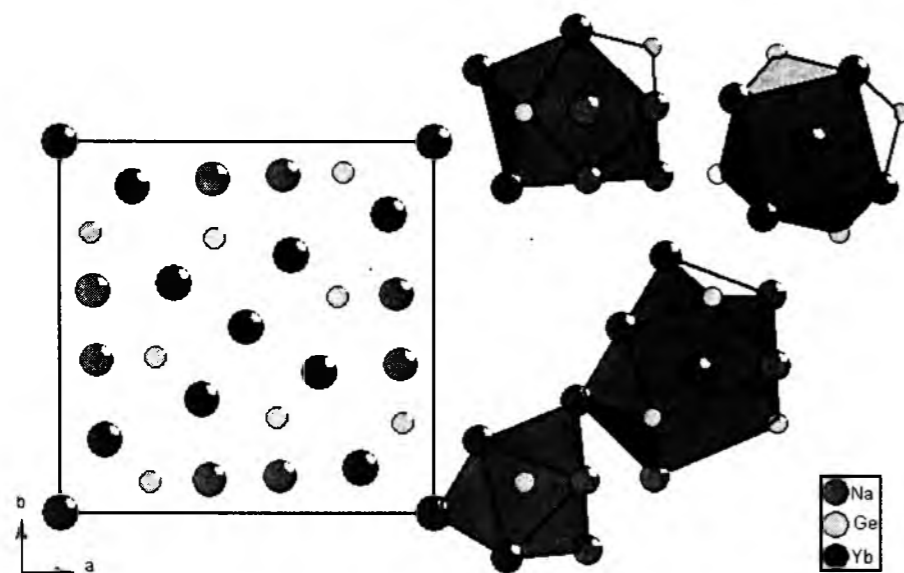


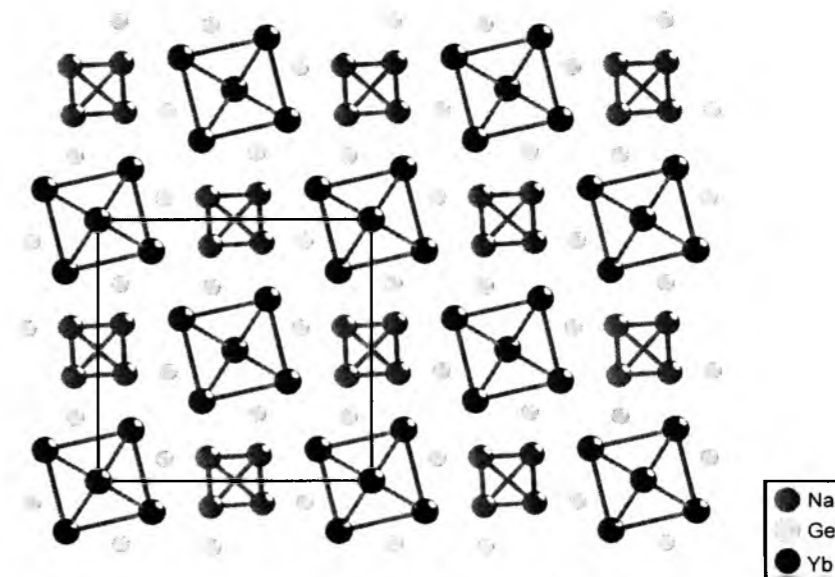
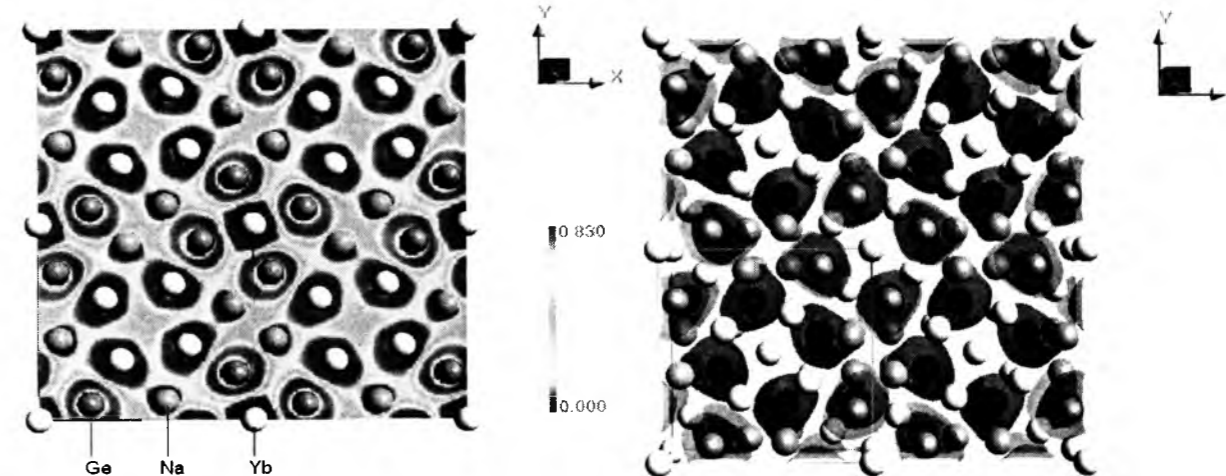
Рис. 1. Елементарна чарунка структури та координаційні полігранники атомів.

Координати та параметри теплового коливання атомів у структурі досліджуваної сполуки представлені в табл. 2.

Елементарна чарунка структури та координаційні полігранники атомів приведені на рис. 1. Кількість сусідніх атомів добре корелюється з розмірами центральних атомів. Найбільші за розмірами атоми Yb укладені у 17- та 14-вершинники. Для атомів Ge у цій структурі характерним коор-

динаційним полігранником є тригональна призма з трьома додатковими атомами. Для атомів Na у цій структурі характерними координаційними полігранниками є полігранники з координаційним числом 12, які можна розглядати як деформовані кубооктаедри.

Міжатомні віддалі приймають допустимі для інтерметалідів значення (табл. 3).

Рис. 2. Укладка тетраедрів [Na<sub>4</sub>] та октаедрів [Yb<sub>6</sub>] у структурі сполуки Yb<sub>5</sub>Na<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub>.Рис. 3. Функція локалізації електронної густини (ELF) у моделі тернарної фази Yb<sub>5</sub>Na<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub>.Рис. 4. Ізоповерхня електронної густини у моделі тернарної фази Yb<sub>5</sub>Na<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub>.

У структурі сполуки Yb<sub>5</sub>Na<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub> атоми натрію утворюють порожні тетраедри [Na<sub>4</sub>], а атоми ітербію утворюють порожні октаедри [Yb<sub>6</sub>], які ізолювані атомами германію у площині *xu* (рис. 2).

Розрахунок електронної структури виконано за допомогою програмного пакету TB-LMTO-ASA [13] для з'ясування причин утворення хімічного зв'язку. Упорядкована модель потрійної фази Yb<sub>5</sub>Na<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub> (рис. 3) зі структурою вигляду Nb<sub>5</sub>Cu<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> була проаналізована. За результатами розрахунків встановлено, що атоми ітербію та натрію віддають свої електрони атомам германію, навколо яких функція електронної локалізації є більшою за 0,83. Натомість, біля атомів Yb та Na ця функція наближається до 0. Ізоповерхня електронної густини дослідженої сполуки представлена на рис. 4.

Густина станів у ділянці рівня Фермі свідчить про металічний зв'язок у дослідженій тернарній фазі, хоча не виключається слабка ковалентна взаємодія між атомами германію (рис. 5).

## Висновки

**1. Методом монокристалу визначено** кристалічну структуру тернарної сполуки Yb<sub>5</sub>Na<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub>, яка належить до структурного типу Nb<sub>5</sub>Cu<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> (параметри чарунки *a* = 1,1607 (1) нм, *c* = 0,45298 (2) нм).

**2. Виявлено, що атоми натрію утворюють** порожні тетраедри [Na<sub>4</sub>], а атоми ітербію утворюють порожні октаедри [Yb<sub>6</sub>], які ізолювані атомами германію в площині *xu*.

**3. Виявлено, що атоми Yb укладені в 17- та 14-вершинники;** для атомів Ge у цій структурі характерним координаційним полігранником є тригональна призма з трьома додатковими атомами, а для Na – деформований кубооктаедр.

**4. Встановлено, що для таких сполук** характерним є металічний зв'язок, про що свідчать значення функції електронної локалізації та густина станів у ділянці рівня Фермі.

## НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

УДК 544.228

Т.Р. Татарчук, У.Л. Куш

**Теорія кристалічного поля для комплексних сполук із центральними атомами d-первнів у плоскочватратичному та тетраедричному оточеннях лігандів***Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Описано застосування теорії кристалічного поля до комплексних сполук d-первнів у тетраедричному та плоскочватратичному оточенні лігандів. Поле лігандів викликає розщеплення d-орбіталей, яке характеризується енергією розщеплення. У залежності від електронної структури центрального йону і положення ліганду в спектрохімічному ряду показано розрахунок зменшення енергії у результаті утворення комплексу, який називають енергією стабілізації кристалічним полем. Наведено розподіл електронів на орбіталях комплексоутворювачів з різними електронними конфігураціями (від  $d^1$  до  $d^{10}$ ), приклади комплексоутворювачів, значення енергій орбіталей та енергій стабілізації кристалічним полем для високоспінових та низькоспінових тетраедричних комплексів.

**Ключові слова:** кристалічне поле, ліганд, енергія розщеплення, центральний атом, d-орбіталь, тетраедричний комплекс, плоскочватратичний комплекс, низькоспіновий комплекс, високоспіновий комплекс.

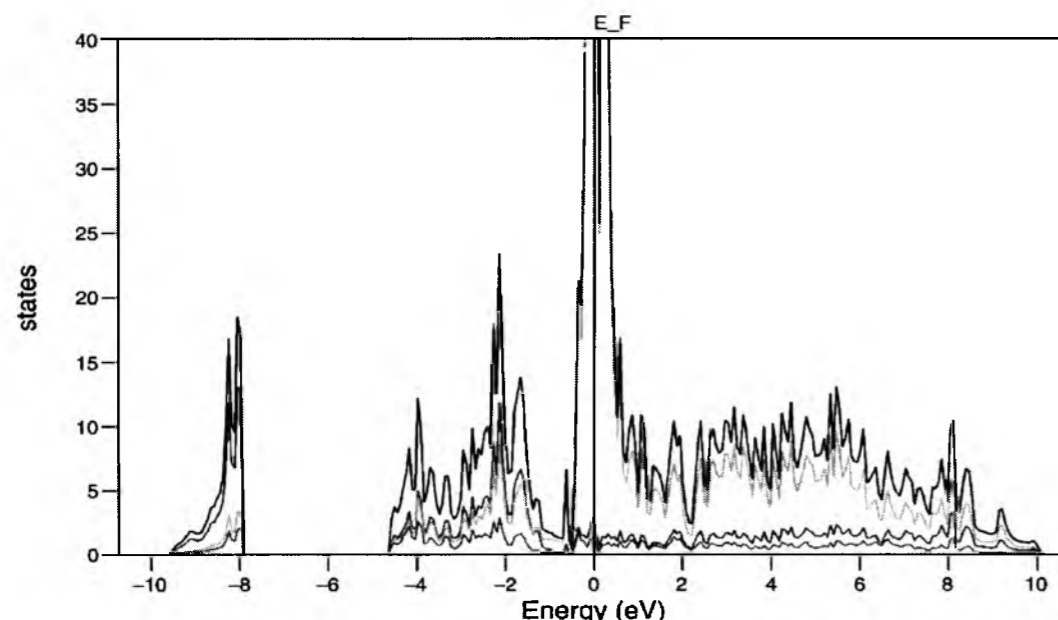
T.R. Tatarchuk, U.L. Kush

**Theory of Crystal Field for Complex Compounds with the d-Elements Central Atoms Surrounded by Square-Planar and Tetrahedral Ligands***Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

The crystal field theory as applied to complex compounds of d-elements surrounded by tetrahedral and square-planar ligands was described. Ligand field causes the splitting of d-orbitals, which is characterized by the energy splitting  $\Delta_T$ . It shows the calculation of gains power as a result of complex formation, called the crystal field stabilization energy (CFSE) depending on the electronic structure of the central ion and the ligand position in spectrochemical series. It shows the distribution of electrons in orbitals of  $e$  and  $t_2$  complex ions with different electronic configurations (from  $d^1$  to  $d^{10}$ ), examples values of energy orbitals and energy of crystal field stabilization for high-spin and low-spin tetrahedral complexes.

**Key words:** crystal field, ligand, splitting energy, central atom, d-orbital, tetrahedral complex, square-planar complex, low-spin complexes, high-spin complexes.

*Стаття поступила до редакції 28.08.2015; прийнята до друку 15.09.2015.*

Рис. 5. Густина станів у моделі тернарної фази  $Yb_5Na_4Ge_4$ .

## Література

1. В.В. Павлюк, О.И. Бодак, В.К. Печарский, Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 25 (7), 1145 (1989).
2. V. Pavlyuk, A. Stetskiy, B. Rożdżyńska-Kiełbik, Intermetallics, 43, 29 (2013).
3. J.P.A. Makongo, Nian-Tzu Suen, Shengping Guo, Journal of Solid State Chemistry, 211, 95 (2014).
4. I. Todorov, S.C. Sevov, Inorganic Chemistry, 43 (20), 6490 (2004).
5. I. Todorov, S.C. Sevov, Inorganic Chemistry, 45 (11), 4478 (2006).
6. P. Smith, Garcia Blanco S., L. Rivoir, Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie, 119 (375) (1964).
7. А.О. Стецьків, В.В. Павлюк, Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія), 32 (2), 23 (2014).
8. E. Ganglberger, Monatshefte für Chemie, 99 (2), 549 (1968).
9. S.P. Yatsenko, Yu.N. Hryn', O.M. Sitshevitsch, K.A. Tschuntonow, J. Less Common Metals 35 (1985).
10. В.В. Павлюк, В.К. Печарский, О.И. Бодак, А.Н. Соболев, Металлы, (5), 221 (1989).
11. M. Wang, McDonald R., A. Mar, Inorganic Chemistry, 39 (21), 4936 (2000).
12. G.M. Sheldrick, SHELXL-97 (University of Göttingen, Germany, 1997).
13. G. Krier, O. Jepsen, A. Burkhardt, O.K. Andersen, The TBLMTO-ASA program, version 4.7 (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung: Stuttgart, Germany, 2000).

**Стецьків Андрій Остапович** – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри хімії фармацевтичного факультету.

## Вступ

Координаційне число 4 характерне для великої кількості комплексних неорганічних сполук і реалізується у тетраедричному чи плоскочватратичному розташуванні лігандів, хоча відомі також

проміжні та деформовані форми комплексів. Тетраедричні та квадратичні чотирикоординатні комплекси займають друге місце за поширеністю після октаедричних комплексів. Тетраедричні комплекси із просторовою групою симетрії ( $T_d$ ) утворюються тоді, коли центральний атом невеликий, а

ліганди – великі (наприклад,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ). Плоскоквадратичні комплекси виникають тоді, коли чотири ліганди оточують центральний атом металу в плоскоквадратичному розташуванні. В цьому випадку вони описуються просторовою групою симетрії  $D_{4h}$ .

У даній статті описується застосування теорії кристалічного поля до комплексних сполук із центральними атомами d-первнів у тетраедричному оточенні лігандів, розглядається зміна енергії п'яти вироджених d-орбіталей в оточенні точкових зарядів лігандів у залежності від значення енергії розщеплення та наводяться значення енергії стабілізації кристалічним полем для низькоспінових та високоспінових тетраедричних комплексів.

### Теоретична частина

У межах теорії кристалічного поля під час розгляду полікоординованих комплексів необхідно враховувати розташування d-орбіталей за енергією (табл. 1) [1].

### 1. Плоскоквадратичні комплекси

Йони  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  мають електронну конфігурацію типу  $(t_{2g})^6(e_g)^2$ , яка є симетричною відносно до октаедричного поля лігандів. Але у випадку сильного поля більш стабільною буде конфігурація, коли обидва  $e_g$  електрони переходять на  $d_{z^2}$  орбіталь, енергія якої нижча порівняно з енергією  $d_{x^2-y^2}$  орбіталі. У результаті утворюється сильно деформована октаедрична структура або повністю втрачається пара лігандів і, як наслідок, утворюється плоскоквадратичний комплекс. Плоскоквадратичний комплекс зручно розглядати як октаедричний, у якого відсутні ліганди, які розташовані вздовж осі z (рис. 1). Прикладами плоскоквадратичних комплексів є:  $\text{CuO}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  [2, 3].

Як видно із рис. 1, у найбільш енергетично вигідному розташуванні буде орбіталь  $d_{z^2}$ , яка направлена в напрямі від лігандів, а в найбільш енергетично невигідному положенні буде орбіталь  $d_{x^2-y^2}$ , яка розташована у напрямку до лігандів. Решта три орбіталі матимуть проміжну стійкість залежно від відстані до лігандів.  $d_{yz}$  і  $d_{xz}$  орбіталі більш стійкі, ніж  $d_{xy}$ , так як вони направлені поза площиною розташування лігандів. Звідси впливає енергетичне розташування d-орбіталей комплексоутворювача у плоскоквадратичному комплексі (рис. 2) [2, 3].

Таке розміщення d-орбіталей приводить до плоскоквадратичного комплексу конкурентоздатного порівняно з тетраедричним при відповідних умовах, які визначаються розміщенням електронів на орбіталях [2, 3].

Плоскоквадратичні комплекси стерично менш вигідні, ніж тетраедричні комплекси і вони не утворюються при наявності великих лігандів. Якщо

ж ліганди достатньо малі, то замість плоскоквадратичного комплексу часто утворюється октаедричний. Утворюють плоскоквадратичні комплекси йони металів з конфігурацією  $d^8$ , наприклад,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ , а також йон  $\text{Co}^{2+}$  з конфігурацією  $d^7$ , який утворює плоскоквадратичні комплекси з бідентатними лігандами.

Умовою стійкості плоскоквадратичних комплексів є наявність невеликих лігандів з сильним полем, які, за рахунок додаткового  $\pi$ -зв'язування, стабілізують всю систему. Наприклад,  $\text{Ni}^{2+}$  з лігандом сильного поля  $\text{CN}^-$ , утворює плоскоквадратичний комплекс, з лігандами поля середньої сили –  $\text{NH}_3$  і  $\text{H}_2\text{O}$  – утворює октаедричні комплекси, а з великими лігандами  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  – тетраедричні комплекси. Для важких металів стеричні чинники мають менше значення, а ефективна сила поля всіх лігандів є достатньою умовою утворення плоскоквадратичних комплексів. Тому, тетрахлооропалатат(II)-, тетрахлоороплатинат(II)- і тетрахлоороаурат(III)-йони є плоскоквадратичними. Щодо ізомерії, то плоскоквадратичні комплекси з загальною формулою  $\text{MA}_2\text{B}_2$  проявляють цис- та транс-ізомерію (рис. 3).

Дипольні властивості дозволяють легко розрізнити (а часто і розділити) цис- і транс-ізомери, якщо різниця в полярності зв'язків M-A і M-B велика. Для нашого прикладу слід зауважити, що комплекс цис-дихлородіаміноплатина полярний ( $\mu > 0$ ), а транс-ізомер – неполярний ( $\mu = 0$ ).

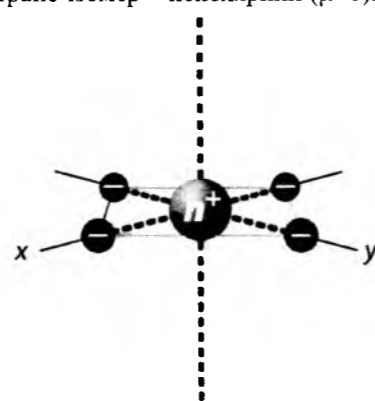


Рис. 1. Просторове зображення плоскоквадратичного комплексу.

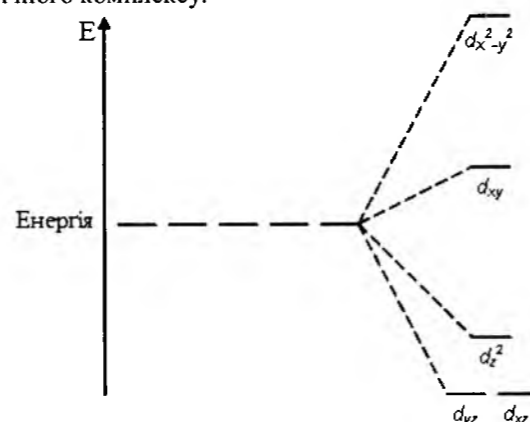


Рис. 2. Стіввідношення енергій d-орбіталей при плоскоквадратичному оточенні лігандами.

Енергія d-орбіталей у кристалічному полі різних симетрій<sup>1</sup>

Таблиця 1

К.ч. <sup>2</sup>	Структура	$d_z^2$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$	К.ч. <sup>2</sup>	Структура	$d_z^2$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
1	Лінійна <sup>3</sup>	5,14	-3,14	3,14	0,57	0,57	6	Октаедрична	6,00	6,0	-4,00	-4,00	-4,00
2	Лінійна <sup>4</sup>	10,28	-6,28	-6,28	1,14	1,14	6	Тригонально-призматична	0,96	5,84	5,84	5,36	5,36
3	Тригональна	-3,21	5,46	5,46	-3,86	-3,86	7	Пентагонально-біпірамідальна	4,93	2,82	2,82	-5,28	-5,28
4	Тetraедрична	-2,67	2,67	1,78	1,78	1,78	8	Кубічна	-5,34	-5,34	3,56	3,56	3,56
4	Плоскоквадратична	-4,28	12,28	2,28	-5,14	-5,14	8	Квадратно-антипризматична	-5,34	0,89	-0,89	3,56	3,56
5	Тригонально-біпірамідальна	7,07	-0,82	0,82	2,72	-2,72	9	$[\text{ReH}_9]^{2-}$	-2,25	-0,38	-0,38	1,51	1,51
5	Квадратно-пірамідальна	0,86	9,14	-0,86	-4,57	4,57	12	Ікосаедрична	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

<sup>1</sup>Всі значення наведено в одиницях  $Dq$ ; <sup>2</sup>координаційне число; <sup>3</sup>ліганди розташовані вздовж осі z; <sup>4</sup>ліганди розташовані у площині xy.

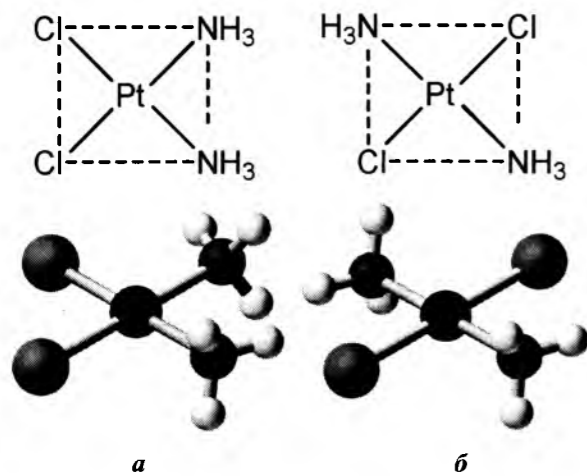


Рис. 3. Площинне та просторове зображення комплексів цис-дихлордіаміноплатини (а) і транс-дихлордіаміноплатини (б).

Плоскоквадратичні комплекси рідко проявляють оптичну ізомерію тому, що площина, утворена звичайними за складом лігандами (точніше донорними атомами лігандів) і центральним атомом, – є площиною їх симетрії. Винятки існують для комплексів  $Pt^{2+}$  і  $Pd^{2+}$  [4].

## II. Тетраедричні комплекси

У тетраедричних комплексах розщеплення можна пояснити наступним чином. У міру наближення ліганду до йону металу, електрони ліганду стають ближче до одних d-орбіталей, ніж до інших, викликаючи втрату виродженості (рис. 4). Електрони d-орбіталей і лігандів відштовхуються один від одного як заряди з однаковими знаками. Таким чином, енергія тих d-електронів, які розташовані близько до лігандів, стає вищою, ніж тих,

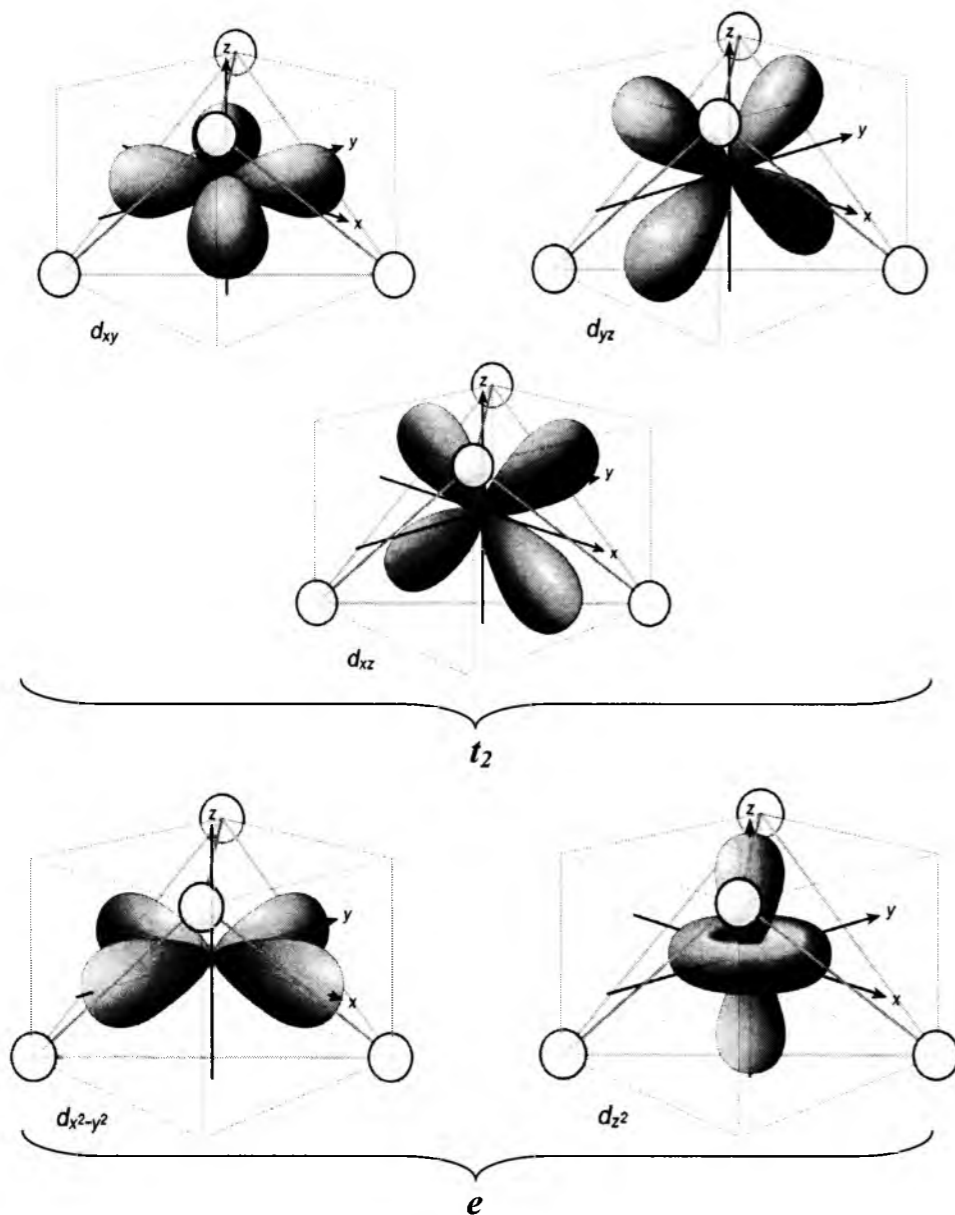


Рис. 4. Вплив тетраедричного кристалічного поля на d-орбіталі комплексоутворювача: спостерігається розщеплення на два рівні – орбіталі  $t_2$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ) мають більшу енергію, аніж орбіталі e ( $d_{x^2-y^2}$  та  $d_z^2$ ).

які віддалені від лігандів, що призводить до розщеплення рівнів енергії d-орбіталей. Тетраедричне кристалічне поле розщеплює d-орбіталі атома чи йону на дві групи еквівалентних орбіталей: двократно вироджені e-орбіталі, які розташовані нижче трикратно вироджених  $t_2$ -орбіталей, оскільки в тетраедричному комплексі немає центру симетрії, то позначення орбіталей не містить знаку парності g і u [1-3].

Різниця в енергіях орбіталей після розщеплення носить назву енергії розщеплення d-орбіталей кристалічним полем ( $\Delta$ ) (далі – енергія розщеплення). Вона виражається в одиницях Dq (міра сили електростатичного кристалічного поля), причому зміну енергії можна представити рівнянням:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = 10Dq = \Delta. \quad (1)$$

При тетраедричному оточенні найближчими до лігандів є  $t_2$ -орбіталі (рис. 4), електрони яких відповідно зазнають більшого електростатичного відштовхування, порівняно з електронами e-орбіталей (рис. 4). Через різну енергію орбіталей відбувається розщеплення на  $t_2$ -орбіталі з вищою енергією та e-орбіталі з нижчою енергією, що описується параметром розщеплення  $\Delta_{тетр}$  (рис. 5).

Варто зазначити, що оскільки орбіталі буквально не зіштовхуються з лігандами, то параметр розщеплення у тетраедричному комплексі ( $\Delta_{тетр}$ ) менший, ніж в октаедричному ( $\Delta_{окт}$ ). Співвідношення величин параметрів розщеплення в октаедричному і тетраедричному комплексах залежить від кількості лігандів у комплексі: в октаедричному комплексі електричне поле створюється шістьма лігандами, а в тетраедричному – чотирма. Співвідношення параметрів розщеплення у цих комплексах математично виражається співвідношенням (2):

$$\Delta_{тетр} = \frac{4}{9} \Delta_{окт}. \quad (2)$$

Під час розрахунку енергії стабілізації кристалічного поля (ЕСКП) варто враховувати, що  $t_2$ -орбіталі заповнюються після e-орбіталей, а вклад кожної орбіталі у загальну енергію рівний  $-\frac{3}{5} \Delta_T$  для електрона e-орбіталі і  $+\frac{2}{5} \Delta_T$  для електрона  $t_2$ -орбіталі (рис. 6) [7].

Утворенню тетраедричних комплексів сприяють стеричні чинники, які обумовлені як взаємним відштовхуванням заряджених лігандів, так і міжмолекулярним відштовхуванням великих лігандів. За теорією кристалічного поля тетраедричні комплекси, як правило, не стабілізовані у зв'язку з малими значеннями ЕСКП. Таким чином, формування тетраедричних комплексів сприяє взаємодія великих лігандів, наприклад  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ , і невеликих йонів металів з конфігурацією благородного газу  $ns^2np^6$ , наприклад  $Be^{2+}$ , або з квазіконфігурацією благородного газу  $(n-1)d^{10}ns^2np^6$ , наприклад  $Zn^{2+}$  і  $Ga^{2+}$ , а також йонів тих перехідних першнів,

які не схильні утворювати комплекси з іншими значеннями координаційного числа через малі значення ЕСКП, наприклад  $Co^{2+}$  ( $d^7$ ) [4]. Тетраедричні комплекси не утворюють геометричних ізомерів, але є потенційно оптично-активними, як і тетраедричний атом Карбону [7].

Тетраедричні комплекси майже завжди високоспінові. Видно, що розщеплення для тетраедричних комплексів є меншим, ніж для октаедричних. Тому, навіть тоді, якщо ліганд буде сильного поля для октаедричного комплексу, то для тетраедричного комплексу розщеплення буде меншим, ніж доступне  $t_2$ -орбіталям [8].

Значення та приклади розрахунку ЕСКП наведено у табл. 2 (для високоспінових тетраедричних комплексів) та у табл. 3 (для низькоспінових тетраедричних комплексів) [8-10].

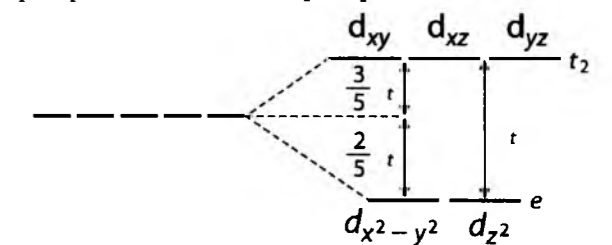


Рис. 5. Енергетичне розщеплення d-орбіталей комплексоутворювача у тетраедричному оточенні лігандами [5, 6].

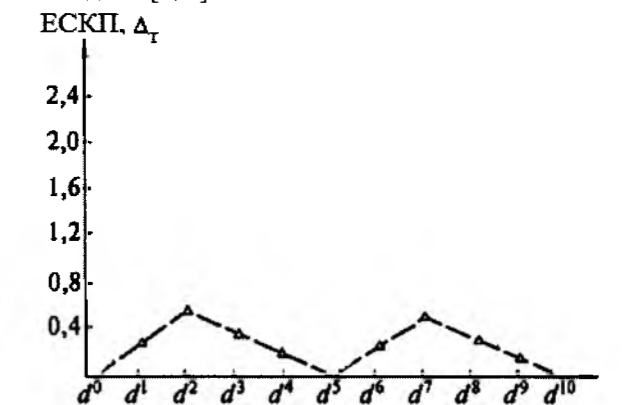


Рис. 6. Залежність ЕСКП від електронної конфігурації центрального йона у тетраедричному оточенні лігандів [7].

## Висновки

Теорія кристалічного поля розглядає різне просторове розташування d-орбіталей і пов'язану з цим різну зміну енергії d-електронів центрального атома, викликану взаємодією з електронними хмарами лігандів. Вплив тетраедричного електростатичного поля лігандів викликає розщеплення  $e_g$  та  $t_{2g}$  d-орбіталей комплексоутворювача, яке характеризується значенням енергії розщеплення  $\Delta_T$ , яка обумовлює утворення високоспінових та низькоспінових комплексів. У дослідженні приведено значення та приклади розрахунку енергії стабілізації кристалічним полем для низькоспінових та високоспінових тетраедричних комплексів.

Таблиця 2

## Тетраедричні високоспінові комплекси

Електронна конфігурація	Комплексоутворювач	Розподіл електронів за орбіталями	Добуток кількості електронів на енергію	ЕСКП
$d^0$	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$	$\frac{2}{5}\Delta$ — — — $t_2$ $-\frac{3}{5}\Delta$ — — — $e$	0 0	0
$d^1$	$\text{Ti}^{3+}$	$\frac{2}{5}\Delta$ — — — $t_2$ $-\frac{3}{5}\Delta$ ↑ — — $e$	0 $-1 \times \frac{3}{5}$	$-\frac{3}{5}\Delta_T$
$d^2$	$\text{Ti}^{2+}, \text{V}^{3+}$	$\frac{2}{5}\Delta$ — — — $t_2$ $-\frac{3}{5}\Delta$ ↑ ↑ — $e$	0 $-2 \times \frac{3}{5}$	$-\frac{6}{5}\Delta_T$
$d^3$	$\text{V}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$	$\frac{2}{5}\Delta$ ↑ — — — $t_2$ $-\frac{3}{5}\Delta$ ↑ ↑ — $e$	$1 \times \frac{2}{5}$ $-2 \times \frac{3}{5}$	$-\frac{4}{5}\Delta_T$
$d^4$	$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$	$\frac{2}{5}\Delta$ ↑ ↑ — — $t_2$ $-\frac{3}{5}\Delta$ ↑ ↑ — $e$	$2 \times \frac{2}{5}$ $-2 \times \frac{3}{5}$	$-\frac{2}{5}\Delta_T$
$d^5$	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	$\frac{2}{5}\Delta$ ↑ ↑ ↑ — $t_2$ $-\frac{3}{5}\Delta$ ↑ ↑ — $e$	$3 \times \frac{2}{5}$ $-2 \times \frac{3}{5}$	0
$d^6$	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ni}^{4+}$	$\frac{2}{5}\Delta$ ↑ ↑ ↑ — $t_2$ $-\frac{3}{5}\Delta$ ↑↓ ↑ — $e$	$3 \times \frac{2}{5}$ $-3 \times \frac{3}{5}$	$-\frac{3}{5}\Delta_T$
$d^7$	$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{3+}$	$\frac{2}{5}\Delta$ ↑ ↑ ↑ — $t_2$ $-\frac{3}{5}\Delta$ ↑↓ ↑↓ — $e$	$3 \times \frac{2}{5}$ $-4 \times \frac{3}{5}$	$-\frac{6}{5}\Delta_T$
$d^8$	$\text{Ni}^{2+}$	$\frac{2}{5}\Delta$ ↑↓ ↑ ↑ — $t_2$ $-\frac{3}{5}\Delta$ ↑↓ ↑↓ — $e$	$4 \times \frac{2}{5}$ $-4 \times \frac{3}{5}$	$-\frac{4}{5}\Delta_T$
$d^9$	$\text{Cu}^{2+}$	$\frac{2}{5}\Delta$ ↑↓ ↑↓ ↑ — $t_2$ $-\frac{3}{5}\Delta$ ↑↓ ↑↓ — $e$	$5 \times \frac{2}{5}$ $-4 \times \frac{3}{5}$	$-\frac{2}{5}\Delta_T$
$d^{10}$	$\text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Ge}^{4+}$	$\frac{2}{5}\Delta$ ↑↓ ↑↓ ↑↓ $t_2$ $-\frac{3}{5}\Delta$ ↑↓ ↑↓ — $e$	$6 \times \frac{2}{5}$ $-4 \times \frac{3}{5}$	0

Таблиця 3

## Тетраедричні низькоспінові комплекси

Електронна конфігурація	Комплексоутворювач	Розподіл електронів за орбіталями	Добуток кількості електронів на енергію	ЕСКП
$d^0$	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$	$\frac{2}{5}\Delta$ — — — $t_2$ $-\frac{3}{5}\Delta$ — — — $e$	0 0	0
$d^1$	$\text{Ti}^{3+}$	$\frac{2}{5}\Delta$ — — — $t_2$ $-\frac{3}{5}\Delta$ ↑ — — $e$	0 $-1 \times \frac{3}{5}$	$-\frac{3}{5}\Delta_T$
$d^2$	$\text{Ti}^{2+}, \text{V}^{3+}$	$\frac{2}{5}\Delta$ — — — $t_2$ $-\frac{3}{5}\Delta$ ↑ ↑ — $e$	0 $-2 \times \frac{3}{5}$	$-\frac{6}{5}\Delta_T$
$d^3$	$\text{V}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$	$\frac{2}{5}\Delta$ — — — $t_2$ $-\frac{3}{5}\Delta$ ↑↓ ↑ — $e$	0 $-3 \times \frac{3}{5}$	$-\frac{9}{5}\Delta_T$
$d^4$	$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$	$\frac{2}{5}\Delta$ — — — $t_2$ $-\frac{3}{5}\Delta$ ↑↓ ↑↓ — $e$	0 $-4 \times \frac{3}{5}$	$-\frac{12}{5}\Delta_T$
$d^5$	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	$\frac{2}{5}\Delta$ ↑ — — — $t_2$ $-\frac{3}{5}\Delta$ ↑↓ ↑↓ — $e$	$1 \times \frac{2}{5}$ $-4 \times \frac{3}{5}$	$-\frac{10}{5}\Delta_T$
$d^6$	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ni}^{4+}$	$\frac{2}{5}\Delta$ ↑ ↑ — — $t_2$ $-\frac{3}{5}\Delta$ ↑↓ ↑↓ — $e$	$2 \times \frac{2}{5}$ $-4 \times \frac{3}{5}$	$-\frac{8}{5}\Delta_T$
$d^7$	$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{3+}$	$\frac{2}{5}\Delta$ ↑ ↑ ↑ — $t_2$ $-\frac{3}{5}\Delta$ ↑↓ ↑↓ — $e$	$3 \times \frac{2}{5}$ $-4 \times \frac{3}{5}$	$-\frac{6}{5}\Delta_T$
$d^8$	$\text{Ni}^{2+}$	$\frac{2}{5}\Delta$ ↑↓ ↑ ↑ — $t_2$ $-\frac{3}{5}\Delta$ ↑↓ ↑↓ — $e$	$4 \times \frac{2}{5}$ $-4 \times \frac{3}{5}$	$-\frac{4}{5}\Delta_T$
$d^9$	$\text{Cu}^{2+}$	$\frac{2}{5}\Delta$ ↑↓ ↑↓ ↑ — $t_2$ $-\frac{3}{5}\Delta$ ↑↓ ↑↓ — $e$	$5 \times \frac{2}{5}$ $-4 \times \frac{3}{5}$	$-\frac{2}{5}\Delta_T$
$d^{10}$	$\text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Ge}^{4+}$	$\frac{2}{5}\Delta$ ↑↓ ↑↓ ↑↓ $t_2$ $-\frac{3}{5}\Delta$ ↑↓ ↑↓ — $e$	$6 \times \frac{2}{5}$ $-4 \times \frac{3}{5}$	0



## Література

1. [https://en.wikipedia.org/wiki/Coordination\\_geometry](https://en.wikipedia.org/wiki/Coordination_geometry).
2. К. Хаускрофт, Э. Констебл, Современный курс общей химии, т. 2 (Мир, Москва, 2002).
3. Ю.Д. Третьяков, В.И. Пуляев, Введение в химию твердофазных материалов (Наука, Москва, 2006).
4. Хьюи, Неорганическая химия. Строение веществ и реакционная способность (Химия, Москва, 1987).
5. Д. Шрайвер, П. Эткинс, Неорганическая химия, т. 1 (Мир, Москва, 2004).
6. D. Shriver, P. Atkins, Inorganic Chemistry (Freeman and Company, New York, 2010).
7. Ю.Д. Третьяков, Неорганическая химия, т. 1 (Академия, Москва, 2004).
8. M.S. Silberberg, Principles of General Chemistry (Higher education, 2010).
9. U. Muller, Inorganic Structural Chemistry (John Wiley & Sons Inc., USA, 2006).
10. G. Oxtoby, Principles of Modern Chemistry (Thomson Learning Inc., USA, 2008).

**Татарчук Тетяна Романівна** – кандидат хімічних наук, доцент, член-кореспондент Академії технологічних наук України, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

**Куш Уляна Любомирівна** – студентка IV курсу кафедри неорганічної та фізичної хімії.

## НЕОРГАНІЧНІ ВОЛОКНА

УДК 620.178.1.002.237;678.5.029.6:669

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, М.Б. Складанюк

## Властивості вуглецевих волокон (огляд)

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

Приведена класифікація вуглецевих волокон та наведені результати технологічного виготовлення вуглецевих матеріалів. Наводяться різні властивості вуглецевих волокон: механічні, електрофізичні, радіаційні, поверхневі та антифрикційні.

**Ключові слова:** вуглецеві волокна, електрофізичні властивості, радіаційні характеристики, трибологічні властивості.

H.O. Sirenko, L.M. Soltys, M.B. Skladanyuk

## Properties of Carbon Fibers (Review)

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

The classification of carbon fibers is described when for results has been carried on fabric, characteristics and technological fabrication of carbon materials. The description of mechanical, thermophysical, surface-active, fatigue-resistant, thermochemical, thermostable, electrophysical, radiation-resistant, antifriction-resistant and different specific characteristics of carbon fibers are studied.

**Key words:** carbon fibers, electrophysical properties, radiation characteristics, tribological properties.

Стаття поступила до редакції 15.05.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

## Вступ

Вуглецеві волокна у науковій літературі часто називають «графітовими», «карбонними», «вугільними», «вуглецевими». Терміни «вуглецеві волокна» (ВВ) і «вуглецевий волокнистий матеріал» (ВВМ) є науково і технічно коректними та надалі будуть використовуватися у статті.

Відносно композиційних матеріалів на основі вуглецевих волокон і ВВМ будемо дотримуватися загальновизнаного узагальненого терміна «карбопластик». Цим же терміном позначимо матеріали з хаотичним розміщенням коротких волокон у шарі і в просторі та у вуглецевому папері. Терміном «карбоволокнит» позначимо матеріали з односпрямованими волокнами, які одержані пресуванням або методом навивки. Терміном «карботекстоліт» позначимо матеріали на основі вуглецевої тканини та вуглецевих лент, бинт і стрічок.

## I. Класифікація вуглецевих волокнистих матеріалів і вуглецевих волокон

До цього часу класифікація ВВМ не розроблена. На підставі літературних даних [4-6, 16, 19, 21, 23-33, 32-34, 36, 42, 57-58, 61, 62] будемо розрізняти ВВМ та ВВ за такими ознаками: вихідною органічною відповідних волокон речовиною, текстильною формою, призначенням, формою поперечного перерізу, вмістом карбону, кінцевою температурою термообробки  $T_k$  (ТТО), фізико-механічними властивостями.

**1. За вихідною органічною речовиною.** ВВМ виготовляють піролітичним перетворенням хімічних і природних волокон та волокон, які отримані з лігніну, кам'яновугільної смоли, нафтового пеку, фенольної смоли, циклізованих полібутадієнів та інших речовин [32-34]. Частіше використовують





повторно-змінних навантажень порівняно з арамідними і оксалонітними волокнами [8, 15, 34, 42, 43]. Разом з тим, приводяться дані [2], що під час циклічних навантажень ВВ зміцнюються. Цей ефект пояснюється процесом локальної пластичної деформації і релаксації внутрішніх напружень. Нанесення на ВВ покриття з ПТФЕ приводить до підвищення міцності під час втомлення у десятки тисяч разів [3, 8].

**6. Термостійкість і хемостійкість.** Як і всі вуглецеві матеріали, ВВ за підвищених температур схильні до окиснення киснем повітря та іншими газовими окисдантами або деструкції в інертному середовищі. Згідно [17], температури початку окиснення ВВ дорівнюють ~ 675 К на повітрі, ~ 973 К у водній парі, ~ 1173 К в атмосфері CO<sub>2</sub>. Максимальна температура експлуатації ВВ в атмосфері вологого повітря частинно-карбонізованих ВВ дорівнює 473-523 К, карбонізованих – 573-623 К, графітованих – 673-933 К [2, 28]. Стійкість до окиснення під час тривкої експлуатації значно підвищується під час нанесення на ВВ покриття з ПТФЕ [8]. Фторування ВВ знижує температуру початку окиснення у вологому повітрі та деструкцію в азоті на 150-200 К [13].

За хемостійкістю ВВ відносяться до найбільш інертних матеріалів: довготривала дія світла, погоди, води, 5-30 %-вих розчинів HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> за температури 295 К зменшує міцність ВВ не більше, як на 40% [8, 28]. Найбільший вплив на міцність ВВ спостерігається від дії 15-30 %-вих концентрацій H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. З підвищенням температури чутливість ВВ до сильних окисників зростає.

Термостійкість і хемостійкість ВВ залежать від T<sub>к</sub> (ТТО), структури, стану поверхні, попередньої обробки та інших чинників. Найбільшу стійкість мають ВВ з більш досконалою структурою. ВВ, які отримані з ГЦ, більш стійкі і розкладаються під час термоокиснення з меншою швидкістю, ніж на основі ПАН [2].

**7. Радіаційна стійкість.** ВВ стійкі до випромінювання високих енергій і радіовипромінювання: після обробки γ-випромінюванням дозою 500 Мрад за 293-473 К на повітрі ВВ зберігають 76-88 % початкової міцності і модуля пружності [29, 31].

**8. Трибологічні властивості вуглецевих волокон** досліджені у роботі [64]. При малих навантаженнях за схемою «перехрещених циліндрів» (ВВ-ВВ) [64] спостерігається стрибкове тертя ВВ, при цьому сила статичного тертя ВВ непропорційно збільшується з підвищенням нормального навантаження від 5·10<sup>-8</sup> до 5·10<sup>-5</sup>Н (рис. 2), при цьому коефіцієнт тертя дуже швидко зменшується від 7,0 до 0,8.

Стрибкове тертя ВВ авторами [62] пояснюється не нано- та мікросорсткістю поверхні ВВ, а взаємодією локальних ділянок поверхонь волокон з високою поверхневою енергією. Доказом цього

висновку є такі явища, як безперервне збільшення сили статичного тертя із збільшенням нормального навантаження, стрибкове тертя кварцевих, скляних, сталевих та із аліфатичного поліаміду волокон по ВВ; значне збільшення контактної електричної опору на початку ковзання; збільшення коефіцієнта тертя у ~ 2 рази після окиснення ВВ, що пов'язано з оголюванням країв кристалів з високою поверхневою енергією; збільшення коефіцієнта тертя у ~ 2 рази при переході від графітованих до карбонізованих волокон; збільшення нормального тяжіння волокон і сили тертя під час проходження електричного струму (оскільки через високій електричний контактний опір у зоні контакту виникають високі температури, які підсилюють зв'язки площин кристалітів ВВ).

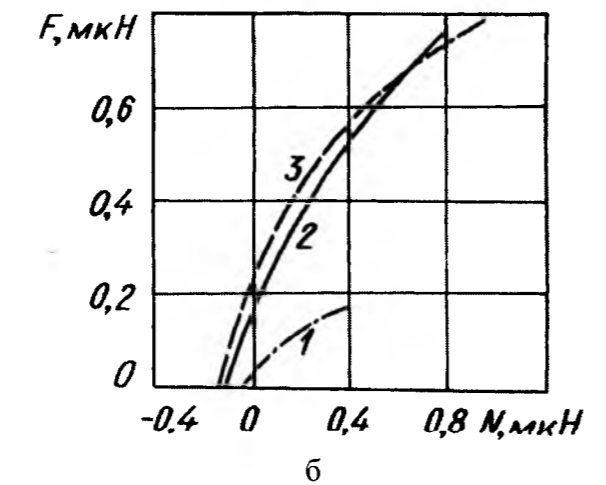
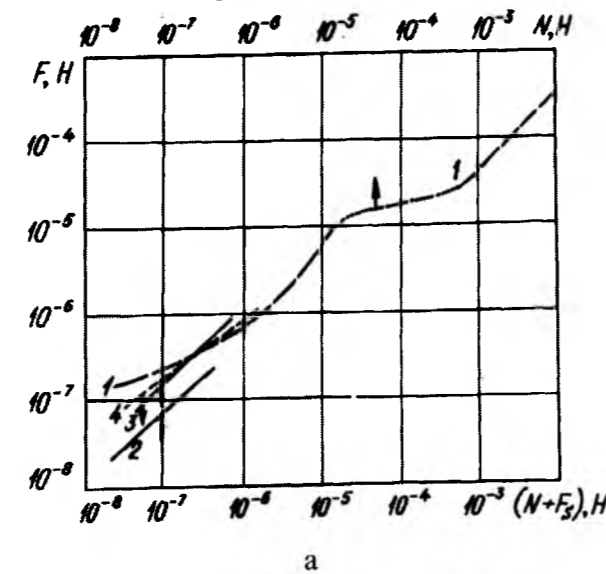


Рис. 2. Залежність сили статичного тертя (F) ВВ-ВВ від нормального навантаження (N) (1) та від суми нормального навантаження (N) та сили адгезії (F<sub>s</sub>) (2-4): 1,3 – графітоване за 2773 К ВВ (НМ), яке піддане оксидатії в атмосфері вологого повітря за 773 К; 2 – теж саме (необроблене) вихідне ВВ; 4 – вихідне (необроблене) карбонізоване за 1773К ВВ (НТ): а – N = 5·10<sup>-8</sup>-1·10<sup>-2</sup>Н; б – N = 0-1·10<sup>-6</sup>Н [64].

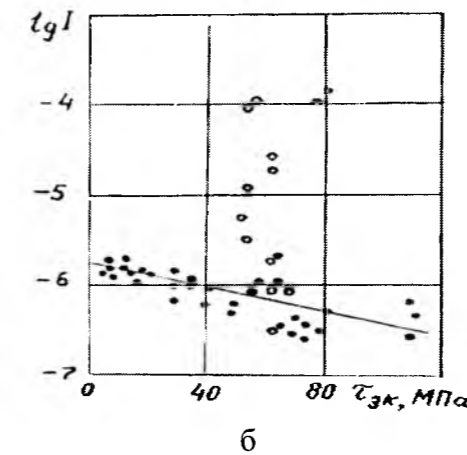
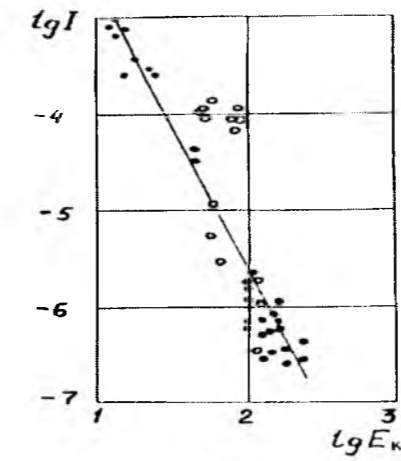


Рис. 3. Узагальнена залежність інтенсивності зношування односпрямованих [LL, LN, NN – орієнтація відносно поверхні тертя F (перша буква) та вектору швидкості  $\vec{V}$  (друга буква)] карбоволокниту на основі ПТФЕ, епоксидної і епоксифенольної матриць +40-76об.% вуглецевих волокон типу НМНТ (темні точки) і СВ, волокон з нержавіючої сталі і ароматичного поліаміду (порожні точки) від модуля пружності (а) і міжшарового зсуву (б) композиту (L-паралельне та N-перпендикулярне спрямування ВВ щодо F і  $\vec{V}$ ).

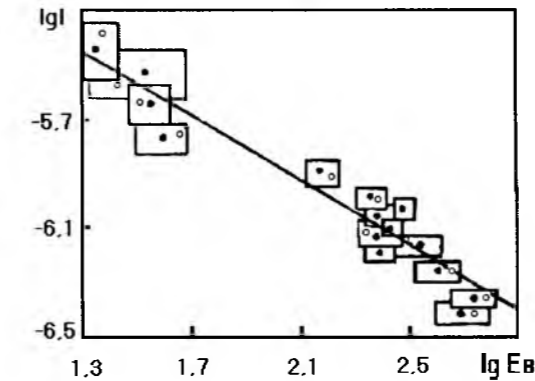


Рис. 4. Залежність інтенсивності зношування карбопластика на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2+20 об.% коротких вуглецевих волокон від модуля пружності волокна під час тертя по сталі 45 (НВ 4,3 ГПа; R<sub>ао</sub>=0,25 мкм) за умов: [I-I]; P=3 МПа; V=1,3 м/с; T=423 К; I=50 км.

Ймовірно, що при малих навантаженнях поверхневі шари легко пристосовуються до контакту. Це не впливає на зміну адгезійної міцності, але дуже впливає на площу контакту, яка при N=10<sup>-6</sup>Н у 10 разів більша, ніж розрахункова. Під час пошуку узагальненого зв'язку питомої об'ємної інтенсивності зношування з механічними властивостями ВВ односпрямованих карбоволокнитів на основі ПТФЕ, епоксидної та епоксифенольної матриць, які містять ВВ, СВ, волокна з нержавіючої сталі та ароматичного поліаміду знайдено (рис. 3), що тільки між логарифмом інтенсивності зношування lgI(мм<sup>3</sup>/Нм) і логарифмом модуля пружності композиту lgE<sub>к</sub>(ГПа) існує лінійний зв'язок [коефіцієнт кореляції r<sub>1,2</sub>=-0,781 при критичному значенні r<sub>кр</sub>=0,303 (число ступенів свободи f=42 і рівень значущості = 0,05)]:

$$\lg I = 0,404 - 2,996 \lg E_k, \quad (2)$$

де I у мм<sup>3</sup>/(Нм); E<sub>к</sub> в ГПа.

Аналогічно за результатами [64] такий зв'язок знайдено для композиту з вуглецевими волокнами і орієнтацією волокон 0-90° у площині LOT. Менш міцний лінійний зв'язок r<sub>1,2</sub>=-0,65; r<sub>кр</sub>=0,345 (α=0,05; f=31) існує між логарифмом інтенсивності зношування і міцністю під час міжшарового зсуву τ<sub>к</sub> односпрямованих карбоволокнитів армованих ВВ:

$$\lg I = -5,779 - 6,49 \cdot 10^{-3} \tau_k, \quad (3)$$

де τ<sub>к</sub> у МПа.

Із збільшенням модуля пружності і міцності під час міжшарового зсуву зносостійкість зростає. Для термотривких полімерних матриць з будь-яким типом ВВ або низькомодульних волокон низької або середньої міцності і будь-якої полімерної матриці ці закономірності можуть бути іншими. Так, логарифм інтенсивності зношування композиту на основі ароматичного поліаміду і ВВ (з довжинами за законом Вейбулла n<sub>в</sub>=25-250мкм) лінійно зменшується із збільшенням логарифму модуля пружності вуглецевих волокон (рис. 4), при цьому коефіцієнт кореляції між lgI і lgE<sub>в</sub> дорівнює r<sub>1,2</sub>=0,962 [r<sub>кр</sub>=0,514 (α=0,05; f=31)], а рівняння зв'язку має вигляд:

$$\lg I = -4,645 - 0,614 \lg E_b, \quad (4)$$

де i в мм<sup>3</sup>/Нм; E<sub>в</sub> в ГПа. Таким чином, визначальними у трибологічних властивостях композиту є властивості вуглецевих волокон.

При навантаженнях N≥10<sup>-3</sup>Н коефіцієнт статичного тертя майже не залежить від нормального навантаження і дорівнює 0,05 [50]. Згідно даних роботи [36], коефіцієнт тертя вуглецевих і скляних волокон дорівнюють 0,25 і 0,8 відповідно під час випробувань за однакових умов.

### III. Обґрунтування вибору вуглецевих волокон для дослідження

Цей вибір обґрунтований на основі узагальненої характеристики порівняльних оцінок властиво-



40. Б.Д. Воронков, В.Г. Шадрин, Применение избирательного переноса в узлах трения химического оборудования. В кн.: Применение избирательного переноса в узлах трения машин (Изд. ВИСМ Госстандарта, СССР, 1976, Т. 1).
41. Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтугоде, Физика и техника полупроводников, 36 (3), (2002).
42. Д.Н. Гаркунов, И.В. Крагельский, А.А. Поляков, Избирательный перенос у узлах трения (Транспорт, Москва, 1969).
43. Г.А. Гороховский, Полимеры в технологии обработки металлов (Наукова думка, Київ, 1975).
44. С.С. Гриденко, Г.Н. Филимонов, М.М. Снитковский, Конференция «Физико-химическая механика контактного взаимодействия и фреттинг-коррозия» (КНИГА, Киев, 1973), с. 65.
45. Р.В. Гриневич, В.В. Цасюк, А.С. Смирнов, Специализированные машины трения. Применение синтетических материалов (Карта Молдованяскэ, Кишинев, 1975).
46. Н.Б. Демкин, Контактное шероховатых поверхностей (Наука, Москва, 1970).
47. В.І. Жлуктенко, С.І. Наконечний, С.С. Савіна, Теорія ймовірностей і математична статистика: навч.-метод. посібник: У 2-х ч., Ч. II.
48. А.М. Зиятдинов, Физика твердого тела, 42 (7), (2000).
49. І.Д. Іванюта, В.І. Рибалка, І.А. Рудоміно-Дусятська, Елементи теорії ймовірностей та математичної статистики: навч. посібник (Слово, Київ, 2003).
50. В.В. Іващук, Фізика і хімія твердого тіла, 5 (2), 382 (2004).
51. В.І. Івнов-Омский, Т.К. Звонарева, Г.С. Фролова, Физика и техника полупроводников, 34 (12), (2000).
52. В.І. Івнов-Омский, Э.А. Сморгонская, Физика и техника полупроводников, 32 (8), (1998).
53. В.І. Івнов-Омский, Э.А. Сморгонская, Физика твердого тела, 41 (5), (1999).
54. В.І. Івнов-Омский, Г.С. Фролова, Прикладной журнал технической физики, 26 (14), (2000).
55. Д.Н. Гаркунов, Ю.С. Симакова, Избирательный перенос при трении (Наука, Москва, 1975).
56. А.И. Бабер, Л.Л. Дембург, А.В. Киселев и др., Семинар МДНТП (Москва, 1972), с. 252.
57. А.Г. Стародубов, М.А. Медвецкий, А.М. Шикин, Г.В. Прудникова, В.К. Адамчук, Физика твердого тела, 44 (4), (2002).
58. Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтугоде, М.М. Усуфов, Журнал технической физики, 69 (9), (1999).
59. Т. Исикава, Хемэн, 8 (9), 543 (1970).
60. Т. Исикава, Х. Тэрисиси, Нихон фукуо дзайре гаккайси, 2 (2), 65 (1976).
61. Г.Е. Мостовой, Н.Н. Дергунов, Ю.Н. Ануфриев, Механика полимеров, (4), 626 (1977).
62. Л.П. Кобец, М.А. Чубарова, Д.К. Хакимова и др., Механика композитных материалов, (1), 2 (1981).
63. Journeaux curfeennes des composites, Composites, 25 (5), 63 (1986).
64. I.C. Roselman, D. Tabor, J. Phys. D. Appl. Phys., 9 (17), 2517 (1976).

**Сіренко Геннадій Олександрович** – заслужений діяч науки і техніки України, доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

**Солтис Любов Михайлівна** – кандидат хімічних наук, член-кореспондент Академії технологічних наук України, викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

**Складанюк Марія Богданівна** – кандидат фізико-математичних наук, старший лаборант кафедри неорганічної та фізичної хімії.

## ТРИБОПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА

УДК 620.178.1.002.237;678.5.029.6:669

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, М.Б. Складанюк

### Трибологічні властивості вуглецевих волокон у стані вільної дисперсії

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Приведені трибологічні властивості високодисперсних частинно-карбонізованих, карбонізованих, квазіграфітованих та графітованих вуглецевих волокон, які піддані хімічній та механічній активації. Досліджено трибологічні властивості за методом, коли вуглецеві волокна були у стані вільної дисперсії та були піддані хемо-механічному впливу у модельному фрикційному контакті кульового млинка.

**Ключові слова:** вуглецеві волокна, трибологічні властивості, абразивність, X-проміневий аналіз, термографічний аналіз, рН-метрія.

H.O. Sirenko, L.M. Soltys, M.B. Skladanyuk

### Tribological Properties of Carbon Fibers in State of Free Dispersion

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

Tribological properties of highlydispersed part-carbonated, carbonated, quasigraphitized and graphitized carbon fibers, which are subjected to chemical and mechanical activation have been resulted. Tribological properties of the method where carbon fibers are in state of free dispersion and were subjected to chemo-mechanical influence in model frictional contact of globular mills have been investigated.

**Key words:** carbon fibers, tribological properties, abrasiveness, X-ray analysis, thermographic analysis, pH-metry.

*Стаття поступила до редакції 19.06.2015; прийнята до друку 15.09.2015.*

## Вступ

Трибологічні властивості високодисперсних частинно-карбонізованих, карбонізованих, квазіграфітованих та графітованих вуглецевих волокон, які піддані хімічній і механічній активації, можна досліджувати, коли вуглецеві волокна були у стані вільної дисперсії і були піддані хемо-механічному впливу у модельному фрикційному контакті кульового млинка (КМ) та коли були введені (за ХМА-технологією) у полімерну матрицю і у складі композитного матеріалу були піддані хемо-механічному впливу на фрикційному контакті на лабораторній машині тертя в умовах надвисоких і високих питомих навантажень та під час помірних навантажень в режимі вибіркового переносу міді.

За даним методом досліджено абразивність вуглецевих волокон (ВВ), зміни розмірів турбостратної структури та теплові ефекти і склад продуктів розкладу поверхневих сполук ВВ у залежності від  $T_k$  (ТТО) та часу хемо-механічного впливу ВВ у КМ. Піддано аналізу результати дослідження трибологічних властивостей ВВ у стані вільної дисперсії.

## I. Методи та методики досліджень

**1. рН-метричний аналіз** проводили з метою вивчення зміни кислих і лужних продуктів, які можна виділити з вуглецевих волокон, при термо-механічній дії на них. рН водяних витяжок із волокон знімали на рН-мілівольтметрі марки рН-112 після 5, 15 і 60 хв. та 350 год. екстракції у бід-



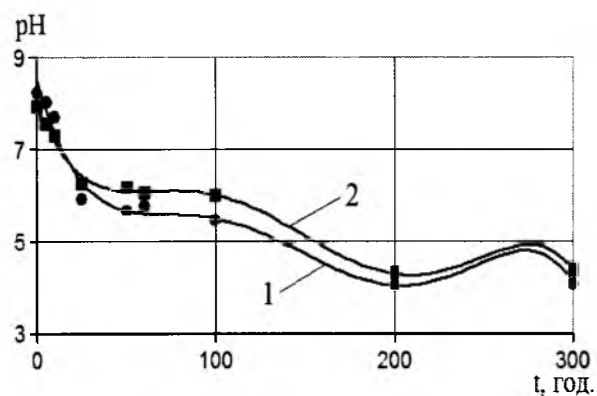


Рис. 3. Залежність рН водяних витяжок графітованого волокна ТГН-2м від часу подрібнення у кульовому млинку в атмосфері вологого повітря. Експозиція витяжок: 1 – 5 хв.; 2 – 350 год.

карбоксильних і 0,024 мг-екв./г карбонільних груп, після 12 хв. подрібнення в МРП-1 при  $f = 117 \text{ c}^{-1}$ , їх число збільшується до 0,028 і 0,036 мг-екв./г відповідно, а після додаткового 300 год. подрібнення в кульовому млинку в атмосфері вологого повітря їх кількість становила 0,05 і 0,09 мг-екв./г, а в кисні – 0,14 і 0,12 мг-екв./г відповідно.

**3. Наступні дослідження були проведені** з волокнами на основі ГЦ УТ-4 ( $T_k=723 \text{ K}$ ), УТМ-8 ( $T_k=1123 \text{ K}$ ) і ТГН-2м ( $T_k=2673 \text{ K}$ ), отриманих за однією технологічною схемою у присутності каталізатора карбонізації  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  після 5 хв. подрібнення в МРП-1 до насипної густини  $40 \text{ кг/м}^3$  (1) (табл. 1 і 2). Вже додаткове 5 хв. подрібнення волокон в МРП-1 при  $f=117 \text{ c}^{-1}$  до насипної густини  $80 \text{ кг/м}^3$  (2) приводить до зменшення відносно вихідних волокон  $\Delta\text{pH}$  на 0,3; 0,43; 0,50 відповідно для УТ-4, УТМ-8, ТГН-2м (табл. 1 і 2).

Таблиця 1

Результати рН-метричних досліджень водяних витяжок вуглецевих волокон на основі ГЦ після термомеханічної дії на повітрі (експозиція 5 хв. за 295 К; модуль ванни 150)

№	Термічна та механічна дії	Частково карбонізоване волокно УТ-4 ( $T_k=723 \text{ K}$ )	Карбонізоване волокно УТМ-8 ( $T_k=1123 \text{ K}$ )	Графітоване волокно ТГН-2м ( $T_k=2673 \text{ K}$ )
1	вихідне модифіковане волокно+5 хв. подрібнення в МРП-1 (7000 об./хв.)	6,35	7,05	7,57
2	те саме, що й (1) + 5 хв. додаткового подрібнення в МРП-1 (7000 об./хв.)	6,05	6,62	7,07
3	те саме, що й (2) +10 хв. додаткового подрібнення в МРП-1 (7000 об./хв.)	5,80	6,26	6,65
4	те саме, що й (2) + подрібнення 210 год. у кульовому млинку	5,85	6,37	6,78
5	те саме, що й (4) + відпалення 20 год. за 523 К	3,95	6,02	6,62
6	те саме, що й (5) +додаткове подрібнення 210 год. у кульовому млинку	3,75	5,52	6,09
7	те саме, що й (2) + подрібнення 1050 год. у кульовому млинку	4,40	5,12	5,62
8	те саме, що й (7) + відпалення 20 год. за 523 К	2,80	4,67	5,27
9	те саме, що й (8) + додаткове подрібнення 1050 год. у кульовому млинку	2,50	4,02	4,49
10	те саме, що й (1) + подрібнення в дисмембраторі «Alpine» (22500 об./хв.; 8 кг/год.; 2 цикли)	–	6,25	–
11	те саме, що й (10) + відпалення 20 год. за 523 К	–	5,86	–
12	те саме, що й (11) + додаткове подрібнення в дисмембраторі «Alpine» (22500 об./хв.; 8 кг/год.; 2 цикли)	–	5,16	–

Таблиця 2

Оцінка внеску теплової та механічної дії у зменшенні рН водяних витяжок вуглецевих волокон

Операційна різниця за табл. 1	Термічна і механічна дія	Зменшення рН ( $-\Delta\text{pH}$ )		
		Вуглецеве волокно		
		УТ-4 ( $T_k=723 \text{ K}$ )	УТМ-8 ( $T_k=1123 \text{ K}$ )	ТГН-2м ( $T_k=2673 \text{ K}$ )
(2)–(1)	внесок у $\Delta\text{pH}$ 5 хв. додаткового подрібнення КВ в МРП-1 після (1)	–0,30	–0,43	–0,50
(3)–(2)	внесок у $\Delta\text{pH}$ 10 хв. додаткового подрібнення КВ в МРП-1 після (2)	–0,25	–0,36	–0,42
(4)–(2)	внесок у $\Delta\text{pH}$ подрібнення 210 год. КВ у кульовому млинку після (2)	–0,20	–0,25	–0,29
(5)–(4)	внесок у $\Delta\text{pH}$ 20 год. відпалення за 523 К КВ після (4)	–1,90	–0,35	–0,16
(6)–(5)	внесок у $\Delta\text{pH}$ додаткового подрібнення 210 год. КВ у кульовому млинку після 20 год. відпалення за 523 К (5) та попереднього подрібнення 210 год. у кульовому млинку (4)	–0,20	–0,50	–0,53
[(4)–(2)]+ [(6)–(5)]	внесок у $\Delta\text{pH}$ 420 год. подрібнення КВ у кульовому млинку (4)+(6)	–0,40	–0,75	–0,82
(7)–(2)	внесок у $\Delta\text{pH}$ 1050 год. подрібнення КВ у кульовому млинку після (2)	–1,65	–1,50	–1,45
(8)–(7)	внесок у $\Delta\text{pH}$ 20 год. відпалення КВ за 523 К після (7)	–1,60	–0,45	–0,35
(9)–(8)	внесок у $\Delta\text{pH}$ додаткового подрібнення 1050 год. КВ у кульовому млинку після 20 год. відпалення за 523 К (8) та попереднього подрібнення 1050 год. у кульовому млинку (7)	–0,30	–0,65	–0,78
[(7)–(2)]+ [(9)–(8)]	внесок у $\Delta\text{pH}$ 2100 год. подрібнення КВ у кульовому млинку (7)+(9)	–1,95	–2,15	–2,23
(10)–(1)	внесок у $\Delta\text{pH}$ подрібнення УТМ-8 у дисмембраторі (10) після (1)	–	–0,80	–
(11)–(10)	внесок у $\Delta\text{pH}$ 20 год. відпалення УТМ-8 за 523 К після (10)	–	–0,39	–
(12)–(11)	внесок у $\Delta\text{pH}$ додаткового подрібнення УТМ-8 у дисмембраторі після (11)	–	–0,70	–
[(10)–(1)]+ [(12)–(11)]	внесок у $\Delta\text{pH}$ 2-х операцій подрібнення у дисмембраторі	–	–1,50	–

Ще 10 хв. додаткового подрібнення в МРП-1 приводить до отримання волокон з насипною густиною  $160 \text{ кг/м}^3$ , що ще знижує  $\Delta\text{pH}$  на 0,25; 0,36; 0,42 відносно волокон (2) УТ-4, УТМ-8, ТГН-2м відповідно (табл. 2). Як видно з табл. 1, будь-які термомеханічні дії на ВВ приводять до зниження рН водяних витяжок, при цьому інтегральний ефект більший для низькокарбонізованого волокна, ніж для інших волокон.

**4. Дано оцінку абсолютному зменшенню  $\Delta\text{pH}$**  (накопиченню кисневих комплексів) і внеску кож-

ної дії у зменшення рН водяних витяжок ВВ (табл. 2). Для механічної дії (подрібнення в МРП-1; 210 год. подрібнення у кульовому млинку; додаткового 210 год. подрібнення після 20 год. термооброблених за 523 К) виявлена така закономірність: відносно більш досконала турбостратна структура ВВ накопичує у більшій кількості кисневі комплекси, які схильні переходити у розчин у формі  $\text{CO}_2$ , гідроген пероксиду та гідропероксиду. Можливо, частково-карбонізовані та карбонізовані волокна окиснюються інтенсивніше, але утво-



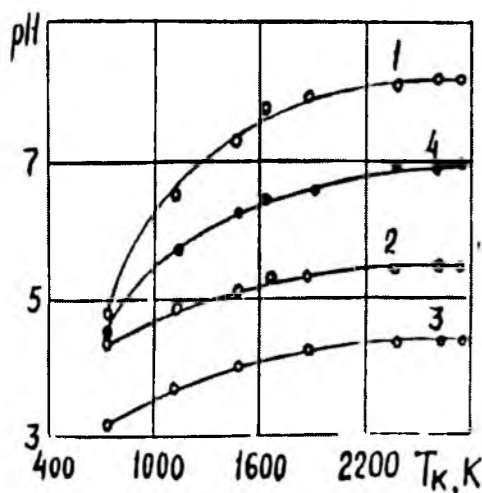


Рис. 4. Залежність рН водяних витяжок вуглецевого волокна ТГН-Т від кінцевої температури термообробки ВВ: 1 – вихідне волокно; 4 – після 12 хв. Дроблення в МРП-1 за 117 с<sup>-1</sup>; 2 – те ж саме, що й (4)+дроблення 200 год. у кульовому млинку (вологе повітря); 3 – те ж саме, що й (4)+1050 год. дроблення у кульовому млинку (вологе повітря). Експозиція 15 хв. за 293 К, модуль ванни-33.

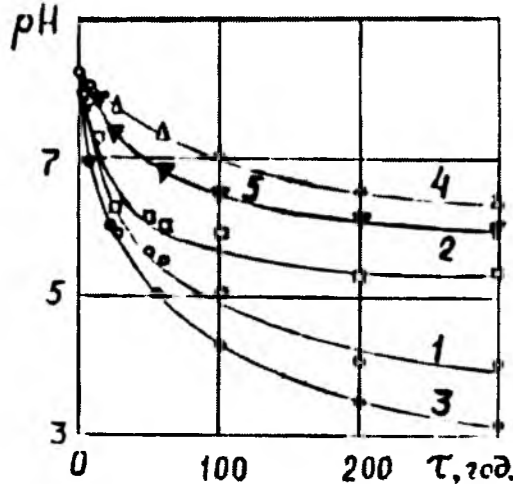


Рис. 5. Залежність рН водяних витяжок графітованого волокна ТГН-2м від часу дроблення у кульовому млинку в атмосфері: 1,2 – вологе повітря; 3 – кисню; 4 – сухого азоту; 5 – вуглекислого газу. Експозиція витяжок: 1, 3, 4, 5 – 5 хв., 2 – 350 год.

рють більш стійкі кисневі комплекси. Час попереднього подрібнення ВВ за високих частот у МРП-1 сильно впливає на процес подальшого окиснення під час наступних термічних та механічних дій на ВВ. Так, для ТГН-2м з насипною густиною  $\rho=40 \text{ кг/м}^3$ , зміна  $\Delta \text{pH}$  під час подрібнення в МРП-1 + 210 год. у кульовому млинку відносно вихідного волокна (2) становить 0,79, а для  $\rho=160 \text{ кг/м}^3$  – вже 0,95. Судячи з однакової величини  $\Delta \text{pH} \approx -1,95$  під час подрібнення в МРП-1+1050 год. у кульовому млинку для всіх ВВ [порівняно з вихідним волокном (1)], можна стверджувати про наявність межі насичення поверхні ВВ кисневими комплексами. Після 210 год. подрібнення активо-

ваних ВВ найбільших змін зазнають графітовані волокна (табл. 1 і 2).

І навпаки, 20 год. відпалення за 523 К приводить подрібнені ВВ до накопичення кисневих комплексів, розчинних у воді, більше у частково-карбонізованих волокнах, ніж у графітованих (табл. 2). З цього можна зробити висновок, що, у залежності від кінцевої температури термообробки ВВ, часу попередньої механічної активізації та термомеханічної дії на поверхні ВВ утворюються різні кисневі комплекси. Порівняння процесів подрібнення карбонізованого волокна УТМ-8 ( $T_k=1123 \text{ K}$ ) в МРП-1 (15 хв.; 7000 об./хв.), кульовому млинку (1050 год.) та в дисмембраторі (22500 об./хв.; 8 кг/год.; 2 цикли) привело до таких змін  $\Delta \text{pH}$ : -0,79; -1,5; -0,80 відповідно.

Як видно з рис. 4, рН водяних витяжок зростає під час збільшення  $T_k$  ВВ, а зміна типу апарату для хемо-механічної активізації з МРП-1 до КМ приводить до зміни величини рН. Як видно з рис. 4 у КМ ВВ досягають менших значень рН, при цьому збільшення часу подрібнення у КМ від 200 до 1050 год. значно зменшує рН ВВ.

Як видно із рис. 5, природа газового середовища значно впливає на рН водяних витяжок із ВВ: 1) подрібнення ВВ порівняно з сухим азотом та вуглецевим газом у вологому повітрі та, особливо, у кисні рН водяних витяжок ВВ набагато менша; 2) зміна часу експозиції ВВ у воді від 5 хв. до 350 год. приводить до суттєвого збільшення рН; 3) час хемо-механічної активізації від 0 до 300 год. приводить до значного зменшення рН для будь-яких умов експерименту.

#### IV. X-проміневий аналіз вуглецевих волокон

Хемо-механічна та термомеханічна активізації вуглецевих волокон, на відміну від графітів, приводять до удосконалення турбостратної структури. Із зростанням кінцевої температури термообробки вуглецевих волокон ТГН-Т відбувається формування двовимірних сіток вздовж осі С, тобто формування визначених відстаней між атомами Карбону у площині ґратки гексагонів. Для ВВ ТГН-Т міжшарова відстань  $d(002)$  зменшується (рис. 6), а протяжність пакету шарів гексагонів  $L_a(100)$  значно зростає під час 200 год. хемо-механічної активізації на ВВ у КМ, при цьому обидва параметра значно зменшуються із збільшенням температури  $T_k$  (ТТО) ВВ від 1173 до 2673 К. За температури 2573-2673 К відстань між атомами Карбону у ґратці близька до графіту (табл. 3). Для ВВ з  $T_k=723 \text{ K}$  (УТ-4), 1123 К (УТМ-8), 2673 К (ТГН-2м) збільшення часу хемо-механічної активізації на ВВ у КМ від 0 до 2050 год. приводить до зменшення міжшарової відстані  $d(002)$  та зростанню товщини  $L_c(100)$  (рис. 7) та протяжності  $L_a(100)$  пакету шарів гексагонів (найбільше для УТМ-8) (табл. 4).

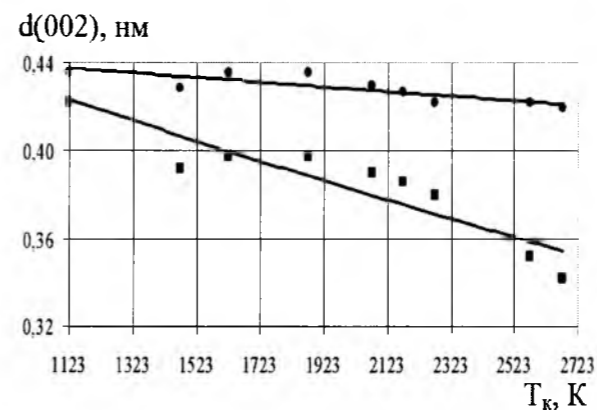


Рис. 6. Залежність міжшарової відстані для вуглецевого волокна ТГН-Т після 200 год. хемо-механічної активізації у кульовому млинку від кінцевої температури теплової обробки  $T_k$  (ТТО): ● – вихідне волокно; ■ – після 200 год. обробки у КМ.

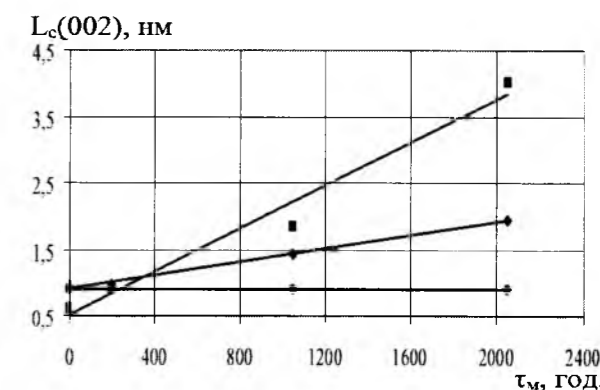


Рис. 7. Залежність товщини пакету шарів гексагонів від часу подрібнення вуглецевого волокна у кульовому млинку: УТ-4 – ●; УТМ-8 – ■; ТГН-2м – ◆.

Таблиця 3  
Вплив кінцевої температури термообробки ( $T_k$ ) та механічної активізації (подрібнення) у КМ на параметри турбостратної структури вуглецевого волокна ТГН-Т на основі ГЦ-волокна (LM)

Кінцева температура термообробки вуглецевого волокна, К	Параметри структури, нм					
	$d(002)$		$d(100)$		$L(100)$	
	вихідне	після подрібнення	вихідне	після подрібнення	вихідне	після подрібнення
1123	0,436	0,422	0,207	0,207	—	—
1473	0,429	0,392	0,205	0,208	4,379	15,020
1623	0,436	0,398	0,207	0,202	2,991	10,542
1873	0,436	0,398	0,207	0,202	2,845	11,716
2273	0,422	0,380	0,205	0,208	5,260	7,030
2573	0,422	0,352	0,208	0,205	5,249	6,585

Таблиця 4  
Вплив часу подрібнення вуглецевих волокон у кульовому млинку на параметри турбостратної фази

Час подрібнення у кульовому млинку, год.	параметр структури	Розміри турбостратної фази, нм		
		УТ-4 ( $T_k=723 \text{ K}$ )	УТМ-8 ( $T_k=1123 \text{ K}$ )	ТГН-2м ( $T_k=2673 \text{ K}$ )
0	$d(002)$	0,396	0,386	0,351
200	$d(002)$	0,386	0,380	0,351
1050	$d(002)$	0,380	0,365	0,347
0	$d(100)$	—	—	0,210
200	$d(100)$	0,209	0,200	0,209
1050	$d(100)$	0,205	0,204*	0,208 (0,202*)
0	$L_c(002)$	—	0,614	0,958
200	$L_c(002)$	0,905	0,918	0,975
1050	$L_c(002)$	1,800	1,850	1,440
0	$L_a(100)$	—	—	4,37
200	$L_a(100)$	18,0	18,0	5,26
1050	$L_a(100)$	53,0**	53,0**	8,8 (8,75**)

\*  $d(101)$ , решта  $d(100)$ ; \*\*  $L_c(101)$ , решта  $L_a(100)$ .

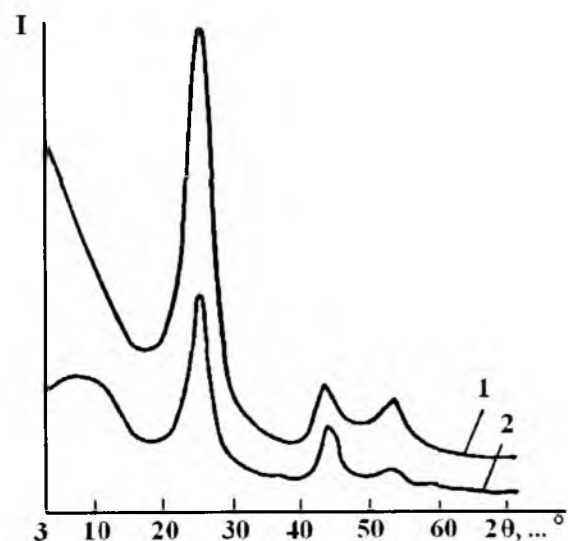


Рис. 8. Дифрактограми високомодульного графітованого ПАН-волокна за 2673 К (вуглецеве волокно ВМН-4): 1 – вихідне волокно після 15 хв. подрібнення в дробарці МРП-1 (7000 об./хв.); 2 – (1) + 200 год. механічної активації у КМ (а).

Вихідне високомодульне графітоване волокно ВМН-4 ( $\sigma_b=1,43$  ГПа,  $E_b=250$  ГПа) на основі ПАН-волокна має порівняно впорядковану турбостратну структуру з параметрами  $L_c = L(002) = 2,01$  нм і  $L_a = L(100) = 4,55$  нм та незначну кількість аморфної фази (рис. 8).

Аналогічні дифрактограми для вуглецевих волокон (типу LM) за різними операціями хемо-термічної та хемо-механічної активації приведені на рис. 9-14.

Після 200 год. хемо-механічної активації у КМ структурні параметри змінюються, тобто  $L_c=L(002) = 2,56$  нм і  $L_a=L(100) = 5,85$  нм, що свідчить про вдосконалення турбостратної структури графітованого волокна ВМН-4. Але одночасно суттєво зростає і частка аморфної фази, на що вказує аморфне гало у ділянці  $\sim 1,1$  нм. Наявність рефлексів  $d(004)$  і  $d(006)$  у таких волокнах вказує на суттєву товщину пакету.

Ці результати дослідження підтверджують раніше відкрите явище удосконалення турбостратної (двовимірноупорядкованої) структури вуглецевих волокон під дією хемо-механічних чинників.

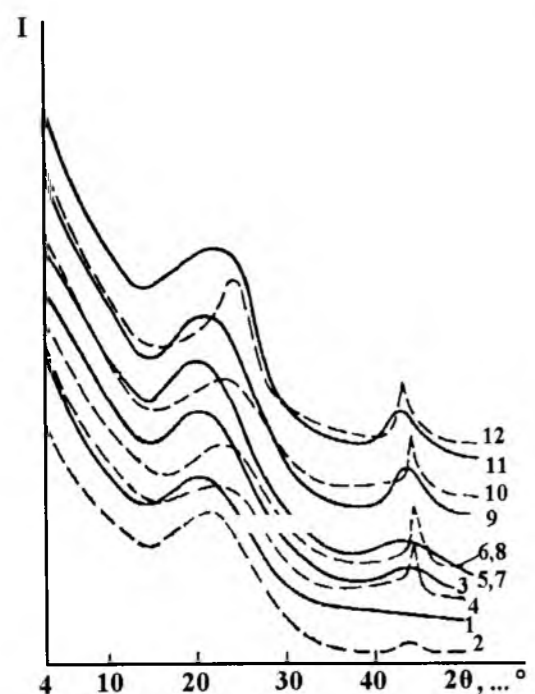


Рис. 9. Дифрактограми карбонізованих ГЦ-волокон вуглецевих волокон ТГН-Т з кінцевою температурою термообробки ( $T_k$ ): 1, 2 – 1123 К; 3, 4 – 1473 К; 5, 6 – 1623 К; 7, 8 – 1873 К; 9, 10 – 2273 К; 11, 12 – 2573 К (суцільні лінії – вихідні волокна після 3,6 хв. подрібнення в МРП-1 (7000 об./хв.); крисковані лінії – те ж саме, після 200 год. механічної активації (подрібнення) у КМ; I – інтенсивність;  $\theta$  – кут відбивання).

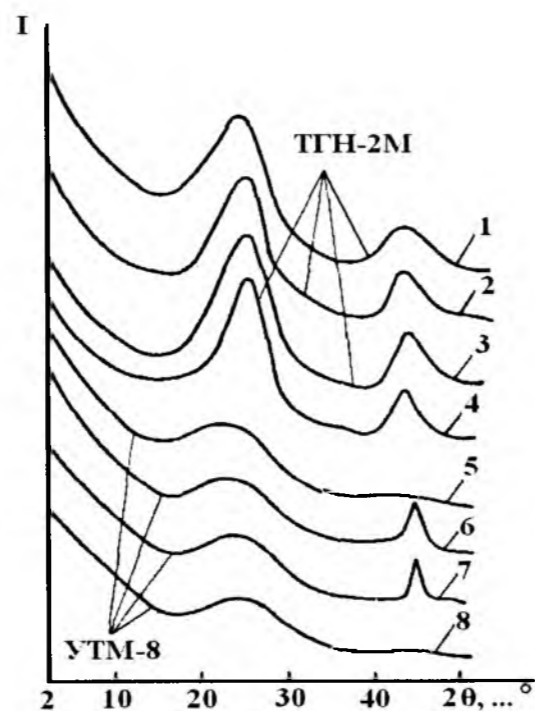


Рис. 10. Дифрактограми графітованого ГЦ-волокна за 2673 К (вуглецеве волокно ТГН-2М) (1-4) та карбонізованого ГЦ-волокна за 1123 К (вуглецеве волокно УТМ-8) (5-8): 1, 5 – вихідне волокно після подрібнення 11 хв. в дробарці МРП-1 (7000 об./хв.); 2, 6 – волокно (1, 5) + 350 год. механічної активації у КМ; 3, 7 – волокно (2, 6) + ізотермічний відпал за 473 К на протязі 12 год.; 4, 8 – волокно (2, 6) + динамічний відпал від 273 до 813 К зі швидкістю 0,025-0,04 К/с.

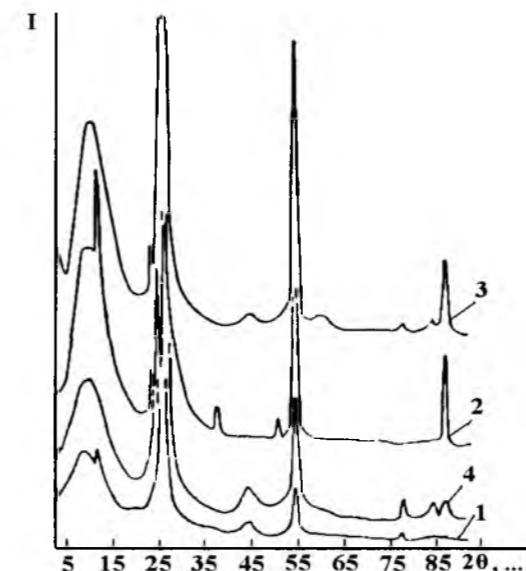


Рис. 11. Дифрактограми кристалічного листового графіту ГЛ-1 (КЛЗ) (1, 2) та колоїдного графіту С-1 (3, 4) до (2, 3) і після (1, 4) 200 год. механічної активації (подрібнення) у КМ.

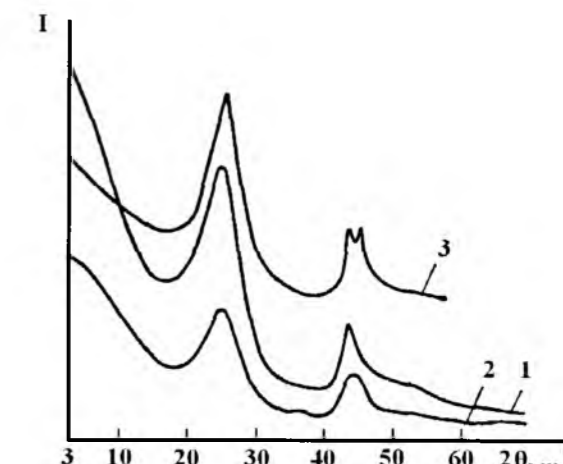


Рис. 12. Дифрактограми графітованого ГЦ-волокна за 2673 К вуглецевого волокна ТГН-2М: 1 – вихідне волокно після подрібнення 3,3 хв. у дробарці МРП-1 (7000 об./хв.); 2 – волокно (1) + 200 год. механічної активації у КМ; 3 – волокно (1) + 1050 год. механічної активації у КМ.

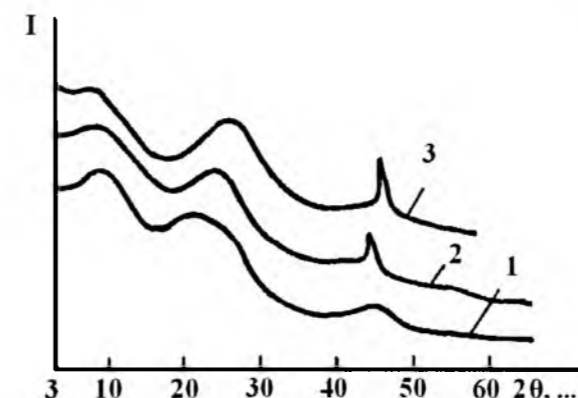


Рис. 13. Дифрактограми карбонізованого ГЦ-волокна за 1123 К вуглецевого волокна УТМ-8: 1 – вихідне волокно після подрібнення 3,3 хв. у дробарці МРП-1; 2 – волокно (1) + 200 год. механічної активації у КМ; 3 – волокно (1) + 1050 год. механічної активації у КМ.

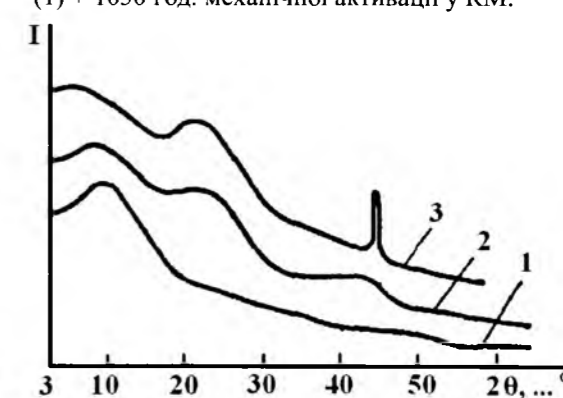


Рис. 14. Дифрактограми частково-карбонізованого за 723 К ГЦ-волокна вуглецевого волокна УТ-4: 1 – вихідне волокно після подрібнення 5хв. у дробарці МРП-1 (7000 об./хв.); 2 – волокно (1) + 200 год. механічної активації у КМ; 3 – волокно (1) + 1050 год. механічної активації у КМ.

## V. Термографічний аналіз вуглецевих волокон

За результатами термографічного аналізу ВВ ТГН-Т температура начала  $T_{\text{отмх}}$  екзоэффекту зменшується на 20-265 К (для вихідних ВВ) та 78-230 К (після 200 год. КМ) в інтервалі  $T_k=1173-2673$  К, що пов'язано із зростанням низькотермостійких кисневих комплексів на поверхнях ВВ під час хемо-механічної дії в КМ та їх відпалу за більш низьких температур порівняно з вихідними ВВ.

Характерна термограма і термогравіограма показані на рис. 15. Оброблені експериментальні дані приведені в табл. 5. Модифіковані вуглецеві волокна попередньо подрібнювали в МРП-1 (7000

об./хв.) до  $\rho=40-460$  кг/м<sup>3</sup>. На термограмах спостерігається 1 ендоефект ( $T_{\text{мін}}$ ) і 1 екзоэффект (для 5-50 год. подрібнення – 3 екзоэффекти). Мінімум ендоефекту ( $T_{\text{мін}}$ ) відповідає втратам вільної і зв'язаної води та перетворень гідроксильних груп за  $T_k=368-400$  К (табл. 5). Подрібнення ТГН-2М 344-1050 год. викликає виникнення ендоефекту, який не зникає і після динамічного відпалення, що доводить про гідрофілізацію поверхні графітових матеріалів під час подрібнення більше 300 год. Тривале статичне відпалення за 423-523 К приводить до зникнення ендоефекту і навпаки – динамічне відпалення від 293 до 940 К із швидкістю підвищення температури 0,05-0,07 К/с мало впливає на прояв ендоефекту.

Таблиця 5  
Результати термографічного аналізу вуглецевих волокон, коксу та графіту (вихідні матеріали та після термічної і механічної дії)

Вуглецеве волокно	Основа	Кінц. температура термообробки, К	Термомеханічна дія	Первинне нагрівання			Вторинне нагрівання		
				T <sub>min</sub> , К	T <sub>оmax</sub> , К	T <sub>max</sub> , К	T <sub>min</sub> , К	T <sub>оmax</sub> , К	T <sub>max</sub> , К
УТ-4 (відмите)	ГЦ	723	1) вихідне	398	434	610	379	590	738
			2) (1)+210 год. дроблення (в КД)	393	401	536	378	535	726
			3) (2)+20 год. відпалення за 423 К	393	430	541	370	513	726
			4) (2)+20 год. відпалення за 523 К	–	422	663	–	531	732
			5) (4)+210 год. дроблення (в КД)	391	403	539	370	536	723
			6) (1)+1050 год. дроблення (в КД)	390	400	524	369	527	738
УТМ-8	ГЦ	1123	1) вихідне	392	525	805	373	685	815
			2) (1)+210 год. дроблення (в КД)	394	436	740	374	610	798
			3) (2)+20 год. відпалення за 423 К	–	463	713	–	575	778
			4) (2)+20 год. відпалення за 523 К	–	550	736	–	583	794
			5) (4)+210 год. дроблення (в КД)	397	428	678	372	610	770
			6) (5)+20 год. відпалення за 523 К+210 год. дроблення (в КД)	400	415	590	368	540	723
			7) (1)+1050 год. дроблення (в КД)	398	405	718	370	625	773
ТГН-2м	ГЦ	2673	1) вихідне	–	825	998	–	828	1010
			2) (1)+210 год. дроблення (в КД)	–	440	696	–	585	790
			3) (2)+20 год. відпалення за 423 К	–	468	712	–	636	775
			4) (2)+20 год. відпалення за 523 К	–	536	715	–	594	800
			5) (4)+210 год. дроблення (в КД)	–	422	676	–	588	746
			6) (1)+1050 год. дроблення (в КД)	378	428	688	378	587	777
ТМП-3	ГЦ	2673	1) вихідне	–	776	919	–	659	920
			2) (1)+210 год. дроблення (в КД)	385	418	595	–	530	690

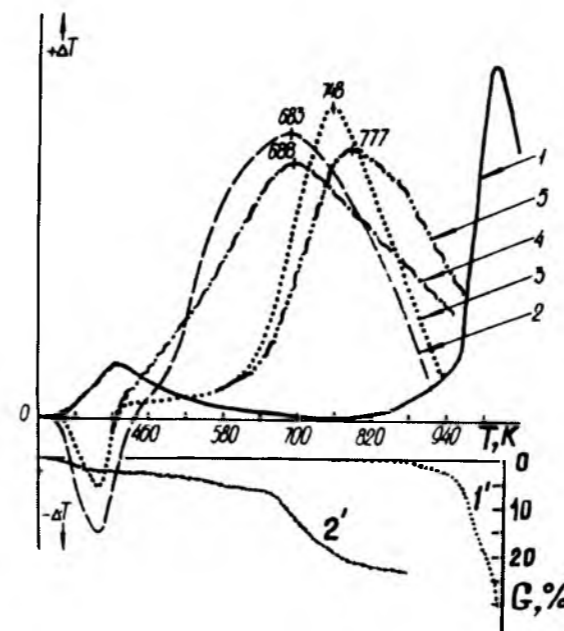


Рис. 15. Термограма (1-5) та термогравіограма (1', 2') графітованого волокна ТГН-2м (LM; ГЦ; T<sub>к</sub>=2670 К): 1, 1' – вихідне; 2, 2' – вихідне (1, 1') після 344 год. подрібнення в кульовому млинку; 3 – те ж саме, що й (2), + динамічне відпалення від 293 до 940 К із швидкістю 0,05-0,07 К/с; 4 – вихідне (1) після 1050 год. подрібнення в кульовому млинку; 5 – те ж саме, що й (4), + динамічне відпалення за режимом (3).

Термографічний аналіз подрібнених графітованих волокон ТГН-2м у КМ (рис. 15, 16, табл. 5) виявляє екзофект, початок якого (T<sub>оmax</sub>) зменшується від 820 до 413 К, а максимуми (T<sub>max</sub>) – від

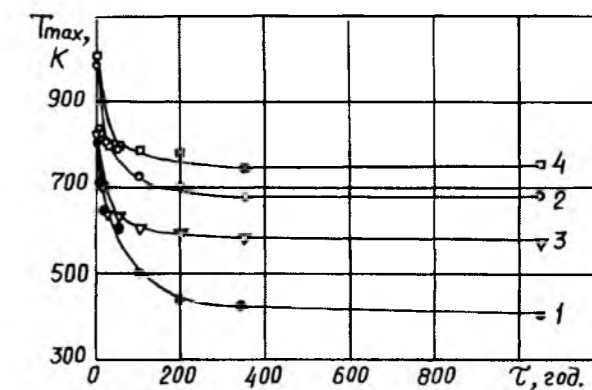


Рис. 16. Залежність початку (T<sub>оmax</sub>) (1,3) і максимуму (T<sub>max</sub>) (2,4) екзофекту під час нагрівання від часу подрібнення вуглецевого волокна ТГН-2м в кульовому млинку: 1,2 – первинне нагрівання; 3,4 – вторинне нагрівання.

996 до 688 К у залежності від тривалості механічної дії від 0 до 1050 год. Ймовірно, на поверхні вуглецевих волокон утворюються кисневі комплекси різного ступеня стійкості до теплового впливу, що підтверджується ступінчатою кривою екзофекту при 5-50 год. подрібнення.

Реакційна здатність подрібнених вуглецевих волокон графітованого волокна ТГН-2М з 12% піровуглецевим покриттям (волокно ТМП-3) до кисню повітря значно збільшується, про що свідчить зсув екзофектів (табл. 5) у ділянці більш низьких температур. Подальше відпалювання подрібнених волокон не призводить до повернення їх до стану рівноваги, що пояснюється утворенням стійких кисневих комплексів на поверхні волокон.

#### Література

1. Г.О. Сіренко, Створення антифрикційних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон (Дис. ... докт. техн. наук, Київ, 1997).
2. Л.М. Солтис, Фізико-хімічні трибоконтактні явища на мікрошорстких поверхнях полімерного композиту та металу (Дис. ... канд. хім. наук, Івано-Франківськ, 2012).
3. М.Б. Складанюк, Фізико-хімія металізації поверхонь та трибологічні властивості високодисперсних карбонізованих вуглецевих волокон, отриманих за хемо-механо-активаційною технологією (Дис. ... канд. фіз.-мат. наук, Івано-Франківськ, 2015).

**Сіренко Геннадій Олександрович** – заслужений діяч науки і техніки України, доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

**Солтис Любов Михайлівна** – кандидат хімічних наук, член-кореспондент Академії технологічних наук України, викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

**Складанюк Марія Богданівна** – кандидат фізико-математичних наук, старший лаборант кафедри неорганічної та фізичної хімії.

UDC 621.891:620.178.1.002

H.O. Sirenko, L.M. Soltys

## Physico-Chemical Mechanics of Nano- and Microrough Surfaces of Solid States

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

Article deals with the physico-chemical phenomena on microrough surfaces of the polymer composite and metal in dynamic contact. Review of sources which describe methods, parameters and mathematical and physical models of description of nanometrical and micrometrical roughness of surface of solid states.

**Key words:** polymer composite, metal counterface, carbon fibers, roughness of surface, moments of spectral density, friction, intensity of wear, metallization, selective transport of copper.

*Стаття постула до редакції 20.07.2015; прийнята до друку 15.09.2015.*

### Introduction

The aim of research: the scientific search of dependence of the physico-chemical processes, speed of chemical reactions and also the optimal technologies this processes considering of anisotropy roughness of surface and complicating of contact facts; the disclosure of mechanisms of formation maximum nanolayers on the rough surfaces, which were modeled by random field, with friction and wear and also other contact facts (adhesion, physical and chemical adsorptions and others).

In that time the contact facts on surface of the solids are considered either without considering of roughness of surface (that is, on the ideally even surfaces) or surface is modeled by common patterns which very far from real rough surfaces. In spite of very small micro- and nanosizes of unevenness, which are composed the roughness of surface, it is influenced very essentially on various physico-chemical contact facts, namely on: physical and chemical absorptions, adhesion, friction and wear, chemical reactions and others.

### Review

Review of sources which describe methods, parameters and mathematical and physical models of description of nanometrical and micrometrical roughness of surface of solid states [1].

The mathematical description of anisotropic rough surfaces of solid states has been resulted in [2] using the model of random field. It has been shown that the formulas for isotropic surface follow from the formulas for density probabilities of heights peaks of anisotropic surface model.

It has been shown in [3] that from formulas for

average, absolute, main curvatures and correlation of main curvatures in peaks of nano- and micro-inequalities of anisotropic surface follow formulas for isotropic surface.

The ideal spherical model of isotropic surface has been considered. It has been determined that the ideal spherical model in general has no place in the modeling of nano- and microrough surface by isotropic random field [4, 5].

It has been shown in [6] that from formulas for gradient of anisotropic surface follow formulas for gradient of isotropic surface.

The methods and technique of research of nano- and microrough surfaces modeled by anisotropic and isotropic random field have been considered [7].

The influence of schemes of reinforcing by fibrous carbon materials of polymer composites and schemes contacting of samples of these composites with the surface of metal counterface on the intensity of wear of friction pair and on the changing of microroughness parameters of metal surface have been researched. It has been shown that the topography of metal counterface surface changes in friction carbon plastics with oriented fibers, but the allocation of heights and curvatures of microroughness peaks of friction surface far removed from the Gaussian allocation and close to Rayleigh allocation [8].

The intensity of wear of polymer composite material based on polytetrafluoroethylene and carbon fiber in friction on rough isotropic metal surface without lubrication [9, 10, 11] and in distilled water [9, 12, 13] have been researched.

Tribosurface properties of composite polymer materials in friction on metal counterfaces are determined by parameters of rough surface, size of loading of friction pair, speed of sliding, temperature

of surfaces of friction and medium in which is dynamic contact [9-13].

The resistance to wear of composite material – carbon plastic on the base of polytetrafluoroethylene, filled with 20% of carbonized low-module (LM) carbon fiber, obtained from hydrated cellulose fiber (at thermo treatment for temperature 1123 K in CH<sub>4</sub> medium in the presence of fire-proofing compounds Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) in friction and wear without lubrication and in distilled water on the tribometer was researched [9-13].

The roughness of surface was estimated at the moments of spectral density (SD): zero order m<sub>0</sub>, related to the high-altitude parameter; second order m<sub>2</sub>, related to the gradient of surface; fourth order m<sub>4</sub>, related to curvature of heights of peaks of isotropic metal surface. The approximated equations of intensity of wear of polymer composite with the moments of spectral density of rough isotropic metal surface have been found using the Brandon method (position of the moments m<sub>0</sub>, m<sub>2</sub>, m<sub>4</sub> in approximated equations was determined at the coefficients of correlations between I<sub>i</sub> and m<sub>i</sub>). The results have been analyzed and the minor rows of influence of the moments of spectral density on the intensity of wear of polymer composite on the base of polytetrafluoroethylene and carbon fiber have been established [9-13].

It has been shown that the curvatures in the peaks of initial rough isotropic surface of carbon steel 45 determine formation of the surfaces of friction pair and resistance to wear of polymer composite on the base of polytetrafluoroethylene and carbonized carbon fiber in conditions of friction without lubrication, when intermediate film on contiguous surfaces is formed. For hard and soft steels the high-altitude parameter in greater degree, and then the gradient of surface and the least curvatures in the peaks of initial rough surface of steels determine intensity of wear in both regimes of loading; for soft alloys on the base of copper the gradient of surface in greater degree, then the height of inequalities and less curvature of peaks determine intensity of wear I<sub>1</sub> of polymer composite in regime of the superboundary loadings; in regime of the boundary loadings the curvatures determine intensity of wear I<sub>2</sub> in greater degree than height of inequalities and less the gradient of surface in conditions when formation of intermediate layers on metal surfaces in distilled water is inconvenienced [9-13].

The mathematical expressions for calculation of the specific square of anisotropic rough surface with hard even; specific volume of the contact gap of anisotropic rough surface with hard even; factual contact square of rough anisotropic surface with hard even; coefficient of friction of elastic contact of rough anisotropic surface with even; thermal resistance of elastic-plastic contact of rough anisotropic surface with hard even; adhesion interaction of ellipsoid peak of rough surface with hard even surface considering deformation in the contact zone have been found,

based on the description of Gaussian rough surfaces on the base of random field model. From the obtained formulas similar expressions for isotropic model of rough surface have been found. The subjection of values of the specific square surface of counterface from the way of friction and the specific intensity of wear of composite from specific square surface of counterface obtained during friction and wear has been found as a result of research of wear of polymer composite during contact with the steel counterface [14-18].

In Fig. 1 shows a qualitative picture changes specific surface of counterface from steel 45 in friction and wear of polymer composite "flubon-15(20)" on the way friction from 0 to 1000 km [15].

It has been shown and analyzed the phenomenon influence of constant and dynamic loads on the processes of wear, friction and change allocation of heights of peaks and average curvature in the peaks of microirregularities surfaces of thermo-lasting polymers, filled with spherical and fibrous dispersed materials, during tests in the compressors without lubrication of high pressure. Leading role in these phenomena there are: geometric form filler of polymer composites, the nature of the gas medium, the pressure of gas and temperature of surface of conjugated pairs of friction [19].

It has been shown that the allocation of heights of peaks and average curvature in the peaks microirregularities surfaces of samples of polymer composites and metal counterfaces depend on the initial moments of the spectral density and the formation on the conjugated metal surfaces of the intermediate films. These allocations change in friction and wear of the friction way from 0 to 1200 km, with the change of allocations is oscillatory in nature, approaching and keeping away from the normal allocation Gauss. Coatings of carbon fibers by copper by zinc technology significantly affects on the processes of formation of films on the surface of metal counterface and changes the allocation of heights of peaks and average curvatures in the peak of microirregularities as counterface well as polymer sample [20, 21].

Complex compounds of copper based on benzene and heterocycle ligands were synthesized. By results of tests on four-bullet friction machine in conditions limit loads has been shown that copper complexes with heterocycle ligands dominate copper complexes with benzene ligands by anti-welding properties, herewith bond of copper with oxygen and nitrogen simultaneously much more effective than with each element separately [22].

The changes of surface layers crystal structure of carbon fibres in the course of copper-plating have been investigated. The metallic coating process using modified formaldehyde and zinc technology was realized. It is established, that copper content in copper-copper oxide increases when using two-layer alternately modified formaldehyde and zinc method [23].

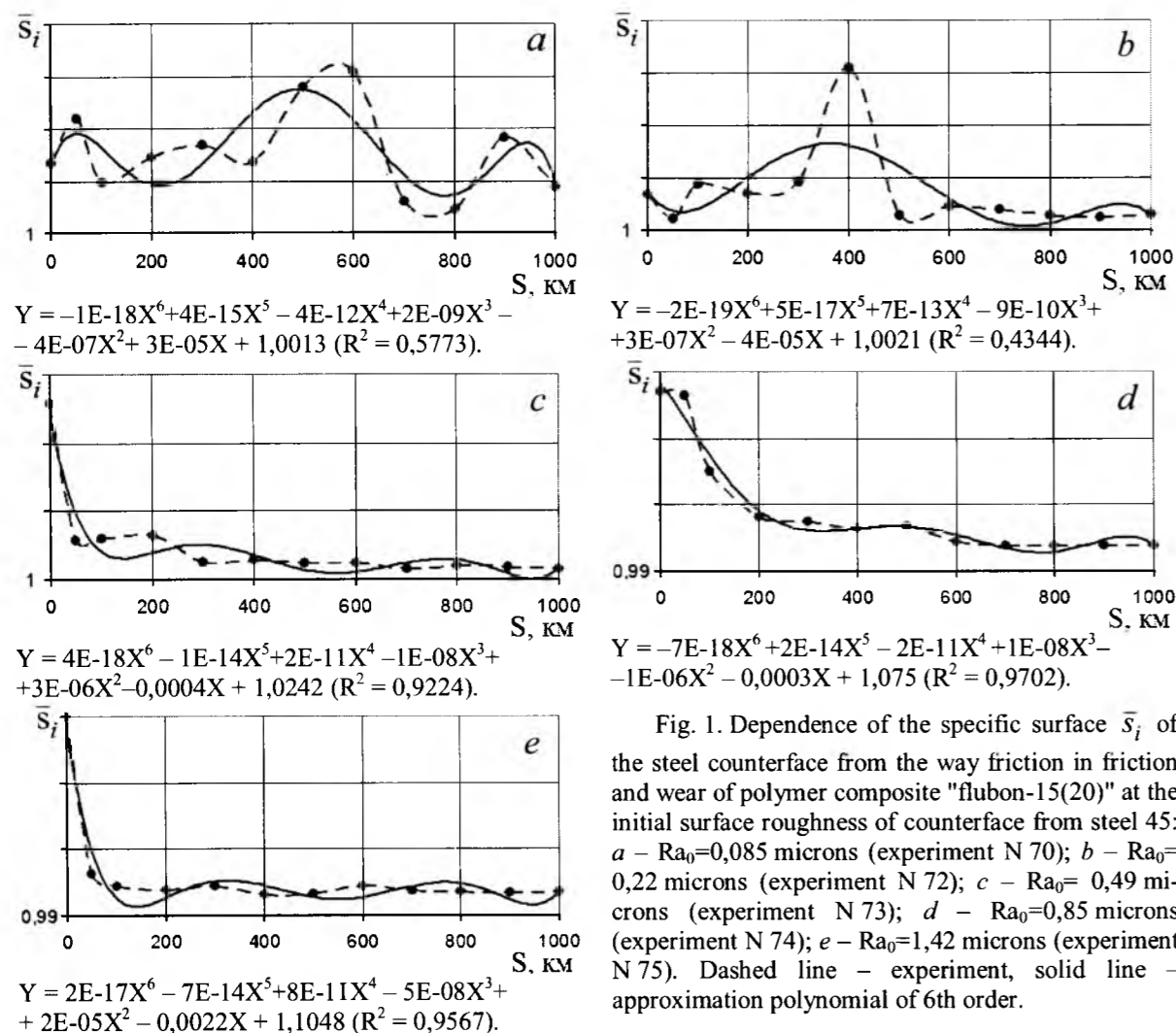


Fig. 1. Dependence of the specific surface  $\bar{S}_i$  of the steel counterface from the way friction in friction and wear of polymer composite "flubon-15(20)" at the initial surface roughness of counterface from steel 45: *a* –  $Ra_0=0,085$  microns (experiment N 70); *b* –  $Ra_0=0,22$  microns (experiment N 72); *c* –  $Ra_0=0,49$  microns (experiment N 73); *d* –  $Ra_0=0,85$  microns (experiment N 74); *e* –  $Ra_0=1,42$  microns (experiment N 75). Dashed line – experiment, solid line – approximation polynomial of 6th order.

The chemical conversions and interaction of flame retardants and oxygen with carbon of surface of carbon fibers on the stage of chemo-mechanical activation technology and friction tests have been researched [24].

The theoretical foundations of physics and

chemistry and application technology of single- and double-layer coating based on  $Cu^0+CuO$ ,  $Ni^0+P$  on the surface of carbonated fibers have been reviewed. The results of antifriction tests of polymer composites based on polytetrafluoroethylene and carbon fibers of  $Ni^0-Cu^0$  and  $Cu^0-Ni^0$  coatings have been shown [25].

#### Literature

1. Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Фізика і хімія твердого тіла, 11 (2), 423 (2010).
2. Г.О. Сіренко, М.Ф. Семенюк, Л.М. Солтис, Фізика і хімія твердого тіла, 11 (3), 768 (2010).
3. Г.О. Сіренко, М.Ф. Семенюк, Л.М. Солтис, Фізика і хімія твердого тіла, 11 (4), 914 (2010).
4. М.Ф. Семенюк, Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія, (IX), 62 (2010).
5. Л.М. Солтис, Г.О. Сіренко, Шоста Міжнародна науково-практична конференція «Розвиток наукових досліджень 2010» (ІнтерГрафіка, Полтава, 2010), с. 92.
6. М.Ф. Семенюк, Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Фізика і хімія твердого тіла, 12 (1), 200 (2011).
7. Г.О. Сіренко, М.Ф. Семенюк, Л.М. Солтис, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія, (X), 123 (2010).
8. Л.М. Солтис, Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія, (XI), 95 (2011).
9. Л.М. Солтис, Г.О. Сіренко, Фізика і хімія твердого тіла, 12 (2), 508 (2011).
10. Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія, (VII), 104 (2009).

11. Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, V Міжнародна науково-технічна Web-конференція «Композиційні матеріали» (Київ, 2010), с. 102.
12. Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія, (VIII), 99 (2009).
13. Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Шоста Міжнародна науково-практична конференція «Наукові дослідження – теорія та експеримент 2010» (ІнтерГрафіка, Полтава, 2010), с. 81.
14. М.Ф. Семенюк, Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Фізика і хімія твердого тіла, 12 (3), 795 (2011).
15. Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, М.Ф. Семенюк, Вісник Прикарп. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія, (XII), 133 (2011).
16. Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Сьома Міжнародна науково-практична конференція «Розвиток наукових досліджень 2011» (ІнтерГрафіка, Полтава, 2011), с. 35.
17. Л.М. Солтис, Г.О. Сіренко, V Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізичної хімії» (Дон. нац. ун-т, Донецьк, 2011), с. 216.
18. Л.М. Солтис, Г.О. Сіренко, Всеукр. з міжнародн. участю конференція молодих вчених «Хімія, фізика та технологія поверхні» (Ін-т хімії поверхні ім. О.О. Чуйка, Київ, 2012), с. 118.
19. Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський, Л.М. Солтис, І.І. Новіков, В.П. Захаренко, Фізика і хімія твердого тіла, 12 (4), 1050 (2011).
20. Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, М.Б. Складанюк, Фізика і хімія твердого тіла, 13 (2), 500 (2012).
21. Л.М. Солтис, М.Б. Складанюк, X Всеукр. конф. студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2009), с. 207.
22. Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, В.І. Кириченко, Л.М. Кириченко, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія, (XIV), 38 (2012).
23. Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, В.І. Кириченко, В.П. Свідерський, М.Б. Складанюк, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія, (XIV), 50 (2012).
24. Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Л.Я. Мідак, І.В. Кравець, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія, (XIV), 149 (2012).
25. Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, В.І. Кириченко, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Серія Хімія, (XV), 132 (2012).

**Сіренко Геннадій Олександрович** – заслужений діяч науки і техніки України, доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

**Солтис Любов Михайлівна** – кандидат хімічних наук, член-кореспондент Академії технологічних наук України, викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

## АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

УДК 543.068.8

С.В. Федорченко

### Розробка експрес-методу визначення метаналу у стічних водах підприємств деревообробної промисловості

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

У статті показано актуальність створення методів оперативного хіміко-аналітичного контролю забруднюючих речовин в об'єктах довкілля. Встановлено залежність масової частки (ppm) метаналу у насиченому ним повітрі від масової частки (%) метаналу у водному розчині. Розроблено експрес-метод визначення концентрації метаналу у стічних водах деревообробного підприємства, який підвищує оперативність аналітичного контролю.

**Ключові слова:** стічні води, метаналь, газоаналізатор, експрес-метод.

S.V. Fedorchenko

### Development of Express-Method for Determining Formaldehyde in Wastewater Wood Processing

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

The article is devoted to the actual problem of today – the development of operational methods of chemical and analytical control of pollutants in the environment. Proportional dependence is found between the mass fraction (ppm) of formaldehyde in the saturated air and amount of formaldehyde (%) in the aqueous solution. Developed express-method for determining formaldehyde concentration in wastewater wood-working companies, which increases the efficiency of analytical control.

**Key words:** wastewater, formaldehyde, gas analyzer, express-method.

Стаття постулила до редакції 26.08.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

#### Вступ

Розробка методів і засобів для проведення аналізу об'єктів навколишнього середовища, питної води, продуктів харчування, технологічних розчинів і стічних вод, а також фармацевтичних препаратів і біологічних рідин «на місці» – один з напрямків розвитку сучасної аналітичної хімії, які динамічно розвиваються. Це, найперше, зумовлено необхідністю створення нових засобів індикації токсичних речовин в атмосфері, воді та ґрунті з метою забезпечення екологічної та виробничої безпеки.

Більшість шкідливих речовин контролюють лабораторними методами, які вимагають відбору проб з наступною доставкою і їх аналізом у лабораторних умовах, що не завжди забезпечує прийняття дієвих заходів для створення безпечних

умов. Тому питання розробки та вдосконалення експрес-методів визначення шкідливих і токсичних речовин в об'єктах довкілля є актуальними.

До експрес-методів належать інструментальні методи, що дозволяють визначити забруднення за короткий період часу. За характером і способом реєстрації аналітичного сигналу експрес-методи поділяються на інструментальні та візуальні. За призначенням розрізняють експрес-методи для аналізу об'єктів навколишнього середовища (води, ґрунту, повітря), контролю у сфері продовольчої безпеки (якість води і харчових продуктів), промислової безпеки (різні технологічні процеси), фармацевтичного аналізу та медичної діагностики, вирішення спеціальних завдань у митній справі і криміналістиці (виявлення високотоксичних, отруйних, заборонених і небезпечних речовин) [1, 2].

Головні переваги експрес-методів полягають в оперативності отримання ними інформації про якісний та кількісний склад зразка, можливості проводити аналіз у режимі реального часу, в дешевизні його здійснення і відсутності спеціальних вимог до кваліфікації виконавців аналізу. Точність, чутливість, селективність і час збереження аналітичного ефекту під час використання експрес-методів досить різні і залежать від природи аналітичного сигналу і способу його реєстрації, типу експрес-засобу і форми використання необхідних реагентів, способів здійснення визначення, а також специфіки аналізованого об'єкта. Крім того, експрес-методи призначені для визначення одного цільового інгредієнта, проте відомі і способи визначення з їх допомогою узагальнених показників [3].

Засоби, що застосовуються для експрес-аналізів, повинні відповідати наступним вимогам:

1. Бути компактними і досить простими у використанні.

2. Забезпечувати експресне і досить чутливе кількісне визначення широкого спектру забруднюючих речовин як у лабораторних, так і в польових умовах.

3. Бути атестованими в установленому порядку як спеціалізовані засоби вимірювання з встановленими метрологічними характеристиками і дозволені для використання відповідно до їх призначення для цілей державного та виробничого екологічного контролю.

4. Вартість проведення експрес-аналізів повинна бути економічно виправдана.

У даний час розроблені і випускаються портативні пристрої для визначення в широкому діапазоні концентрації CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, NO (NO<sub>2</sub> в газах, аерозолях і розчинах), O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, HCl, Cl<sub>2</sub>, бензену, толуену, перхлоретилену, вінілхлориду, метаналу, парів органічних розчинників, пентахлорфенолу, етанолу, фосфінів, отруйних речовин. Робочий діапазон температур – від 253 К до 313 К. Залежно від конструкції прилади можуть мати крім основних – ідентифікація цільової речовини і вимірювання концентрації – такі функції:

- вивід результатів на рідкокристалічний дисплей (монохромний або кольоровий);
- пам'ять для реєстрації результатів раніше проведених вимірювань;
- оптичний або звуковий сигнал, а також помітні аварійні сигнали – попередній і основний;
- безперервний або періодичний аналіз;
- комбіноване живлення: від мережі і елементів.

В якості чутливих елементів використовуються індикаторні трубки, твердофазні електрохімічні датчики, біосенсори (біокеки) [4].

**Метою даної роботи** є розробка методу контролю стічних вод на вміст метаналу, який задовільняє вимогам за точністю, експресністю, доступністю, і дозволяє дати оперативну оцінку екологічної ситуації на деревообробному підприємстві.

#### I. Експериментальна частина

На підприємствах деревообробної промисловості, що займаються синтезом карбамідометанальних смол (КАМС) та виробництвом на їх основі деревностружкових плит (ДСП) та інших деревинних матеріалів, щорічно утворюється значна кількість стічних вод, забруднених метаналом, КАМС і рядом органічних і неорганічних сполук, концентрації яких значно перевищують встановлені для них гранично допустимі концентрації (ГДК). Проблема очищення стічних вод та подальшої утилізації осадів, що утворюються у стічних водах (шламів), пов'язана не тільки з вирішенням природоохоронних завдань, а й з рядом техніко-економічних і технологічних завдань.

**Об'єктами дослідження** є стічні води підприємства ООО «Кроно-Україна» (завод у смт. Брошнів-Осада Івано-Франківської області).

На деревообробних підприємствах утворюються стічні води, які за кількісним і якісним складом умовно можна розділити на три групи:

1. Висококонцентровані стічні води – конденсат із цеху синтезу смол (надсмольна вода) з концентрацією метаналу C<sub>ф</sub> до 50 г/л і хімічною потребою кисню ХПК=50000-120000 мг O<sub>2</sub>/л.

2. Середньоконцентровані стічні води – це, як правило, промивні води із цехів синтезу смол, ДСП і ламінування, які утворюються під час промивання технологічного обладнання із середньою концентрацією метаналу C<sub>ф</sub> ~ 0,8-1,0 г/л, вмістом залишків КАМС до 15-20 г/л і ХПК=1000-5500 мг O<sub>2</sub>/л.

3. Слабоконцентровані стічні води – промивні води від миття основного й допоміжного технологічного обладнання з концентрацією метаналу C<sub>ф</sub> до 0,1 г/л і незначним вмістом КАМС (до 1 г/л).

Після змішування всіх перерахованих груп стоків утворюється об'єднана стічна вода, у якій вже міститься до 3,0-5,0 г/л метаналу, 5,0-10,0 г/л метанолу й 15,0-20,0 г/л розчинених у воді КАМС, а ХПК води доходить до 100000 мг O<sub>2</sub>/л і вище. Об'єм стічних вод залежить, як правило, від кількості синтезованих КАМС, технології синтезу смоли і у середньому за кожною групою стоків становить у межах 0,7-15 м<sup>3</sup>/добу [5].

Такі високі показники не дозволяють використовувати оброблену воду в системах оборотного водопостачання без додаткового очищення. Проблема очищення стічних вод від метанолу й залишків КАМС залишається актуальною для ряду підприємств деревообробної галузі до сьогодні, і вимагає прийняття нових ефективних технологічних розв'язків, спрямованих на скорочення об'єму стоків до мінімуму або максимально ефективно очищення утворених стоків від метанолу й КАМС з наступним поверненням очищеної води у водооборотний цикл підприємства [6].

Під час розробки експрес-методу в основі експериментальної устави було запропоновано вико-

ристати портативний газоаналізатор для визначення метанолу МІС-98170, призначений для автоматичного періодичного вимірювання концентрації метанолу у повітрі виробничих, побутових та інших приміщень. Застосування газоаналізатора у нестандартних умовах із додатковими пристосуваннями розширюють діапазон його застосування. Такі експериментальні устави розробляються і виробляються у лабораторних умовах фахівцями різних наукових шкіл, переважно для власного споживання та створення наукових і технічних рішень для освоєння в перспективі.

Газоаналізатор призначений для автоматичного періодичного вимірювання концентрації метанолу (в ppm) у повітрі. Основні технічні характеристики приладу наведені у табл. 1.

Для розробки методики (побудови калібрувального графіку) використовувались стандартні розчини з вмістом метанолу від 0,01 до 0,6 г/м<sup>3</sup>, визначеним фотоелектроколориметричним методом з ацетилацетоном [7]. Проведені дослідження показали достатню чутливість методу і відтворюваність результатів вимірювання у наступних умовах: у промивну склянку Дрекслея вносили 10 см<sup>3</sup> стандартного розчину, пропускали через розчин повітря за допомогою повітряного компресора і впродовж 2-3 хв. за допомогою електрохімічного датчика газоаналізатора отримували результат. Стічні води підприємства ООО «Кроно-Україна», з вмістом метанолу 3-5 г/м<sup>3</sup>, перед визначенням потребували попереднього розведення проби.

Таблиця 1

Технічні характеристики газоаналізатора МІС-98170

Концентрація метанолу	Діапазон: 0,00 – 5,00 ppm Роздільна здатність: 0,01 ppm Точність: ±5 %
Температура	Діапазон: 273-323 К (32-122°F) Роздільна здатність: 1 К (1°F) Точність: ±1 К (±2°F)
Відносна вологість повітря	Діапазон: 10 – 90 % Роздільна здатність: 1 % RH Точність: ±5 % RH
Час відклику	Менше, ніж 30 секунд
Відтворюваність (стабільність роботи)	Менше, ніж ±2 %
Відключення від базової лінії	Менше, ніж 0,03 ppm

## II. Результати та обговорення

Для розробки технології утилізації метаналь-вмісних стічних вод і виробництв деревообробної промисловості необхідно було розробити експресний, чутливий (на рівні ГДК) і надійний метод визначення вмісту в стічних водах вільного метанолу.

Найпоширенішими лабораторними методами визначення метанолу у стічних водах є спектрометричний метод з хромотроповою кислотою і фотоелектроколориметричний з ацетилацетоном. Фотоелектроколориметричний метод визначення масової концентрації метанолу ґрунтується на утворенні забарвленої сполуки метанолу з ацетилацетоном у середовищі амоній ацетату з наступним вимірюванням оптичної густини розчину за  $\lambda = 414$  нм і застосовується у діапазоні від 0,01 до 2 мг/л. У спектрометричному методі 1,8-діоксиафталін-3,6-дисульфокислота (хромотропова кислота) з метаналем у присутності сульфатної кислоти дає фіолетове забарвлення. Межа виявлення методу – 1 мкг метанолу у пробі [7].

Однак для цілей оперативного аналітичного контролю ці методи непридатні, тому що вимагають значних витрат часу для виконання визначень, а громіздке обладнання не дозволяє проводити вимірювання поза лабораторією. Затверджені методи контролю метанолу з використанням фотометрії неселективні, оскільки вимір концентрації здійснюється за забарвленими комплексами, утворення яких можливе як в результаті взаємодії з метаналем, так і з іншими альдегідами. У зв'язку з цим ці методи слід розглядати як групові. Крім того, фотометричні методи через недостатню чутливість не дозволяють контролювати вміст метанолу на рівні гранично допустимої концентрації.

Запропонована методика визначення концентрації метанолу у водних розчинах ґрунтується на:

- 1) використанні газоаналізатора метанолу МІС-98170 як основної складової частини розробленої устави;
- 2) побудові калібрувального графіку залежності визначеної приладом масової частки (ppm) метанолу у насиченому ним повітрі від масової частки (%) метанолу у водному розчині.

Метаналь у водному розчині знаходиться у гідратованій формі у вигляді рівновагової суміші моногідрату – метил-1,1-діолу або поліоксиметил-1,1-діолу. Негідратований метаналь присутній у дуже незначних кількостях – менше 0,1 %. У водному розчині встановлюються наступні рівноваги:



Розроблена устава показана на рис. 1. Водний розчин метанолу, який знаходиться у промивній склянці Дрекслея, барботує внаслідок безперервного пропускання через нього по замкнутому колі повітря за допомогою повітряного компресора. Метаналь, переведений із розчину в парову фазу у стані газу з повітрям проходить через електрохімічний датчик метанолу.

Експериментальні дані для побудови калібрувального графіку наведені у табл. 2.

Одержаний за цими даними калібрувальний графік наведений на рис. 2.

Таблиця 2

Експериментальні дані вимірювання масових концентрацій метанолу за  $T=295,55$  К

№ вимірювання С (CH <sub>2</sub> O), ppm	С (CH <sub>2</sub> O), %												
	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009	0,01	0,02	0,04	0,06
I	0,86	0,90	0,94	1,08	1,12	1,15	1,20	1,28	1,39	1,44	1,81	2,73	4,12
II	0,82	0,83	0,93	1,05	1,14	1,18	1,21	1,32	1,38	1,42	1,79	2,73	4,00
III	0,79	0,80	0,92	1,02	1,13	1,17	1,22	1,30	1,36	1,43	1,80	2,62	4,10
IV	0,76	0,88	0,90	0,97	1,16	1,19	1,24	1,33	1,35	1,42	1,78	2,69	3,98
Вологість, %	79,5	77,7	71,2	79,9	72,2	72,4	72,8	80,2	72,4	79,5	63,8	63,8	66,9



Рис. 1. Устава для визначення вільного метанолу у водних розчинах з використанням газоаналізатора МІС-98170.

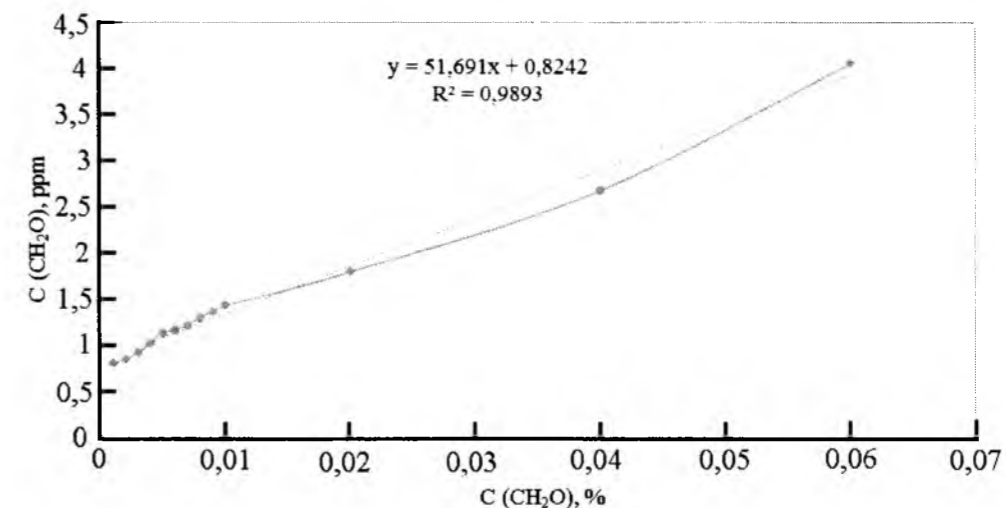


Рис. 2. Калібрувальний графік залежності визначеної приладом масової частки ppm метанолу у насиченому ним повітрі від масової частки метанолу у водному розчині.

Розроблена методика визначення метаналю була успішно випробувана під час аналізу штучних сумішей та серії реальних зразків стічних вод підприємств ООО «Кроно-Україна» (вміст метаналю у представлених зразках перебував на рівні 3-5 г/л). Методика відповідає метрологічним вимогам до неї для контролю стічних вод (за гранично допустимою концентрацією метаналю  $GDK_{\text{ф}}=0,05 \text{ мг/м}^3$ ): діапазон вимірювань масової частки метаналю складає від 0,01 до 0,6 г/м<sup>3</sup>, межі відносної похибки результату вимірювання (за довірчою ймовірністю 0,95) не перевищує 4 %.

## Висновки

1. Реалізація завдань аналітичного контролю відносно ряду забруднюючих речовин може бути успішно вирішено із застосуванням недорогих і

надійних експрес-аналізів, які реалізуються як у польових, так і в лабораторних умовах.

2. Запропоновано методику визначення концентрації метаналю у водних розчинах, яка ґрунтується на використанні газоаналізатора метаналю МІС-98170 як основної складової частини розробленої устави і побудові калібрувального графіку залежності визначеної приладом масової частки (ppm) метаналю у насиченому ним повітрі від масової частки (%) метаналю у водному розчині.

3. Використання методу для аналітичного контролю стічних вод підприємства ООО «Кроно-Україна» дозволить оперативно визначати у стічних водах концентрації метаналю, і стане додатковим підґрунтям для швидкої розробки і впровадження заходів з підвищення екологічної безпеки виробництва деревинних плит.

## Література

1. Ю.А. Афанасьев, С.А. Фомин, В.В. Меньшиков, Мониторинг и методы контроля окружающей среды (Изд-во МЮПУ, Москва, 2001).
2. Ю.А. Израэль, Экология и контроль состояния природной среды (Гидрометеиздат, Ленинград, 1984).
3. В.М. Ісасенко, Г.В. Лисиченко, Т.В. Дудар, Моніторинг і методи вимірювання параметрів навколишнього середовища (Вид-во Нац. авіа. ун-ту "НАУ-друк", Київ, 2009).
4. М.О. Клименко, А.М. Прищепа, Н.М. Вознюк, Моніторинг довкілля (Академія, Київ, 2006).
5. Л.Р. Миронов, Химическая промышленность, (5), 17 (1998).
6. В.П. Білогуров, В.Ю. Бакланова, С.О. Діяконова, Керівні нормативні документи (КНД 211.1.1.106-2003) «Організація та здійснення спостережень за забрудненням поверхневих вод (в системі Мінекоресурсів)» (Мінекоресурсів, Київ, 2003).
7. Т.В. Алыкова, Химический мониторинг объектов окружающей среды (Изд-во Астрах. Гос. пед. ун-та, Астрахань, 2002).

**Федорченко Софія Володимирівна** – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хімії.

## ХІМІЯ ПАЛИВО-МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 547.661.662

В.С. Рібун, С.В. Федорченко, С.А. Курта

### Властивості моторного палива з активаторами згоряння

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

У статті наведено аналіз літературних джерел інформації, які стосуються проблеми використання спеціальних присадок до бензини, та результати експериментальних випробувань активаторів згоряння палива. Доведено можливість регулювання густини та ефективності згоряння бензини і бензино-етанольних сумішей з використанням абсолютизованого етилового спирту відповідними присадками – параацетальдегідом, кумол гідропероксидом.

**Ключові слова:** бензина, присадки, оксигенати, етиловий спирт, кумол гідропероксид, параацетальдегід, абсолютизація, детонація.

V.S. Ribun, S.V. Fedorchenko, S.A. Kurta

### The Properties of the Motor Fuel with Combustion Activators

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

The article presents the analysis of literary sources, problems relating to the use of special additives to the gasoline, and the results of experimental tests activators combustion. The possibility of adjusting the density and efficiency of the combustion of gasoline and ethanol-gasoline blends with ethanol Absolutized using appropriate additives – paraacetaldehyde, cumene hydroperoxide.

**Key words:** gasoline, additives, oxygenates, ethanol, cumene hydroperoxide, paraacetaldehyd, absolute, detonation.

*Стаття поступила до редакції 31.08.2015; прийнята до друку 15.09.2015.*

## Вступ

Отримання високоякісного палива без застосування складних технологій та затрати великої кількості коштів є нагальною потребою у наш час. Удосконалення конструкцій двигунів внутрішнього згоряння висувають все більш високі вимоги до моторних палив (МП), які неможливо задовільнити за рахунок покращення методів очистки палива [1].

У першій половині ХХ століття почали розроблювати спеціальні присадки до моторних палив, які покращують їх експлуатаційні властивості. На початку 50-х років ХХ століття вдалося вирішити проблему сезонності палива [2-5]. З часом компанії-виробники об'єднали їх у пакет присадок до моторних палив. Присадки повинні добре розчинятись у МП, не затримуватись фільтрами і не погіршувати інші експлуатаційні властивості.

Сьогодні на ринку України пропонується широкий спектр нових марок МП і різноманітних присадок до них, які виробляють як вітчизняні, так і закордонні підприємства. Всім відома бензина А-95 виробляється вітчизняними нафтопереробними заводами. Фракційний склад, кількість бензену, ароматичних вуглеводнів і смол повністю відповідає нормам 2001 року. Паралельно, з 2007 року в Україні діє новий стандарт на бензину – ДСТУ4839:2007, який відповідає європейському EN228:2004, що відомий як Євро-4. Цей стандарт вказує, що паливо має більш високі екологічні норми. Але вітчизняні заводи не можуть виробляти бензину, що відповідала би таким вимогам – потрібна коштовна реконструкція. Тому доводиться або купувати дешеву бензину середньої якості, або завозити дорого імпортовану. Сьогодні паливо в Україну імпортують з Польщі, Румунії та Литви. Як відомо, в імпорте або вітчизняне паливо, що



відповідає ДСТУ 2007 або 2001 року додають присадки в певних пропорціях (приблизно 0,85 % від об'єму палива) [1-3, 6-9].

Застосування новітніх технологій під час розробки палив з ефективними присадками призводить до суттєвого зменшення зношування паливної системи, навіть за зростання контактних напружень [10-13]. Проте існуючі технології виробництва мають низку недоліків. Якість оцінки головних експлуатаційних властивостей новітніх МП і вивчення ефективних присадок до них – актуальна науково-прикладна проблема.

Перспективним науково-технічним завданням є розробка поліфункціональних модифікаторів та стабілізаторів МП [5, 14, 15].

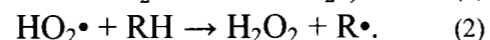
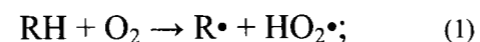
Широке застосування знайшли так звані оксигенати – генератори Оксигену (загальна назва спиртів та їх етерів) у якості високооктанових компонентів моторних палив. Термін «генератор Оксигену» використовується у хімотології. Спектр оксигенатів, що застосовують, великий: 1) етери – метил-трет-бутиловий, метил-трет-аміловий, етил-трет-бутиловий, діізопропіловий тощо; 2) спирти – метанол, етанол тощо. Їх виробляють з альтернативної сировини: метанолу, етанолу, фракцій бутіленів та аміленів. Оксигенвмісні сполуки мають як антидетонаційні, так і м'які властивості. Застосування оксигенатів дозволяє також знизити нерівномірність розподілу детонаційної стійкості бензинів за фракціями, зменшити їх схильність до нагароутворення і значно поліпшити режим роботи двигуна. Також оксигенати використовуються для зменшення негативних якостей фероценових антидетонаторів, оскільки створюють синергетичний ефект, наприклад, ароматичні аміни, карбонові кислоти, етери, кетони та інші оксиген- та нітрогенвмісні сполуки [16, 17]. Ці добавки до МП мають високе октанове число змішування, низьку леткість, мінімальне нагароутворення та понижують фотохімічну активність. Для України, яка володіє високими сировинними можливостями та низкою підприємств з достатніми потужностями для одержання, зокрема, етилового спирту, вони мають стратегічне значення [16-18].

Відомо, що здійснити повне спалювання палива майже неможливо, бо для найбільш повного згоряння моторного палива потрібен надлишок повітря [1, 8, 9]. Саме застосування оксигенатів, наприклад, спиртів, знижує емісію карбон(II) оксиду, утворення згури та незгорілих вуглеводнів, що, у свою чергу, свідчить про більш повне згоряння палива і, відповідно, про зменшення його витрат.

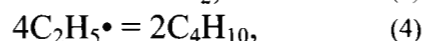
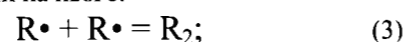
Ішим способом повного окиснення палива може бути використання, як його компонента, речовин, які містять у своїй структурі пероксидний місток, і можуть виступати так званими активаторами горіння, ініціюючи процес окиснення.

Типовим прикладом вільнородневої ланцюгової реакції горіння є реакція окиснення вуглеводнів. Вона починається з того, що молекула кисню

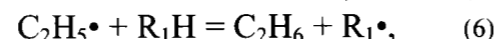
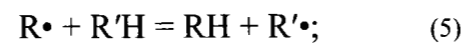
відриває від молекули органічних сполук атом Гідрогену, а гідропероксидний родень, утворений на стадії ініціювання у результаті реакції, перетворюється у родень R• з неспареним електроном на атомі Карбону, так, що родень HO<sub>2</sub>• далі у реакції не бере участі, що демонструється схемою процесу:



Родень R•, по-перше, може рекомбінувати з іншими роднями у нейтральні речовини, у тому числі зі схожими на нього:



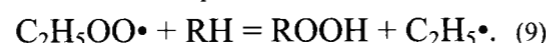
по-друге, може відривати атом Гідрогену від молекули вихідної речовини з утворенням вільних роднів:



і, накінець, він може приєднуватися за подвійним зв'язком молекули кисню з утворенням пероксидних роднів:



Реакцію (3) можна не брати до уваги, оскільки ймовірність зустрічі двох активних роднів дуже мала, так як їх концентрація незначна. П'ята реакція призводить тільки до обміну атомом Гідрогену. А ось у результаті реакції (7) утворюється пероксидний родень RO<sub>2</sub>•, який разом з роднем R• веде ланцюг реакції окиснення (згоряння палива), оскільки саме вони постійно народжуються у ході реакції. Продуктів рекомбінації буде небагато, а основним продуктом ланцюгової реакції стане гідропероксид ROOH, який іноді вдається отримати з високим виходом за реакцією:



Зв'язок O-O у гідропероксиду відносно слабкий (більше, ніж вдвічі слабший за зв'язок C-O у спиртах). Під час його розриву утворюються відразу два родня – RO• і OH•, які ініціюють нові ланцюги. Отже, продукти реакції окиснення (горіння) – гідропероксиди одночасно прискорюють її, дозволяючи тим самим проводити більш повне згоряння палива.

Тому метою роботи є пошук активаторів згоряння моторних палив (бензинів), введення їх у паливні суміші та вивчення властивостей утворених сумішей.

## I. Експериментальна частина

До моторних палив висуваються такі вимоги:

- 1) максимально повне згоряння паливо-повітряної суміші (ППС) без виникнення детонації на всіх експлуатаційних режимах роботи двигуна;
- 2) відсутність або мінімальне нагароутворення;

3) відсутність корозії деталей під час контакту з бензиною і ППС;

4) певна густина;

5) збереження якості палива під час транспортування, збереження;

6) низька температура загустіння;

7) здатність до фільтрації і відстоювання;

8) екологічна безпека.

В якості методів вивчення та дослідження властивостей сумішей моторних палив з активаторами були використані: рефрактометричний і фотоелектроколометричний методи для визначення показника заломлення і оптичної густини відповідно; ареометричний і пікнометричний методи визначення густини, визначення часу і гравіметричної повноти згоряння палива.

## II. Результати та обговорення

1. Активатори для моторних палив можна використовувати у кристалічному та рідкому агрегатному стані, або у вигляді розчинів у спиртах, кетонах та етерах або вуглеводнях. Їхня концентрація у бензинах була вибрана не більше 5%. Було досліджено розчинність трьох активних присадок у бензині марки А-92, що є найпоширенішим моторним паливом без високооктанових добавок для автотехніки. На рис. 1 представлена гістограма розчинності трьох активних присадок у бензині.

Як видно з рис. 1, найкраще (на 100%) розчиняється в бензинах рідкий кумол гідропероксид та 100%-вий етиловий спирт, за ним йде парацетальдегід, розчинність якого 58%, а суміш бензини з 90%-вим та 96%-вим етиловим спиртом через деякий час розшаровується і осідає. Очевидно, для того, щоб етиловий спирт змішувався з бензиною, його необхідно абсолютизувати. На рис. 2 наведено гістограму залежності концентрації абсолютизованого спирту від природи осушувача. Як видно з рис. 2, найбільш ефективними осушувачами виявилися тетрабутоксититан та прожарений кальцій оксид.

Результати дослідження абсолютизації етилового спирту за допомогою водовіднімаючого реагенту (тетрабутоксититану)

№	Кількість вихідного етанолу, 96 % об. (92,5 % мас.)		Кількість отриманого етанолу після абсолютизації		Вихід етанолу після абсолютизації % мас.	Кількість Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>		Густина етанолу після абсолютизації г/см <sup>3</sup>	Концентрація етанолу після абсолютизації % мас.
	мл	г	мл	г		г	%		
1	100	82,15	85	69,07	84,08	26,65	32,44	0,8126	92
2	100	82,16	85,1	70,72	86,08	27,55	33,53	0,8065	93,5
3	100	82,10	77,59	62,1	75,14	29,15	35,51	0,8014	96
4	100	82,10	77,59	62,1	75,14	29,15	35,51	0,8014	96

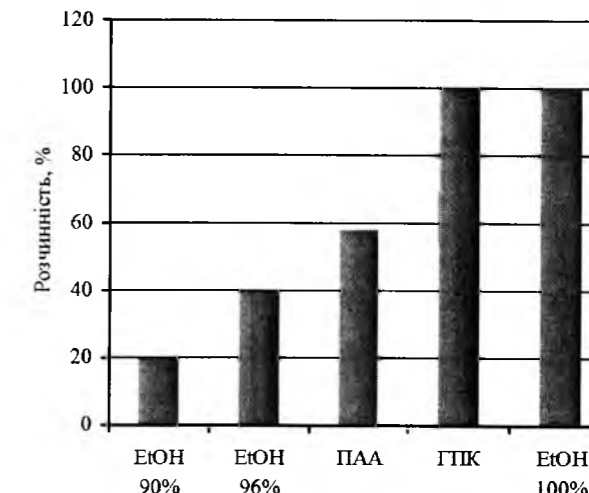


Рис. 1. Гістограма розчинності (%) етилового спирту різної концентрації (EtOH), парацетальдегіду (ПАА) та кумол гідропероксиду (ГПК) у бензині марки А-92.

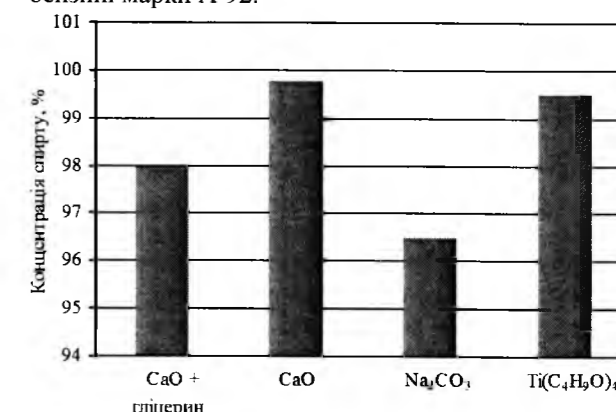
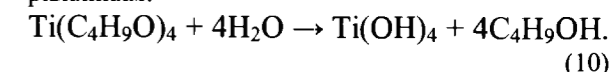


Рис. 2. Залежність концентрації абсолютизованого спирту (% мас.) від природи осушувача.

Тому абсолютизацію етилового спирту проводили за допомогою тетрабутоксититану та прожареного кальцій оксиду (табл. 1 і 2).

Гідроліз тетрабутоксититану відбувається за рівнянням:



Таблиця 1

Таблиця 2

Результати абсолютизації спирту з використанням прожареного CaO

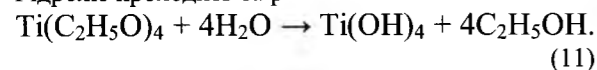
№	Кількість вихідного етанолу, 96 % об. (92,5 % мас.)		Кількість отриманого етанолу після абсолютизації		Вихід етанолу після абсолютизації % мас.	Кількість CaO		Густина етанолу після абсолютизації г/см <sup>3</sup>	Концентрація етанолу після абсолютизації % мас.
	мл	г	мл	г		г	%		
1	100	82,15	96	75,77	92,23	18	21,91	0,7893	100
2	100	82,16	93	73,42	89,36	17,8	21,66	0,7895	99,9
3	100	82,10	93	73,42	89,43	17,5	21,32	0,7895	99,9
4	100	82,10	90	71,69	87,32	17	20,71	0,7899	99,8

Як бачимо, в результаті гідролізу утворюється нерозчинний титан гідроксид та бутиловий спирт, який в даному випадку є побічним продуктом. Бутиловий спирт можна застосовувати як стабілізатор бензиново-етанольної суміші [10, 11].

Оскільки тетрабутоксититан є досить дорогим зневоднювачем, то абсолютизація етилового спирту була проведена за допомогою прожареного CaO.

Незважаючи на досить великі затрати прожареного CaO (≥ 25% за масою), його перевага полягає в тому, що він легко регенерується прожарюванням, і може бути знову використаним. Дослід з абсолютизації спирту на удосконаленій установі триває довше, але ефективніше. Як видно з табл. 2, уже з першого разу отримано майже абсолютний 100 % етанол.

Виглядає перспективним осушення спирту тетраетилтитаном, у результаті гідролізу якого додатково утворюватиметься етиловий спирт, що у свою чергу, підвищуватиме його концентрацію. Гідроліз проходить за рівнянням:



**2. Для дослідження розчинності спирту в бензині** скористалися фотоелектроколориметрією. Коефіцієнт пропускання визначено для сумішей, приготованих з бензини та етилового спирту різних концентрацій (90 %-го, 96 %-го, 100 %-го) у різних співвідношеннях, після відстоювання.

Як видно з рис. 3 і рис. 4, ідеальні розчини з бензиною А-92 в усьому діапазоні співвідношень утворює тільки 100 %-вий спирт, у той же час 90 %-вий і 96 %-вий етанол змішуються тільки за вмісту в суміші вище 20%.

За результатами, приведеними на рис. 5 і 6, найменше змінює густину паливної суміші додавання 100 %-го етилового спирту, так як він зовсім не містить води.

Як вже було сказано, густина паливної суміші є важливою характеристикою. Суміші бензини А-92 з добавками етилового спирту, парацетальдегіду та кумол гідропероксиду достатньо відрізняються густиною.



Рис. 3. Залежність коефіцієнта пропускання (Т) паливної суміші від співвідношення бензини і спирту: 1 – 100 %-вий етиловий спирт (мас.); 2 – 96 %-вий спирт (мас.); 3 – 90 %-вий етиловий спирт.

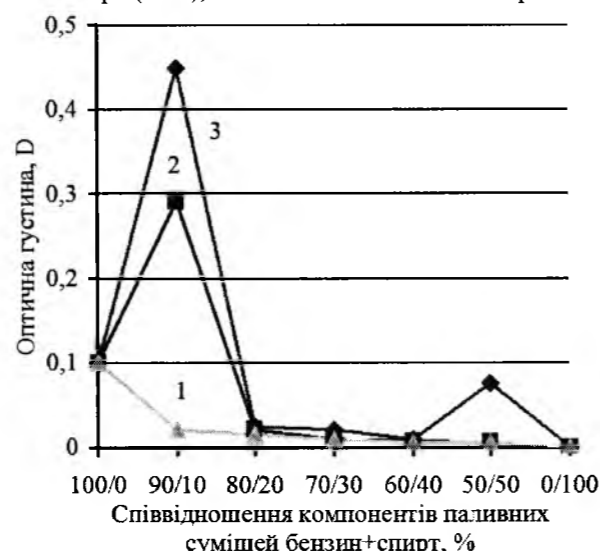


Рис. 4. Залежність оптичної густини паливної суміші від співвідношення бензини і спирту: 1 – 100 %-вий етиловий спирт (мас.); 2 – 96 %-вий спирт (мас.); 3 – 90 %-вий етиловий спирт.

Як видно з рис. 7, найбільше змінює густину суміші додавання кумол гідропероксиду, а найменше – етилового спирту.

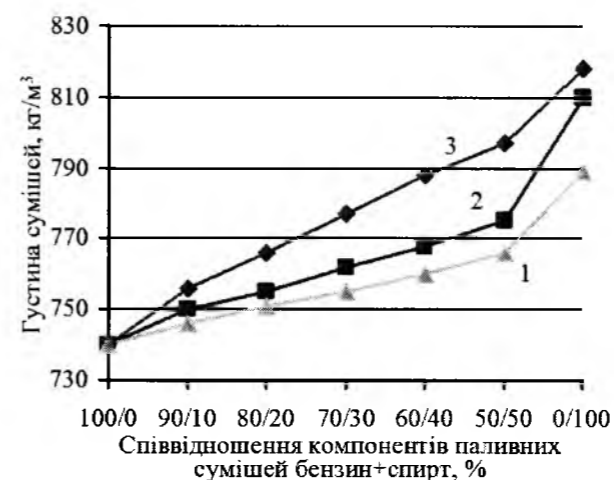


Рис. 5. Залежність густини паливної суміші від співвідношення бензини і спирту: 1 – 100 %-вий етиловий спирт (мас.); 2 – 96 %-вий спирт (мас.); 3 – 90 %-вий етиловий спирт.



Рис. 6. Залежність показника заломлення паливної суміші від співвідношення бензини і спирту: 1 – 100 %-вий етиловий спирт (мас.); 2 – 96 %-вий спирт (мас.); 3 – 90 %-вий етиловий спирт.

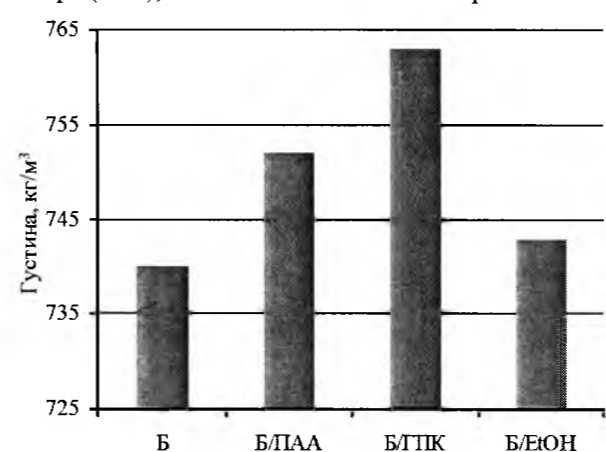


Рис. 7. Залежність густини бензини марки А-92 від природи активатора згоряння (5% мас.): Б – бензин А-92; Б/ПАА – суміш бензини та парацетальдегіду; Б/ГПК – суміш бензини та кумол гідропероксиду; Б/ЕтОН – суміш бензини та етилового спирту.

**3. Для вивчення часу згоряння після введення активних присадок у бензини** було досліджено час згоряння цих модифікованих видів моторного палива у відкритому тиглі в лабораторних умовах. Як видно з рис. 8, найбільший вплив на збільшення часу згоряння моторного палива – з 27 с до 55 с – відбувається під час додавання парацетальдегіду, а найменший – абсолютного етилового спирту. Можна зробити висновок, що добавкою вказаних присадок можна відрегулювати час згоряння моторного палива.

Горіння етанолвмісного палива починається раніше, ніж самої бензини. При цьому обертальний момент на валу двигуна знижується. Іншими словами, введення етилового спирту в моторне паливо погіршує потужність двигуна на 7-10%. Однак, при цьому поліпшуються екологічні показники роботи мотора, покращується повнота згоряння та октанове число, що в результаті нівелює вказані недоліки [5].

Кожні 3 % етанолу в суміші з бензиною забезпечують підвищення октанового числа пального в середньому на 1 одиницю. Тобто, спирт може бути використаний в якості високооктанової добавки до палива. Він підвищує і детонаційну стійкість пального, так як температура самозаймання чистої бензини становить 563 К, а його суміші з етанолом – 698 К. Процес випаровування починається у впускному трубогоні і закінчується у циліндрі при ході стискання, забезпечуючи охолодження деталей двигуна – поршнів і клапанів – і більш повне наповнення циліндрів свіжим зарядом (компресорний ефект з 5 %-вим збільшенням потужності). Термодинамічні розрахунки і експерименти показують, що оксигенвмісні компоненти палива повинні бути присутні у концентраціях, що забезпечують наявність в автомобільній бензині оптимальної кількості зв'язаного кисню, а саме, цей показник повинен бути на рівні 2-5%. У цьому ви-

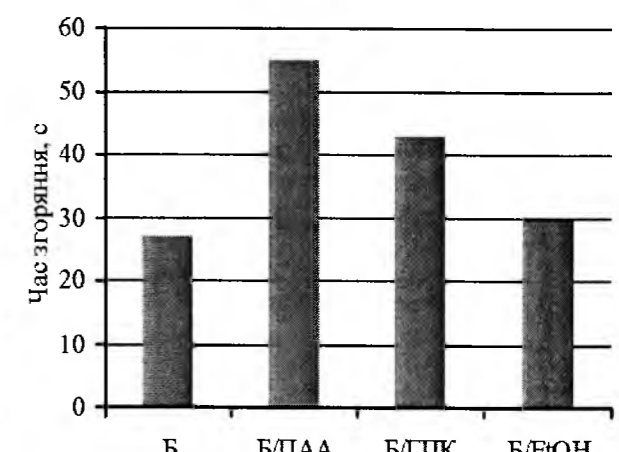


Рис. 8. Залежність часу згоряння від природи доданого активатора згоряння (5% мас.): Б – бензин А-92; Б/ПАА – суміш бензини та парацетальдегіду; Б/ГПК – суміш бензини та кумол гідропероксиду; Б/ЕтОН – суміш бензини та етилового спирту.

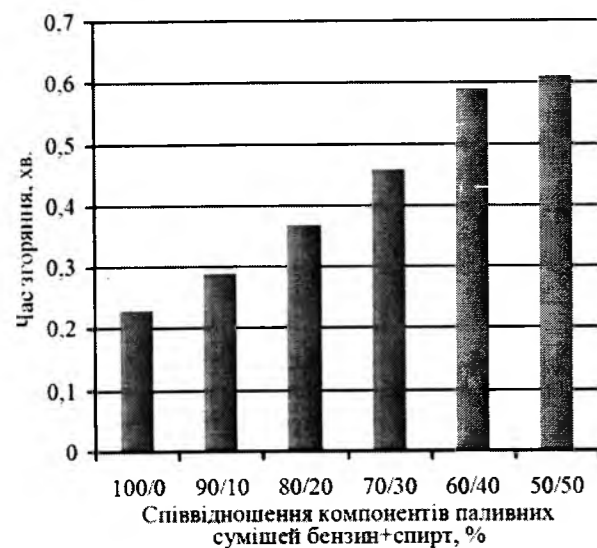


Рис. 9. Залежність часу згоряння бензиново-етанольної суміші (хв.) у залежності від частки абсолютного етанолу.

падку досягається зниження вмісту у відпрацьованих газах двигуна внутрішнього згоряння карбон оксиду на 15-30 %, вуглеводнів – на 7-8 %, і не спостерігається збільшення викидів оксидів Нітрогену.

За даними, наведеними на рис. 9, можемо спостерігати позитивний ефект регулювання часу згоряння, який зростає прямопропорційно збільшенню частки етилового спирту у суміші з бензином. Таким чином, введення абсолютного спирту дозволяє у широкому діапазоні концентрацій регулю-

вати необхідні властивості бензини та ефективність її згоряння.

## Висновки

**1. Проведено теоретичні та експериментальні дослідження у пошуку активаторів горіння та речовин, генеруючих вільні радикали, у складі палива авто.**

**2. Вивчено розчинність етилового спирту різних концентрацій, параацетальдегіду та кумол гідропероксиду в бензині. Бензиново-етанольні суміші виявилися нестабільними. Лише абсолютизований (100%-вий) спирт змішується з бензином у будь-яких співвідношеннях.**

**3. Проведено абсолютизацію етилового спирту різними реагентами. Досить ефективним осушувачем виявився прожарений кальцій оксид. Перспективним є абсолютизація етилового спирту за допомогою тетрабутоксититану, в результаті гідролізу якого утворюється бутиловий спирт, який може бути використаний як стабілізатор бензиново-етанольної суміші.**

**4. Одержані результати підтверджують можливість регулювання присадками параацетальдегідом, кумол гідропероксидом та етиловим спиртом густини, часу згоряння та хімічної стабільності палива.**

**5. Етиловий спирт як присадка до МП має стратегічне значення для України, яка володіє високими можливостями вирощування сировини для його одержання.**

## Література

1. И.Г. Фукс, В.Г. Спиркин, Т.Н. Шабалина, Основы химмотологии. Химмотология в нефтегазовом деле (Издательство «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, 2004).
2. Е.Ш. Абдуллаев, А.Г. Исмаилов, А.Ш. Гаджиев, Р.Д. Балаян, Химия и технология топлив и масел, (2), 18 (1987).
3. С.Л. Андреев, Л.Э. Круглова, С.Н. Хаджиев, В.В. Черемин, Химия и технология топлив и масел, (12), 25 (1991).
4. А.А. Гуреев, В.С. Азеев, Автомобильные бензины. Свойства и применение (Нефть и газ, Москва 1996).
5. А.М. Данилов, Применение присадок в топливах для автомобилей (Химия, Москва, 2000).
6. Ф.С. Биктимиров, Ю.С. Горелов, Шестая Республиканская научно-техническая конференция «Проблемы углубления переработки нефти» (Уфа, 1985), с. 11.
7. Н.Ф. Богданов, А.Н. Переверзев, Депарафинизация нефтяных продуктов (Гостоптехиздат, Москва, 1961).
8. А.М. Марченко, І.В. Парсаданов, Л.Л. Товажнянський, А.Ф. Шеховцов, Двигуни внутрішнього згоряння (Наука, Київ, 2008).
9. В.Я. Чабанний, Паливно-мастильні та інші експлуатаційні матеріали (Центрально-Українське видавництво, Кіровоград, 2008).
10. Н.С. Шайхисламов, В.Е. Емельянов, С.Н. Онойченко и др., Пат. 2230775 Россия МПК7 С 10L 1/18, 1/22. Топливная композиция; заявник та патентовласник ООО «Шанс-М», № 2003105561/04; заявл. 28.02.03; опубл. 20.06.04, РЖХим 2004, 19П144П.
11. Schieler Leroy, Пат. 4668245 USA МКИ С 10 L 1/02. Fuel additive for use in alcohol fuels; заявник та патентовласник Texaco Inc., № 921860; заявл. 22.10.86; опубл. 26.05.87, РЖХим 1988, 4П361П.
12. W.M. Sweeney, Пат. 4395267 USA МКИ С 10 L 1/18. Novel method of extending a hydrocarbon fuel heavier than gasoline; заявник та патентовласник Texaco Inc., № 134036; заявл. 26.03.80; опубл. 26.07.83, РЖХим 1984, 10П296П.

13. H.A. Swith, Пат. 4394133 USA МКИ С 10 L 1/18. Alkyl acetates as phase separation in hydrocarbon fuel and ethanol mixtures; заявник та патентовласник The Chemical Co., № 353135; заявл. 01.03.82; опубл. 19.07.83, РЖХим 1984, 5П233П.
14. Ю.А. Бойко, Производство экологически чистой высокооктановой добавки к бензину, Химия и технология топлив и масел, (3), 15 (2002).
15. В.М. Капустин, Возникновение и развитие производства топливного этанола, Нефтепереработка и нефтехимия, (10), 48 (2010).
16. С.А. Карпов, Использование алифатических спиртов в качестве компонентов автомобильных бензинов, Нефтепереработка и нефтехимия, (12), 40 (2006).
17. С.Н. Онойченко, Вторая Международная научно-практическая конференция «Новые топлива с присадками» (Санкт-Петербург, 2002), с. 85.
18. О.Б. Шевченко, Застосування етанолу як компонента моторного палива, Вопросы химии и технологии, (6), 133 (2011).

*Рібун Вікторія Степанівна* – аспірант кафедри органічної та аналітичної хімії.

*Федорченко Софія Володимирівна* – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хімії.

*Курта Сергій Андрійович* – доктор технічних наук, професор кафедри органічної та аналітичної хімії.

## БЕЗПЕКА ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ

УДК 355.58(075)

В.В. Борик

### Прогнозування площі можливого хімічного забруднення з використанням середовища Visual Basic Application

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

Створено програмний код у середовищі Visual Basic Application для MS Office, що дозволяє автоматизувати розрахунок площі зони можливого хімічного забруднення під час аварій на хімічно небезпечних об'єктах з витоком хімічно небезпечних речовин.

**Ключові слова:** цивільний захист, безпека життєдіяльності, потенційно небезпечні об'єкти, об'єкти підвищеної небезпеки, аварії, хімічно небезпечні речовини, хімічно небезпечний об'єкт, зона хімічного забруднення, зона можливого хімічного забруднення, Visual Basic Application.

V.V. Boryk

### Prognostication of Areas of Possible Chemical Contamination of the Environment by Using Visual Basic Application

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

A code in Visual Basic Application environment for MS Office, which automates the calculation of the area of the zone of possible chemical contamination in accidents on chemically hazardous objects the diversion of chemically hazardous substances.

**Key words:** civil protection, safety, acute renal failure, accidents, chemically hazardous substances, chemically dangerous object, chemical pollution zone, the zone of possible chemical contamination, Visual Basic Application.

Стаття поступила до редакції 17.08.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

## Вступ

У зв'язку із швидким, прогресуючим зростанням антропогенного навантаження, зокрема галузей промисловості, що використовують у технологічних процесах хімічно небезпечні речовини (ХНР), все більш актуальним постає завдання розробки методів і засобів захисту людини і природного середовища від токсичної дії ХНР, особливо під час аварій на таких промислових потенційно небезпечних об'єктах (ПНО) чи об'єктах підвищеної небезпеки (ОПН), як підприємства хімічної, гірничої, гірничо-збагачувальної промисловості, металургії, виробництва кольорових металів, транспорт, інтенсивне сільськогосподарське виробництво, переробні підприємства, підприємства комунальної інфраструктури тощо [1-3].

## I. Методика прогнозування площі зони можливого хімічного забруднення з використанням Visual Basic Application (VBA)

До заходів, спрямованих на захист населення і персоналу від вражаючої дії токсичних речовин, відноситься оперативне прогнозування напряму, площі, швидкості поширення первинної і вторинної хмар ХНР, які залежать від багатьох чинників, зокрема: виду ХНР, класу токсичності, маси, загальної площі випаровування, напряму, швидкості вітру, температури повітря, коефіцієнту стійкості вертикального стовпа повітря (СВСП), відстаней до населених пунктів чи селітебних зон, щільності населення тощо [2].

Визначення геометричних розмірів зон хімічного забруднення за смертельними чи вражаючими токсодозами під час аварійного прогнозування здійснюється наступним чином.

Розмір зони можливого хімічного забруднення (ЗМХЗ) приймається як сектор кола, форма і розмір якого залежать від швидкості та напрямку вітру, і розраховується за емпіричною формулою:

$$S_{\text{ЗМХЗ}} = 8,72 \cdot 10^{-3} \cdot \Gamma^2 \cdot \varphi \text{ [км}^2\text{]}, \quad (1)$$

де  $\Gamma$  – глибина проникнення зони (с. 133 [2]);  
 $\varphi$  – коефіцієнт, який умовно дорівнює кутовому розміру зони (с. 136 табл. 4.5 [2]).

Для забезпечення швидкості та автоматизації обчислень ЗМХЗ під час оперативного прогнозування запропоновано використати Visual Basic Application для MS Office (Excel).

Алгоритм створення VBA script такий:

1. Укладають Userform, заповнюючи її об'єктами ComboBox, Label, TextBox CommandButton, та запрограмовують відповідні до цих об'єктів процедури (рис. 1).

2. Визначають параметри для розрахунку ЗМХЗ, які є множиною дискретних значень, а саме природа ХНР (хлор, амоніак), тип ВСПС (інверсія, ізотермія, конвекція тощо), маса ХНР (0,5, 1, 3, 5, 10, 20, 30, 50 т), швидкість вітру (1, 2, 3, 4 м/с), температура повітря (-20°, 0°, +20°, +40°C).

3. Для визначення глибини зони ураження згідно табличних даних [2] у залежності від вище наведених параметрів застосовують вкладену процедуру Select...Case, фрагмент коду якої подано на рис. 2.

```
Private Sub ComboBox1_Change()  
  
ComboBox2.Clear  
ComboBox3.Clear  
ComboBox4.Clear  
ComboBox5.Clear  
Label9.Caption = "виберіть дані і натисніть розрахувати"  
  
TextBox1 = "виберіть всі дані"  
  
'вибір виду ХНР  
  
With ComboBox2  
    .AddItem "Інверсія"  
    .AddItem "Ізотермія"  
    .AddItem "Конвекція"  
End With  
  
End Sub  
  
Private Sub ComboBox2_Change()  
  
ComboBox3.Clear  
ComboBox4.Clear  
ComboBox5.Clear  
Label9.Caption = " виберіть дані і натисніть розрахувати "  
  
Dim indexN888 As Integer  
indexN888 = ComboBox2.ListIndex  
Select Case indexN888  
Case Is = 0  
    TextBox5 = 0.081  
Case Is = 1  
    TextBox5 = 0.133  
Case Is = 2  
    TextBox5 = 0.235  
End Select
```

Рис. 1. Фрагмент коду процедур для об'єктів VBA.

```

Select Case index401 'присвоюємо Г в залежності від швидкості вітру
Case Is = 0
Dim index501 As Integer
index501 = ComboBox5.ListIndex 'присвоюємо Г в залежності від температури повітря
Select Case index501
Case Is = 0
TextBox1 = 2.65
Case Is = 1
TextBox1 = 2.85
Case Is = 2
TextBox1 = 3.15
End Select

```

Рис. 2. Фрагмент коду процедури Select...Case.

Небезпечна Хімічна Речовина (НХР):

ступінь вертикальної стійкості повітря (СВСП):

маса НХР, т:

швидкість вітру, м/с:

температура повітря, град С:

Глибина розповсюдження хмари забрудненого повітря у разі аварії на хімічно небезпечних об'єктах та транспорті (Г), км:

швидкість вітру для визначення коефіцієнта φ, м/с:

Коефіцієнт φ, який залежить від швидкості вітру:

Площа зони можливого хімічного забруднення  
Розрахувати

Площа зони можливого хімічного забруднення  $S_{ЗМХЗ} = 8,72 \cdot 10^{-3} \cdot G^2 \cdot \phi = 24,611328 \text{ км}^2$

Рис. 3. Форма користувача під час розрахунку площі ЗМХЗ.

Зазначимо, що, оскільки кількість значень для глибини проникнення зони (Г) складає 540 у залежності від параметрів, то необхідно процедуру вибору оформлювати за окремими підпрограмами.

У підсумку отримано Форму користувача VBA, вигляд якої подано на рис. 3.

У даній формі користувач, попередньо вибравши відомі параметри з випадючого списку ComboBox (природа, маса НХР, тип СВСП, швидкість вітру, температура повітря), має змогу миттєво розрахувати, згідно формули (1), площу зони можливого хімічного забруднення.

#### Література

1. М.І. Стебляк, Цивільна оборона та цивільний захист: Підручник (Київ, 2007).
2. В.І. Кошель, Г.Ю. Юрах, Р.Є. Грушевський, В.В. Борик, Цивільний захист: навчальний посібник (НАІР, Івано-Франківськ, 2014).
3. В.М. Шоботов, Цивільна оборона: Навчальний посібник (Київ, 2006).

**Борик Віктор Васильович** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри безпеки життєдіяльності.

## ПЛАСТИКИ СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

УДК 620.1:678.07:678.01

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Ю.Д. Пахомов

### Вплив кута орієнтації вуглецевого волокна на інтенсивність зношування карбоволокнитів та карботекстолітів

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна

Приведені результати досліджень впливу орієнтаційних структурних ефектів полімерних композитів на антифрикційні властивості та механізм зношування односпрямованих карбопластиків під час динамічного контакту з металевими поверхнями. Доведена оптимальна структура карбопластика та орієнтація шарів волокон та тканин у ньому відносно поверхні тертя і напрямку ковзання. Знайдені кореляційні зв'язки між кутом орієнтації вуглецевих волокон, твердістю контртіла і коефіцієнтом тертя та інтенсивністю об'ємного зношування полімерного композиту. Досліджено вплив схем армування волокнистими вуглецевими матеріалами полімерних композитів та схем контактування зразків таких композитів з поверхнею металевого контртіла на інтенсивність зношування пари тертя та на зміну параметрів мікрощорсткості металевої поверхні. Показано, що топографія поверхні металевого контртіла змінюється в процесі тертя карбопластиків з орієнтованими волокнами, але розподіл висот та кривин вершин мікронерівностей поверхні тертя значно віддалений від гавсівського розподілу і наближений до релєвського.

**Ключові слова:** карбонові волокна, інтенсивність зношування, композиційний полімерний матеріал, схеми армування шаруватих композитів, шорсткість, ізотропна поверхня, тертя, спектральна щільність, металеве контртіло, кривина поверхні, розподіл Гавса.

H.O. Sirenko, L.M. Soltys, Yu.D. Pakhomov

### Influence of Orientation Angle of Carbon Fiber on Intensity Wear of Carbo-Fiber Plastics and Carbo-Textolites

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine

Results of researches of influence orientation effects on the friction properties of carbon-plastics and wear mechanism of unidirectional carbon-plastics have been brought in a work. The optimal structure of carbon-plastics and fiber orientation layers in it relative to the surface friction and sliding direction have been provided. Correlation between the orientation angle of carbon fibers, the hardness counterface and coefficient of friction and intensity of surround wear of the polymer composite has been founded. The influence of schemes reinforcing by fibrous carbon materials of polymer composites and schemes contacting of samples of these composites with the surface of metal counterface on the intensity of wear of friction pair and on the changing of microroughness parameters of metal surface have been researched. It has been shown that the topography of metal counterface surface changes in friction carbon plastics with oriented fibers, but the allocation of heights and curvatures of microroughness peaks of friction surface far removed from the Gaussian allocation and close to Rayleigh allocation.

**Key words:** carbon fibers, the intensity of wear, composite polymer material, reinforcing of layered composites schemes, roughness, isotropic surface, friction, spectral density, metal counterface, curvature of surface, Gaussian allocation.

Стаття поступила до редакції 23.07.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

## Вступ

Встановлено [1], що інтенсивність зношування карбопластиків суттєво залежить від орієнтації волокон і шарів тканини та їх текстильних складових відносно поверхні тертя і вектора швидкості ковзання. Анізотропія властивостей однонаправлених волокнитів і текстолітів має місце для всіх схем досліджень. Для більшості з них зберігається орієнтаційне співвідношення за величинами коефіцієнтів тертя і інтенсивностей зношування. Але для певної частини досліджень зміна схеми фрикційних випробувань карбопластиків приводить до зміни орієнтаційних співвідношень, при цьому важливу роль грає кількість волокон в композиті і в контактних шарах матеріалу [1, 2]. У цих дослідженнях не врахована орієнтація волокон основи і підткання тканини або стрічки відносно поверхні тертя і вектора швидкості ковзання, відсутні дані, які дозволяють вибрати оптимальну схему армування.

Єдиного погляду на вплив кута орієнтації волокон, часу (шляху), навантаження і вектора швидкості ковзання на орієнтаційне співвідношення за зносостійкістю та коефіцієнтом тертя не виявлено [3]. Так, за даними [4] анізотропія структури карбопастика найбільш різко виявляється у початковому періоді ковзання. І, навпаки, за даними [5] із збільшенням шляху тертя анізотропія армування проявляється більш суттєво.

Під час дослідження антифрикційних властивостей односпрямованих карбопластиків вибрані відносно невеликі нормальні навантаження на зразок (від 1,5 до 20 Н), що не дозволяє зробити повний аналіз впливу навантаження на зносостійкість [4]. Вплив навантаження на інтенсивність зношування при постійному і змінному русі більш суттєвий, ніж на коефіцієнт тертя [4]. Анізотропія розташування волокон у композиті виявляється при малих питомих навантаженнях [4], а за даними [6] збільшення навантаження веде до різкого зносу і суттєвого збільшення орієнтаційних ефектів за зносостійкістю. За даними [4] зміна величини навантаження не приводить до порушення орієнтаційних співвідношень.

Суттєвим недоліком багатьох проведених досліджень є недотримання постійного теплового поля у процесі тертя та зношування. Підвищення температури в зоні контакту за рахунок тепла тертя приводить до неможливості порівняння результатів експериментів. Температура вносила суттєві зміни у величини зносу і коефіцієнта тертя карбопластиків. Різниця цих результатів також пов'язана з різними схемами і умовами дослідження.

### Мета даних досліджень полягала:

1) у розробці узагальнених схем армування і контактування зі спряженими поверхнями орієнтованих карбопластиків з вуглецевими волокнами короткої та нескінченної довжини, у яких є або відсутня шаруватість відносно площини тертя і

напрямку ковзання, що дозволяє провести системний аналіз результатів дослідження механізму зношування карбопластиків;

2) у дослідженні та узагальненні впливу кута орієнтації вуглецевих волокон у різних текстильних формах наповнювачів полімерів відносно суміжної поверхні тертя та вектора швидкості на величину коефіцієнта тертя та інтенсивність зношування карбоволокнитів і карботекстолітів під час динамічного контакту з металевими поверхнями криць;

3) у дослідженні впливу схем армування полімерних композитів волокнистими вуглецевими матеріалами різної текстильної форми та схем контактування зразків таких композитів з поверхнею металевого контртіла на інтенсивність зношування пари тертя та на зміну параметрів мікрошорсткості металевої поверхні зі сталі 45 – щільності ймовірностей розподілу висот вершин та середньої кривини у вершинах мікронерівностей – під час тертя та зношування.

## I. Схеми армування шаруватих композитів та їх контактування зі спряженими поверхнями

**1.1. Для орієнтації волокон відносно площини ковзання і вектора швидкості в зарубіжній літературі [1-6] прийняті такі позначення:** напрям **N** – волокна спрямовані перпендикулярно поверхні тертя і вектору швидкості; напрям **L** – волокна спрямовані рівнобіжно поверхні тертя і вектору швидкості; напрям **T** – волокна спрямовані рівнобіжно поверхні тертя, але перпендикулярно вектору швидкості. Така схема далеко не вичерпує всі можливі випадки орієнтації волокон та шарів тканини і стрічок відносно поверхні тертя та вектора швидкості.

Введемо позначення напрямку волокон в орієнтованому волокнистому композиті, який не має шаруватості відносно площини тертя (перша літера) та напрямку ковзання (друга літера):

**LL** – волокна спрямовані рівнобіжно до поверхні тертя (L) і вектору швидкості (L);

**LT** – волокна спрямовані рівнобіжно до поверхні тертя (L) і перпендикулярно до вектору швидкості (T);

**NN** – волокна спрямовані перпендикулярно до поверхні тертя (N) і перпендикулярно до вектору швидкості (N).

**1.2. Для шаруватих композитів введемо чотири літери:** перша і друга літери позначають орієнтацію шару волокон відносно поверхні тертя і вектора швидкості відповідно; третя і четверта – орієнтацію шару волокон відносно поверхні тертя і вектора швидкості відповідно [7-10].

Так, сполучення індексів RRRR характеризує схему армування композиту з короткими волокнами, які хаотично розташовані у просторі. Такий композит можна виготовити, якщо до зразка не прикладати спрямоване зусилля формування [7-10].

**1.3. Шаруваті композити з хаотичним розташуванням** коротких або довгих волокон у шарі можна виготовити також під час спрямованого зусилля формування відносно шарів волокон. Наприклад, під час пресування композиції короткі волокна розташовуються хаотично в шарі, який перпендикулярний зусиллю пресування. Такі схеми реалізуються під час армування матриці вуглецевим або синтетичним папером.

Для таких композитів введемо три схеми армування (тут літера R вказує на випадковий кут нахилу волокон відносно поверхні тертя і вектора швидкості) [7-10]:

**LLLR** – шари волокон спрямовані паралельно поверхні тертя (L) і вектору швидкості (L), а самі волокна шару – рівнобіжно поверхні тертя (L) і не мають певної спрямованості до вектора швидкості (R);

**NNRR** – шари волокон спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (N) і вектору швидкості (N), а самі волокна хаотично розташовані відносно поверхні тертя (R) і вектора швидкості (R);

**NLRR** – шари волокон спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (N) і паралельно вектору швидкості (L), але самі волокна не мають певної орієнтації відносно поверхні тертя (R) і вектора швидкості (R).

**1.4. Для односпрямованих шаруватих композитів, які виготовляють із стрічок, введемо такі схеми армування [7-10]:**

**LLLL** – шари волокон стрічки спрямовані паралельно поверхні тертя (L) і вектору швидкості (L), а самі волокна – рівнобіжно поверхні тертя (L) і вектору швидкості (L);

**LLLT** – шари волокон стрічки спрямовані паралельно поверхні тертя (L) і вектору швидкості (L), а самі волокна – рівнобіжно поверхні тертя (L) і прямолинійно до вектору швидкості (T);

**NLLL** – шари волокон стрічки спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (N) і паралельно вектору швидкості (L), а самі волокна – рівнобіжно поверхні тертя (L) і вектору швидкості (L);

**NNLT** – шари волокон стрічки спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (N) і вектору швидкості (N), а самі волокна – рівнобіжно поверхні тертя (L) і прямолинійно до вектору швидкості (T);

**NNNN** – шари волокон стрічки спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (N) і вектору швидкості (N), а самі волокна – прямолинійно до поверхні тертя (N) і вектору швидкості (N);

**NLNN** – шари волокон стрічки спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (N) і паралельно вектору швидкості (L), а самі волокна – прямолинійно до поверхні тертя (N) і вектору швидкості (N).

**1.5. Для шаруватих композитів на тканинній основі** (текстолітів) введемо шість літер для позначення схем армування: перша і друга літери позначають орієнтацію шару тканини відносно поверхні тертя і вектора швидкості відповідно; третя і четверта літери – орієнтацію волокон основи

тканини відносно поверхні тертя і вектора швидкості відповідно; п'ята і шоста літери – орієнтацію волокон підткання відносно поверхні тертя і вектора швидкості відповідно. Таким чином, позначення схем армування для текстолітів читаються так [7-10] (рис. 1):

**NNLT(NT)** – шари тканини спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (N) і вектору швидкості (N), волокна основи тканини – рівнобіжно поверхні тертя (L) і прямолинійно до вектору швидкості (T), а волокна підткання – прямолинійно до поверхні тертя (N) і вектору швидкості (T);

**NNLL(NT)** – шари тканини спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (N) і паралельно вектору швидкості (L), волокна основи тканини – рівнобіжно поверхні тертя (L) і вектору швидкості (L), а волокна підткання – прямолинійно до поверхні тертя (N) і вектору швидкості (T);

**NNNN(LT)** – шари тканини спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (N) і вектору швидкості (N), волокна основи тканини – прямолинійно до поверхні тертя (N) і вектору швидкості (N), а волокна підткання – рівнобіжно поверхні тертя (L) і прямолинійно до вектору швидкості (T);

**NLNN(LL)** – шари тканини спрямовані перпендикулярно поверхні тертя (N) і паралельно вектору швидкості (L), волокна основи тканини – прямолинійно до поверхні тертя (N) і вектору швидкості (N), а волокна підткання – рівнобіжно поверхні тертя (L) і вектору швидкості (L);

**LLLL(LL)** – шари тканини спрямовані паралельно поверхні тертя (L) і вектору швидкості (L), волокна основи тканини – рівнобіжно поверхні тертя (L) і прямолинійно до вектору швидкості (T), а волокна підткання – рівнобіжно поверхні тертя (L) і вектору швидкості (L);

**LLLL(LT)** – шари тканини спрямовані паралельно поверхні тертя (L) і вектору швидкості (L), волокна основи тканини – рівнобіжно поверхні тертя (L) і вектору швидкості (L), а волокна підткання – рівнобіжно поверхні тертя (L) і прямолинійно до вектору швидкості (T).

## II. Вплив кута орієнтації вуглецевого волокна на інтенсивність зношування

**2.1. Вплив напрямків пресування та нормального навантаження на зношування зразків на основі політетрафторетилену (ПТФЕ), наповненого 20% карбонізованих (кінцева температура термообробки ГЦ-волокна 1123K у CH<sub>4</sub>) вуглецевих волокон УТМ-8, розподілених за довжинами за законом Вейбулла в межах 20-1200 мкм з основною фракцією 50-150 мкм (діаметром волокон 10-12 мкм), визначали на машині тертя ХТІ-72 за схемою контакту «площина-площина» (зразки діаметром 10 мм, висотою 15 мм) за питомим навантаженням 3 МПа, швидкістю ковзання V = 1,3 м/с по**

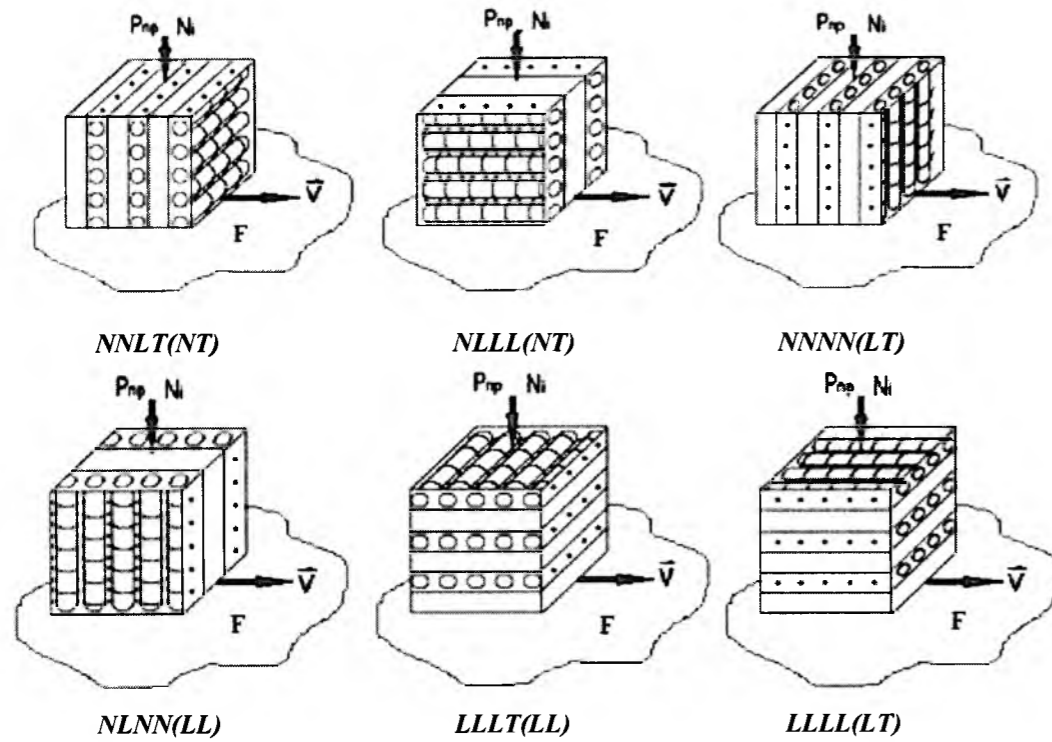


Рис. 1. Схеми армування шаруватих композитів на тканинній основі та їх контактування зі спряженими поверхнями (F).  $P_{пр}$  – напрямок зусилля пресування;  $N_i$  – напрямок дії нормального навантаження на один зразок;  $\vec{v}$  – вектор швидкості ковзання.

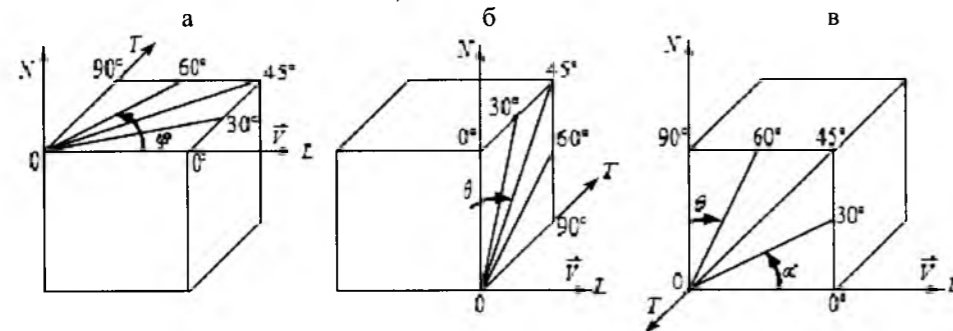


Рис. 2. Кути орієнтації вуглецевого волокна у площинах LOT (а), NOT (б) та NOL (в) відносно площини контакту з металевим контртілом та вектору швидкості ( $\vec{v}$ ).

криці 45 (НВ 4,5 ГПа;  $R_{a0} = 0,2$  мкм), за температури поверхні  $T = 373 \pm 1$  К.

Для ПТФЕ карбопластиків з короткими волокнами і хаотичним їх розподілом у шарі, утвореному перпендикулярно напрямку пресування, знайдено (табл. 1), що орієнтація шару волокон впливає на зношування під час стаціонарного процесу. Орієнтація шарів волокон відносно поверхні тертя мало впливає на зношування, а при паралельному розташуванні волокон спостерігається мінімальне зношування.

**2.2. Результати оцінки впливу кута орієнтації вуглецевого високомодульного волокна ВМН-4 типу НМ у площинах LOT, NOT та NOL (рис. 2) на інтенсивність зношування карбопластика на основі епоксидної ЕД-20 + фенолформальдегідної РФН-60 смол (1:1) приведені в табл. 2. Результати експерименту отримані за однаковими схемами випробувань («площина-площина»), об'ємній температурі  $323 \pm 1$  К, за нормального навантаження**

$N_i = 100$  Н на один зразок і швидкості ковзання 0,5 м/с та шляху тертя  $S_1 = 0 - 100$  км і  $S_2 = 100 - 200$  км.

Таблиця 1  
Вплив орієнтації коротких волокон на зношування ПТФЕ-композиту з 20 % карбонізованого волокна УТМ-8

Схеми армування та випробувань	Інтенсивність об'ємного зношування $I, \times 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$ на шляху тертя	
	0 – 50 км	50 – 300 км
NLN <sub>R</sub> N <sub>R</sub>	6,8 ± 0,6	4,0 ± 0,3
NNN <sub>R</sub> N	6,3 ± 0,5	3,4 ± 0,2
LLL <sub>R</sub>	5,5 ± 0,5	2,5 ± 0,2

Таблиця 2  
Вплив кута орієнтації вуглецевих волокон на інтенсивність об'ємного зношування карбопластика на основі епоксидної + фенолформальдегідної (1:1) смол + 55% графітованого волокна ВМН-4 (нм)

Площина орієнтації	Напрямок орієнтації	Інтенсивність зношування, $I, \times 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$ на шляху тертя	
		0 - 100 км	100 - 200 км
LOT	LL <sub>0°</sub> =LL	15,5	13,811
LOT	LL <sub>30°</sub>	13,8	6
LOT	LL <sub>45°</sub>	10,6	9,2
LOT	LL <sub>60°</sub>	9,1	6,6
LOT	LL <sub>90°</sub> =LL	7,3	4,8
NOT	N <sub>0°</sub> N=NN	8,1	11,4
NOT	N <sub>30°</sub> N	6,2	8,5
NOT	N <sub>45°</sub> N	4,7	7,4
NOT	N <sub>60°</sub> N	6,5	6,2
NOT	N <sub>90°</sub> N=LT	7,3	4,8
NOL	N <sub>-90°</sub> L <sub>180°</sub> =LL	15,5	13,8
NOL	N <sub>-60°</sub> L <sub>150°</sub>	12,3	10,3
NOL	N <sub>-45°</sub> L <sub>135°</sub>	10,1	6,5
NOL	N <sub>-30°</sub> L <sub>120°</sub>	9,4	8,7
NOL	N <sub>0°</sub> L <sub>90°</sub> =NN	8,1	11,4
NOL	N <sub>30°</sub> L <sub>60°</sub>	8,8	8,2
NOL	N <sub>45°</sub> L <sub>45°</sub>	9,6	6,4
NOL	N <sub>60°</sub> L <sub>30°</sub>	11,9	10,5
NOL	N <sub>90°</sub> L <sub>0°</sub> =LL	15,5	13,8

Як видно з табл. 2, зміна кута орієнтації від 0° до 90° відносно вектора швидкості у площині LOT за паралельною орієнтацією волокон відносно площини ковзання приводить до зменшення інтенсивності зношування. При зміні кута орієнтації волокон у площині NOT інтенсивність зношування карбопластика залежить від шляху тертя (табл. 2): на дільниці 0-100 км мінімальне зношування спостерігається при куті орієнтації 45°; на дільниці 100 - 200 км зношування монотонно зменшується від NN до LT-орієнтації.

При зміні кута орієнтації волокон у площині NOL від 0° до 180° та від -90° до +90° інтенсивність зношування карбопластика зменшується від LL до NN – орієнтації за гострокутового та тупокутового напрямків ковзання волокон при  $S_1 = 0 - 100$  км. У той же час при  $S_2 = 100-200$  км інтенсивність зношування проходить через мінімум за 45° гострокутовому та тупокутовому напрямку ковзання волокон.

Визначали лінійні і нелінійні кореляційні зв'язки між випадковими величинами – кутом орієнтації вуглецевих волокон ( $\alpha$ ) та інтенсивностями

зношування [ $I, \times 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$ ] зразків карбокомпозиту на шляхах тертя  $S_1=0-100$  км та  $S_2=100-200$  км для площин LOT (рис. 2): LOT (а), NOT (б), NOL (в) за результатами випробування (табл. 2).

Вибірковий коефіцієнт кореляції  $r_p$ , статистики  $t_p$  та  $z_p$  розраховували за [11-13]. Висували нульову гіпотезу [11]:

$$H_0: \rho = 0$$

$$\uparrow$$

$$r_p \neq 0 \quad (1)$$

(рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції за оцінкою вибіркового коефіцієнта кореляції ( $r_p$ ), тобто відсутності надійного лінійного зв'язку).

Нульову гіпотезу  $H_0$  перевіряли за такими критеріями: критичного коефіцієнта кореляції ( $r_{кр}$ ) [12-13], Стьюдента ( $t_T$ ) [13] і перетворенням Фішера ( $z_T$ ) [11, 13], використовуючи при цьому добуток ( $z_T \cdot \sigma_z$ ) [11] за рівнянням значущості  $\beta_1=0,05$  та  $\beta_2=0,01$ .

Оцінки ступенів лінійності ( $\xi_1$ ) і нелінійності ( $\xi_2$ ) кореляційних зв'язків розраховували за формулами, використовуючи:

- критичний коефіцієнт кореляції:

$$\xi_1(r) = \frac{r_p}{r_{kp}}; \quad \xi_2(r) = \frac{r_{kp}}{|r_p|}; \quad (2)$$

- теоретичне значення розподілу Стьюдента:

$$\xi_1(t) = \frac{|t_p|}{t_T}; \quad \xi_2(t) = \frac{t_T}{|t_p|}; \quad (3)$$

- z – перетворення Фішера:

$$\xi_1(z) = \frac{|z_p|}{(z_T \cdot \sigma_z)}; \quad \xi_2(z) = \frac{(z_T \cdot \sigma_z)}{|z_p|}. \quad (4)$$

Результати розрахунків зведені в табл. 3-5. Як видно з табл. 3-5, за всіма критеріями [ $r_{kp}$ ,  $t_T$ , ( $z_T \cdot \sigma_z$ )] та рівнями значущості  $\beta_1=0,05$  і  $\beta_2=0,01$  за силою кореляційних зв'язків спостерігаються такі мініорантні ряди:

- за рівнями лінійності:**

$$(\alpha - I_2)(\text{NOT}) > (\alpha - I_2)(\text{LOT}) > (\alpha - I_1)(\text{LOT}) >> (\alpha - I_1)(\text{NOT}) > (\alpha - I_1)(\text{NOL}) >> (\alpha - I_2)(\text{NOL}); \quad (5)$$

(жирним шрифтом виділені статистично значущі лінійні зв'язки)

- за рівнями нелінійності:**

$$(\alpha - I_2)(\text{NOL}) >> (\alpha - I_1)(\text{NOL}) > (\alpha - I_1)(\text{NOT}) >> (\alpha - I_1)(\text{LOT}) \approx (\alpha - I_2)(\text{LOT}) \approx (\alpha - I_2)(\text{NOT}); \quad (6)$$

(жирним шрифтом виділені статистично значущі нелінійні зв'язки)

Таблиця 3

Значущість коефіцієнта кореляції за критичним коефіцієнтом кореляції ( $r_{kp}$ ) за результатами табл. 2

Площина армування (зв'язок)	$r_p$	$r_{kp}$	$\xi_1(r)$	$\xi_2(r)$
$\beta_1 = 0,05$				
LOT ( $\alpha - I_1$ )	-0,9744	0,878	1,1098	0,9011
LOT ( $\alpha - I_2$ )	-0,9825	0,878	1,1190	0,8936
NOT ( $\alpha - I_1$ )	-0,18401	0,878	0,2096	4,7715
NOT ( $\alpha - I_2$ )	-0,9869	0,878	1,1240	0,8897
NOL ( $\alpha - I_1$ )	0,04827	0,666	0,0725	13,7974
NOL ( $\alpha - I_2$ )	0,0056	0,666	0,0084	118,9286
$\beta_2 = 0,01$				
LOT ( $\alpha - I_1$ )	-0,9744	0,960	1,015	0,9852
LOT ( $\alpha - I_2$ )	-0,9825	0,960	1,0234	0,9771
NOT ( $\alpha - I_1$ )	-0,18401	0,960	0,1917	5,21711
NOT ( $\alpha - I_2$ )	-0,9869	0,960	1,0280	0,97274
NOL ( $\alpha - I_1$ )	0,04827	0,800	0,06034	16,5734
NOL ( $\alpha - I_2$ )	0,0056	0,800	0,0070	142,857

Таблиця 4

Значущість коефіцієнта кореляції за перетворенням Фішера (z) за результатами табл. 2

Площина армування (зв'язок)	$r_p$	$z_p$	$z_T$	$z_T \cdot \sigma$	$\xi_1(z)$	$\xi_2(z)$
$\beta_1 = 0,05$						
LOT ( $\alpha - I_1$ )	-0,9744	-2,1727137	1,96	1,385929	1,5677	0,6379
LOT ( $\alpha - I_2$ )	-0,9825	-2,3649565	1,96	1,385929	1,7064	0,5860
NOT ( $\alpha - I_1$ )	-0,18401	-0,1861301	1,96	1,385929	0,1343	7,4460
NOT ( $\alpha - I_2$ )	-0,9869	-2,5108593	1,96	1,385929	1,8117	0,5520
NOL ( $\alpha - I_1$ )	0,04827	0,0483075	1,96	0,800167	0,0604	16,5640
NOL ( $\alpha - I_2$ )	0,0056	0,0056001	1,96	0,800167	0,0070	142,8854
$\beta_2 = 0,01$						
LOT ( $\alpha - I_1$ )	-0,9744	-2,1727137	2,58	1,824335	1,1910	0,8397
LOT ( $\alpha - I_2$ )	-0,9825	-2,3649565	2,58	1,824335	1,2963	0,7714
NOT ( $\alpha - I_1$ )	-0,18401	-0,1861301	2,58	1,824335	0,1020	9,8014
NOT ( $\alpha - I_2$ )	-0,9869	-2,5108593	2,58	1,824335	1,3763	0,7266
NOL ( $\alpha - I_1$ )	0,04827	0,0483075	2,58	1,053281	0,0459	21,8037
NOL ( $\alpha - I_2$ )	0,0056	0,0056001	2,58	1,053281	0,0053	188,0839

Таблиця 5  
Значущість коефіцієнта кореляції за критерієм Стьюдента (t) за результатами табл. 2

Площина армування (зв'язок)	$t_p$	$t_T$	$\xi_1(t)$	$\xi_2(t)$
$\beta_1 = 0,05$				
LOT ( $\alpha - I_1$ )	-7,5069	3,182	2,3592	0,4239
LOT ( $\alpha - I_2$ )	-9,1362	3,182	2,8712	0,3483
NOT ( $\alpha - I_1$ )	-0,3243	3,182	0,1019	9,8134
NOT ( $\alpha - I_2$ )	-10,5952	3,182	3,3297	0,3003
NOL ( $\alpha - I_1$ )	0,1279	2,365	0,0541	18,4969
NOL ( $\alpha - I_2$ )	0,0148	2,365	0,0063	159,6200
$\beta_2 = 0,01$				
LOT ( $\alpha - I_1$ )	-7,5069	5,841	1,28520	0,7781
LOT ( $\alpha - I_2$ )	-9,1362	5,841	1,5642	0,63932
NOT ( $\alpha - I_1$ )	-0,3243	5,841	0,0555	18,0138
NOT ( $\alpha - I_2$ )	-10,5952	5,841	1,8139	0,5513
NOL ( $\alpha - I_1$ )	0,1279	3,499	0,0365	27,3660
NOL ( $\alpha - I_2$ )	0,0148	3,499	0,00423	236,1566

Тобто, кореляційні зв'язки між кутом орієнтації вуглецевих волокон у площинах NOT і LOT та інтенсивністю зношування композиту на шляху тертя  $S_2 = 100-200$  км, а також між кутом орієнтації вуглецевих волокон у площині LOT та інтенсивністю зношування композиту на шляху тертя  $S_1 = 0 - 100$  км статистично значущі лінійні, при цьому ступені лінійності зв'язку становлять: 1,11-3,33 за  $\beta_1=0,05$  та 1,02-1,81 за  $\beta_2=0,01$ .

Кореляційні зв'язки між кутом орієнтації вуглецевих волокон у площині NOL та інтенсивністю зношування композиту на шляху тертя  $S_2 = 100-200$  км статистично значимі нелінійно, при цьому спостерігається максимальний ступінь нелінійності зв'язку: 118,93-159,62 за  $\beta_1=0,05$  та 142,86-236,16 за  $\beta_2=0,01$ , а кореляційні зв'язки між кутом орієнтації волокон у площинах NOL і NOT та інтенсивністю зношування композиту на шляху тертя  $S_1 = 0 - 100$  км теж нелінійні зі ступенями нелінійності в межах: 4,77-18,50 за  $\beta_1=0,05$  та 5,22-27,36 за  $\beta_2=0,01$ .

### III. Вплив орієнтації вуглецевих волокон і тканин на зношування та зміну шорсткості поверхні

#### 3.1. Матеріали.

Для оцінки впливу орієнтації наповнювача відносно площини ковзання, вектора швидкості та його текстильної форми на інтенсивність зношування і коефіцієнт тертя досліджені карбопластики, які армовані волокнистим (С-50), стрічковим (НВМ-55) та тканинним (Т-1/0) наповнювачами. Композит С-50 був виготовлений на основі епоксидної смоли + 50% низькомодульного волокна

гравлен (LM) з хаотичним розташуванням у напрямку X і Y; композит НВМ-55 – на основі епоксидної + фенолформальдегідної смоли (1:1) + 55% графітованої стрічки ЛУ-2 з високоміцними волокнами (НТ); композит Т-1/0 – на основі епоксидної смоли + 60% тканини УУТ-2 з волокнами середньої міцності (МТ).

#### 3.2. Методика дослідження.

Вивчалася зміна шорсткості поверхні з використанням теорії випадкового поля [14-89].

**1) Методика дослідження триботехнічних властивостей на машині тертя ХТІ-72 [14].**

Полімерні зразки у вигляді паралелепіпедів з площиною контактної поверхні 10x10 мм і висотою 15 мм після токарної обробки та фрезерування, послідовно припрацьовували на шліфувальній шкурці та металевому контртілі до досягнення приблизно 100% площі контакту. Металево контртілі шліфували, а потім обробляли на шліфувальній шкурці у випадкових напрямках (для того, щоб отримати поверхню, яка була би близькою до ізотропної). Після припрацювання полімерних зразків металеве контртілі знову припрацьовували на шліфувальній шкурці.

**Перша серія випробувань.** Дослідження проводили за схемою [I-5] [14] при швидкості ковзання  $V=0,54$  м/с, питомому навантаженню  $P=2$  МПа по сталі 45 (НВ 4,35 ГПа; середнє арифметичне відхилення профілю вихідної поверхні  $Ra_0=0,35$  мкм) на шляху тертя  $S_1=0...100$  км (С-50; Т-1/0) та  $S_2=0...500$  км (НВМ-55). Температура спряженої поверхні підтримувалась у межах  $T=373 \pm 2$  К протічною водою, яка нагніталася через порожнину металевого контртілі за допомогою авторегулюючого термостату. Температура металеві поверхні контртілі визначалася термомпарою ХК на відстані





Досліджували карботекстоліт на основі епоксидної смоли + 60% вуглецевої тканини УУТ-2 ( $T_k=1120\text{ K}$ ). Результати експерименту обробляли по методу напівблочних планів першого порядку. Рівняння інтенсивності зношування ( $\times 10^{-6}\text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$ ) має вигляд:

$$I = 6,45 + 2,813X_1 - 1,713X_2 + 2,097X_3 + 2,623X_4 - 1,977X_5 - 1,633X_6 \quad (16)$$

Ранжування факторів за методом випадкового балансу і рівнях значущості дозволило отримати таку нерівність:

$$X_1 > X_4 > X_3 > X_6 > X_2 > X_5 \quad (17)$$

Таким чином, встановлено, що визначальний вплив на зношування карботекстоліту мають два фактори: орієнтація шарів тканини відносно площини ковзання і орієнтація волокон основи відносно площини ковзання і вектора швидкості.

За планом (табл. 7) досліджено також вплив напрямку шарів вуглецевої тканини і волокон на антифрикційні властивості карботекстоліту на основі алюмофенілсилоксанової + епоксидної смол + 60% графітованої тканини ТГН-2м типу LM ( $T_k=2670\text{ K}$ ) із гідратцелюлози з низькомодульними волокнами при терті по титановому ступу ПТ-3В ( $Ra_0=0,24\text{ мкм}$ ) у модельній океанській воді [склад (г/л): 26,518 NaCl + 2,447 MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O + 6,765 MgSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O + 2,252 CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O + 0,725 KCl + 0,202 NaHCO<sub>3</sub> + 0,083 NaBr] при  $P=2\text{ МПа}$ ;  $V=0,3\text{ м/с}$ ;  $T=306\pm 2\text{ K}$ ;  $S=10\text{ км}$ . При цьому значення критеріїв гідродинамічних ефектів склали  $S_h=7,6\text{х}10^{-13}\text{ м}^2$ ;  $S_m=1,7\cdot 10^{-8}$ ;  $S_e=1,9\cdot 10^{-5}\text{ Н} [90]$ .

Коефіцієнт тертя карботекстоліту для різних схем випробувань змінюється від 0,13 до 0,27, середнє квадратичне відхилення профілю поверхні  $Rq$  ступу ПТ-3В у кінці тертя – від 0,75 до 1,87 мкм. При введенні у карботекстоліт порошка ПТФЕ коефіцієнт тертя мало залежав від розташування шарів тканини та волокон і дорівнював 0,21-0,23, а середнє квадратичне відхилення профілю поверхні ( $Rq=0,19-0,28\text{ мкм}$ ) ступу ПТ-3В у кінці тертя наближалось до вихідного ( $Rq=0,30\text{ мкм}$ ).

Обробка експериментальних даних дозволила отримати рівняння інтенсивності зношування ( $\times 10^{-6}\text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$ ):

$$I_1 = 11,967 - 1,269X_1 - 1,473X_2 - 3,314X_3 - 5,225X_4 + 2,045X_5 + 3,753X_6 \quad (18)$$

$$I_2 = 8,633 - 1,865X_1 - 1,366X_2 - 3,07X_3 - 4,254X_4 + 1,205X_5 + 2,89X_6 \quad (19)$$

• для карботекстоліту з домішкою 14% порошку ПТФЕ:

$$I_1 = 18,590 - 1,477X_1 - 2,277X_2 + 0,285X_3 + 1,167X_4 - 1,767X_5 - 3,443X_6 \quad (20)$$

$$I_2 = 10,077 - 0,261X_1 - 0,527X_2 - 0,028X_3 + 0,275X_4 - 0,234X_5 - 0,801X_6 \quad (21)$$

де інтенсивність зношування відповідає шляху тертя  $I_1$  ( $S=0-5\text{ км}$ );  $I_2$  ( $S=5-10\text{ км}$ ).

Для карботекстоліту величина лінійних ефектів складає максимум 50% і мінімум 11% від середнього ефекту. Для карботекстоліту з домішкою 14% порошку ПТФЕ величина лінійних ефектів складає максимум 18% і мінімум 0,3% від середнього ефекту. Таким чином, введення порошку ПТФЕ в карботекстоліт зменшує вплив орієнтації шарів тканини і волокон на процеси зношування карботекстоліту.

Ранжування факторів за методом випадкового балансу і рівнях значущості дозволило отримати такі нерівності за інтенсивністю зношування (у ряду зліва направо інтенсивність зношування зменшується):

• для вихідного карботекстоліту (без домішок):

$$I_1: X_4 > X_6 > X_3 > X_5 > X_2 > X_1; \quad (22)$$

$$I_2: X_4 > X_3 > X_6 > X_1 > X_2 > X_5; \quad (23)$$

• для карботекстоліту з домішкою 14% порошку ПТФЕ:

$$I_1: X_6 > X_2 > X_5 > X_1 > X_4 > X_3; \quad (24)$$

$$I_2: X_6 > X_2 > X_4 > X_1 > X_5 > X_3. \quad (25)$$

Для вихідного карботекстоліту максимальний вплив на інтенсивність зношування надає орієнтація волокон основи відносно напрямку ковзання, потім – орієнтація волокон основи відносно поверхні тертя, а мінімальний – орієнтація шарів тканини. Під час введення порошку ПТФЕ в карботекстоліт вплив орієнтації тканини відносно напрямку ковзання збільшується.

При переході від паралельного до перпендикулярного напрямку волокон основи і шарів тканини і, навпаки, від перпендикулярного до паралельного напрямку волокон підткання відносно поверхні тертя і напрямку ковзання знос зменшується. При терті карботекстоліту з домішкою порошку ПТФЕ для напрямку шарів тканини ця закономірність зберігається, а для орієнтації волокон змінюється.

## II. Дослідження топографії поверхні металевого контртіла в процесі тертя карбопластиків з орієнтованими волокнами.

Досліджували зміну розподілу щільності ймовірностей висот вершин  $p(\epsilon_1')$  і середньої кривини у вершинах мікронерівностей  $H(\epsilon_1')$  сталеві поверхні на шляху тертя 0...400 км до і після тертя та зношування без мащення карбопластика [на основі епоксидної + фенолформальдегідної смол та вуглецевої стрічки ЛУ-2 з волокнами НМ, які орієнтовані у напрямках LLLL, LLLT, NNNN] за другою серією випробувань.

Розрахункові формули приведені в [70] для щільності ймовірностей розподілу висот вершин ізотропної поверхні та в [69] для розподілу середньої кривини у вершинах мікронерівностей, де  $\epsilon_1'$  – нормована безрозмірна висота мікронерівностей.

Як видно з рис. 3, розподіл щільності ймовірностей розподілу висот вершин поверхні сталі 45 із збільшенням шляху тертя змінюється по-різному для кожної із орієнтації волокон.

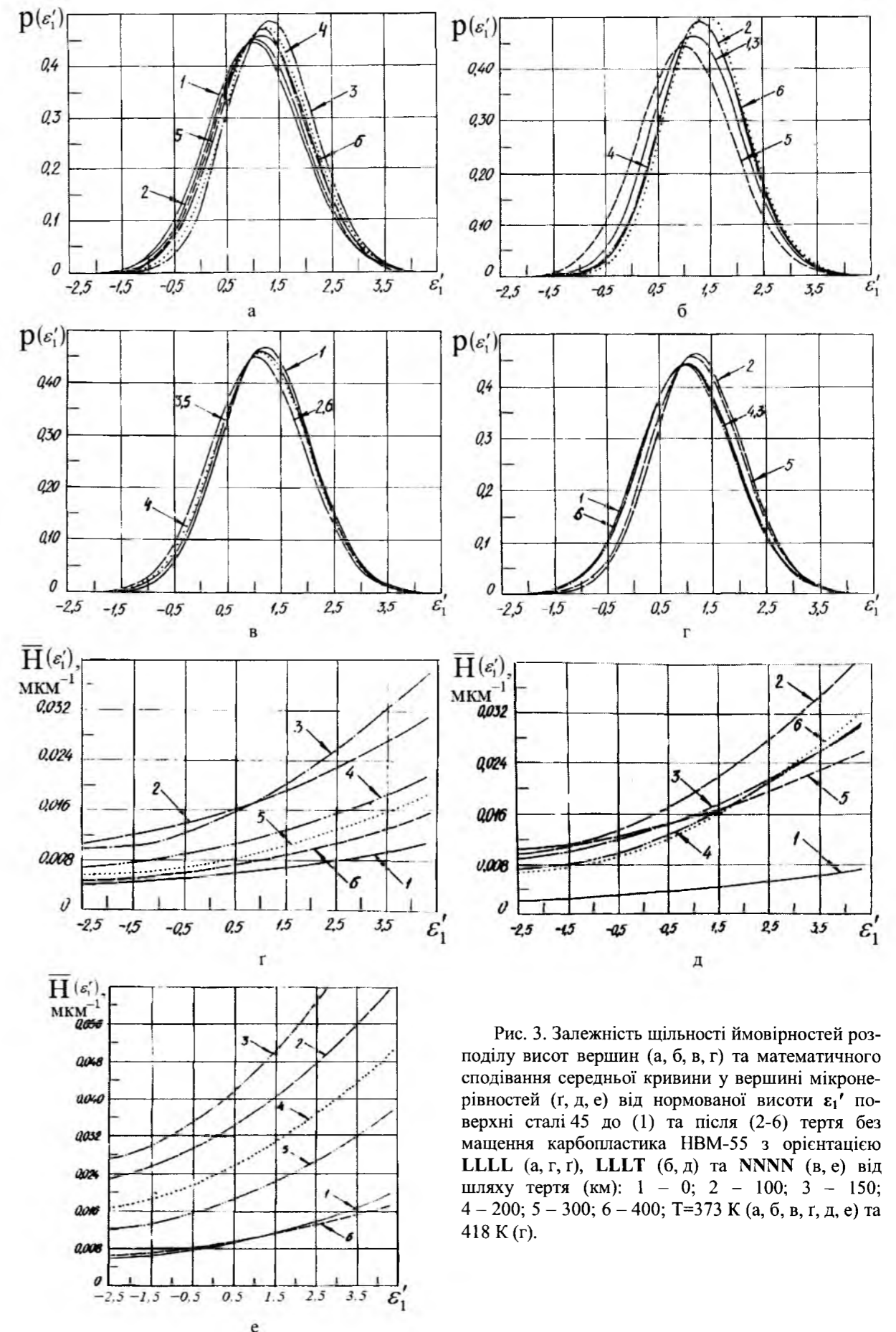


Рис. 3. Залежність щільності ймовірностей розподілу висот вершин (а, б, в, г) та математичного сподівання середньої кривини у вершині мікронерівностей (г, д, е) від нормованої висоти  $\epsilon_1'$  поверхні сталі 45 до (1) та після (2-6) тертя без мащення карбопластика НВМ-55 з орієнтацією LLLL (а, г, г), LLLT (б, д) та NNNN (в, е) від шляху тертя (км): 1 – 0; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200; 5 – 300; 6 – 400;  $T=373\text{ K}$  (а, б, в, г, д, е) та 418 K (г).



34. В.Т.Фонотов, И.А. Вяткин, Ю.В. Волков, Проблемы трения и изнашивания, (4), 66 (1973).
35. Я. Цуан, С.А. Чижик, Ю.М. Плескачевский, А.Л. Зайцев, Трение и износ, 28 (1), 77 (2007).
36. И.Х. Чеповецкий, В.И. Левитас, С.А. Ющенко, Трение и износ, 7 (5), 841 (1986).
37. И.Х. Чеповецкий, В.Л. Стрижаков, Трение и износ, 2 (5), 928 (1981).
38. А.А. Чернов, БСЭ, (13), 435 (1973).
39. В.М. Шавелин, А.С. Щеглов, Трение и износ, 7 (1), 148 (1986).
40. И.Б. Шендеров, А.С. Духанин, В.А. Калинов, Трение и износ, 10 (2), 313 (1989).
41. В.Г. Щербинский, Трение и износ, 12 (6), 1133 (1991).
42. М.О. Якобсон, Качество поверхности деталей машин, (5), 120 (1961).
43. V.M. Varanov, E.M. Kudryavstev, G.A. Sarychev, A.Z. Stopuga, Friction and wear, 24 (2), 139 (2002).
44. A.Ya. Grigoriev, K.-L. Cho, N.K. Myshkin, Friction and wear, 22 (2), 128 (2000).
45. V.S. Kharchenkov, V.A. Pogonyshchev, V.I. Lemeshko, Friction and wear, 21 (1), 91 (1999).
46. A.A. Khmyl, A.P. Dostanko, V.G. Anisimovich, S.A. Chizhik, Friction and wear, 18 (4), 491 (1996).
47. V.M. Khokhlov, Friction and wear, 19 (3), 415 (1997).
48. T.R. Thomas, Wear, 79 (1), 73 (1982).
49. T.R. Thomas, Wear, 33 (2), 205 (1975).
50. V.P. Tikhomirov, O.A. Gorlenko, Friction and wear, 18 (1), 74 (1996).
51. A.I. Voyachek, Friction and wear, 18 (3), 307 (1996).
52. D.J. Whitehouse, J.F. Archard, Proceedings of the Royal Soc., 316 (A), 97 (1970).
53. D.J. Whitehouse, J.F. Archard, Surface Mechanics, Proceedings of the ASME Annual winter meeting, Los Angeles, Calif, November, 16 (1969).
54. A.A. Yevtushenko, E.G. Ivanik, E.V. Kovalenko, Friction and wear, 20 (1), 17 (1998).
55. I.A. Zharov, Friction and wear, 18 (6), 715 (1996).
56. Н.Ф. Семенюк, Н.К. Бачинская, Проблемы трибологии, (3), 103 (1998).
57. Н.Ф. Семенюк, Трение и износ, 7 (6), 1017 (1986).
58. Н.Ф. Семенюк, Г.А. Сиренко, Трение и износ, 1 (3), 465 (1980).
59. Н.Ф. Семенюк, Г.А. Сиренко, Трение и износ, 1 (5), 815 (1980).
60. М.Ф. Семенюк, Г.О. Сиренко, Л.М. Солтис, Фізика і хімія твердого тіла, 12 (1), 200 (2011).
61. М.Ф. Семенюк, Г.О. Сиренко, Л.М. Солтис, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія, (IX), 62 (2010).
62. Н.Ф. Семенюк, К.С. Соколан, Проблеми трибології, 2 (2000).
63. Н.Ф. Семенюк, Трение и износ, 7 (5), 830 (1986).
64. Н.Ф. Семенюк, Трение и износ, 7 (1), 85 (1986).
65. Н.Ф. Семенюк, Е.В. Терлецкая, Проблемы трибологии, (1), 83 (1998).
66. Н.Ф. Семенюк, Е.В. Терлецкая, Проблемы трибологии, (1), 90 (1998).
67. Г.О. Сиренко, О.В. Кузишин, Л.Я. Мідак, Четверта міжнародна науково-практична конференція «Розвиток наукових досліджень 2008» (ІнтерГрафіка, Полтава, 2008), с. 38.
68. Г.О. Сиренко, М.Ф. Семенюк, I Міжнарод. симпозиум «Фізико-хімічна механіка композиційних матеріалів» (Івано-Франківськ, 1993), с. 53.
69. Г.О. Сиренко, М.Ф. Семенюк, Л.М. Солтис, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія, (X), 123 (2010).
70. Г.О. Сиренко, М.Ф. Семенюк, Л.М. Солтис, Фізика і хімія твердого тіла, 11 (4), 914 (2010).
71. Г.О. Сиренко, М.Ф. Семенюк, Л.М. Солтис, Фізика і хімія твердого тіла, 11 (3), 768 (2010).
72. Г.О. Сиренко, Л.М. Солтис, Фізика і хімія твердого тіла, 11 (2), 423 (2010).
73. Г.О. Сиренко, Л.М. Солтис, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія, (VII), 104 (2009).
74. А.П. Хусу, Ю.Р. Виттенберг, В.А. Пальмов, Шероховатость поверхностей. Теоретико-вероятностный подход (Наука, Москва, 1975).
75. М.И. Ядренко, Спектральная теория случайных полей (Вища шк., Киев, 1980).
76. A.W. Bush, R.D. Gibson, G.P. Keogh, Res. Comm. Mech., 3, 169 (1976).
77. A.W. Bush, R.D. Gibson, T.R. Thomas, Wear, 35, 87 (1976).
78. A.W. Bush, R.D. Gibson, G.P. Keogh, Wear, 40, 399 (1976).
79. С.Б. Айнбиндер, Э.Л. Тюнина, Введение в теорию трения полимеров (Зинатне, Рига, 1978).
80. С.Б. Айнбиндер, Э.Л. Тюнина, Механика полимеров, (2), 241 (1977).
81. С.Б. Айнбиндер, Э.Л. Тюнина, Механика полимеров, (4), 651 (1977).
82. Г.О. Сиренко, Л.М. Солтис, Фізика і хімія твердого тіла, 14 (3), 636 (2013).
83. М.С. Лонге-Хиггинс, Статистическая геометрия случайных поверхностей (Мир, Москва, 1964).
84. Г.О. Сиренко, Л.М. Солтис, М.Ф. Семенюк, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія, (XII), 133 (2011).

85. Г.О. Сиренко, Л.М. Солтис, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія, (VIII), 99 (2009).
86. М.Ф. Семенюк, Г.О. Сиренко, Л.М. Солтис, Фізика і хімія твердого тіла, 12 (3), 795 (2011).
87. М.Ф. Семенюк, Г.О. Сиренко, Л.М. Солтис, Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника. Сер. Хімія, (IX), 62 (2010).
88. Н.Ф. Семенюк, Г.А. Сиренко, Трение и износ, 1 (6), 1010 (1980).
89. Г.О. Сиренко, Л.М. Солтис, Математичні методи в хімії і біології, 2 (1), 105 (2014).
90. Г.А. Сиренко, А.А. Кутьков, В.П. Свидерский, О механизме трения полиамидов при смазке полиорганосилоксанами: Применение синтетических материалов (Карта Молдовеняске, Кишинеу, 1975).

*Сиренко Геннадій Олександрович* – заслужений діяч науки і техніки України, доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

*Солтис Любов Михайлівна* – кандидат хімічних наук, член-кореспондент Академії технологічних наук України, викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

*Пахомов Юрій Дмитрович* – аспірант кафедри неорганічної та фізичної хімії.







**ЗМІСТ****ЕКОЛОГІЧНА ХІМІЯ**

- О.М. Марченко, Г.М. Пшинко, В.Я. Демченко. Оцінка вмісту обмінних форм важких металів в осадах стічних вод для їх утилізації в якості органо-мінеральних добрив.....4
- С.О. Колеснік. Отримання біогазу методом анаеробного бродіння твердих побутових відходів (проект).....9

**ФІЗИКО-ХІМІЧНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО**

- О.Л. Садова, В.П. Кашицький, П.П. Савчук. Формування самоорганізованих структур у поверхневих шарах трибовиробів на основі епоксикомпозитів.....13

**ФІЗИКА І ХІМІЯ ПОВЕРХНІ**

- О.Я. Тузьяк, М.І. Лосик, М.С. Каркульовська, П.В. Галій. Загасання механоекзо-електронної емісії з поверхонь сколювання номінально чистих та легованих кристалів калій хлориду.....24
- П.В. Галій, І.Р. Яровець, Франк Сімон, Я.М. Бужук, В.Л. Фоменко. Первнєво-фазовий склад міжшарових поверхонь сколювання шаруватих кристалів InSe, інтеркальованих нікелем.....32
- Т.Р. Татарчук, І.П. Яремій, М.В. Мислін. Природа активних центрів на поверхні нестехіометричної магній-алюмінатної шпінелі.....40

**ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА**

- Т.Р. Татарчук, Н.Д. Палійчук. Антиструктурна модель утворення  $ZnFe_2O_4$ , отриманого співосадженням гідроксидів цинку та феруму(ІІ).....45
- А.О. Стецьків. Кристалічна та електронна структура сполуки  $Yb_5Na_4Ge_4$ .....50

**НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ**

- Т.Р. Татарчук, У.Л. Куш. Теорія кристалічного поля для комплексних сполук із центральними атомами d-первнів у плоскоквадратичному та тетраедричному оточеннях лігандів.....55

**НЕОРГАНІЧНІ ВОЛОКНА**

- Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, М.Б. Складанюк. Властивості вуглецевих волокон (огляд).....63

**ТРИБОПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА**

- Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, М.Б. Складанюк. Трибологічні властивості вуглецевих волокон у стані вільної дисперсії.....73
- Н.О. Sirenko, L.M. Soltys. Physico-Chemical Mechanics of Nano- and Microrough Surfaces of Solid States.....84

**АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ**

- С.В. Федорченко. Розробка експрес-методу визначення метанолу у стічних водах підприємств деревообробної промисловості.....88

**ХІМІЯ ПАЛИВО-МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ**

- В.С. Рібун, С.В. Федорченко, С.А. Курта. Властивості моторного палива з активаторами згоряння.....93

**БЕЗПЕКА ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ**

- В.В. Борик. Прогнозування площі можливого хімічного забруднення з використанням середовища Visual Basic Application.....100

**ПЛАСТИКИ СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**

- Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Ю.Д. Пахомов. Вплив кута орієнтації вуглецевого волокна на інтенсивність зношування карбоволокнитів та карботекстолітів.....103

**МЕТОДОЛОГІЯ НАВЧАЛЬНОГО ПРОЦЕСУ**

- А.О. Стецьків, Л.В. Стецьків. Оцінювання знань студентів з дисципліни «Неорганічна хімія» на фармацевтичному факультеті.....118

**ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ.....122**



**CONTENT****ECOLOGICAL CHEMISTRY**

- O.M. Marchenko, G.M. Pshynko, V.Ya. Demchenko. Assesment of Exchangable Heavy Metals in Sewage Sludge for its Utilization as Fertilizer.....4
- S.O. Kolesnik. Biogas Anaerobic Digestion by Solid Waste (Project).....9

**PHYSICAL AND CHEMICAL MATERIAL KNOWLEDGE**

- O.L. Sadova, V.P. Kashytsky, P.P. Savchuk. Formation of Self-Organized Structures in the Surface Layers of Tryboproducts based on Epoxy Composites.....13

**PHYSICS AND CHEMISTRY OF SURFACE**

- O.Ya. Tuziak, M.I. Losyk, M.S. Karkul'ovska, P.V. Galiy. Fading of Cleavage Surfaces Mechanoexoelectron Emission from Clean and Doped Calium Chlorid Crystals.....24
- P.V. Galiy, I.R. Yarovets', Frank Simon, Ya.M. Buzhuk, V.L. Fomenko. Element-Phase Composition of Interlayer Cleavage Surfaces of Inse Layered Crystals Intercalated by Nickel.....32
- T.R. Tatarchuk, I.P. Yaremiy, M.V. Myslin. The Nature of Active Centers on the Surface of Nonstoichiometric Magnesium Aluminate Spinel.....40

**CHEMISTRY OF SOLID STATE**

- T.R. Tatarchuk, N.D. Paliychuk. Antistructural Model of  $ZnFe_2O_4$  Formation from Coprecipitation Zinc and Ferrum(III) Hydroxides.....45
- A.O. Stetskiv. Crystal and Electronic Structure of the Compound  $Yb_5Na_4Ge_4$ .....50

**INORGANIC CHEMISTRY**

- T.R. Tatarchuk, U.L. Kush. Theory of Crystal Field for Complex Compounds with the d-Elements Central Atoms Surrounded by Square-Planar and Tetrahedral Ligands.....55

**INORGANIC FIBERS**

- H.O. Sirenko, L.M. Soltys, M.B. Skladanyuk. Properties of Carbon Fibers (Review).....63

**TRIBOSURFACE PHENOMENA**

- H.O. Sirenko, L.M. Soltys, M.B. Skladanyuk. Tribological Properties of Carbon Fibers in State of Free Dispersion.....73

- H.O. Sirenko, L.M. Soltys. Physico-Chemical Mechanics of Nano- and Microrough Surfaces of Solid States.....84

**ANALYTICAL CHEMISTRY**

- S.V. Fedorchenko. Development of Express-Method for Determining Formaldehyde in Wastewater Wood Processing.....88

**CHEMISTRY OF FUELS AND LUBRICANTS**

- V.S. Ribun, S.V. Fedorchenko, S.A. Kurta. The Properties of the Motor Fuel with Combustion Activators.....93

**LIFE SAFETY**

- V.V. Boryk. Prognostication of Areas of Possible Chemical Contamination of the Environment by Using Visual Basic Application.....100

**PLASTIC SPECIAL PURPOSE**

- H.O. Sirenko, L.M. Soltys, Yu.D. Pakhomov. Influence of Orientation Angle of Carbon Fiber on Intensity Wear of Carbo-Fiber Plastics and Carbo-Textolites.....103

**METHODOLOGY OF EDUCATIONAL PROCESS**

- A.O. Stetskiv, L.V. Stetskiv. Academic Grading in Inorganic Chemistry for Students of Faculty of Pharmacy.....118

- RULES FOR AUTHORS**.....122

Міністерство освіти і науки України  
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

Наукове видання

**ВІСНИК**

**Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника**  
**Серія Хімія. Випуск XIX. 2015.**  
Видається з 1995 р.

Ministry of Education and Science of Ukraine  
Vasyl Stefanyk Precarpathian National University

Scientific Publication

**HERALD**

**of Vasyl Stefanyk Precarpathian National University**  
**Series Chemistry. Number XIX. 2015.**  
Published since 1995

Головний редактор: Сіренко Г.О.  
Відповідальний редактор: Солтис Л.М.

Склад редакційної колегії затверджено Вченою Радою  
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»  
(протокол № 10 від 3 листопада 2015 року)

НБ ПНУС



801434

Підписано до друку 04.11.2015 р.  
Папір офсетний, друк цифровий  
Гарнітура «Times New Roman»  
Формат 60×84/8. Ум. друк. арк. 14,9.  
Зам. № 50. Тираж 100 прим.

---

Друк:

підприємець Голіней О.М.  
вул. Галицька, 128,  
м. Івано-Франківськ, 76008  
тел.: (0342)58-04-32, (050) 540 30 64  
e-mail: [gsm1502@ukr.net](mailto:gsm1502@ukr.net)

*Свідоцтво суб'єкта підприємницької діяльності*  
Серія В01 № 585433 від 19.07.2002 р.