Электроосаждение сплавов металлов группы железа с вольфрамом из цитратных и глюконатных растворов. Размерный эффект микротвердости

[*]С. А. Силкин[a,b], А. В. Готеляк[b], Н. И. Цынцару[c], [**]А. И. Дикусар[b,c]

[a]Костромской государственный университет,
ул. Дзержинского, 17, г. Кострома, 156005, Россия, [*]e-mail: longamin@mail.ru
[b]Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 Октября 128, г. Тирасполь,
[c]Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, [**]e-mail: dikusar@phys.asm.md

Установлено, что при электроосаждении бинарных сплавов металлов группы железа с вольфрамом из цитратных и глюконатных растворов имеет место зависимость микротвердости получаемых покрытий от объемной плотности тока (ОПТ) или (что то же самое) влияние площади поверхности электроосаждения при фиксированных объеме электролита и плотности тока на микротвердость. Показано, что наблюдаемый размерно-технологический эффект микротвердости покрытий обусловлен изменением структуры покрытий (переход от кристаллической к аморфной) при изменении ОПТ.

Ключевые слова: электроосаждение сплавов, Co-W, Fe-W, Ni-W, объемная плотность тока, макроскопический размерный эффект, микротвердость.

УДК 544.65

Одним из важных свойств электролитических покрытий, зачастую определяющих степень их практического применения, является микротвердость. Поэтому возможности управления микротвердостью в условиях электроосаждения служат объектами серьезного внимания исследователей. Настоящая работа посвящена проблемам электролитического осаждения бинарных сплавов, а именно сплавов металлов группы железа с вольфрамом. Изучению проблем, связанных с электроосаждением этих сплавов, посвящено значительное число работ (см. [1–3], а также литературу, приведенную в этих работах). Одним из важнейших свойств этих покрытий является их микротвердость, достигающая при электроосаждении покрытий из сплавов Co-W в различных электролитах, в частности, цитратных и глюконатных, 1000 кГ/мм^2 и более [3–7]. Неоднократно отмечалось, что получаемые при этом покрытия являются нанокристаллическими [3–6, 8–12]. Управление микротвердостью получаемых покрытий осуществляется, как правило, обычными для электрохимического материаловедения методами: используемым составом электролита, включая его pH, температуру и особенности комплексообразования, электрохимическими условиями электроосаждения (плотностью тока, потенциалом), гидродинамическими условиями. Однако, как показано, например в [3], получаемые при этом значения микротвердости покрытий сплавами металлов группы железа с вольфрамом могут значительно меняться даже притом, что они получены в идентичных условиях. В [13] на примере электроосаждения Co-W покрытий из цитратного и глюконатного растворов было показано, что их микротвердость при прочих постоянных (составе электролита, pH, плотности тока (поверхностной, в А/дм^2), температуре, гидродинамических условиях электроосаждения) зависит также от объемной плотности тока (ОПТ). Это означает, что микротвердость получаемых при электроосаждении из данного состава электролита покрытий, при поддержании всех вышеуказанных условий постоянными, будет зависеть также от площади поверхности при фиксированном объеме электролита или при осаждении на определенную площадь поверхности определяться объемом электролита, из которого осуществляется покрытие.

Между тем, как правило, в работах, посвященных электроосаждению сплавов (в том числе и металлов группы железа с вольфрамом), используемые значения ОПТ не указываются. Более того, за исключением ряда работ, например [9], ее даже нельзя рассчитать на основе данных, приведенных в цитированных выше работах.

Полученную в [13] зависимость микротвердости от площади поверхности при электроосаждении Co-W покрытий, можно рассматривать в качестве макроскопического размерного (размерно-технологического) эффекта. Размерные эффекты в электрохимии проявляются, как пра-

© Силкин С.А., Готеляк А.В., Цынцару Н.И., Дикусар А.И., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(1), 1–8.

вило, на микро- либо наноуровне (см., например, [14], а также литературу, приведенную там). Природа же макроскопического размерного эффекта микротвердости остается неясной. В связи с тем, что в настоящее время его проявление не более чем экспериментальный факт, возникает ряд вопросов, требующих ответа.

Первый из них – не является ли наблюдаемая зависимость следствием каких-либо экспериментальных ошибок, что требует проверки возможности существования эффекта (а, вернее, отсутствия) в стандартных, широко изученных экспериментальных условиях, в которых он ранее никогда не обнаруживался, например, при электроосаждении хрома из стандартного электролита или при никелировании из электролита Уоттса. Второй вопрос заключается в том, является ли наблюдаемая зависимость специфической особенностью электроосаждения Co-W покрытий или наблюдается и при осаждении других сплавов металлов группы железа с вольфрамом. Учитывая также, что свойства любых материалов определяются как их составом, так и структурой, а в [13] было показано, что при изменении микротвердости с изменением ОПТ соотношение Co и W в покрытии оставалось постоянным, необходимо ответить на третий вопрос: изменяется ли структура покрытий осаждаемых сплавов при изменении ОПТ.

Известно, что в некоторых случаях при большой загрузке ванны, вследствие изменения объемной температуры, обусловленной джоулевым выделением тепла, возможно изменение свойств поверхности и, в частности, ее микротвердости (см., например, [15] для электроосаждения железа). В этом случае может наблюдаться влияние ОПТ на микротвердость. Поскольку при росте ОПТ при определенных условиях имеет место дополнительное выделение джоулева тепла и, как следствие, изменение температуры электроосаждения, то, очевидно, что необходимо более детально исследовать влияние объемной температуры на микротвердость покрытий, получаемых из цитратных (глюконатных) растворов.

Цель настоящей работы – необходимость нахождения ответов на все вышеперечисленные вопросы. При условии, что такие ответы будут получены, следует ожидать: а) наличия дополнительного фактора, ранее, как правило, не принимаемого во внимание, с помощью которого можно управлять микротвердостью покрытий из вышеуказанных сплавов; б) более глубокого понимания процессов, ответственных за создание основ получения и свойств таких покрытий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованные бинарные сплавы были получены электроосаждением в гальваностатических условиях из электролитов, которые широко применялись в последнее время для получения нанокристаллических покрытий металлов группы железа с вольфрамом, а именно с использованием глюконатной ванны для Co-W [4, 5] и цитратных для Ni-W [8] и Fe-W [7]. Электроосаждение осуществляли в стандартных термостатируемых ячейках на плоских электродах в неперемешиваемых растворах. Перемешивание осуществлялось только вследствие естественной конвекции. Для исследования возможных размерных эффектов применительно к получаемым значениям микротвердости поверхностей, электроосажденных из вышеуказанных растворов, в аналогичных условиях исследовали электроосаждение хрома из стандартного электролита и никеля из электролита Уоттса. Детальные характеристики растворов и параметров электроосаждения, температур ванн, площадей поверхности, на которые осуществлялось нанесение покрытий, объемов электролитов, рассчитанных значений ОПТ, а также использованных анодов, представлены в табл. 1 и 2.

Использованием разбавленных растворов NaOH (или аммиака для Fe-W), а также H_2SO_4 поддерживали pH растворов. Время осаждения подбиралось таким образом, чтобы получить 15 мкм толщины покрытия. Среднюю толщину оценивали на основе гравиметрических измерений в сочетании с элементным анализом получаемых покрытий. Предварительно на подложку (хромистая сталь или медь в зависимости от поставленных задач) наносили (для улучшения адгезии) подслой из никеля. Для этого использовали электролит никелирования, содержащий 240 г·л$^{-1}$ шестиводного хлорида никеля и 80 г·л$^{-1}$ соляной кислоты. Плотность тока электроосаждения подслоя – 20 мА·см$^{-2}$. При использовании в качестве анода никеля электроосаждение проводили в течение 60 с.

С целью проверки наличия размерного эффекта микротвердости (макроскопического размерно-технологического эффекта) в настоящей работе исследовали зависимость микротвердости (а также выхода по току) от ОПТ изменением площади обрабатываемой поверхности при фиксированной плотности тока электроосаждения и объеме электролита (для Co-W и Ni-W слоев) (табл. 2). При электроосаждении сплава Fe-W изменение ОПТ достигалось не только варьированием площади поверхности при фиксированном объеме электролита, но и изменением объема электролита при фиксированных (различных) плотностях тока электроосаждения (табл. 3). Условия электроосаждения, приведенные в табл. 3, позволяли проверить не только

Таблица 1. Состав ванны для электролитического осаждения Fe-W, Co-W и Ni-W сплавов и Cr, Ni

Компоненты	Концентрация, г/л				
	Co-W	Ni-W	Fe-W	Cr	Ni
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	–	16,9	–	–	250,0
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	–	–	–	–	16,9
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	14,9	–	–	–	–
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	–	–	55,6	–	–
$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	16,5	46,2	132,0	–	–
$C_6H_{11}NaO_7$, sodium gluconate	120,0	–	–	–	–
$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, citric acid	–	–	32,6	–	–
$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$, sodium citrate	–	147,0	97,0	–	–
NaCl	29,8	–	–	–	–
NaBr	–	15,5	–	–	–
NH_4Cl	–	26,5	–	–	–
H_3BO_3	40,3	–	–	–	35,0
CrO_3	–	–	–	250,0	–
H_2SO_4	–	–	–	2,9	–

Таблица 2. Параметры электроосаждения

Покрытие	Площадь, см^2	Объем ячейки, л	ОПТ, мА/л	*i*, мА/см^2	Анод	*T*, °C	pH
Co-W	0,008 ÷ 10,7	0,5	0,32 ÷ 428	20	Графитовый	40÷80	6,5
Ni-W	0,008 ÷ 6	1	0,8 ÷ 400	100		75	
Fe-W	0,008 ÷ 5	0,5, 1	0,16 ÷ 200	20		70	8
Cr	0,05 ÷ 4	0,5	30 ÷ 2400	300	Свинец	55	1,3
Ni	0,05 ÷ 5		2 ÷ 200	20	Никель	50	4,5

Таблица 3. Влияние плотности тока на микротвердость при осаждении Fe-W покрытий

Плотность тока, мА/см^2	Площадь, см^2	HV_{100}, кГ/мм^2	Объем ячейки, л	ОПТ, мА·л$^{-1}$
10	0,16	915	1	1,6
20	0,08	902		
40	0,04	894		
10	4	720	0,5	80
20	2	734		
40	1	715		

влияние размеров поверхности на достигаемые значения микротвердости при фиксированных плотности тока и объеме электролита, но и влияние плотности тока на микротвердость при ее изменении и фиксированных (а также различных) ОПТ.

Количественно ОПТ определялась как:

$$ОПТ = i \cdot S \cdot V^{1},$$

где i – плотность тока в мА·см$^{-2}$; S – площадь образца (см$^{-2}$); V – объем электролита (л). Таким образом, ОПТ имеет размерность мА·л$^{-1}$ и соответствует величине пропускаемого тока на единицу объема электролита электроосаждения при заданной плотности тока.

При исследовании влияния ОПТ на микротвердость никелевых, а также электролитических хромовых покрытий (для сравнения) изменение ОПТ достигалось только изменением площади обрабатываемой поверхности (табл. 2). Очевидно, что в этом случае наличие или отсутствие влияния ОПТ означало бы наличие или отсутствие размерного эффекта микротвердости.

Покрытия для измерений микротвердости (а также выхода по току электроосаждения, поскольку одна из задач настоящего исследования состояла в исследовании влияния ОПТ на выход по току при фиксированных значениях i) осаждали на полированные поверхности малоуглеродистой стали (R_a ~ 0,2 мкм), которые очищали в ультразвуковой ванне и промывали дистиллированной водой.

Для XRD-измерений покрытия осаждали на медные подложки, которые затем вырезались (при больших поверхностях электроосаждения) до размеров поверхностей площадью ~ 1 см^2, необходимой для обеспечения возможности измерений при использовании примененного в настоящем исследовании Rigaku Mini Flex II дифрактометра. Измерения кристаллографиче-

ской структуры покрытий осуществляли с применением CuKα излучения (1,54183 Å) при постоянной скорости сканирования в интервале 2θ от 30° до 100°, шаге 0,01° и общем времени 540 с. При получении покрытий, использованных для XRD-измерений, подслой никеля не наносился.

Морфологию поверхности и элементный состав покрытий определяли, используя сканирующий электронный микроскоп (SEM) Hitachi TM3000. Химический состав сплавов выявляли с помощью EDS-приставки для энергодисперсионного анализа к этому микроскопу. Микротвердость покрытий определяли с использованием микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке 100 г. Измерения проводили с применением индентора Виккерса. Для нахождения среднего значения использовали не менее трех измерений в различных точках поверхности. Приведенные ниже интервальные значения соответствуют стандартным отклонениям.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее в [13] было показано, что размерный эффект микротвердости, то есть влияние размеров поверхности на микротвердость, наблюдается при электроосаждении Co-W покрытий (при осаждении как из цитратных, так и глюконатных растворов), что проявляется в зависимости микротвердости от ОПТ. Как следует из результатов, представленных на рис. 1, подобный эффект проявляется и для сплавов Fe-W и Ni-W.

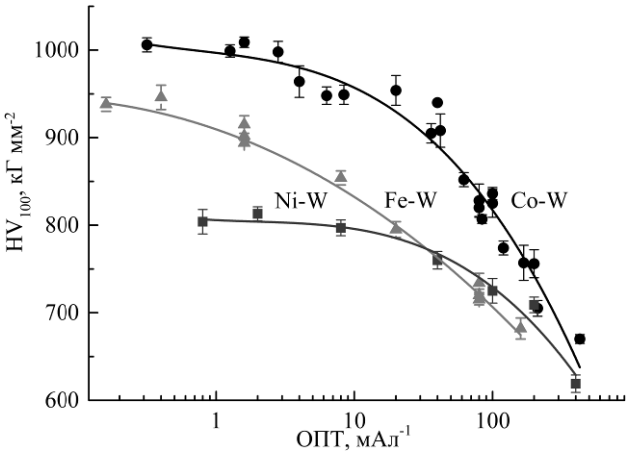


Рис. 1. Влияние объемной плотности тока на микротвердость сплавов (для Co-W и Fe-W, i = 20 мА·см$^{-2}$, за исключением ОПТ = 1,6 и 80 мА·л$^{-1}$, и для Ni-W i = 100 мА·см$^{-2}$).

Изменение ОПТ для результатов измерений, представленных на рис. 1 применительно к Co-W покрытиям, осуществлялось только изменением площади поверхности (см. табл. 2). Кроме того, Co-W покрытия, результаты измерения микротвердости которых представлены на рис. 1, получены для температуры глюконатной ванны, равной 80°C при плотности тока электроосаждения 20 мА·см$^{-2}$. Очевидно, наличие зависимости HV от ОПТ является свидетельством наличия размерного эффекта микротвердости применительно к Co-W покрытиям, что подтверждает результаты, полученные в [13]. Аналогичная картина наблюдается и для Ni-W слоев, осажденных при плотности тока 100 мА·см$^{-2}$ из цитратного электролита (рис. 1).

Изменение ОПТ при электроосаждении Fe-W покрытий из цитратного электролита осуществлялось по-разному. В одной серии опытов электроосаждение проводили при изменении площади поверхности, фиксированных объемах электролита, а также постоянной плотности тока (табл. 2), в другой осуществляли поддержание ОПТ изменением плотности тока электроосаждения при различных площадях поверхности (табл. 3).

В последнем случае управление величиной ОПТ осуществлялось варьированием всех параметров, входящих в уравнение. На рис. 1 обобщены результаты измерений двух вышеуказанных серий измерений. Видно, что и в этом случае (для Fe-W слоев) имеет место размерный эффект микротвердости. Однако из результатов, представленных в табл. 3, видно, что этот эффект является следствием влияния ОПТ на микротвердость. Действительно, изменения микротвердости при изменении плотности тока и поддержании постоянной величины ОПТ не происходит (в пределах ± 1–2%), но в том же интервале плотностей тока изменение ОПТ посредством изменения объема электролита и площади поверхности (в интервале ОПТ 1,6–80 мА·л$^{-1}$) приводит к снижению микротвердости на ~ 25% (табл. 3). Таким образом, в интервале изменения ОПТ от ~ 0,2 до ~ 400 мА·л$^{-1}$ происходит снижение микротвердости от ~ 1100 до 670 HV_{100} для Co-W покрытий, а также от ~ 950 до ~ 680 и от ~ 810 до ~ 620 HV_{100} для Fe-W и Ni-W соответственно.

В отличие от электроосаждения бинарных сплавов металлов группы железа с вольфрамом из цитратных и глюконатных электролитов при получении никелевых и хромовых покрытий не наблюдается зависимости HV_{100} от ОПТ (рис. 2), что свидетельствует об отсутствии макроскопического размерного эффекта микротвердости в этих достаточно распространенных процессах электрохимического материаловедения.

Одной из причин изменения микротвердости может быть изменение элементного состава бинарного сплава и, в частности, увеличение концентрации вольфрама в покрытии. На наличие подобной корреляции свидетельствуют результаты, полученные в [4], где было показано,

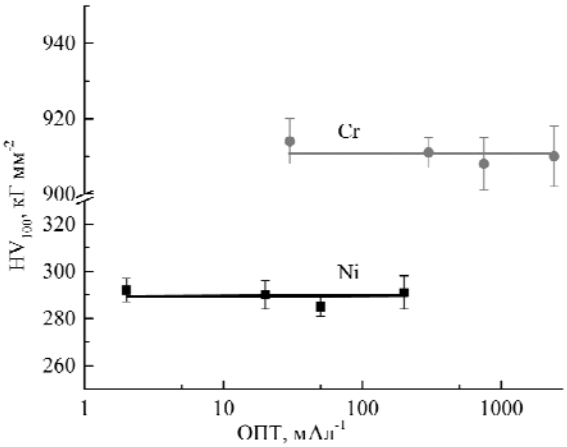


Рис. 2. Влияние объемной плотности тока на микротвердость никелевых и хромовых покрытий.

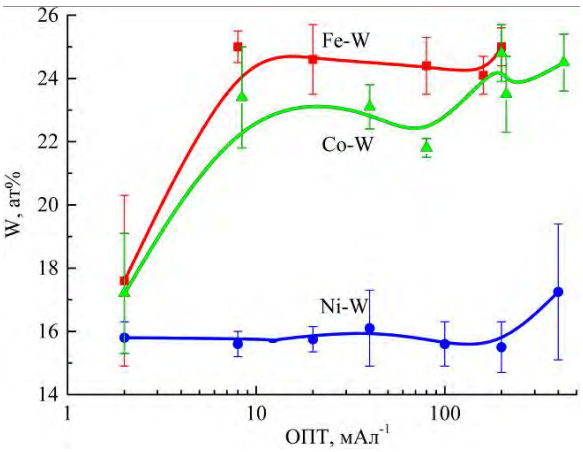


Рис. 3. Влияние ОПТ на концентрацию вольфрама в покрытии.

что снижение концентрации W в покрытии при электроосаждении с Co анодом приводит к существенному уменьшению микротвердости Co-W слоев, электроосажденных из глюконатного электролита. В [13] наблюдаемые изменения микротвердости при электроосаждении из этого же электролита не сопровождались изменением элементного состава сплава. Еще в большей степени отсутствие влияния состава покрытия на результаты изменения микротвердости наблюдается на примере, приведенном на рис. 3. Как видно, для покрытий сплавами Fe-W и Co-W при низких ОПТ заметен рост концентрации W в сплаве при увеличении ОПТ, в то время как микротвердость падает (см. рис. 1). Для Ni-W покрытий в той области плотностей тока, где наблюдается изменение микротвердости (10–300 мА·л$^{-1}$, рис. 1), концентрация вольфрама остается постоянной (рис. 3). Очевидно, что изменение микротвердости в зависимости от ОПТ не обусловлено изменением состава покрытия, а именно содержания W в нем.

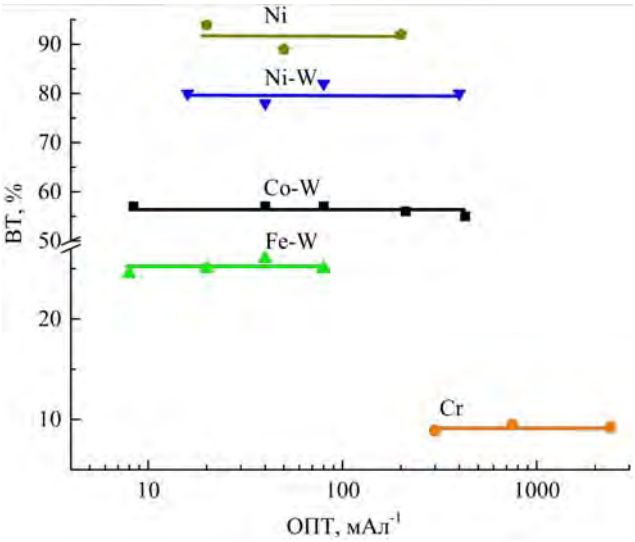


Рис. 4. Зависимость выхода по току электроосаждения бинарных сплавов, никеля и хрома от ОПТ.

Одной из причин изменения микротвердости может быть аморфизация покрытия, обусловленная побочной реакцией, а именно реакцией выделения молекулярного водорода (см., например, [16]). Однако, как следует из результатов, приведенных на рис. 4, ни при электроосаждении Ni и Cr, ни при осаждении бинарных сплавов металлов группы железа с вольфрамом выход по току не зависит от ОПТ, то есть скорость побочной реакции выделения водорода не изменяется с изменением ОПТ, а следовательно, эта причина не может объяснить изменение микротвердости.

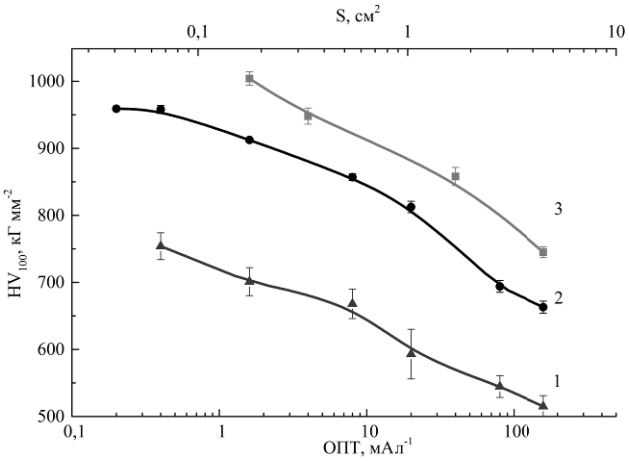


Рис. 5. Влияние объемной плотности тока на микротвердость Co-W покрытий при температуре электролита (°C): 1 – 40; 2 – 60; 3 – 80.

Выше указывалось, что при достаточно высокой загрузке ванны, то есть при высоких ОПТ, могут наблюдаться эффекты, обусловленные повышением объемной температуры и, как следствие, влияющие на свойства покрытия. Однако, как видно из результатов, приведенных на рис. 5 (на примере электроосаждения Co-W покрытий), повышение объемной температуры не вызывает снижения микротвердости, как этого следовало бы ожидать в случае, если бы именно этим объяснялось изменение HV, к ее росту. Более того, повышение температуры ванны приводит к росту выхода по току (рис. 6), а следовательно, снижению возможного влияния побочной реакции

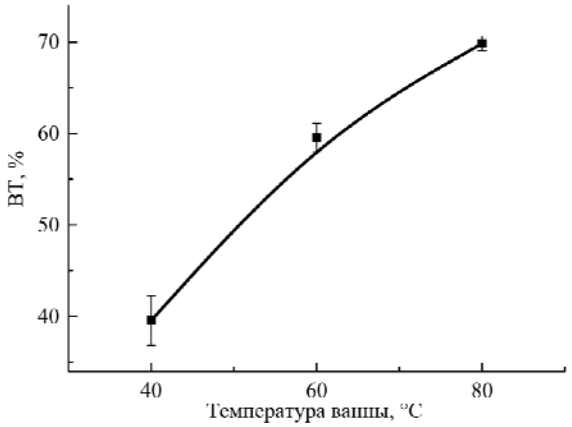


Рис. 6. Влияние температуры ванны на выход по току при осаждении Co-W покрытий.

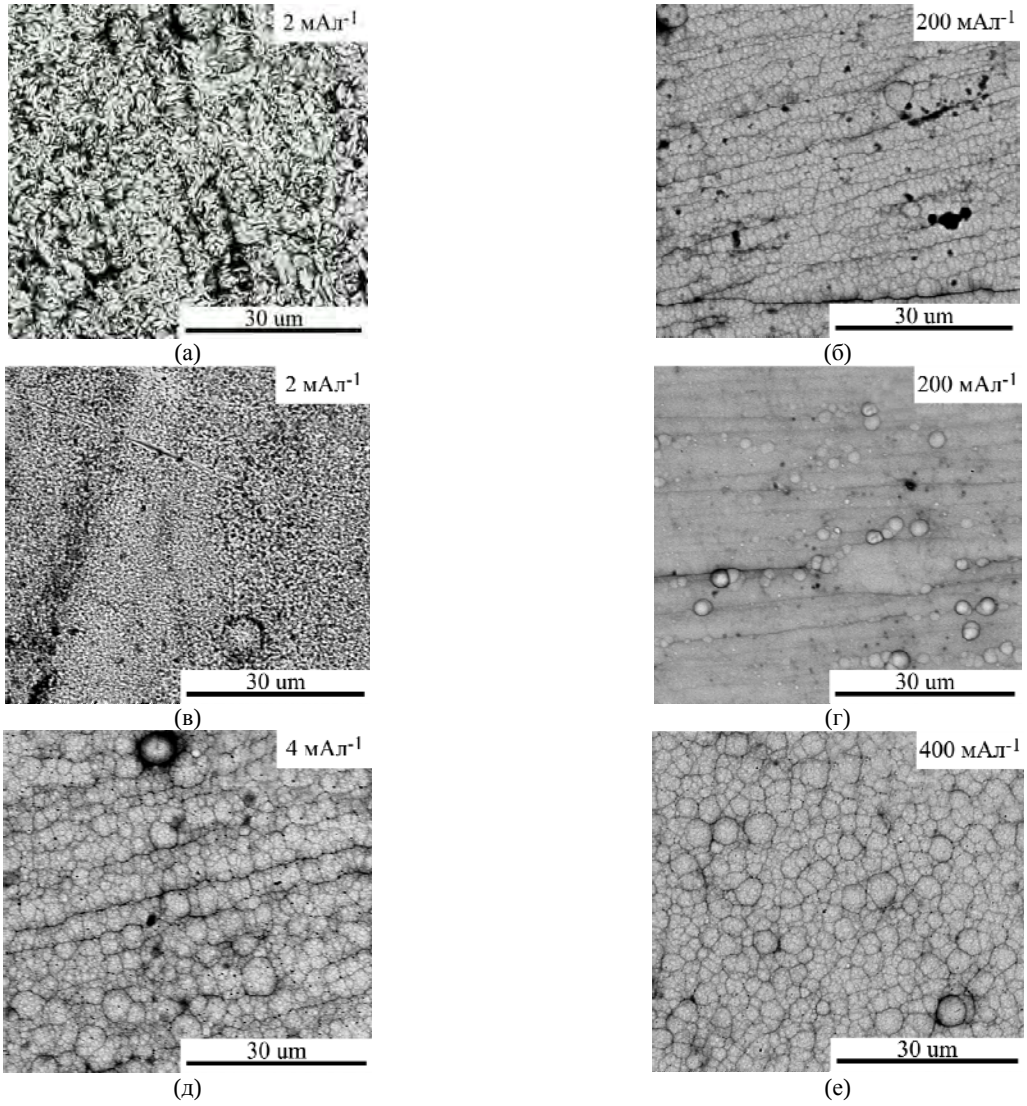


Рис. 7. Микрофотографии электролитических Co-W (а, б), Fe-W (в, г) и Ni-W (д, е) покрытий при различных значениях ОПТ.

выделения водорода и ее воздействия на свойства покрытия. Очевидно, что применительно к рассматриваемым процессам электрохимического получения бинарных сплавов роль температурных эффектов в наблюдаемых особенностях свойств покрытий (наличие макроскопического размерного эффекта микротвердости) должна быть исключена.

Естественно, что определяющей причиной изменения микротвердости при росте ОПТ является изменение структуры, проявляющееся в том числе и в изменении морфологии покрытия (рис. 7). В меньшей степени это проявляется для Ni-W слоев, но достаточно ярко для Co-W и Fe-W. При этом следует подчеркнуть, что во всех случаях, представленных на рис. 7, плотность

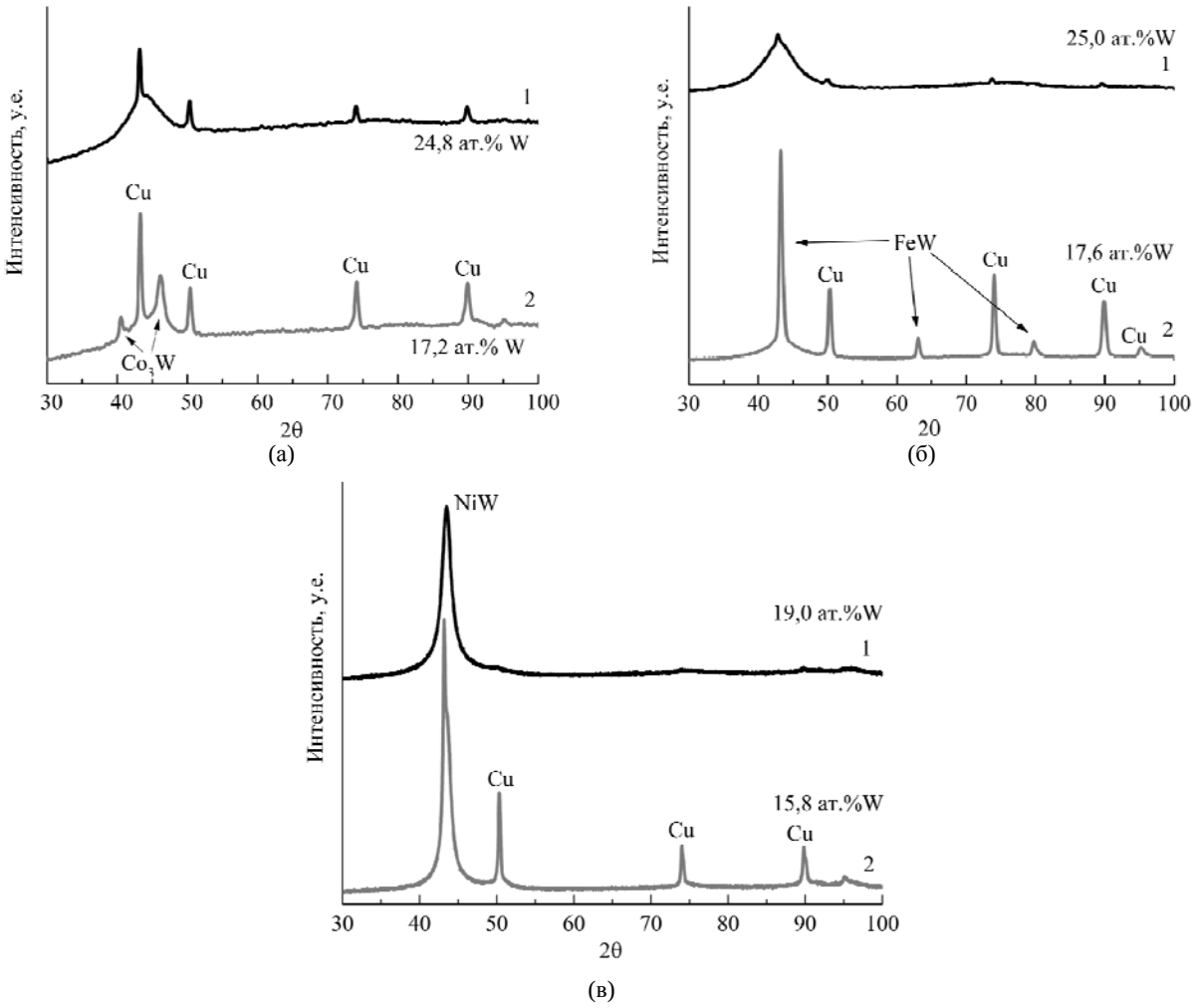


Рис. 8. Данные XRD дифракции сплавов: (а) – Co-W, ОПТ = 200 мА·л$^{-1}$ (дифрактограмма 1) и 2 мА·л$^{-1}$ (дифрактограмма 2); (б) – Fe-W, ОПТ = 200 мА·л$^{-1}$ (дифрактограмма 1) или 2 мА·л$^{-1}$ (дифрактограмма 2); (в) – Ni-W ОПТ = 400 мА·л$^{-1}$ (дифрактограмма 1) или 4 мА·л$^{-1}$ (дифрактограмма 2).

тока электроосаждения для конкретного покрытия была одинаковой (20 мА·см$^{-2}$ для Fe-W и Co-W и 100 мА·см$^{-2}$ для Ni-W), а изменение ОПТ достигалось только изменением площади поверхности, на которую оно наносилось. При низких значениях ОПТ покрытие было более мелкозернистым.

Подтверждением этому служат результаты XRD-измерений (рис. 8). Видно, что во всех случаях переход от низких к высоким значениям ОПТ приводит к аморфизации покрытий и (как следствие) снижению микротвердости. Однако в отличие от результатов, опубликованных в [4–6], при этом происходило увеличение концентрации W.

Результаты, приведенные на рис. 7 и 8, свидетельствуют о том, что основной причиной макроскопического размерного эффекта микротвердости покрытий является изменение структуры получающихся слоев при изменении ОПТ. Однако причина подобного воздействия ОПТ на структуру покрытий остается неясной.

Влияние размеров зерна электрохимически получаемых покрытий металлов группы железа с W на их механические свойства отмечалось неоднократно [3, 7, 17–19]. Из результатов настоящего исследования видно, что для заданных условий электрохимического осаждения (состава электролита и его pH, плотности тока, гидродинамических условий и температуры ванны) применительно к получению покрытий вышеуказанных бинарных сплавов из цитратного и глюконатного растворов микроструктура покрытий будет зависеть и от ОПТ, что требует ее контроля при электроосаждении (наряду с другими параметрами).

В [5] на примере Co-W покрытий было показано, что переход от кристаллических к аморфным покрытиям (и соответствующие изменения микротвердости) происходит при изменении потенциала электрода, что, очевидно, имеет место и при влиянии ОПТ на микроструктуру покрытий, наблюдаемом в настоящем исследовании. Несомненно, что именно контроль потенциала электрода необходим для управления микроструктурой и свойствами. Однако в технологии электрохимического получения покрытий, как правило, используется гальваностатическое

электроосаждение. В этом случае управление микротвердостью будет определяться в том числе поддержанием ОПТ. Более того, кажется необходимым при описании конкретных экспериментальных исследований (по крайней мере для электроосаждения металлов группы железа с вольфрамом) указывать величину ОПТ, при которой осуществлялся процесс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного исследования демонстрируют, что в отличие от «классических» процессов электроосаждения (в качестве примеров использовано электроосаждение хрома из стандартного электролита и никеля из электролита Уоттса) микротвердость покрытий бинарными сплавами металлов группы железа с вольфрамом определяется объемной плотностью тока (ОПТ) или, что то же самое, при поддержании плотность тока зависит от площади поверхности, на которую осуществляется осаждение (макроскопический размерно-технологический эффект). Показано, что основной причиной наблюдаемого эффекта является изменение структуры, а именно переход от кристаллических покрытий к аморфным при росте ОПТ (или увеличении площади поверхности осаждения при фиксированном объеме электролита).

Финансирование работы осуществлялось в рамках проектов, осуществляемых Академией наук Республики Молдова (проект № 15.817.02.05.А «Физико-химические методы и инженерные аспекты получения новых материалов и поверхностей для многомасштабных технологий», проект для молодых ученых № 14.819.02.16.F), Российским научным фондом (контракт № 15-13-10018 с Костромским государственным университетом) при частичном финансировании европейского проекта Oil & Sugar(№ 295202) и бюджетного финансирования Приднестровского госуниверситета им. Т.Г. Шевченко.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brenner A., *Electrodeposition of Alloys. Principle and Practice, New York: Academic*, 1963. 734 p.
2. Eliaz N. and Gileadi E. *Modern Aspects Electrochem.* 2008, **42**, 191–301.
3. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Donten M., et al. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2012, **48**(6), 491–520.
4. Weston D.P., Gill S.P.A, Fay M., et al. *Surf Coat Technol*. 2013, **236**, 75–83.
5. Weston D.P., Harris S.J., Shipway P.H., et al. *Electrochim Acta.* 2010, **55**, 5695–5708.
6. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Pellicer E., et al. *Electrochim Acta.* 2013, **104**, 94–103.
7. Tsyntsaru N., Bobanova J., Ye X., et al. *Surf Coat Technol*. 2009, **203**(20–21), 3136–3141.
8. Yamasaki T., Tomohira R., Ogino Y., et al. *Plat Surf Finish*. 2000, **87**, 148–152.
9. Schuh C.A, Nieh T.G., Iwasaki H. *Acta Mater*. 2003, **51**, 431–443.
10. Haseeb A.S.M.A., Albers U., Bade K. *Wear*. 2008, **264**, 106–112.
11. Hou K.-H., Chang Y.-F., Chang S.-M., Chang C.-H. *Thin Solid Films*. 2010, **518**, 7535–7540.
12. Indyka P., Beltowska-Lehman E., Tarkowski L., et al. *J Alloy Compd*. 2014, **590**, 75–79.
13. Silkin S.A., Gotelyak A.V., Tsyntsaru N.I., Dikusar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2015, **51**(3), 228–234.
14. Petrii A., Tsirlina G.A. *Russ Chem Rev.* 2001, **70**(4), 285–298.
15. Мелков М.П., Швецов А.Н., Мелкова Л.М. *Восстановление автомобильных деталей твердым железом.* М.: *Транспорт*, 1982. 198 с.
16. Gamburg Yu.D., Zakharov E.N. *Russ J Electrochem.* 2008, **44**(6), 736–739.
17. Wang L., GaoaY., Xua T., et al. *Mater Chem Phys.* 2006, **99**, 96–103.
18. Su F., Huang P. *Mater Chem Phys.* 2012, **134**, 350–359.
19. Sriraman K.R., Raman S.G.S., Seshadri S.K. *Mater Lett.* 2007, **61**, 715–718.

Поступила 23.08.16
После доработки 09.11.16

Summary

It has been established that there is a dependence of the microhardness of binary alloys coating (iron group metals with tungsten) electrodeposited from the citrate and gluconate solutions on the volume current density (VCD). In other words, the influence of the electrodeposited surface area (electrolyte volume and current density are constant) on microhardness occurs. It is shown that the observed size-technological effect coatings microhardness is due to changes (from crystalline to amorphous) in the structure of coatings when changing the VCD.

Keywords: electrodeposition of alloys, Co-W, Fe-W, Ni-W, volume current density, macroscopic size effect, microhardness.

О величине индуцированных зарядов и электростатического диполя вытянутого проводящего сфероида, расположенного коллинеарно однородному электростатическому полю

Н. Ю. Колбнева, *С. О. Ширяева, Ю. Б. Кузьмичев

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
*ул. Советская, 14, г. Ярославль,150000, Россия, *e-mail: shir@uniyar.ac.ru*

Аналитическим путем в сферической системе координат переходом от сфероидальных координат в линейном приближении по квадрату эксцентриситета найдены величина и положения центров индуцированных зарядов и величина поляризационного диполя.

Ключевые слова: *сфероидальная капля, электростатическое поле, центры индуцированных зарядов, индуцированный диполь.*

УДК 532.59:534.1

ВВЕДЕНИЕ

В многочисленных технических и технологических приложениях приходится иметь дело с каплями и жидкокапельным аэрозолем во внешних электростатических полях. Классический пример: туман в приземном электростатическом поле или облачные капли во внутриоблачном электростатическом поле (отметим, что характерный масштаб возможных пространственных вариаций электрического поля много больше размеров отдельных капель) [1–4]. Можно добавить и электрораспыление жидкостей различной природы, жидкометаллические источники ионов, масс-пектрометрию нелетучих жидкостей с электростатическим способом ввода испытуемой жидкости в разрядную систему, ионные коллоидные реактивные двигатели и многое другое [5–8]. При этом проблема неоднократно исследовалась и экспериментально, и теоретически [9–12]. Приходится сталкиваться с незаряженной каплей во внешнем электростатическом поле и в задачах расчета электромагнитного излучения от незаряженных облаков [13]. Причем расчет излучения от нелинейно-осциллирующих капель [14] будет связан с осцилляциями именно диполей. При теоретическом расчете характеристик капель приходится сталкиваться с тем обстоятельством, что они в электростатическом поле поляризуются и становятся с электростатической точки зрения диполями. Аналитические выражения для потенциала электростатического поля сфероидальной капли во внешнем электростатическом поле и поверхностной плотности ее заряда давно известны в сфероидальных координатах [15–18] (см., например, [18, с. 41, 44]. Но сложность аналитического перехода от сфероидальных координат, например к сферическим весьма затрудняет использование результата [15–18]. В этой связи представляется целесообразным выполнить необходимый переход и рассчитать поляризационные заряды и величины поляризационных диполей.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим задачу об определении величин и положений центров индуцированных зарядов и величины индуцированного диполя в сферической системе координат переходом от сфероидальных координат.

Пусть незаряженный проводник сферической формы радиуса R находится в однородном постоянном электрическом поле напряженностью E_0. Примем, что внешней средой является вакуум с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_* = 1$.

Проводимость внутренней среды будем принимать достаточно высокой, чтобы характерное время перераспределения поляризационного заряда по поверхности было много меньше гидродинамического времени и электрическое поле в окрестности сферы можно было считать электростатическим в любой момент времени и характеризовать потенциалом $\Phi(r, \theta)$.

Потенциал в окрестности сферы (или сфероида) удовлетворяет обычному уравнению Лапласа.

Естественные граничные условия для напряженности электростатического поля $\vec{E}(r,\theta)$ в окрестности жесткой электропроводной сферы (или сфероида) определены в виде:

$$\vec{E}(r,\theta)\Big|_{r\to\infty} \to \vec{E}_0 \equiv E_0\vec{e}_z;\ \vec{E}(r,\theta)\Big|_{r=R} \to 0,$$

где $\vec{e}_z$ – орт декартовой системы координат, $\vec{E}(r,\theta) = \nabla\Phi(r,\theta)$.

© Колбнева Н.Ю., Ширяева С.О., Кузьмичев Ю.Б., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(1), 9–15.

Проводящую жесткую сферу (или сфероид), индукционно-заряженную во внешнем электростатическом поле, можно представить как систему двух индуцированных зарядов, равных по величине, но с противоположными знаками, разнесенными на некоторое расстояние порядка радиуса сферы (диполь).

Решим сформулированную задачу, перейдя от тривиальных, уже решенных для сферы, к проблематичным, – для сфероида.

ПОЛОЖЕНИЕ ЦЕНТРОВ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ЗАРЯДОВ СФЕРЫ

Начнем с простейшей задачи: определим искомые величины для твердой электропроводной сферы.

Найдем положение центров индуцированных зарядов сферы, находящейся в однородном постоянном электрическом поле напряженностью E_0, полагая, что поверхностная плотность заряда на сфере $\sigma(\theta)$ определяется выражением $\sigma(\theta) \equiv \frac{3E_0}{4\pi}\cos\theta$ [18, с. 30], θ – полярный угол.

Направим вектор напряженности электрического поля вдоль оси z от положительного заряда к отрицательному.

Положение центров индуцированных зарядов сферы определяется системой уравнений (1)–(3):

$$q_+ + q_- = 0; \tag{1}$$

$$\vec{R}^{(+)} = \frac{1}{q_+}\int_{S_1} \vec{r}\,dq_+;$$

$$S_1 \equiv \left[r = R; 0 \le \theta \le \frac{\pi}{2}; 0 \le \varphi \le 2\pi \right]; \tag{2}$$

$$\vec{R}^{(-)} = \frac{1}{q_-}\int_{S_2} \vec{r}\,dq_-;$$

$$S_2 \equiv \left[r = R; \frac{\pi}{2} \le \theta \le \pi; 0 \le \varphi \le 2\pi \right], \tag{3}$$

где q_+ – положительный и q_- – отрицательный индуцированные заряды.

В выражении (2) положительный индуцированный заряд определен в виде:

$$q_+ = \int_{S_1} dq_+ = \int_{S_1} \sigma(\theta)\cdot dS_1 = \int_{S_1} \sigma(\theta)\cdot r^2 \sin\theta d\theta d\varphi. \tag{4}$$

Подставив величину поверхностной плотности индуцированного заряда на полусфере в (4) и взяв интеграл по поверхности S_1, получим выражение для положительного индуцированного заряда:

$$q_+ = \frac{3}{4}R^2 E_0. \tag{5}$$

Для нахождения положения центра заряда q_+ в (2) выпишем выражение для радиус-вектора:

$$\vec{r} = r\left(\vec{e}_x \sin\theta\cos\varphi + \vec{e}_y \sin\theta\sin\varphi + \vec{e}_z \cos\theta\right); \tag{6}$$

где $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$ – орты декартовой системы координат, не зависящие от положения точки пространства, в которой они определяются.

Приняв во внимание, что $R_x^{(+)} = R_y^{(+)}$, и подставив выражения индуцированнного заряда (5) и радиус-вектора (6) в условие (2), получим выражение положения центра заряда вдоль оси z:

$$R_z^{(+)} = \frac{2}{3}R.$$

Аналогичным образом для второй половинки сферы, определяемой поверхностью S_2 в выражении (3), получим решения для величины отрицательного индуцированного заряда:

$$q_- = -\frac{3}{4}R^2 E_0$$

и положения его центра:

$$R_z^{(-)} = -\frac{2}{3}R.$$

(см. рис. 1).

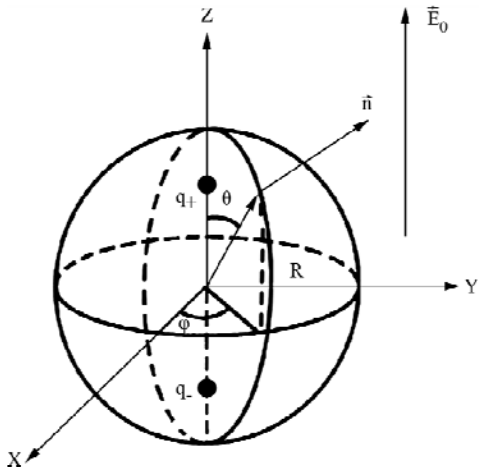


Рис. 1. Схема расположения поляризационных зарядов в сфере.

В итоге индуцированный диполь для незаряженной сферы во внешнем электростатическом поле определим выражением [19]:

$$\vec{p} = R^3 E_0 \cdot \vec{e}_z. \tag{7}$$

ПЕРЕХОД ОТ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО В СФЕРОИДАЛЬНЫХ КООРДИНАТАХ, В СФЕРИЧЕСКУЮ СИСТЕМУ КООРДИНАТ

Для нахождения характеристик электростатического поля проводящего сфероида, помещенного во внешнее однородное электростатическое поле, найдем выражение электростатического

потенциала сфероида в удобной для практического использования сферической системе координат, осуществив переход от известного решения, полученного в сфероидальных координатах (ξ, ζ, φ).

Выражение для потенциала электростатического поля вокруг вытянутого сфероида в сфероидальных координатах имеет вид [18, с. 41]:

$$\Phi = -E_0 z\left\{1-\left(\operatorname{Arth}\sqrt{\frac{a^2-b^2}{a^2+\xi}}-\sqrt{\frac{a^2-b^2}{a^2+\xi}}\right)\right.$$
$$\left.\left(\operatorname{Arth}\sqrt{1-\frac{b^2}{a^2}}-\sqrt{1-\frac{b^2}{a^2}}\right)^{-1}\right\}, \qquad (8)$$

где сфероидальная координата ξ определяется как корень уравнения

$$\frac{z^2}{a^2+\xi}+\frac{\rho^2}{b^2+\xi}=1, \qquad (9)$$

где z и ρ – цилиндрические координаты.

Решения уравнения (9) примут вид:

$$\xi_{1,2}=\frac{1}{2}\left\{-\left(a^2+b^2\right)+z^2+\rho^2\pm\right.$$
$$\left.\pm\sqrt{\left(-\left(a^2+b^2\right)+z^2+\rho^2\right)^2+4\left(b^2z^2+a^2\left(\rho^2-b^2\right)\right)}\right\}. \qquad (10)$$

Значения ξ_1 и ξ_2 отличаются лишь знаком перед радикалом в (10). Несложно видеть, что

$$-\left(a^2+b^2\right)+z^2+\rho^2<$$
$$<\sqrt{\left(-\left(a^2+b^2\right)+z^2+\rho^2\right)^2+4\left(b^2z^2+a^2\left(\rho^2-b^2\right)\right)}.$$

Ясно, что один корень уравнения (9) отрицателен, другой – положителен. В области вне сфероида координата ξ изменяется в диапазоне $0\le\xi<\infty$. Поэтому следует взять

$$\xi=\frac{1}{2}\left\{-\left(a^2+b^2\right)+z^2+\rho^2+\right.$$
$$\left.+\sqrt{\left(-\left(a^2+b^2\right)+z^2+\rho^2\right)^2+4\left(b^2z^2+a^2\left(\rho^2-b^2\right)\right)}\right\}.$$

Связь координат z, ρ, с координатами ξ, ζ выражается формулами:

$$z^2=\frac{\left(\xi+a^2\right)\left(\zeta+a^2\right)}{a^2-b^2};\quad \rho^2=\frac{\left(\xi+b^2\right)\left(\zeta+b^2\right)}{b^2-a^2}.$$

Чтобы получить выражение для электрического потенциала незаряженного эллипсоида во внешнем электростатическом поле в сферической системе координат (r, θ, φ), координаты z, ρ представим в виде:

$$z=r\cos\theta;\ \rho=r\sin\theta. \qquad (11)$$

Полуоси эллипсоида a, b выражаются через эксцентриситет в виде соотношений:

$$a=R\left(1-e^2\right)^{-1/3};\ b=R\left(1-e^2\right)^{1/6}, \qquad (12)$$

где $e\equiv\sqrt{1-\left(\frac{b}{a}\right)^2}$ – эксцентриситет сфероида.

Подставив в (8) полученное выражение для ξ, соотношения (11) – для z и ρ, (12) – для полуосей a и b, получим выражение электрического потенциала сфероида в сферических координатах в линейном по квадрату эксцентриситета приближении:

$$\Phi(r,\theta)=E_0 r P_1(\mu)\left(\frac{R^3}{r^3}-1\right)+$$
$$+\frac{2e^2}{5}\frac{R^3}{r^2}E_0\left(P_1(\mu)+\frac{3R^2}{2r^2}P_3(\mu)\right), \qquad (13)$$

где $P_3(\mu)$ – осесимметричные полиномы Лежандра [20]; $\mu\equiv\cos\theta$.

Такое же выражение получается, если найти распределение электрического поля в окрестности вытянутого сфероида непосредственно в сферических координатах.

РАСЧЕТ ПОТЕНЦИАЛА ВЫТЯНУТОГО СФЕРОИДА НЕПОСРЕДСТВЕННО В СФЕРИЧЕСКИХ КООРДИНАТАХ

Краевая задача для нахождения электростатического потенциала $\Phi(r,\theta)$ в сферических координатах имеет вид:

$$\Delta\Phi(r,\theta)=0;$$

$$\Phi(r,\theta)\big|_{r\to\infty}\to -E_0 r\mu;\ \Phi(r,\theta)\big|_{r=r(\theta)}=\text{const};$$

$$\frac{1}{4\pi}\oint_S\left(\vec{n},\nabla\Phi\right)dS=0;$$

$$S\equiv\left[r=r(\theta);0\le\theta\le\pi;0\le\varphi\le 2\pi\right],$$

где $r=r(\theta)$ – уравнение вытянутого сфероида.

Представим искомый потенциал электростатического поля в окрестности сфероидальной поверхности в линейном по квадрату эксцентриситета приближении:

$$\Phi(r,\theta)\approx\Phi^{(0)}(r,\theta)+\Phi^{(1)}(r,\theta)+\mathrm{O}\left(e^4\right),$$

где $\Phi^{(0)}(r,\theta)$ – электрический потенциал нулевого порядка малости по e^2 и $\Phi^{(1)}(r,\theta)$ – электрический потенциал первого порядка по e^2.

Решив последовательно соответствующие краевые задачи различных порядков малости (см.

приложение), получим решение, совпадающее с (13).

РАСЧЕТ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПЛОТНОСТИ ИНДУЦИРОВАННОГО В ОДНОРОДНОМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМ ПОЛЕ ЗАРЯДА НА ВЫТЯНУТОМ СФЕРОИДЕ НЕПОСРЕДСТВЕННО В СФЕРИЧЕСКИХ КООРДИНАТАХ

Учтем, что величина поверхностной плотности индуцированного заряда на сфероиде $r(\theta)$ определяется формулой [21]:

$$\sigma = \frac{1}{4\pi}\left(\vec{n}, \vec{E}\right)\Big|_{r=r(\theta)}, \qquad (14)$$

где $\vec{E}$ – напряженность электрического поля в его окрестности. Орт нормали к поверхности сфероида $\vec{n}$ определяется выражением:

$$\vec{n} = \frac{\nabla\left(r - r(\theta)\right)}{\left|\nabla\left(r - r(\theta)\right)\right|}\Bigg|_{r=r(\theta)}.$$

В нашем случае

$$\vec{n} = \vec{e}_r - \frac{1}{r}\frac{\partial h(\theta)}{\partial\theta}\vec{e}_\theta.$$

Учитывая, что $\vec{E} = -\nabla\Phi$, и подставив в (14) выражение для нормали, получим поверхностную плотность индуцированного заряда на вытянутом сфероиде в линейном по e^2 приближении. Она будет определена выражением:

$$\sigma \equiv \frac{3E_0}{4\pi}\mu\left(1 - e^2\left(\frac{3}{5} - \mu^2\right)\right).$$

Такое же выражение мы найдем, используя формулу для поверхностной плотности индуцированного заряда, полученную в [15–18] в сфероидальных координатах, совершая переход к сферическим.

ПЕРЕХОД ОТ ВЫРАЖЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПЛОТНОСТИ ЗАРЯДА, ПОЛУЧЕННОГО В СФЕРОИДАЛЬНЫХ КООРДИНАТАХ, В СФЕРИЧЕСКУЮ СИСТЕМУ КООРДИНАТ

Распределение индуцированных зарядов по поверхности незаряженного проводящего эллипсоида во внешнем однородном поле определено формулой [18, с. 44]:

$$\sigma = -\frac{1}{4\pi}\frac{\partial\Phi}{\partial n}\Big|_{\xi=0} = -\frac{1}{4\pi h_1}\frac{\partial\Phi}{\partial\xi}\Big|_{\xi=0} = E_0\frac{\nu_z}{4\pi n^{(z)}}, \qquad (15)$$

где

$$\nu_z = \frac{z}{2a^2 h_1}\Bigg|_{\xi=0}. \qquad (16)$$

Для вытянутого сфероида имеем:

$$n^{(z)} = \frac{b^2}{a^2}\left(1 - \frac{b^2}{a^2}\right)^{-3/2}\left(\mathrm{Arth}\left(\sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}\right) - \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}\right). \qquad (17)$$

Элемент длины вдоль направления нормали в эллипсоидальных координатах задан в виде:

$$h_1\big|_{\xi=0} = \frac{\sqrt{\xi\eta}}{2ab^2}. \qquad (18)$$

Подставив (16)–(18) в (15), получим выражение для поверхностной плотности заряда в вытянутых сфероидальных координатах ($a > b = c$):

$$\sigma = E_0 z\frac{a}{4\pi\sqrt{\eta\zeta}}\left(1 - \frac{b^2}{a^2}\right)^{3/2} \left(\mathrm{Arth}\left(\sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}\right) - \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}\right)^{-1}. \qquad (19)$$

Сфероидальная координата η при $c \to b$ вырождается в

$$\eta = -b^2. \qquad (20)$$

Сфероидальная координата ζ выражается формулой:

$$\zeta = \frac{1}{4}\left(\sqrt{\rho^2 + \left(z + \sqrt{a^2 - b^2}\right)^2} - \sqrt{\rho^2 + \left(z - \sqrt{a^2 - b^2}\right)^2}\right)^2 - a^2. \qquad (21)$$

Чтобы перейти от выражения (19) для поверхностной плотности индуцированного заряда, записанного в сфероидальной системе координат, к выражению в сферических координатах, подставим в (19) сфероидальные координаты ζ, η в виде (20)–(21), выражение (11) для z, ρ, в сферических координатах и соотношение (12) для полуосей a, b.

В итоге имеем выражение в линейном по квадрату эксцентриситета приближении:

$$\sigma \equiv \frac{3E_0}{4\pi}\frac{r}{R}\mu\left(1 - \frac{1}{2}e^2\left(\frac{13}{15} - \mu^2\right)\right). \qquad (22)$$

Подставив уравнение поверхности сфероида $r(\theta) \approx R\left(1 + \frac{1}{3}e^2 P_2(\mu)\right)$ в (22), получим выражение поверхностной плотности заряда в сферических координатах в линейном по e^2 приближении:

$$\sigma \equiv \frac{3E_0}{4\pi}\mu\left(1 - e^2\left(\frac{3}{5} - \mu^2\right)\right).$$

ПОЛОЖЕНИЕ ЦЕНТРОВ ИНДУЦИРОВАННЫХ ЗАРЯДОВ СФЕРОИДА

Определим положение центров индуцированных зарядов сфероида с поверхностной плотностью заряда σ, находящегося в однородном электростатическом поле напряженностью E_0.

Направим вектор напряженности электрического поля вдоль оси z.

Положение центров индуцированных зарядов сфероида определится выражениями:

$$\vec{R}^{(+)} = \frac{1}{q_+}\int\limits_{S_3} \vec{r}dq_+;$$

$$S_3 \equiv \left[r = r(\theta); 0 \le \theta \le \frac{\pi}{2}; 0 \le \varphi \le 2\pi \right]; \quad (23)$$

$$\vec{R}^{(-)} = \frac{1}{q_-}\int\limits_{S_4} \vec{r}dq_-;$$

$$S_4 \equiv \left[r = r(\theta); \frac{\pi}{2} \le \theta \le \pi; 0 \le \varphi \le 2\pi \right], \quad (24)$$

где уравнение поверхности вытянутого сфероида $r(\theta)$ в сферических координатах с началом в его центре в линейном по квадрату эксцентриситета e^2 приближении имеет вид:

$$r(\theta) \approx R\left(1 + \frac{1}{3}e^2 P_2(\mu)\right) \approx R + h(\theta). \quad (25)$$

В выражении (23) положительный индуцированный заряд определен в виде

$$q_+ = \int\limits_{S_3} dq_+ = \int\limits_{S_3} \sigma dS_3 = \int\limits_{S_3} \sigma r^2 \sin\theta d\theta d\varphi. \quad (26)$$

Величина поверхностной плотности индуцированного заряда на сфероиде $r(\theta)$ в выражении (26) определяется формулой (14).

Взяв интеграл (26) , получим величину положительного индуцированного заряда:

$$q_+ = \frac{3}{4}R^2 E_0\left(1 + \frac{1}{15}e^2\right).$$

Его положение определяется (23):

$$R_z^{(+)} = \frac{2}{3}R\left(1 + \frac{1}{3}e^2\right).$$

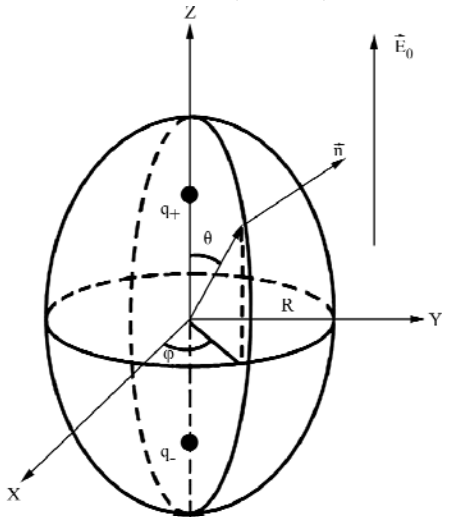


Рис. 2. Схема расположения поляризационных зарядов в сфероиде.

Аналогичным образом для второй половинки сфероида, определяемой поверхностью S_4 в выражении (24), получим решения для величины отрицательного индуцированного заряда:

$$q_- = -\frac{3}{4}R^2 E_0\left(1 + \frac{1}{15}e^2\right)$$

и положения его центра на оси z:

$$R_z^{(-)} = -\frac{2}{3}R\left(1 + \frac{1}{3}e^2\right)$$

(см. рис. 2).

Величина образующегося диполя при этом будет:

$$\vec{p} = q_+ \cdot 2R_z^{(+)} \cdot \vec{e}_z$$

или

$$\vec{p} \approx R^3 E_0\left(1 + \frac{2}{5}e^2\right) \cdot \vec{e}_z.$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе найдены величины индуцированных зарядов на сфере, во внешнем однородном электростатическом поле, а также величина эквивалентного диполя для сферы. Переходом (в известном аналитическом выражении для потенциала в сфероидальных координатах) от сфероидальных координат к сферическим получено аналитическое выражение для электростатического потенциала вытянутого сфероида (во внешнем однородном электростатическом поле) в линейном приближении по квадрату эксцентриситета. Оно же получено прямым решением краевой электростатической задачи в сферической системе координат. Найдена величина эквивалентного диполя для сфероида.

ПРИЛОЖЕНИЕ
РЕШЕНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ

Электрический потенциал в нулевом по квадрату эксцентриситета приближении. Решим систему уравнений:

$$\Delta\Phi_0(r,\theta) = 0; \quad (1П)$$

граничные условия:

$$\Phi_0(r,\theta)\big|_{r\to\infty} \to -E_0 r\cos\theta;$$

$$\Phi_0(r,\theta)\big|_{r=R} = \text{const}; \quad (2П)$$

условие незаряженности сферы

$$\frac{1}{4\pi}\oint\limits_S (\vec{n}, \nabla\Phi_0)\, dS = 0;$$

$$S \equiv [r = R; 0 \le \theta \le \pi; 0 \le \varphi \le 2\pi] \quad (3П)$$

и условие эквипотенциальности:

$$\left(\vec{\tau},\nabla\Phi_0\right)\Big|_{r=R}=0. \qquad (4П)$$

В виде рядов по полиномам $P_n(\mu)$ найдем решение уравнения (1П) для электрического потенциала $\Phi_0(r,\ \theta)$, удовлетворяющего граничным условиям:

$$\Phi_0\left(r,\theta\right)=\sum_{n=0}^{\infty}\left(A_n r^n+B_n r^{-(n+1)}\right)P_n\left(\mu\right). \qquad (5П)$$

Из условия (2П) поведения электрического потенциала $\Phi_0(r,\ \theta)$ на бесконечности получим решение:

$$A_1=-E_0. \qquad (6П)$$

Подставив соотношение (6П) в решение уравнения Лапласа (5), запишем выражение для электрического потенциала в виде:

$$\Phi_0\left(r,\theta\right)=-E_0 rP_1\left(\mu\right)+\sum_{n=0}^{\infty}B_n r^{-(n+1)}P_n\left(\mu\right). \qquad (7П)$$

Подставив выражение (7П) для потенциала в условие эквипотенциальности (4), выразим константу B_n в виде:

$$B_1=E_0R^3. \qquad (8П)$$

Подставив выражения для констант (6П), (7П) в разложение (5П) при выполнении условия незаряженности сферы (3П), получим решение электрического потенциала в нулевом по квадрату эксцентриситета приближении:

$$\Phi_0\left(r,\theta\right)=E_0rP_1\left(\mu\right)\left(\frac{R^3}{r^3}-1\right). \qquad (9П)$$

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ В ЛИНЕЙНОМ ПО КВАДРАТУ ЭКСЦЕНТРИСИТЕТА ПРИБЛИЖЕНИИ

Математическая формулировка задачи для электрического потенциала в линейном приближении по e^2 имеет вид:

$$\Delta\Phi_1(r,\theta)=0; \qquad (10П)$$

$$\Phi_1(r,\theta)\big|_{r\to\infty}\to 0;$$

$$\Phi_1\left(r,\theta\right)\Big|_{r=r(\theta)}=\text{const}; \qquad (11П)$$

$$\frac{1}{4\pi}\oint_S\left(\vec{n},\nabla\Phi_1\right)dS=0;$$

$$S\equiv\left[r=r\left(\theta\right);0\le\theta\le\pi;0\le\varphi\le 2\pi\right]; \qquad (12П)$$

$$\left(\vec{\tau},\nabla\Phi_1\right)\Big|_{r=r(\theta)}=0.$$

Решение уравнения Лапласа (10П), удовлетворяющее граничным условиям (11П) в электростатической задаче в сферических координатах для осесимметричного случая, записывается в виде:

$$\Phi_1\left(r,\theta\right)=\sum_{n=0}^{\infty}B_n r^{-(n+1)}P_n\left(\mu\right). \qquad (13П)$$

Подставим разложение (13П) в условие эквипотенциальности:

$$\Phi_1\left(r,\theta\right)\Big|_{r=R}+\frac{\partial\Phi_0\left(r,\theta\right)}{\partial r}\Bigg|_{r=R}h\left(\theta\right)=0,$$

откуда выразим константы B_n в виде:

$$B_1=\frac{2}{5}E_0R^3e^2;\ \ B_3=\frac{3}{5}E_0R^5e^2.$$

Подставив значения B_1, B_3 в уравнение (13П) при выполнении условия незаряженности сфероида (12П), получим решение электрического потенциала в линейном по квадрату эксцентриситета приближении:

$$\Phi_1\left(r,\theta\right)=\frac{2e^2}{5}\frac{R^3}{r^2}E_0\left(P_1\left(\mu\right)+\frac{3}{2}\frac{R^2}{r^2}P_3\left(\mu\right)\right). \qquad (14П)$$

Складывая (9П) и (14П), получим (13).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-01-00170-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Амелин А.Г. *Теоретические основы образования тумана при конденсации пара*. М.: Химия, 1966. 294 с.
2. Грин Х., Лейн В. *Аэрозоли – пыли, дымы и туманы*. Л.: Химия, 1969. 428 с.
3. Качурин Л.Г. *Физические основы воздействия на атмосферные процессы*. Л.: Гидрометеоиздат, 1990. 464 с.
4. Мазин И.П., Хргиан А.Х., Имянитов И.М. *Облака и облачная атмосфера*. Справочник. Л.: Гидрометеоиздат, 1989. 647 с.
5. Габович М.Д. *УФН*. 1983, **140**(1), 137–151.
6. Bailey A.G. *Atomization and Spray Technology*. 1986, **2**, 95–134.
7. Fenn J.B., Mann M., Meng C.K., et al. *Science*. 1989, **246**(4926), 64–71.
8. Feng Z.C., Beard K.V. *J Fluid Mech.* 1991, **227,** 429–447.
9. Wilson C.T., Taylor G.I. *Proc Cambridge Phil. Soc.* 1925, **22**, 728–730.
10. Григорьев А.И., Синкевич О.А. *Известия АН СССР. МЖГ*. 1985, (6), 10–15.
11. Cheng K.J. *Phys Lett*. 1985, **A112**(110), 392–396.
12. Ширяева С.О., Волкова М.В., Григорьев А.И. *ЖТФ*. 2005, **75**(3), 34–42.
13. Ширяева С.О., Колбнева Н.Ю., Григорьев А.И., Артемова Т.К. *ЖТФ*. 2015, **85**(4), 20–27.
14. Ширяева С.О. *ЖТФ*. 2002, **72**(4), 15–19.

15. Стреттон Дж. А. *Теория электромагнетизма*. М.; Л.: Гостехтеориздат, 1948. 540 с.

16. Смайт В. *Электростатика и электродинамика*. М.: Иностранная литература, 1954. 604 с.

17. Батыгин В.В., Топтыгин И.Н. *Сборник задач по электродинамике*. М.: Наука, 1970. 503 с.

18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Электродинамика сплошных сред*. М.: Наука, 1957. 532 с.

19. Ширяева С.О. ЖТФ. 2000, **70**(6), 20–26.

20. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. *Квантовая теория углового момента*. Л.: Наука, 1975. 436 с.

21. Тамм И.Е. *Основы теории электричества*. М.: Наука, 1989. 504 с.

Поступила 30.09.15

После доработки 04.01.16

Summary

By analytical way, in a spherical system of coordinates, transition from spheroidal coordinates in a linear approach on a square of eccentricity sizes and provisions of the centers of the induced charges and dipole size were found.

Keywords: *spheroidal drop, electrostatic field, centers of induced charges, induced dipole.*

Компьютерное моделирование инжекционного механизма возникновения ЭГД-течений в жидкостях с повышенным уровнем низковольтной проводимости

***Ю. К. Стишков, Д. В. Богданов**

Научно-образовательный центр «Электрофизика» физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, ул. Ульяновская, 1, Старый Петергоф, г. Санкт-Петербург, 198504, Россия,
** e-mail: y.stishkov@spbu.ru*

Представлены результаты компьютерного моделирования структуры ЭГД-течений в системе электродов «провод над плоскостью» в рамках инжекционного механизма образования объемного заряда. Показано, что инжекционный механизм возникновения заряда способен объяснить пороговый характер ЭГД-течений, режимы неразвитого и развитого ЭГД-течений, их зонную структуру, зависимость структуры от низковольтной проводимости жидкости, слабую зависимость структуры и свойств ЭГД-течений от геометрических размеров электрода.

Ключевые слова: ЭГД-течение, электроконвекция, численное моделирование, инжекция, диссоциация, провод-плоскость.

УДК 532.5+537.571

ВВЕДЕНИЕ

Инжекционный механизм формирования объемного заряда [1] в жидких диэлектриках состоит в образовании ионов в приэлектродных реакциях. В ходе реакции поверхностного зарядообразования электрон переходит с поверхности металлического электрода на молекулу примеси, обладающую повышенными электронно-акцепторными свойствами, при этом у поверхности электрода (инжектирующего) образуются отрицательные ионы (инжектированные), вызывающие электрогидродинамические (ЭГД) течения инжекционного типа в слабопроводящих жидкостях. Ранее инжекционный механизм формирования ЭГД-течений для системы электродов «провод над плоскостью» моделировался в жидкостях, не имеющих собственной низковольтной проводимости [2]. Однако в экспериментах по исследованию ЭГД-течений [1] для усиления инжекции в исходную диэлектрическую жидкость вводились примеси, обладающие повышенными электронно-акцепторными свойствами, например йод либо бутанол. Введение примесей обычно повышает также и фоновый уровень низковольтной проводимости в диапазоне от 0,1 пкСм/м для чистой жидкости до 100 нСм/м для жидкости с высокой концентрацией примеси. Повышение низковольтной проводимости приводит к формированию в приэлектродных областях неравновесных рекомбинационных слоев [3, 4]. Рекомбинационные гетерослои существенно влияют на проникновение инжектируемого с электрода заряда в объем жидкости, а следовательно, влияют на структуру и интенсивность возникающих ЭГД-течений. В предлагаемой работе изучены особенности ЭГД-течений инжекционного типа в системе электродов «провод-плоскость» с помощью компьютерного моделирования в пакете COMSOL Multiphysics для электродов различного диаметра, то есть в полях сильно и слабо неоднородных. Процедура численного расчета схожей задачи методом конечных элементов в пакете COMSOL Multiphysics подробно описана в работе [7].

Моделирование проводилось методом конечных элементов путем решения полной системы уравнений электрогидродинамики:

$$\Delta\varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0}; \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \mathrm{div}\left(-c_i b_i F z_i \nabla\varphi - D_i \nabla c_i\right) + \vec{u}\nabla c_i = \alpha_d - \alpha_r c_1 c_2; \quad (2)$$

$$\rho = \left(F\left(z\right)_1 c_1 + z_2 c_2\right); \quad (3)$$

$$\gamma\frac{\partial\vec{u}}{\partial t} + \gamma\left(\vec{u},\nabla\right)\vec{u} = -\nabla P + \eta\Delta\vec{u} - \rho\nabla\varphi; \quad (4)$$

$$\mathrm{div}\left(\vec{u}\right) = 0; \quad (5)$$

$$\alpha_r = \frac{2bF}{\varepsilon\varepsilon_0}; \quad (6)$$

$$\alpha_d = \frac{\sigma_0^2}{\varepsilon\varepsilon_0 2bF}; \quad (7)$$

$$D_i = \frac{k_B T}{e} b_i, \quad (8)$$

где φ – электрический потенциал; γ – плотность жидкости; $\vec{u}$ – скорость жидкости; P – давление; η – динамическая вязкость; t – время; ρ – объем-

© Стишков Ю.К., Богданов Д.В., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(1), 16–22.

ная плотность заряда; c – концентрация ионов; b – подвижность ионов; D – коэффициент диффузии ионов; z_i – валентность ионов; e – элементарный электрический заряд; α_2 – коэффициент диссоциации; α_r – коэффициент рекомбинации; F – константа Фарадея; ε – относительная диэлектрическая проницаемость и ε_0 – диэлектрическая постоянная; k_B – постоянная Больцмана; T – температура; σ_0 – низковольтная проводимость жидкости, индекс i указывает на сорт ионов.

Распределение потенциала и электрического поля находится из уравнения Пуассона (1), которое наряду с полем электродов учитывает поле, создаваемое распределением объемного заряда. Концентрации положительных и отрицательных ионов рассчитываются с помощью двух уравнений Нернста-Планка (2), в правой части учитывающих диссоциационно-рекомбинационные процессы. Эта запись характерна для слабых электролитов с очень малым коэффициентом диссоциации примесей [6]. После расчета концентраций ионных компонент и объемного заряда по (3) рассчитываются поле скоростей из уравнения Навье-Стокса (4) и уравнения неразрывности для несжимаемой вязкой жидкости (5). Объемная сила $f = -\rho E$ в правой части (4) – это кулоновская сила, обобщенная на случай пространственного распределения заряда ρ.

Эту систему дифференциальных уравнений в частных производных удается решить только с помощью методов численного моделирования. В программном пакете COMSOL Multiphysics имеется возможность совместного решения системы связанных дифференциальных уравнений (Нернста-Планка, Навье-Стокса и Пуассона) [7]. При этом для решения уравнений Нернста-Планка и Навье-Стокса применяются методы переходного анализа, так как уравнения не стационарны. При моделировании полное время решения и отдельные шаги по времени выбирались таким образом, чтобы получить как квазистационарные распределения физических величин, так и наблюдать процесс развития и установления ЭГД-течения.

СВОЙСТВА ЖИДКОСТИ

Жидкость – трансформаторное масло: $\varepsilon = 2{,}2$ – относительная диэлектрическая проницаемость, подвижность ионов; коэффициент диффузии рассчитывается из соотношения Эйнштейна; собственная проводимость σ_0 варьируется от 0 до 10^{-7} См/м; начальные концентрации ионов задаются, как плотность, где Кл/моль – постоянная Фарадея; вязкость $\eta = 0{,}01$ Па·с.

ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ

Для уравнения Пуассона на электродах задается разность потенциалов, линейно растущая со временем от 0 до 20 кВ, на оси симметрии и на стенках – равенство нулю нормальной составляющей поля; считается, что заряд, оседая на стенках, экранирует поле. Для уравнения Навье-Стокса выполняется условие прилипания на стенках кюветы и на электродах, а также равенство нулю нормальной составляющей скорости на оси симметрии модели. Для уравнений Нернста-Планка на оси симметрии и стенках кюветы задается равенство нулю потока ионов через данные поверхности, а на положительном электроде – ток инжекции по формуле типа Шоттки [4]:

$$\vec{J} = A\sigma_0 \exp\left(\frac{B\sqrt{\left|\vec{E}\right|}}{k_b T}\right)\mathrm{step}\left(\left|\vec{E}\right| - E_0\right)\cdot\vec{n},$$

где коэффициент A, зависящий от типа рассматриваемых электродов, был выбран равным 3,28 для всех радиусов электрода, $B = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi \in \in_0}}$, $\vec{E}$ – локальная напряженность электрического поля; σ_0 – значение собственной низковольтной проводимости, локальное значение напряженности электрического поля на поверхности цилиндрического электрода, соответствующее пороговому межэлектродному напряжению начала инжекции, полученное при расчете электростатической задачи; $\mathrm{step}\left(\left|\vec{E}\right| - E_0\right)$ функция сглаженной единичной ступеньки, позволяющая моделировать пороговый характер инжекции, то есть инжекция начинается после того, как значение напряженности электрического поля около электрода достигает порогового значения E_0. На каждом из электродов задается беспрепятственная гибель заряда противоположного знака $\vec{J}\cdot\vec{n} = -\left(-D\nabla c - zbFc\nabla\phi + c\vec{u}\right)\cdot\vec{n}$, то есть весь приходящий на электрод гетерозаряд гибнет, и накопления заряда не происходит.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ: ВЛИЯНИЕ НИЗКОВОЛЬТНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ЖИДКОСТИ (КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСЕЙ)

Моделирование проводилось в режиме линейного роста напряжения в диапазоне напряжений 0–20 кВ. Расчеты производились для проводимостей 10,100 пкСм/м, 1,10 нСм/м и диаметров проволочного электрода 10, 80, 200, 500 и 2000 мкм, условия численного эксперимента близко соответствовали натурным [1]. Резуль-

таты моделирования для различных напряжений в жидкости с проводимостью 10 пкСм/м приведены на рис. 1 и 2. Для напряжений 0,5–0,6 кВ выведены увеличенные распределения в окрестности проволочного электрода.

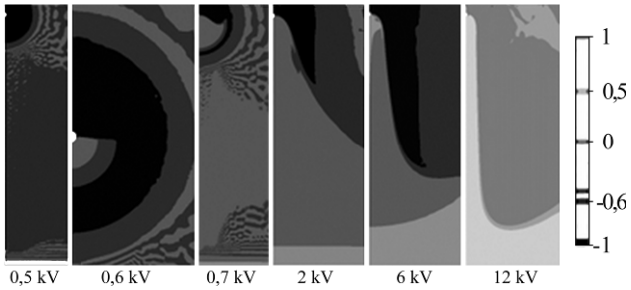


Рис. 1. Распределение объемного заряда в межэлектродном промежутке (МЭП) для различных напряжений в жидкости с проводимостью $\sigma_0 = 10^{-11}$ См/м, радиус электрода 80 мкм.

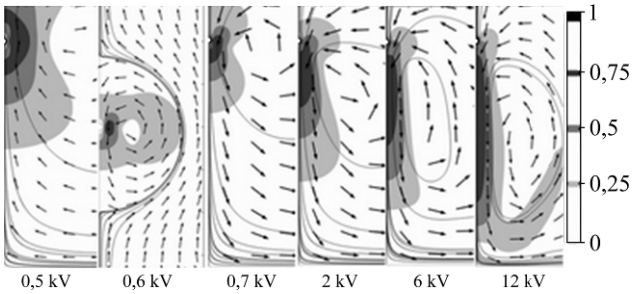


Рис. 2. Векторное поле и распределение скоростей в межэлектродном промежутке для различных напряжений в жидкости с проводимостью $\sigma_0 = 10^{-11}$ См/м, радиус электрода 80 мкм.

Анализ результатов показывает: в жидкостях с относительно низким уровнем низковольтной проводимости до 10 пкСм/м в развитом режиме ЭГД-течение сохраняет черты, присущие течениям при униполярной инжекции в непроводящую жидкость, а возникающие рекомбинационные слои сравнимы с размерами межэлектродного промежутка (МЭП) и не оказывают существенного влияния на структуру зарядовой струйки в межэлектродном промежутке и характер возникающих ЭГД-течений.

Однако в диапазоне околопороговых напряжений 0,5–0,6 кВ имеются существенные различия: до порога у электродов формируются приэлектродные рекомбинационные гетерослои, вызывающие аномальные ЭГД-течения, направленные на проволочный электрод. При некотором пороговом напряжении 0,6 кВ, когда появляется инжекция и плотность тока инжекции на поверхности электрода сравнивается с плотностью тока проводимости, ЭГД-течение меняет направление и переходит в режим неразвитого течения 0,7–6 кВ. В этом режиме от нижней поверхности проволочного электрода в объем жидкости распространяется тонкая одноименно заряженная центральная струйка ЭГД-течения. При напряжениях до 6 кВ эта струйка не доходит до противоэлектрода, а рассеивается в межэлектродном промежутке. В диапазоне более высоких напряжений реализуется режим развитого ЭГД-течения, в котором заряженная струйка достигает поверхности плоского электрода, а осевое распределение и профили скорости остаются практически неизменными при росте напряжения. В этом режиме растет только модуль скорости течения в центральной струе. Как видно из графиков на рис. 4, распределение скорости вдоль центральной струи течения имеет зонную структуру: короткую зону ускорения порядка 1 мм и длинную зону торможения (для режима неразвитого течения). В режиме развитого течения после зоны ускорения имеется зона квазиоднородного течения, а затем зона торможения у плоского электрода. При этом (см. рис. 3) распределение плотности объемного заряда вдоль заряженной струйки в режиме развитого течения при напряжениях выше 6 кВ также остается практически постоянным, с ростом напряжения возрастает только ее величина. Все описанные особенности ЭГД-течений: пороговый характер, два режима, зонная структура были зарегистрированы и описаны ранее на базе натурных экспериментов в растворах бутанола и йода в трансформаторном масле и описаны в монографии [1].

На рис. 5–8 приведены распределения плотности объемного заряда и скоростей ЭГД-течения в МЭП для различных напряжений в жидкости с повышенным уровнем низковольтной проводимости 10 нСм/м для электрода диаметром 80 мкм. Следует отметить, что при сохранения прежнего уровня инжекции ионы, инжектируемые с поверхности проволочного электрода, полностью рекомбинируют в приэлектродном слое, не проникая в объем жидкости, и поэтому в жидкости не возникает ЭГД-течений. Для проникновения заряда за пределы рекомбинационного слоя необходимо существенно (пропорционально низковольтной проводимости) повысить уровень инжекции. В модели для проводимости 10 нСм/м он повышен пропорционально изменению проводимости, то есть на 3 порядка. В экспериментах этого эффекта добиваются повышением концентрации электронно-акцепторной примеси. На рис. 5 и 6 приведены распределения объемного заряда и скорости ЭГД-течений в диапазоне напряжений от 0,3 до 15 кВ. Для низких околопороговых напряжений распределения приведены в увеличенном масштабе. Видно, что с увеличением проводимости общая картина возникновения и развития структуры ЭГД-течений сохраняется, однако наблюдаются некоторые количественные изменения. Во-первых, как и следовало ожидать

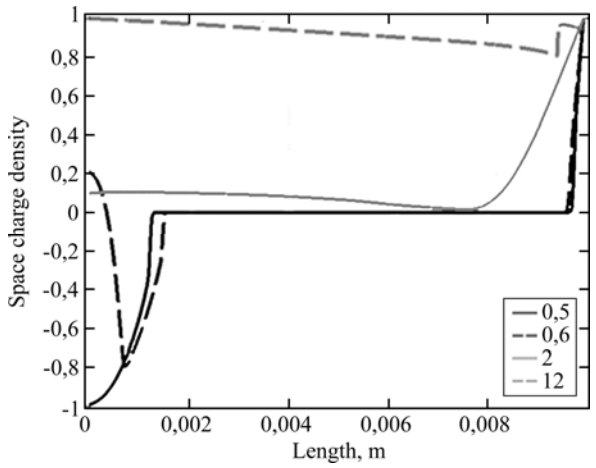


Рис. 3. Продольное распределение нормированной на максимальное по модулю значение плотности объемного заряда в МЭП при различных напряжениях (кВ), радиус электрода 80 мкм.

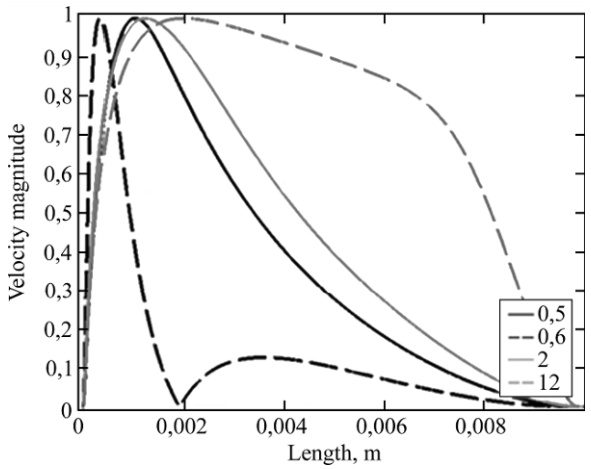


Рис. 4. Продольное распределение нормированной на максимальное значение скорости в МЭП при различных напряжениях (кВ), радиус электрода 80 мкм.

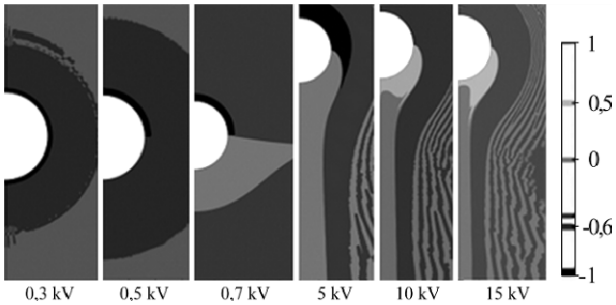


Рис. 5. Распределения объемной плотности заряда в МЭП для различных напряжений в жидкости с проводимостью 10 нСм/м, R = 80 мкм.

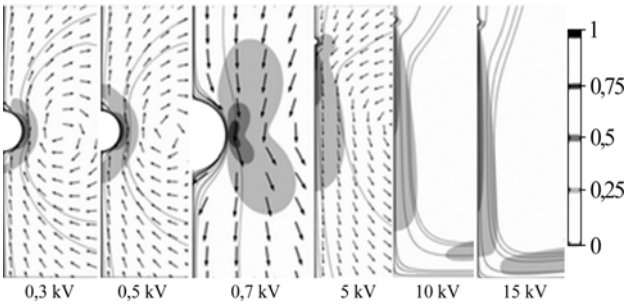


Рис. 6. Векторное поле и распределение скоростей, а также линии тока жидкости для различных напряжений 10 нСм/м, R = 80 мкм.

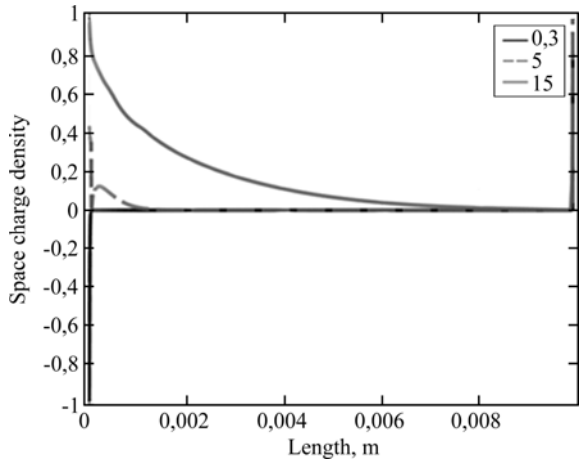


Рис. 7. Продольное распределение нормированной объемной плотности заряда в МЭП при различных напряжениях (кВ).

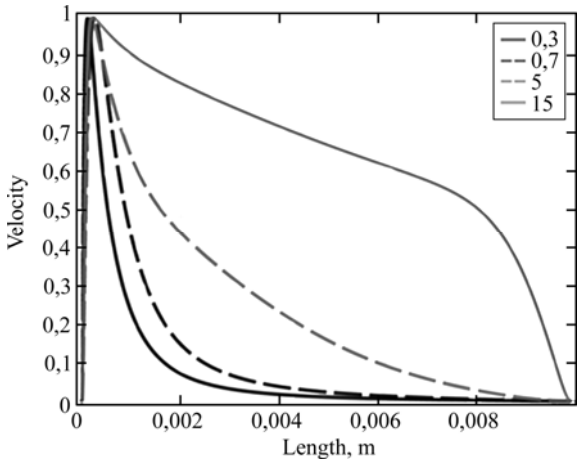


Рис. 8. Продольное распределение нормированной скорости в МЭП при различных напряжениях (кВ).

[1], существенно уменьшаются размеры приэлектродных рекомбинационных слоев, так как увеличен ток рекомбинации, во-вторых, увеличивается пороговое напряжение возникновения ЭГД-течения. Кроме того, начальная плотность инжектированного заряда значительно выше в связи с повышенной интенсивностью инжекции, однако плотность инжектированного заряда, проникающего в жидкость, существенно ослабевает по мере распространения заряженной струйки к противоэлектроду из-за повышенной рекомбинации с противоионами собственной проводимости, поступающими в приэлектродную область и заряженную струйку из жидкости. Это сопровождается увеличением порогового напряжения прорыва приэлектродного инжекционно-рекомбинационного слоя, а также отражается на характере зонной структуры продольных распределений скорости и продольных распределений плотности объемного заряда (рис. 7 и 8): плотность объемного заряда и скорость ЭГД-течений быстро спадают от про-

волочного электрода к плоскому, далее темпы спадания уменьшаются.

При проводимости 10 нСм/м значительно уменьшаются поперечный размер заряженной струйки, а также глубина проникновения инжектированного заряда в МЭП. Плотность заряда вдоль заряженной струйки быстро падает, и поэтому часть МЭП остается электронейтральной. Следовательно, и зона действия кулоновских сил существенно сокращается и занимает лишь малую часть межэлектродного промежутка, из-за чего, в свою очередь, изменяется распределение скоростей вдоль оси течения: после очень короткой зоны ускорения (менее 1 мм) вместо зоны однородного течения появляется зона торможения, занимающая большую часть МЭП. Зона квазиоднородного течения появляется лишь при значительных напряжениях (выше 15 кВ).

Следует отметить, что течение интенсивно распространялось вдоль поверхности плоского электрода даже при больших радиусах проволочного электрода, в то время как при меньшей проводимости течение, доходя до плоского электрода, довольно резко меняло свое направление на противоположное, отражаясь от него под углом, близким к 60°, и образуя компактный вихрь. В связи с тем, что интенсивность инжекции беспредельно повышать невозможно, инжекционный механизм формирования объемного заряда реализуем только в жидкостях с относительно невысоким уровнем низковольтной проводимости, не выше чем 100 нСм/м. В жидкостях с более высокой проводимостью наиболее вероятен эффект Вина. Эти результаты находятся в хорошем качественном соответствии с экспериментальными результатами по исследованию влияния концентрации электронно-акцепторных примесей (низковольтной проводимости) на структуру и интенсивность ЭГД-течений [1, 5].

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ПРОВОЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОДА

Для проверки влияния степени неоднородности поля на инжекционный механизм формирования объемного заряда далее приводятся результаты моделирования в тех же жидкостях, но для электрода большего радиуса (250 мкм). На рис. 9–12 приведены результаты моделирования в жидкости с невысокой проводимостью 10 пкСм/м.

При увеличении радиуса проволочного электрода до 250 мкм локальная напряженность электрического поля у нижней поверхности электрода-проволоки уменьшается в 2 раза по сравнению с электродом радиусом 80 мкм, что приводит к увеличению относительных размеров диссоциационно-рекомбинационных слоев, увеличивается также и поперечный размер заряженной струи. Для этого электрода более отчетливо прослеживаются все стадии околопороговой трансформации течения.

В связи с понижением приэлектродной напряженности поля напряжение начала инжекции увеличивается более чем вдвое (до 2 кВ), что можно увидеть из распределений плотности объемного заряда в МЭП для различных напряжений (рис. 9), при этом аномальное встречное ЭГД-течение, обусловленное неравновесным гетерозарядным слоем, реализуется в более широком диапазоне напряжений (до 1 кВ), а нормальное струйное ЭГД-течение возникает лишь при 3 кВ. В диапазоне 1–3 кВ реализуется локальный боковой приэлектродный вихрь, что видно из распределений скоростей ЭГД-течения в МЭП для различных напряжений (рис. 10), обусловленный градиентом давлений между верхней изолированной и нижней инжектирующей поверхностями проволочного электрода. Как показано на графике линейных распределений плотности объемного заряда вдоль заряженной струйки (рис. 11), при напряжении 3 кВ происходит прорыв отрицательного гетерослоя инжектированным положительным зарядом и формируется струйное течение в сторону плоского электрода. При этом происходят формирование заряженной струи и смещение основной зоны ускорения течения с боковых поверхностей проволочного электрода под него.

Однако из-за того что инжекция слабее, чем в случае электрода меньших размеров, плотность заряда, а значит, и скорости в МЭП меньше, как видно из рис. 12, на котором представлены линейные распределения скорости вдоль центральной струи течения, развитие течения происходит значительно медленнее (если при радиусе электрода 80 мкм и напряжении 10 кВ можно наблюдать развитое течение, то при радиусе 250 мкм развитое течение реализуется только при 15 кВ).

На рис. 13–16 приведены распределения плотности объемного заряда и модуля скорости ЭГД-течений в жидкости повышенной проводимости для проволочного электрода радиусом 250 мкм. Как видно из анализа динамики структуры ЭГД-течений, в целом картина развития течений сохраняется, однако количественные характеристики сдвигаются в область более высоких напряжений. Это соответствует результатам натурных экспериментов [1]. Из рис. 15, на котором приведены линейные распределения плотности объемного заряда вдоль заряженной струйки, видно, что плотность инжектируемого заряда значительно уменьшается уже на толщине приэлектродного гетерослоя. Это связано с тем,

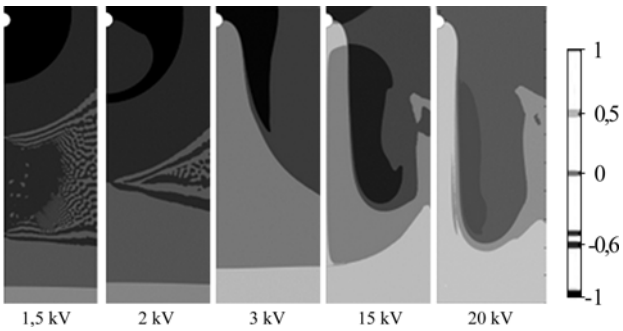


Рис. 9. Распределения объемной плотности заряда в МЭП для различных напряжений, R = 250 мкм, $\sigma_0 = 10^{-11}$ См/м.

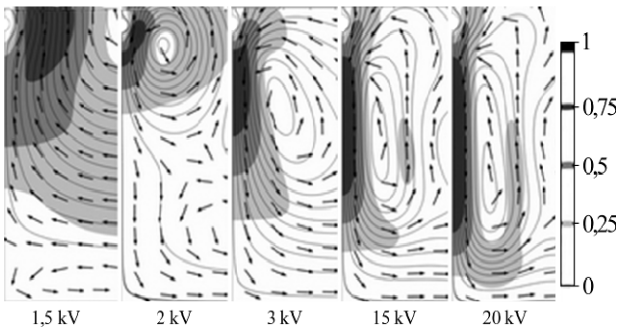


Рис. 10. Распределения поля скоростей и линии тока жидкости в МЭП для различных напряжений, R = 250 мкм, $\sigma_0 = 10^{-11}$ См/м.

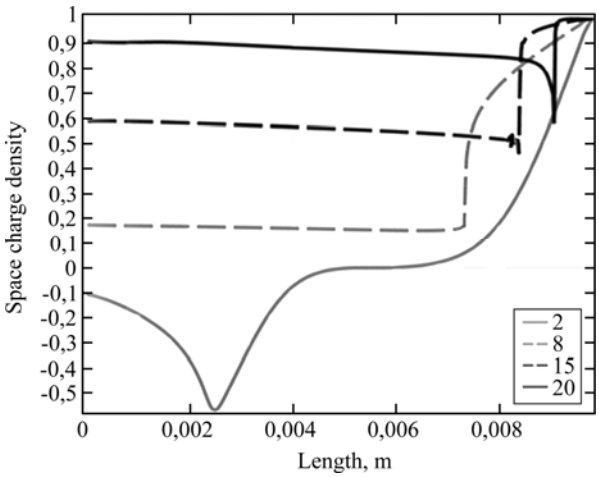


Рис. 11. Продольное распределение нормированной на максимальное по модулю значение объемной плотности зарядов МЭП при различных напряжениях (кВ).

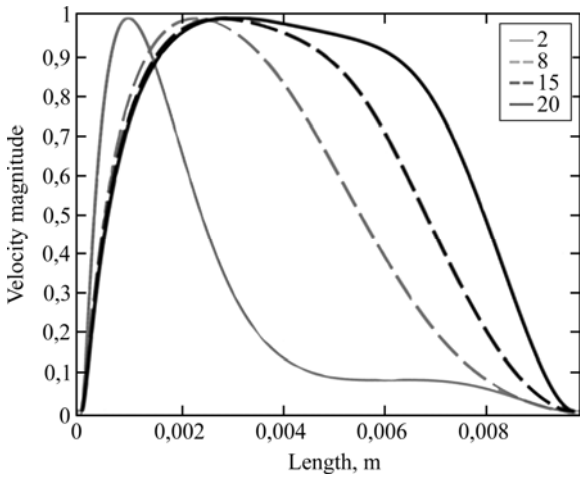


Рис. 12. Продольное распределение нормированной на максимальное значение скорости в МЭП при различных напряжениях (кВ).

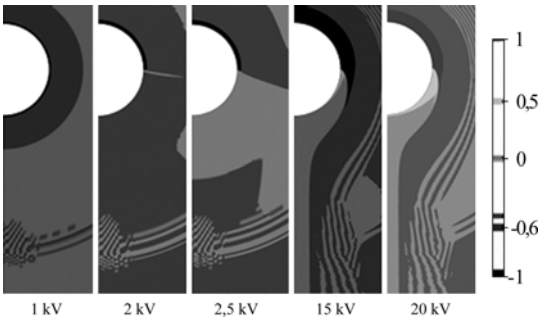


Рис. 13. Распределения объемной плотности заряда в МЭП для различных напряжений, R = 250 мкм, $\sigma_0 = 10^{-8}$ См/м.

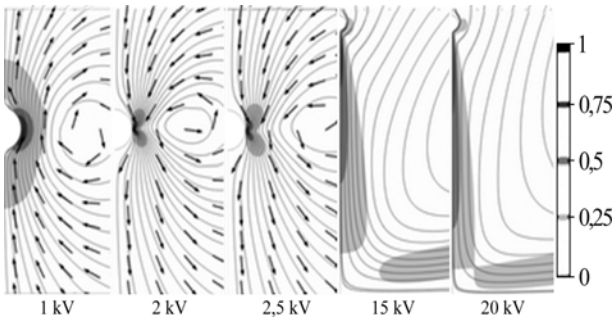


Рис. 14. Распределения поля скоростей и линии тока жидкости для различных напряжений, R = 250 мкм, $\sigma_0 = 10^{-8}$ См/м.

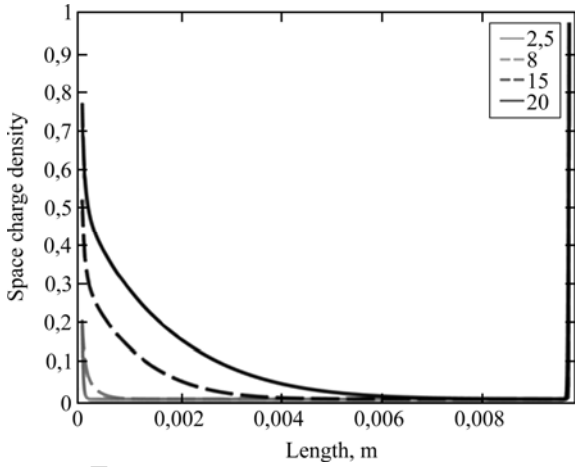


Рис. 15. Продольное распределение нормированной на максимальное по модулю значение объемной плотности зарядов МЭП при различных напряжениях (кВ).

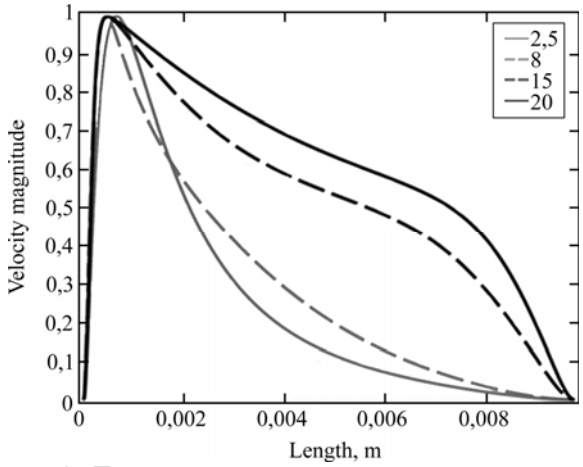


Рис. 16. Продольное распределение нормированной на максимальное значение скорости при различных напряжениях (кВ).

что ионы инжекции испытывают встречную рекомбинацию с ионами проводимости. Из-за ослабления уровня инжекции при увеличении радиуса электрода рекомбинация инжектированных ионов с ионами отрицательного гетеросло нарушает однородность распределения плотности объемного заряда в струе, что приводит к уменьшению зоны равномерного течения и увеличению зоны интенсивного торможения. Поэтому в межэлектродном промежутке развиваются значительно меньшие скорости. Это видно, например, из линейных распределений скорости вдоль центральной струи течения, представленных на рис. 16.

При проводимости 10 нСм/м с увеличением радиуса электрода сохраняются общие черты динамики развития ЭГД-течений, однако значительно уменьшаются размеры приэлектродных рекомбинационных слоев, что видно из рис. 13 (распределения объемной плотности в МЭП для различных напряжений в жидкости), а также увеличиваются пороговое напряжение и напряжение формирования заряженной струйки (15 кВ). Уменьшаются также глубина проникновения инжектированного заряда в МЭП (часть МЭП остается практически электронейтральной), а значит, и зона действия кулоновских сил, из-за чего, в свою очередь, уменьшаются средние скорости течения. Как видно из графиков распределения скоростей ЭГД-течения в МЭП для различных напряжений, приведенных на рис. 14, течение интенсивно распространяется вдоль поверхности плоского электрода даже при больших радиусах проволочного электрода.

Таким образом, как показывает моделирование, структура и свойства ЭГД-течений инжекционного типа определяются, прежде всего, наличием неравновесных приэлектродных рекомбинационных слоев и слабо зависят от размеров активного электрода. Показатели компьютерного моделирования приближаются к результатам натурных экспериментов в жидкостях, содержащих электронно-акцепторные примеси [1, 5].

ВЫВОДЫ

Проведено компьютерное моделирование структуры ЭГД-течений в системе электродов «провод над плоскостью» в рамках инжекционного механизма образования объемного заряда. Показано, что инжекционный механизм возникновения заряда способен объяснить основные свойства ЭГД-течений: пороговый характер, режимы неразвитого и развитого ЭГД-течений, их зонную структуру, зависимость структуры от низковольтной проводимости жидкости, слабую зависимость структуры и свойств ЭГД-течений от геометрических размеров электрода.

Компьютерное моделирование проведено с использованием вычислительных ресурсов «Вычислительного центра СПбГУ» (http://cc.spbu.ru).

ЛИТЕРАТУРА

1. Стишков Ю.К., Остапенко А.А. *Электрогидродинамические течения в жидких диэлектриках*. Ленинград: Изд-во Ленингр. ун-та, 1989. 174 с.
2. Traor´e Ph., Daaboul M., Louste Ch. *J Phys D-Appl Phys*. 2010, **43**(22), 1–8.
3. Стишков Ю.К., Чирков В.А. *Сборник докладов XI Международной научной конференции «Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики»*. Санкт-Петербург, Россия, 29 июня – 3 июля 2015. С. 211–215.
4. Жакин А.И. *Успехи физических наук*. 2006, **176**(3), 289–310.
5. Стишков Ю.К., Ситников А.А., Чирков В.А. *Сборник докладов XI Международной научной конференции «Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики»*. Санкт-Петербург, Россия, 29 июня–3 июля 2015. С. 49–54.
6. Полянский В.А., Панкратьева И.Л. *Сборник докладов XI Международной научной конференции «Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей»*. Санкт-Петербург, 2015. С. 219–223.
7. Samusenko A., Stishkov Yu. and Zhidkova P. *Proceedings of the COMSOL*. Conference. Rotterdam, Netherland, 23–25 October 2013. P. 1–4.

Поступила 07.10.15
После доработки 17.12.15

Summary

This article presents the results of computer simulation of the patterns of the injection-type EHD flows in the wire-plane electrode system in a cell with dielectric walls filled with a dielectric liquid. The threshold character of the EHD flows, regimes of undeveloped and the developed EHD flows, the zone structure of the EHD flows, the influence of low-voltage conductivity values and weak influence of radius of a wire electrode on the structure and features of the EHD flows are explained via the injection mechanism of charge formation.

Keyword: EHD flow, electroconvection, numerical modeling, injection, dissociation, wire-plane.

Теплоотдача испарительно-конденсационной системы при электрогидродинамической циркуляции теплоносителя и различной пространственной ориентации

М. К. Бологa, *Ф. П. Гросу, И. В. Кожевников, А. А. Поликарпов, О. В. Моторин

Институт прикладной физики АН Молдовы,
*ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, *e-mail: f.grosu@mail.ru*

Рассмотрено влияние пространственной ориентации испарительно-конденсационной системы (ИКС) на коэффициент теплоотдачи, который, как выяснилось, зависит от угла поворота системы по закону, близкому к косинусоиде. Установлено, что при верхнем расположении нагревателя теплоотдача минимальна, а при нижнем – максимальна, что соответствует физическим соображениям о роли архимедовых сил в процессе теплопереноса. Найдена средняя скорость циркуляции теплоносителя по контуру ИКС и оценены «электрическое» число Рейнольдса и коэффициент теплоотдачи как функция этого числа. Обсуждается вопрос о влиянии давления в системе на исследуемый процесс. Дана физическая интерпретация рассмотренных явлений, удовлетворительно согласующаяся с экспериментальными данными.

Ключевые слова: испарительно-конденсационная система, пространственная ориентация, парообразование, теплопередача, электрогидродинамическая прокачка.

УДК 536.248.2

ВВЕДЕНИЕ

Рассмотрена задача о влиянии пространственного расположения испарительно-конденсационной системы (ИКС) на процесс теплопередачи, которая актуальна со многих точек зрения, и, в первую очередь, применительно к условиям переменной гравитации или невесомости [1–5]. На предыдущих этапах экспериментальных исследований [6] возникали определенные трудности и неясности, связанные с воспроизводимостью отдельных результатов, а также с выходом ИКС на стационарный режим. Являясь отчасти продолжением, данная работа преследует цели уточнения некоторых положений, с одной стороны, и расширения круга охваченных и решаемых задач, с другой. В частности, выявлено влияние давления рабочей среды на теплоотдачу испарителя. Как известно [7], при пузырьковом кипении в свободном объеме повышение давления благоприятствует теплоотдаче. Вместе с тем для пульсационных тепловых труб мнения авторов расходятся. Так получено [8], что эффективность работы пульсационной тепловой трубы выше при атмосферном давлении и уменьшается с ростом давления, в то время как, по данным [9], наоборот. Также наблюдалась тенденция (хоть и слабая) к ухудшению теплоотдачи в испарителе с ростом давления в системе [6]. Эффективность работы ИКС зависит и от ее ориентации [10, 11]. В связи с вышеизложенным некоторые исследования проведены заново, в том числе для других условий при различных пространственных ориентациях контура ИКС.

Поскольку интенсивность тепломассопереноса в основном определяется средней скоростью циркуляции теплоносителя в контуре ИКС, которая, в свою очередь, обеспечивается электрогидродинамической прокачкой при различных режимах (числах Рейнольдса), то большое внимание уделялось определению характерных значений средней скорости циркуляции теплоносителя, и это достигалось методом выявления автомодельности уравнений движения (Навье-Стокса). Также обсуждены некоторые вопросы затронутой тематики, как возможные уточнения и развития исследований.

ОРИЕНТАЦИЯ ИКС В ПРОСТРАНСТВЕ

Предварительно следует выявить геометрическую характеристику, определяющую положение системы термоэлектрогидродинамического (ТЭГД) контура в пространстве. Считая контур плоским, его пространственное положение можно охарактеризовать нормалью $\vec{n}$ к плоскости контура, а саму ориентацию – углом $\widehat{\vec{n},\vec{g}}$ между $\vec{n}$ и $\vec{g}$ – ускорением свободного падения (полагая его постоянным). Экспериментальное исследование по множеству этих углов практически нереализуемо, поэтому исследования проведены при наиболее типичных ориентациях, согласно рис. 1, на котором обозначено: + Q – подвод тепла (нагреватель); - Q – отвод тепла (конденса-

© Бологa М.К., Гросу Ф.П., Кожевников И.В., Поликарпов А.А., Моторин О.В., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(1), 23–30.

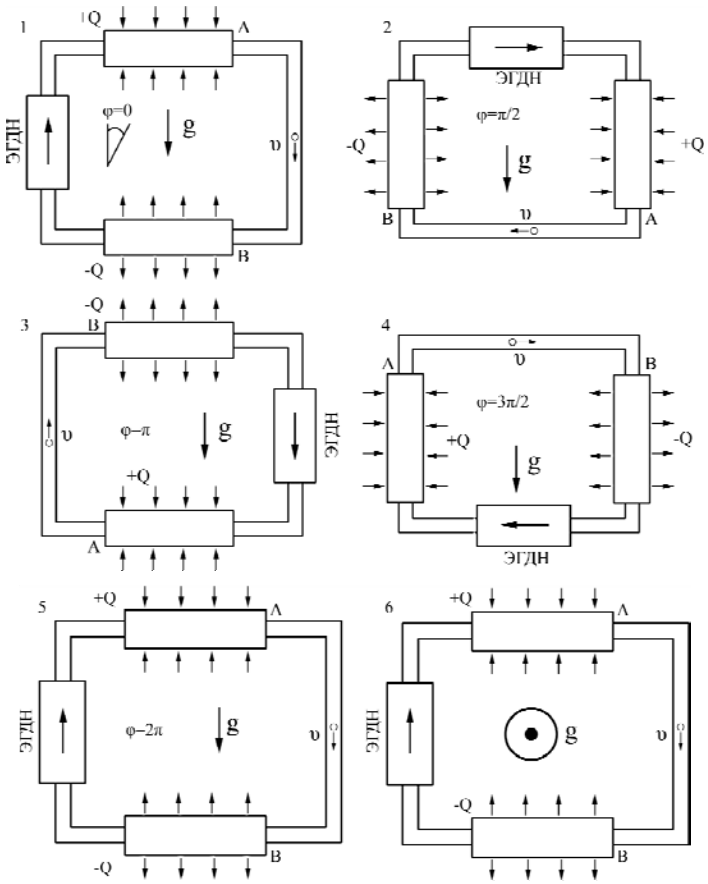


Рис. 1. Ориентация контура ИКС в пространстве.

тор); ЭГДН – электрогидродинамический насос, типа «конус (игла)-конус», (ранее в [12], названный – «игла-кольцо»), обеспечивающий циркуляцию рабочей среды по замкнутому контуру; ориентация ИКС в пространстве рассматривается по отношению к вектору $\vec{g}$ посредством более наглядного угла φ (вместо $\widehat{\vec{n},\vec{g}}$), отсчитываемого от вертикали по ходу часовых стрелок (рис. 1 позиция *1*) до направления «ЭГД прокачки», указанного стрелкой на ЭГДН. Цифры на схемах означают: 1 ⇔ φ = 0 – худшая позиция с точки зрения теплообмена, когда нагреватель находится в верхней части системы и архимедовы силы препятствуют циркуляции пузырьков по направлению вынужденной ЭГД прокачки среды; 2 ⇔ φ = π/2 – промежуточная ориентация, когда нагреватель занимает вертикальное положение в средней части контура (контур расположен в вертикальной плоскости); 3 ⇔ φ = π – ориентация, при которой архимедовы силы благоприятствуют вертикальному всплытию пузырьков. Рабочая парожидкостная диэлектрическая смесь прокачивается по ИКС контуру в указанном на нем направлении. Режимы, при которых насос не преодолевает гидродинамическое сопротивление среды, не рассматриваются; 4 ⇔ φ = 3π/2 – случай, получаемый из 2, если поменять местами источники тепла и конденсации и поместить ЭГДН снизу; 5 ⇔ φ = 4π/2 – схема, геометрически идентичная исходной; 6 ⇔ особый случай (здесь угол φ не характерен), контур и его элементы расположены в горизонтальной плоскости (рис. 1, позиция *6*), что исключает заметную роль архимедовых сил из процесса теплообмена, тем самым имитируется случай невесомости, однако, как показано ниже, это не совсем так. На рис. 1 схематично представлена картина, отображающая отмеченные пространственные положения контура ИКС в исследованных ситуациях.

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛООТДАЧИ ОТ УГЛА φ

Отложив условно цифры 1, 2, 3 по оси абсцисс через некоторый фиксированный интервал, а по оси ординат – соответствующие значения коэффициента теплоотдачи α для определенной мощности нагревателя и силы тока (N = 48,5 Вт, I = 3,12 мкА), получим график (рис. 2), который отображает зависимость коэффициента теплоотдачи от «ориентации» контура в пространстве. Полагая вместо цифр 1, 2, 3 углы φ = 0; π/2; π, получим смысловой количественный график зависимости коэффициента теплоотдачи α от угла φ. По точкам (рис. 2) можно аппроксимировать функцию α = α(φ), которая, не будучи получена на основе физических данных, лишена

физического содержания. Чтобы этой функции придать смысловую окраску, необходимо получить ее на основе некоторых физических соображений. При этом будем исходить из основного условия работоспособности ИКС: пузырьки не должны попадать в ЭГД насос. В свою очередь, это условие диктует второе – пузырьки, возникающие в испарителе, должны переноситься ЭГД течением к конденсатору пара только по направлению самого ЭГД течения, причем таким образом, чтобы к выходу из конденсатора успели сконденсироваться по возможности все, поступившие из ЭГД потока пузырьки. Однако, это условие трудновыполнимо, поэтому пузырьки, не успевшие сконденсироваться, на выходе конденсатора улавливаются специальной «ловушкой» и удаляются, чтобы предотвратить их попадание в ЭГД насос. Конечно, это приводит к некоторым потерям тепла, однако, по оценкам, они пренебрежимо малы ввиду малого количества и размера попадающих в ловушку пузырей. Наконец, для того чтобы пузырьки пара (по схеме 1, рис. 1) не смогли преодолеть силы противоположного ЭГД течения для подъема вверх, необходима достаточно большая скорость ЭГД течения вниз. В итоге расчеты ИКС упрощаются за счет предположения, что циркуляция пузырьков должна происходить лишь вдоль участка ветви АВ (причем от точки *A* к *B*), рис. 1. Из сказанного ясно, что переносная скорость ЭГД прокачки, которую обозначим υ_E, должна быть не меньше скорости всплытия пузырька в неподвижной жидкости υ_A (обусловленной силой Архимеда). С учетом ориентации контура это означает $\upsilon_E \geq \upsilon_A \cos\varphi$ и скорость всплытия пузырька можно оценить по формуле:

$$\upsilon = \upsilon_E - \upsilon_A \cdot \cos\varphi, \qquad (1)$$

показывающей, что в позициях *1–5* скорости должны быть равными соответственно: $\upsilon_1 = \upsilon_E - \upsilon_A$; $\upsilon_2 = \upsilon_E$; $\upsilon_3 = \upsilon_E + \upsilon_A$; $\upsilon_4 = \upsilon_E$; $\upsilon_5 = \upsilon_E - \upsilon_A$, что отвечает физическому смыслу влияния архимедовых сил (υ_A) на скорость всплытия пузырьков при наличии переносного движения жидкости (υ_E). Формулой (1) можно воспользоваться и для оценки скорости движения теплоносителя в целом, и ее следует рассматривать как «репер» для нахождения более адекватных зависимостей коэффициента теплоотдачи от угла поворота φ (рис. 1). Она отражает экстремальные значения коэффициента теплоотдачи, установленные экспериментально в соответствии с рис. 2, на котором отдельные точки отражают результаты нескольких измерений.

В то же время, полагая, что перенос тепла обусловлен главным образом фазовым переходом «жидкость-пар» и последующим транспортом пара вдоль пути АВ (рис. 1) со средней скоростью υ, можно оценить коэффициент теплоотдачи нагревателя. Действительно, пусть пар произведен в количестве *dm*, на что израсходовано количество тепла

$$dQ = \lambda \cdot dm, \qquad (2)$$

где λ – удельная теплота парообразования. Если пар переносится со средней скоростью υ вдоль участка *AB*, то количество пара, прошедшее за единицу времени через поперечное сечение канала, будет

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\gamma \cdot dV}{dt} = \frac{\gamma \cdot dl \cdot S_0}{dt} = \gamma \cdot \upsilon \cdot S_0, \qquad (3)$$

где γ – плотность пара; $\upsilon \equiv dl/dt$ – его скорость; *dl* – элемент длины канала; S_0 – площадь его поперечного сечения. Из (2) и (3) следует:

$$\frac{dQ}{dt} = \lambda \cdot \gamma \cdot \upsilon \cdot S_0. \qquad (4)$$

Отсюда для коэффициента теплоотдачи получим:

$$\alpha = \frac{1}{\theta_S \cdot S} \cdot \frac{dQ}{dt} = \lambda \cdot \gamma \cdot \upsilon \cdot \frac{S_0}{\theta_S \cdot S}, \qquad (5)$$

где *S* – площадь теплоотдающей поверхности нагревателя; θ_S – температурный напор. Заметим, что коэффициент теплоотдачи в этой модели оказывается пропорционален скорости теплоносителя. Подставив (1) в (5), получим формулу:

$$\alpha = \lambda\gamma(\upsilon_E - \upsilon_A \cdot \cos\varphi) \cdot \frac{S_0}{S \cdot \theta_S}, \qquad (6)$$

которая дает возможность оценить вклад пузырькового кипения в теплопередачу и подсказывает возможную структуру зависимости теплоотдачи от пространственной ориентации контура. Согласно (6), можно ожидать, что зависимость коэффициента теплоотдачи α от угла φ вообще имеет вид косинусоиды типа:

$$\alpha = A - B \cdot \cos\varphi, \qquad (7)$$

где *A* и *B* – положительные постоянные, причем *A>B*. Как обобщение на случай учета теплопереноса за счет конвекции, к правой части (7) можно было бы добавить некоторую поправку, которая, однако, не меняет структуру формулы, поэтому при обработке опытных данных примем ее за основу. В частности, с помощью (7) аппроксимированы данные рис. 2 и в результате по методу наименьших квадратов найдено (система СИ):

$$\alpha = 1361 - 24 \cdot \cos\varphi. \qquad (8)$$

Соответствующий график зависимости (8) представлен на рис. 3.

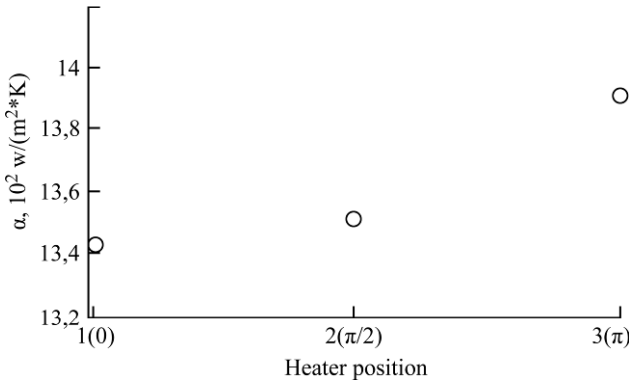


Рис. 2. Коэффициенты теплоотдачи при различных положениях ИКС в пространстве при мощности нагревателя N = 48,5 Вт и силе тока через ЭГДН I = 3,12 мкА.

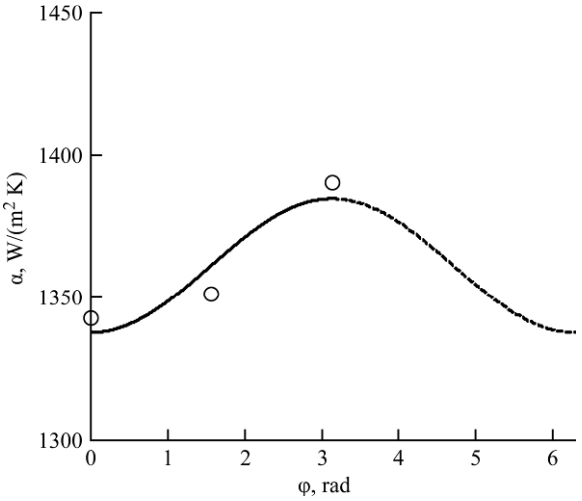


Рис. 3. Зависимость коэффициента теплоотдачи от пространственной ориентации ТЭГД контура. Точки – эксперимент. Пунктир – экстраполяционное продолжение до φ = 2π.

Зависимость (7), коррелированная опытными данными (8), достаточно хорошо описывает их, о чем свидетельствует рис. 3, на котором пунктиром отображена экстраполяция зависимости до полного оборота (2π) ИКС.

СКОРОСТЬ И ДАВЛЕНИЕ ПРИ ЭГД ПРОКАЧКЕ

Как следует из приведенных формул, коэффициент теплоотдачи должен быть близким к прямой пропорциональной зависимости от скорости течения теплоносителя по ЭГД каналу, причем для позиции *3* (φ = π) по формуле (1) найдем, что общая скорость максимальна:

$$\upsilon = \upsilon_{\max} = \upsilon_E + \upsilon_A. \qquad (9)$$

Скорость υ_A, обусловленную архимедовыми силами, при существенной ЭГД прокачке можно рассматривать как малую добавку к переносной ЭГД составляющей υ_E. Найдем эту составляющую, а также развиваемые ЭГДН давления в зависимости от параметров задачи, главным образом от силы тока, исходя из уравнений ЭГД коронного разряда, которыми моделируются процесс по всему ЭГД контуру. В предположении стационарности процесса:

$$\gamma(\vec{\upsilon}\nabla)\vec{\upsilon} = -\nabla p + \rho\vec{E} + \eta\cdot\nabla^2\vec{\upsilon};$$
$$\vec{j} = k\rho\vec{E} \Rightarrow \rho\vec{E} = \vec{j}/k, \qquad (10)$$

или более компактно

$$\gamma(\vec{\upsilon}\nabla)\vec{\upsilon} = -\nabla p + \vec{j}/k + \eta\cdot\nabla^2\vec{\upsilon}; \qquad (11)$$

где ρ и $\vec{j}$ – плотности свободных объемных зарядов и электрического тока; η – коэффициент динамической вязкости среды; k – подвижность ионов знака «коронирующего» электрода (эмиттера).

Задачу решаем методом отыскания автомодельных решений. Рассмотрим сначала уравнение (11) применительно к ЭГД течению внутри насоса и приведем его к безразмерному виду, введя масштабные величины, отмеченные индексом «0», и безразмерные искомые, отмеченные индексом «1»:

$$\vec{\upsilon} = \upsilon_0\cdot\vec{\upsilon}_1;\ p = p_0\cdot p_1;\ \nabla = \frac{1}{l}\cdot\nabla_1.$$

В результате получим:

$$\frac{\gamma\upsilon_0^2}{l}[(\vec{\upsilon}\nabla)\vec{\upsilon}]_1 = -\frac{p_0}{l}\cdot(\nabla p)_1 + \frac{j}{k}\cdot\vec{e}_j + \frac{\eta\upsilon_0}{l^2}(\nabla^2\vec{\upsilon})_1, \qquad (12)$$

где l – характерный масштаб длин в рассматриваемой задаче, например расстояние между электродами ЭГДН; $\vec{e}_j$ – орт вектора плотности тока. Найдем масштабные величины, отражающие искомые соотношения. При этом рассматриваем три режима течения теплоносителя: статический (υ = 0), ламинарный ($|\gamma(\vec{\upsilon}\nabla)\vec{\upsilon}| << |\eta\nabla^2\vec{\upsilon}|$) и турбулентный ($|\gamma(\vec{\upsilon}\nabla)\vec{\upsilon}| >> |\eta\nabla^2\vec{\upsilon}|$).

1) В статическом режиме из (12) при υ = 0 получим:

$$-\frac{p_0}{l}\cdot(\nabla p)_1 + \frac{j}{k}\cdot\vec{e}_j = 0,$$

и для достижения автомодельности следует принять

$$p_0 = \frac{j\cdot l}{k}. \qquad (13)$$

Плотность тока заменим отношением полного тока I к площади поверхности s, воспринимающей ток, а в качестве характерного расстояния l, на котором происходит перепад давления, примем величину зазора δ между коническими поверхностями электродов ЭГДН. В результате для оценки давления, вырабаты-

ваемого насосом, получим расчетную формулу статического напора ЭГДН данного типа («конус – конус»):

$$\Delta p \sim \frac{\delta}{s}\cdot\frac{I}{k} \equiv \mu\cdot\frac{I}{k}, \qquad (14)$$

где

$$\mu \equiv \delta / s \qquad (15)$$

– геометрическая *константа* насоса. Считая, что поле сосредоточено в зазоре между коническими поверхностями электродов ЭГДН и однородно, в качестве «воспринимающей» ток поверхности примем внутреннюю боковую поверхность *внешнего* усеченного конуса площадью:

$$s = \pi l_c (R_c + r_c);\ \ l_c = \sqrt{H_c^{\,2} + (R_c - r_c)^2},$$

где l_c – длина образующей внешнего усеченного конуса; H_c – высота конуса; R_c – радиус большего основания усеченного конуса; r_c – меньшего. Подставляя данные использованного насоса: H_c = 3 мм; R_c = 3,50 мм; r_c = 1 мм, находим: l_c = 3,91 мм, s = 55,3 мм^2 и μ = 1 мм/55,3 мм^2 = = 0,0181 мм$^{-1}$ = 18,1 м$^{-1}$.

Одновременно перепад давления в экспериментальных гидростатических условиях уравновешивается гидростатическим столбом жидкости высотой h, согласно формуле $\Delta p = \gamma g h$, откуда с учетом (13)–(15) и точностью до безразмерного коэффициента пропорциональности c ($c \sim 1$)

$$h = c\cdot\frac{\mu}{k\gamma g}\cdot I \equiv \chi\cdot I, \qquad (16)$$

где введено обозначение:

$$\chi \equiv c\cdot\frac{\mu}{k\gamma g}. \qquad (17)$$

Сняв напорную $h(U)$ и вольт-амперную $I(U)$ характеристики по методике [12], найдем:

$$h(U) = 4{,}33\cdot U^2 - 73{,}4\cdot U + 326\ ;$$

$$I = (0{,}0830\cdot U^2 - 1{,}41\cdot U + 6{,}07). \qquad (18)$$

Подставив (18) в (16), получим соотношение для коэффициентов при одинаковых степенях U:

$$4{,}33\cdot U^2 - 73{,}4\cdot U + 326 =$$
$$= \chi\cdot I = \chi\cdot(0{,}0830\cdot U^2 - 1{,}41\cdot U + 6{,}07).$$

Отсюда следует, что коэффициенты в формуле для напора с точностью до коэффициента пропорциональности χ совпадают с таковыми для вольт-амперной характеристики (ВАХ), то есть $h(U)$ и $I(U)$ подобны:

$$4{,}33 = \chi\cdot 0{,}0830;\ \ -73{,}4 = -\chi\cdot 1{,}41;$$
$$326 = \chi\cdot 6{,}07 \Rightarrow \chi = (52{,}2; 52{,}1; 53{,}7).$$

Приняв в качестве значения χ среднее арифметическое, получим: $\chi \approx 53$ мм/мкА. Теперь найдем эту же величину по теоретической формуле (17), полагая для гексана подвижность $k = 6\cdot10^{-8}$ м^2/(В·с) [13]; плотность $\gamma = 0{,}660\cdot10^3$ кг/м^3; g = 9,81 м/с^2, получим:

$$\chi = c\cdot\frac{18{,}1}{6{,}00\cdot10^{-8}\cdot0{,}660\cdot10^3\cdot9{,}81}\,\text{м/А} = \qquad (19)$$
$$= c\cdot0{,}470\cdot10^5\,\text{мА} = c\cdot47{,}0\ \text{мм/мкА}.$$

Приравнивая величины χ, найденные двумя различными способами, вычислим поправочный коэффициент: c = 53/47 ≈ 1,13. Как и следовало ожидать, его значение близко к единице, что свидетельствует о достоверности расчета характеристик ЭГДН и приведенных теоретических представлений в целом. В оценочных целях и вообще на практике можно принять $c \approx 1$.

2) В случае ламинарного режима в (12) отбрасываем левую часть. Полагая при этом

$$\upsilon_0 = \frac{j\cdot l^2}{k\cdot\eta};\ \ p_0 = \frac{j\cdot l}{k}, \qquad (20)$$

получим автомодельное уравнение:

$$-(\nabla p)_1 + \vec{e}_j + (\nabla^2\vec{\upsilon})_1 = 0 \qquad (21)$$

и следовательно, формулы (20) отражают скорость и развиваемый ЭГД насосом перепад давления. Причем вторая формула (20) сводится к (14), (15) и далее. Параметр l подлежит уточнению для каждого конкретного случая в отдельности в зависимости от параметров течения.

3) При турбулентном режиме из общего уравнения (12) выпадает последнее слагаемое справа и, положив

$$\upsilon_0 = \left(\frac{j\cdot l}{k\cdot\gamma}\right)^{1/2};\ p_0 = \frac{j\cdot l}{k}, \qquad (22)$$

получим автомодельное уравнение при турбулентном режиме течения:

$$[(\vec{\upsilon}\nabla)\vec{\upsilon}]_1 = -(\nabla p)_1 + \vec{e}_j. \qquad (23)$$

Следует отметить, во-первых, что создаваемый ЭГДН напор при всех режимах дается одной и той же формулой (13) или (14). Во-вторых, формулы для скорости можно обобщить единой:

$$\upsilon_0 = \frac{\nu}{l}\cdot\left(\frac{j\cdot l^3}{k\gamma\nu^2}\right)^m, \qquad (24)$$

где показатель степени m =1 в ламинарном режиме и m = 1/2 – в турбулентном и, согласно опытным данным по теплообмену при коронном

разряде, следует ожидать его убывание от 1 до ½ по мере развития электроконвекции. Заметим, что из (24) естественным образом вытекает понятие «электрического» числа Рейнольдса:

$$\mathrm{Re}_E \equiv \frac{\upsilon_0 l}{\nu} \equiv \left(\frac{j \cdot l^3}{k\gamma \nu^2} \right)^m, \qquad (25)$$

на основе которого решаются задачи по теплопереносу при коронном разряде в различных условиях [14]. Таким образом, решена задача, касающаяся внутренней области ЭГДН.

Переходим к внешней части контура, для которой уравнение (11) упрощается, поскольку ток течет только по ЭГД насосу, а оставшаяся часть уравнения (11) (без слагаемого $\vec{j}/k$) описывает течение типа Пуазейля под действием гидродинамического напора, созданного ЭГДН и пропорционального p_0 или Δp согласно (13) или (14).

Для нахождения величины скорости ЭГД течения можно исходить из формулы Пуазейля. Например, для средней скорости течения жидкости по трубе длиной L и внутреннего диаметра d под действием гидродинамического напора Δp [15], который «сшивается» с соответствующей величиной (14), получим:

$$\bar{\upsilon}_E \approx \frac{d^2}{32\eta} \cdot \frac{\Delta p}{L} \approx \frac{d^2}{32\eta} \cdot \frac{\mu I}{kL}, \qquad (26)$$

где L – общая длина канала (не включая ЭГДН).

Подставляя опытные данные: d = 3 мм = = $3 \cdot 10^{-3}$ м; L = 110 см = 1,10 м для промежуточного значения силы тока I = 2 мкА = $2 \cdot 10^{-6}$ А: η = 0,3 мПа·с [16], найдем:

$$\vec{\upsilon}_E = \frac{(3{,}00 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 18{,}1 \cdot 2{,}00 \cdot 10^{-6}}{32{,}0 \cdot 0{,}300 \cdot 10^{-3} \cdot 6{,}00 \cdot 10^{-6} \cdot 1{,}10} = 0{,}510\,(\text{м/с}). \qquad (27)$$

Линейные зависимости скорости теплоносителя от силы тока через ЭГДН ИКС и величины этих скоростей (27) полностью подтверждаются ранее проведенными экспериментальными исследованиями методами фотокиносъемки [17]. Скорости ЭГД прокачки порядка (0,1 ÷ 1,0) м/с и приведенные оценки подтверждают состоятельность формулы (26). Поэтому есть основания полагать, что она правильно отражает как величину скорости ЭГД прокачки, так и ее зависимость от силы тока и других параметров ИКС. Кстати, формула (26) согласуется с общетеоретическими формулами, касающимися коронного разряда, полученными нами ранее, в частности правилом: линейная зависимость скорости электрического ветра от силы тока отмечается в ламинарном режиме течения жидкости и корневая – в турбулентном (формула (24)).

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛООТДАЧИ ИКС

На рис. 4 представлена зависимость коэффициента теплоотдачи от напряжения на ЭГД насосе, свидетельствующая о слегка ниже линейной зависимости α от U. Такую особенность можно качественно объяснить, исходя из общетеоретической формулы для зависимости числа Нусельта от «электрического» числа Рейнольдса Re_E [14]:

$$Nu_E = F(\mathrm{Pr}) \cdot \mathrm{Re}_E^n, \qquad (28)$$

где n =(0,5→0,8) [15], причем здесь и далее символ «→» означает стремление показателя n от левого значения к правому по мере возрастания числа Re_E. С учетом (25) и стандартного вида ВАХ коронного разряда (рис. 5) получим:

$$\begin{aligned} Nu_E &\sim I^{nm} \sim I^{(0{,}5\to 0{,}8)\cdot(1{,}0\to 0{,}5)} \sim \\ &\prec I^{0{,}5\to 0{,}4} \sim (U^2)^{0{,}5\to 0{,}4} \sim U^{1{,}0\to 0{,}8}, \end{aligned} \qquad (29)$$

что и наблюдается на рис. 4.

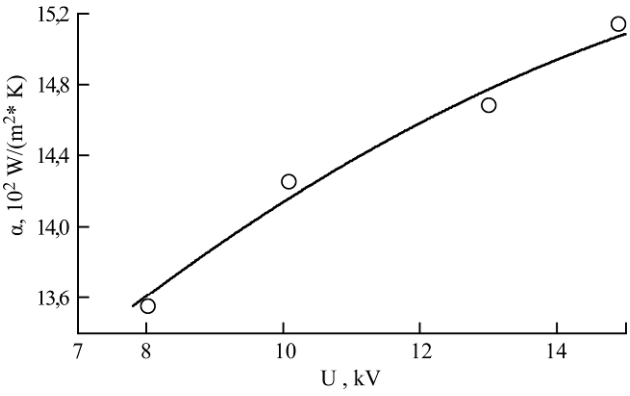


Рис. 4. Зависимость коэффициента теплоотдачи от напряжения. Нагреватель в нижней части теплообменника (все элементы расположены в вертикальной плоскости). N = 48,5 Вт.

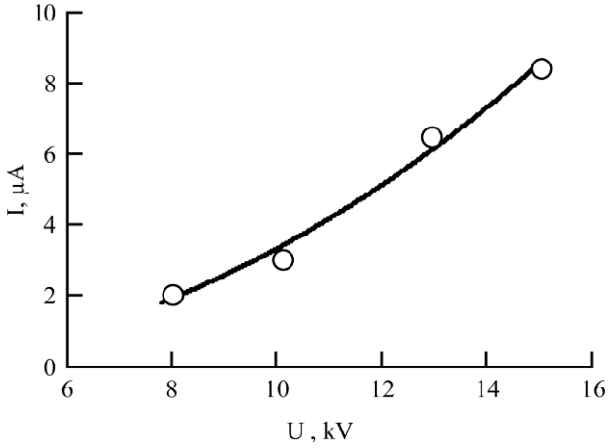


Рис. 5. Вольт-амперная характеристика при бурном кипении. Нагреватель снизу N = 48,5 Вт.

Неожиданной является зависимость коэффициента теплоотдачи от силы тока при горизонтальном расположении ЭГД контура (рис. 1,

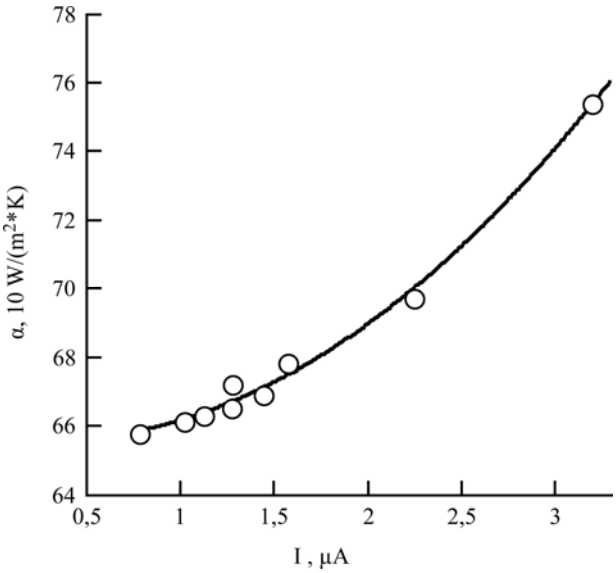


Рис. 6. Горизонтальное расположение всех элементов теплообменника.

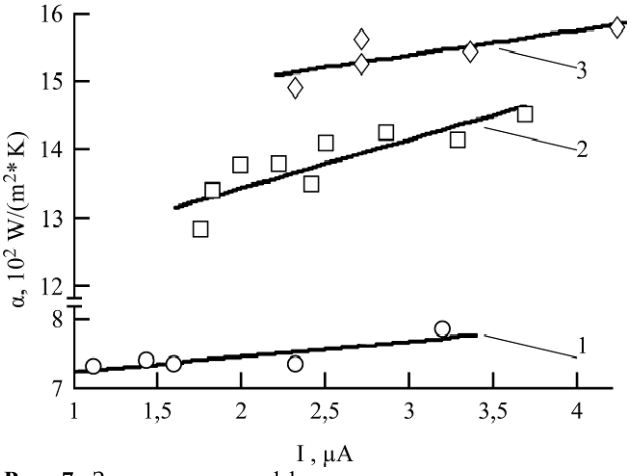


Рис. 7. Зависимость коэффициента теплоотдачи от тока ЭГДН при мощности нагревателя *N*: *1* – 25 Вт; *2* – 35 Вт; *3* – 45 Вт. Горизонтальное расположение контура.

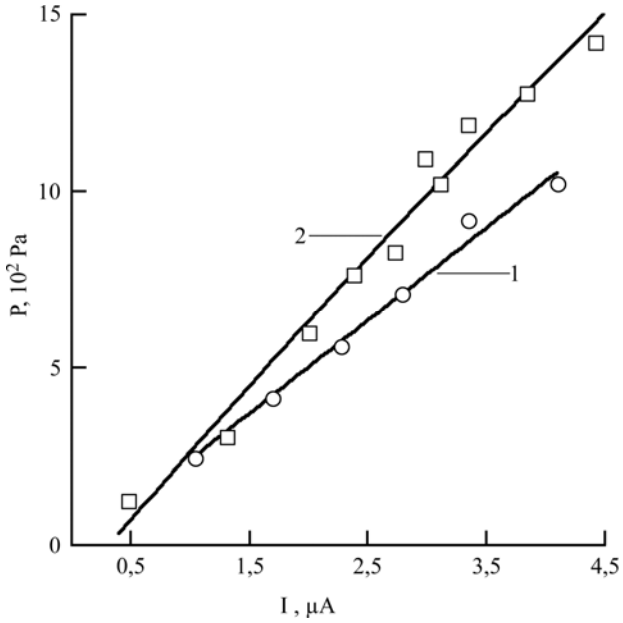


Рис. 8. Зависимость давления, генерируемого ЭГД насосом. (*1* – в динамике; *2* – в статике) от тока через ЭГДН.

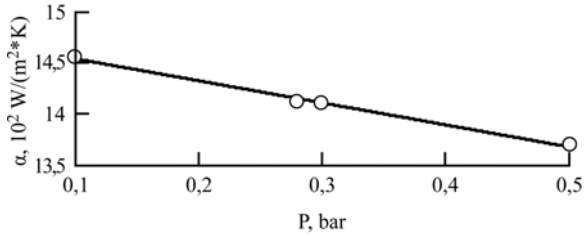


Рис. 9. Зависимость коэффициента теплоотдачи от давления. Нагреватель в нижней части теплообменника. *N* = 40 Вт. *I* = 2,56 мкА.

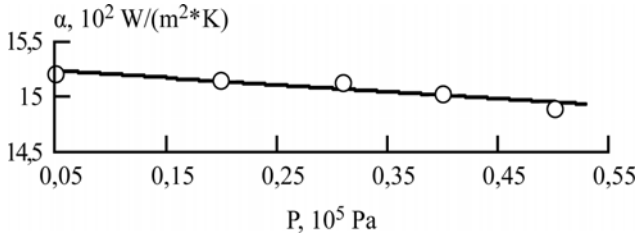


Рис. 10. Зависимость коэффициента теплоотдачи от давления в контуре при горизонтальном расположении всех элементов теплообменника. *N* = 45 Вт.

позиция *6*). Оказывается, при малых тепловых потоках (*N* = 15 Вт) коэффициент теплоотдачи квадратично растет с ростом тока, о чем свидетельствует рис. 6. Судя по отсутствию пузырьков, в этом ЭГД режиме имеется беспузырьковая электроконвекция, однако следует учесть, что контур горизонтален и архимедовы силы, казалось бы, безучастны в процессе тепломассопереноса, а скорости течения должны определяться по одной из вышеприведенных формул. В действительности же, при течении жидкости по горизонтальным трубам, из-за архимедовых сил более горячие ее слои будут оттеснены к верхней части трубы, ввиду чего распределение темпера-

туры не будет осесимметричным, следовательно, и само течение в целом не будет обладать такой симметрией. Значит, и условия теплоотдачи, и средние скорости будут другими. Этот вопрос заслуживает особого рассмотрения. Вместе с тем заметим, что квадратичная зависимость $\alpha(I)$ (рис. 6) характерна лишь для малых мощностей нагревателя. При возрастании мощности обсуждаемые зависимости становятся линейными, о чем свидетельствуют экспериментальные данные, представленные на рис. 7.

В то же время линейные зависимости объяснимы с точки зрения первоначальных соображений о пропорциональности коэффициента теплоотдачи скорости теплоносителя (формула (5)).

Теперь обращаемся к экспериментальной зависимости давления (p_0) от тока, генерируемого ЭГДН (рис. 8). Она линейна как в статике ($\upsilon = 0$), рис. 8, 2, так и в динамике ($\upsilon \neq 0$), рис. 8, 1, что подтверждается формулами (17), (19). Естественно, что в статике напор больше из-за большего гидравлического сопротивления системы.

Наконец, отдельного внимания заслуживает зависимость коэффициента теплоотдачи от избыточного давления в системе – $\alpha(p)$. Согласно опытным данным, представленным на рис. 9 и 10, независимо от ориентации ЭГД контура в пространстве, α слабо линейно падает с ростом давления. Как выяснилось ранее [6], причиной такой зависимости является влияние перепада температур $T_c - T_ж$, который растет с увеличением давления за счет роста температуры стенки. Одна из причин, по которой может расти температура стенки с увеличением давления – это уменьшение размеров пузырьков. Однако возможны и другие причины, и здесь необходимы специальные экспериментальные и теоретические исследования, которые составят предмет будущих изысканий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлено влияние ориентации на теплопередачу ИКС, методом автомодельных решений оценены скорости ЭГД прокачки теплоносителя в испарительно-конденсационной системе и предложены формулы для коэффициента теплоотдачи при различных режимах течения теплоносителя. Последний раздел посвящен общим вопросам тепломассопереноса ИКС, к которым следует вернуться после уточнения и расширения массива экспериментальных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Taft B.S., Laun F.F., Smith S.M., et al. *J Thermophys Heat Tr*. 2015, **29**(2), 329–337.
2. Mangini D., Mameli M., Georgoulas A., Araneo L., et al. *Int J Therm Sci*. 2015, **95**, 53–63.
3. Creatini F., Guidi G.M., Belfi F., Cicero G., et al. 33rd UIT (Italian Union of Thermo-fluid-dynamics) Heat Transfer Conference. *J of Physics: Conference Series.* 2015, **655**, 012042. *doi:*10.1088/1742-6596/655/1/012042.
4. Gu J., Kawaji M., Futamata R. *Microgravity Sci Tec.* 2005, **16**(1), 181–185.
5. Faghri A. *FHP*. 2014, **5**(1), 1–48.
6. Бологa М.К., Гросу Ф.П., Кожевников И.В., Поликарпов А.А., и др. *Тезисы докладов и сообщений XV Минского международного форума по тепломассообмену.* (ММФ–2016). 23–26 мая 2016 г. Минск, Т. 1. С. 276–280.
7. Rainey K.N., You S.M., Lee S. *J Heat Trans*. 2003, **125**(1), 75–83.
8 Narasimha K.R., Sridhara S.N., Rajagopal M.S., Seetharamu K.N. *JAFM*. 2012, **5**(2), 33–42.
9. Samadi M., Zarenezhad B. *Periodica Polytechnica Mechanical Engineering*. 2016, **60**(2), 96–102. *doi:* 10.3311/PPme.8703
10. Xue Z., Qu W. *Chinese J of Aeronautics*. 2014, **27**(5), 1122–1127.
11. Jahan S.A., Ali M., Islam Md.Q. 5th BSME International Conference on Thermal Engineering, Procedia Engineering. 2013, **56**, 82–87.
12. Бологa М.К., Гросу Ф.П., Кожевников И.В., Поликарпов А.А., и др. *Тезисы Шестой Российской национальной конференции по теплообмену.* В 3 томах. (27–31 октября 2014 г. Москва). Т. 2. М.: Издательский дом МЭИ, 2014. С. 181.
13. Жакин А.И. *Успехи физических наук*. 2003, **173**(1), 51–68.
14. Бологa М.К., Гросу Ф.П. *Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей*. Сб. докладов Международной научной конференции, 25–28 июня 2012, Санкт-Петербург, с. 37–40.
15. Landau L.D., Lifshitz E.M. *Fluid mechanics*. Second Edition, Elsevier Ltd., 1987. 552 p.
16. Волков А.И., Жарский И.М. *Большой химический справочник*. Минск: Современная школа, 2005. 608 с.
17. Бологa М.К., Гросу Ф.П., Кожевников И.В., Поликарпов А.А., и др. *ЭОМ*. 2014, **50**(3), 44–51.

Поступила 21.06.16

Summary

The influence of the spatial orientation of the evaporative condensing system (ECS) on the heat transfer coefficient is considered. It is found that it varies according to the cosine law, depending on the angle of rotation, which implies that it is at its minimum when the evaporator is at the top position and it is at its maximum when the heater is at the bottom position. It is consistent with physical considerations about the impact of buoyancy forces on heat transfer. The estimates of the average speed of the coolant circulation through the loop are presented, being the basis of estimates for the “electric” Reynolds number, heat transfer coefficient, and pressure in the system are carried out. The physical interpretation of the considered phenomena is conducted and satisfactory agreement of the experimental and calculated data is obtained.

Keywords: evaporative-condensing system, space orientation, evaporation, heat transfer, electrohydrodynamical pumping.

Процесс массопереноса аморфных сплавов при низковольтной электроискровой обработке

***И. С. Кузнецов, А. В. Коломейченко, В. З. Павлов**

*ФГБОУ ВО «Орловский государственный аграрный университет», ул. Генерала Родина, 69, г. Орел, 302019, Россия, *e-mail: Ivan-654@yandex.ru*

Проведены теоретические и экспериментальные исследования, раскрывающие физическую сущность процесса электроискровой обработки (ЭИО). Разработана математическая модель массопереноса электродного материала при низковольтной ЭИО. Она позволяет рассчитывать массу материала, переносимого с анода на катод, и управлять этим параметром посредством изменения начального напряжения, емкости конденсаторного блока, амплитуды и частоты вибрации электрода. Математическая модель подтверждена экспериментальными исследованиями эрозионных следов, оставленных электродами из аморфных сплавов на основе кобальта (84КХСР) и железа (2НСР), по результатам которых построены регрессионные степенные зависимости массы материала, перенесенной на катод, от начального напряжения. Расхождение расчетных и экспериментальных значений массы материала, осажденного на катоде, составило не более 5%.

Ключевые слова: электроискровая обработка, искровой разряд, анод, катод, масса электродного материала, напряжение, сопротивление, аморфный сплав, электрическая эрозия.

УДК 621.9.048:539.213

ВВЕДЕНИЕ

Среди способов, повышающих износостойкость рабочих поверхностей деталей машин, важное место занимают методы, позволяющие наносить упрочняющие покрытия с высокими физико-механическими свойствами. Одним из перспективных способов получения покрытий является ЭИО. В результате ЭИО на поверхности подложки образуется слой с измененной структурой и толщиной 10–500 мкм. К достоинствам этого способа относятся незначительный нагрев деталей, отсутствие тепловых деформаций, низкая энергоемкость и простота осуществления технологических операций, возможность упрочнения поверхностей сложной формы.

Впервые физическая модель процесса ЭИО была предложена отечественными учеными – основоположниками данного метода – Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко. Позднее развитие представлений о методе ЭИО привело к разработке А.Д. Верхотуровым новой модели, отличающейся учетом кинетики процесса и поверхностных явлений, проходящих на аноде и катоде. В настоящее время существует много научных работ, направленных на совершенствование представлений о физике процесса массопереноса при ЭИО. Например, в работах [1, 2] предложена качественная модель распространения энергии в материале при импульсном искровом воздействии, согласно которой одним из основных критериев оценки распространения тепловой энергии в материале является скорость распространения фононов. Эта модель может быть использована для качественного анализа эрозии материала электродов. В работе [3] предложена математическая модель процесса низковольтного электроискрового легирования, которая позволяет контролировать изменение параметров и объяснять основные закономерности структурообразования наносимого материала. В работе [4] описана связь мощности искрового импульса, скорости движения электрода с толщиной наплавляемого слоя. Однако необходимо отметить, что данная работа имеет ряд существенных математических неточностей и не подтверждена экспериментально, поэтому можно утверждать, что и эта математическая модель не лишена недостатков. Более удачная и экспериментально подтвержденная модель для расчета толщины наносимого слоя представлена в работе [5], где профиль концентрационного распределения осажденного материала анода описывается функцией Лоренца. В работе [6] произведена теоретическая и экспериментальная оценка скорости охлаждения осаждаемого на катоде расплава, что позволит более точно прогнозировать физико-механические свойства электроискровых покрытий.

Все вышеописанные модели ЭИО имеют свои преимущества и недостатки, но главное, что затрудняет применение этих моделей для оценки и расчетов процесса массопереноса, – это то, что не учтены процессы фазовых переходов продуктов эрозии. Этот факт делает невозможным применение вышеописанных моделей для легкоплавких материалов, имеющих сложную кине-

© Кузнецов И.С., Коломейченко А.В., Павлов В.З., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(1), 31–36.

тику фазовых переходов, таких как быстрозакаленные аморфные или нанокристаллические сплавы.

В свою очередь доказано, что использование быстрозакаленных аморфных и нанокристаллических сплавов в качестве электродных материалов при низковольтной ЭИО позволит существенно увеличить толщину и улучшить физико-механические свойства электроискровых покрытий [6–14], повысить износостойкость рабочих поверхностей деталей машин [15].

Цель работы – разработать математическую модель массопереноса электродного материала при низковольтной ЭИО, позволяющую рассчитывать массу материала, переносимого с анода на катод, и подтвердить ее экспериментально при ЭИО стальной подложки аморфными сплавами.

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Масса эродируемого с анода на катод материала определяется, прежде всего, величиной энергии, подводимой от генератора, частотой вибратора, временем обработки и теплофизическими характеристиками электродов. Для разработки модели массопереноса нами были проведены предварительные теоретические исследования. В работах [16] осуществлена попытка теоретического определения скоростей дрейфа заряженных частиц между электродами при ЭИО. Установлена расчетная зависимость диаметра искрового разряда от площади сечения электродов, напряжения и параметров газовой среды [17]. Получены формулы, позволяющие рассчитывать начальные боковые скорости заряженных частиц, среднюю концентрацию заряженных частиц в разряде и долю тепловой энергии, выделяемой на катоде [18].

На основе вышеописанных исследований и положения теории искры можем утверждать, что величина тока, проходящего в цепи при искровом разряде в момент контакта электродов, зависит от сопротивления цепи и подводимой энергии от генератора импульсов. Формула Ромпе и Вайцеля для сопротивления искры [19] в системе СИ имеет вид:

$$R = h_{cp} \cdot \left(\frac{2\alpha}{P_0} \int_0^{\tau} i^2 d\tau \right)^{-0,5}, \qquad (1)$$

где R – сопротивление, Ом; h_{cp} – длина искрового промежутка, м; P_0 – давление среды, Па; i – ток, А; α – константа, характеризующая газ, α = 8–10 Па·м^2/В^2·с.

Среднее значение длины искрового канала:

$$h_{cp} \approx 0,5 h_{пр} = 0,5 \frac{U_0}{E_{пр}}, \qquad (2)$$

где $E_{пр}$ – напряженность электрического поля при пробое, В/м; U_0 – начальное напряжение генератора, подаваемое на электроды, B; $h_{пр}$ – расстояние пробоя, м.

Вводя среднее значение тока за время сближения электродов, получим:

$$\int_0^{\tau} i^2 d\tau = i_{cp}^2 \cdot \tau_э, \qquad (3)$$

где $\tau_э$ – время сближения электродов до контакта, с; i_{cp} – средний ток в искровом канале, А.

Средний ток в искровом канале, если пренебречь электронным током термоэмисии катода:

$$i_{cp} = i_1 + i_2, \qquad (4)$$

где i_1 – средний электронный ток ионизации, A; i_2 – средний ионный ток ионизации, A.

Учитывая расчеты, проведенные нами в работах [16–18], средний ток в искровом канале можно рассчитать по формуле:

$$i_{cp} = 0,33 \cdot \pi \cdot D^2 \cdot \frac{U_0 P_0}{k T_0 E_{пр}} \cdot \left(\bar{N}_e\right)_{кон}^{0,2} \cdot \frac{e}{\tau_p} + \\ + 0,25 \pi D^2 \cdot \frac{U_0 P_0}{k T_0 E_{пр}} \cdot \left(\frac{D}{w_{io} \tau_p} \right)^{0,25} \cdot \frac{e}{\tau_p}, \qquad (5)$$

где D – средний диаметр искрового канала; k – постоянная Больцмана, Дж/Кл; T_o – температура среды, K; $\left(\bar{N}_e\right)_{кон}$ – принятая точность для конечной относительной (по отношению к начальной) концентрации электронов, 1/м^3 [18]; e – заряд электрона, Кл; τ_p – длительность разряда, с; w_{io} – начальная боковая выносная скорость ионов в разряде, м/с [18].

Преобразовав формулу (5), суммарный ток в искровом канале можно рассчитать следующим образом:

$$i_{cp} = \pi D^2 \cdot \frac{U_0 P_0 e}{k T_0 P_0 \tau_p} \times \\ \times \left[0,33 \cdot \left(\bar{N}_e\right)_{кон}^{0,2} + 0,25 \cdot \left(\frac{D}{w_{io} \tau_p} \right)^{0,25} \right]. \qquad (6)$$

Пользуясь ранее проведенными расчетами [16–18], выражение в квадратных скобках формулы (6) при $D \approx 5 \cdot 10^{-6}$ м, $w_{io} \approx 1,15 \cdot 10^3$ м/с, $\tau_p \approx 3,2 \cdot 10^{-5}$ с, $\left(\bar{N}_e\right)_{кон} = 0,05$ 1/м^3 равно 0,21. В итоге формула (6) примет следующий вид:

$$i_{cp} = 0,21 \pi D^2 \cdot \frac{U_0 P_0 e}{k T_0 E_{пр} \tau_p}. \qquad (7)$$

Подставив зависимости (2), (3) и (7) в формулу (1), найдем:

$$R = 2,38 \cdot \frac{k T_0 \tau_p}{\pi D^2 e} \cdot \left(2 \alpha P_0 \tau_э\right)^{-0,5}. \qquad (8)$$

С учетом величины диаметра канала разряда [17]:

$$D = 1,8 \cdot 10^7 \cdot \left(\frac{\varepsilon_0 S}{\pi e H} \right)^{-0,5}. \quad (9)$$

Получим окончательную формулу для определения сопротивления:

$$R = 0,52 \cdot 10^{-14} \cdot \frac{HkT_0 \tau_p}{S\varepsilon_0} \cdot \left(\alpha P_0 \tau_э \right)^{-0,5}, \quad (10)$$

где ε_0 – диэлектрическая постоянная, Кл^2/Н·м^2; S – поперечное сечение электрода (анода), м^2.

Коэффициент H, учитывающий затрату энергии поля на диссоциацию молекул воздуха, может быть принят H = 0,90·10^{27} В/м^3 [17]. Сопротивление искры, рассчитанное по формуле (10), при значении длительности разряда $\tau_p \approx 3,2 \cdot 10^{-5}$ с [16], амплитуде 0,5–1,0 мм, характеристике сопротивления искры RS = = (3,2–4,6)·10^{-3} Ом·м^2 составит 640–920 Ом.

Изменение напряжения при разряде конденсатора:

$$U = U_0 \exp\left(-\frac{\tau}{RC} \right), \quad (11)$$

где C – емкость конденсаторной батареи вибратора, *Ф*.

Расчет по формуле (11) при $\tau = \tau_э$ и C = 56 мкФ дает снижение напряжения $\bar{U} = U / U_0 \approx 0,98$, то есть разряд конденсатора происходит преимущественно при контакте электродов. Это позволяет нам сделать вывод, что при ЭИО импульсами тока малых энергий перенос материала с анода на катод происходит преимущественно при контакте электродов, что подтверждается оценочным расчетом по формулам, представленным в работе [20].

Для нахождения массы материала, переносимого с анода на катод, найдем длительность контакта $\tau_к$, снижение напряжения при контакте $\Delta U_к$ и расход энергии $\Delta Q_к$. Расход энергии конденсатора при разряде в контакте:

$$\Delta Q_k = \frac{C}{2} \left(U_0^2 - U_k^2 \right), \quad (12)$$

где $U_к$ – остаточное напряжение генератора после контакта, *В*.

С учетом формулы (11) получим:

$$\Delta Q_k = \frac{CU_0^2}{2} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{2\tau_k}{CR_ц} \right) \right], \quad (13)$$

где $R_ц$ – сопротивление цепи при контакте электродов, Ом.

Сопротивление цепи при контакте электродов:

$$R_ц = R_{пр} + R_A + R_{пл} + R_{ст}, \quad (14)$$

где $R_{пр}$ – сопротивление проводов контактной цепи, Ом; R_A – сопротивление электрода, Ом; $R_{пл}$ – сопротивление зоны плавления, Ом; $R_{ст}$ – сопротивление стягивания, Ом.

Снижение напряжения при контакте электродов:

$$\Delta U_k = U_0 - U_k = U_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau_k}{CR_ц} \right) \right]. \quad (15)$$

Потеря энергии конденсаторов при контакте:

$$\Delta Q_k = \frac{\tau_k}{R_ц} \cdot U_0^2 \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau_k}{CR_ц} \right) \right]^2. \quad (16)$$

Из условия равенства значений (13) и (16) найдем величину относительного времени контакта τ_k / ($CR_ц$) = 1,043. При этом снижение напряжения за время контакта по формуле (15) составит $\Delta U_к$ = 0,65U_0, а ток i_k = 0,65U_0 /$R_ц$. Общая потеря энергии в аноде:

$$\Delta Q_A = i_k^2 R_ц \tau_k = \left(0,65 \cdot \frac{U_0}{R_ц} \right)^2 R_A \cdot 1,043 \cdot CR_ц = 0,44 U_0^2 C \frac{R_A}{R_ц}. \quad (17)$$

Во время низковольтной ЭИО при относительно невысоком нагреве анода энергия расходуется в основном на его нагрев, плавление и испарение материала в зоне контакта:

$$\Delta Q_A = \Delta Q_H + \Delta Q_П + \Delta Q_И, \quad (18)$$

где ΔQ_H – расход энергии на нагрев анода, Дж; $\Delta Q_П$ – расход энергии на плавление материала анода, Дж; $\Delta Q_И$ – расход энергии на испарение части расплавленного материала анода, Дж.

Ввиду сравнительно незначительного нагрева электрода в формуле (18) не учитывается расход энергии на нагрев окружающей среды.

Расход энергии на нагрев анода (за один контакт):

$$\Delta Q_H = C_A m_A \left(t_H - t_0 \right) \cdot \frac{1}{f\tau_л}, \quad (19)$$

где C_A – удельная теплоемкость материала анода, Дж/(кг·^{o}С); m_A – масса анода, кг; t_H – температура нагрева анода, ^{o}С; t_0 – начальная температура анода, ^{o}С; f – частота подачи импульсов, Гц; $\tau_л$ – длительность обработки, с.

Расход энергии на плавление электрода в зоне контакта:

$$\Delta Q_П = m_П \left[C_П \left(t_П - t_0 \right) + L_П \right], \quad (20)$$

где $C_П$ – удельная теплоемкость материала в процессе плавления, Дж/(кг·^{o}С); $m_П$ – масса расплавленного материала, кг; $t_П$ – температура плавления, ^{o}С; $L_П$ – теплота плавления, Дж/кг.

Расход энергии на испарение материала электродов:

$$\Delta Q_И = m_И \left[C_И \left(t_И - t_П \right) + L_И \right], \qquad (21)$$

где $m_И$ – масса испарившегося материала, кг; $C_И$ – удельная теплоемкость материала в процессе испарения, Дж/(кг·°С); $t_И$ – температура испарения, °С; $L_И$ – теплота испарения, Дж/кг.

С учетом формул (19) и (20) уравнение (18) примет вид:

$$\Delta Q_A - \Delta Q_H = \\ = m_П \left\{ C_П \left(t_П - t_0 \right) + L_П + \frac{m_И}{m_П} \cdot \left[C_И \left(t_И - t_П \right) + L_И \right] \right\}. \qquad (22)$$

Откуда масса материала M_T (кг), осаждаемая на катоде за время одного контакта:

$$M_T = \left(m_П - m_И \right) = m_П \cdot \left(1 - \frac{m_И}{m_П} \right) \cdot n, \qquad (23)$$

$$M_T = \frac{\left(\Delta Q_A - \Delta Q_H \right) \cdot \left(1 - \beta \right)}{C_П \left(t_П - t_0 \right) + L_П + \beta \cdot \left[C_И \left(t_И - t_П \right) + L_И \right]} \cdot n \cdot \nu, \qquad (24)$$

где n – коэффициент, учитывающий массу расплавленного материала, оставшегося на аноде при размыкании электродов; ν – коэффициент, учитывающий массу материала, потерянного на разбрызгивание и испарение при взрыве металлического мостика.

Значения энергий ΔQ_A и ΔQ_H определяются формулами (18) и (19), а отношение между массами испарения и плавления обозначено коэффициентом $\beta = m_И / m_П$.

Массы плавления и испарения зависят от состава и теплофизических свойств материала электрода и изменяются в широких пределах. Однако можно ожидать, что отношение этих масс для конкретного электрода может обладать меньшей вариабельностью. В работе [20] приведены результаты изучения процессов получения паров металлов с помощью вакуумной дуги. Изучив данную работу, коэффициент β можно записать в виде:

$$\beta = 0,405 \cdot \left\{ 1 - 2,5 \left[\frac{L_П + C_П \cdot \left(t_П - t_0 \right)}{L_И + C_И \cdot \left(t_И - t_П \right)} \right] \right\}. \qquad (25)$$

После анализа работы [21] (не учитывая параметры разряда и свойства материалов электродов) для дальнейших расчетов примем n = 0,7–0,75. Опираясь на работу [22], в которой авторы утверждают, что в целом эрозия анода, обусловленная процессом мостикового переноса, не превышает 10% от полной эрозии, а также из-за отсутствия надежных экспериментальных данных по мостиковой эрозии исследуемых нами сплавов для расчета примем ν = 0,99.

Общий привес материала, осажденного на катоде за время $\tau_л$:

$$M_П = M_T \cdot f \cdot \tau_л \cdot \overline{K} \cdot K_И, \qquad (26)$$

где $\overline{K}$ – средний коэффициент переноса металла; $K_И$ – коэффициент, определяющий вероятность прохождения искрового импульса.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментальные исследования проводили на образцах, изготовленных из стали марки 65Г ГОСТ 14959. Поверхности образцов предварительно шлифовали до достижения $R_a \leq 0,32$ мкм (ГОСТ 2789, ГОСТ 27964). Для ЭИО использовали модернизированную установку марки UR-121, имеющую емкость C = 56 мкФ, частоту вибрации электрода f = 100 Гц. Электрические параметры установки представлены в таблице.

ЭИО осуществляли сборными электродами из аморфных сплавов марок 84КХСР (Co – 81,5%; Si – 7,3; Fe – 4,4; Cr – 4,1; B – 2,7%), 2НСР (Fe – 71,3%;Si – 7,2; B – 5,46; Ni – 2,2%). Массу переносимого с анода на катод электродного материала в зависимости от энергетических режимов определяли измерением геометрических параметров единичных эрозионных следов, оставленных электродом. Измерения единичных эрозионных следов, нанесенных электродами из сплавов вышеуказанных марок, на режимах, представленных в табл. 1, осуществляли микротвердомером ПМТ-3М. Микротвердомер оснащали окулярным винтовым микрометром МОВ-1-16^{X}, а также объективом ОЭ-25 (эпиобъектив – план – ахромат F = 25,0 мм, A = 0,17), общее увеличение микротвердомера составляло 130 крат.

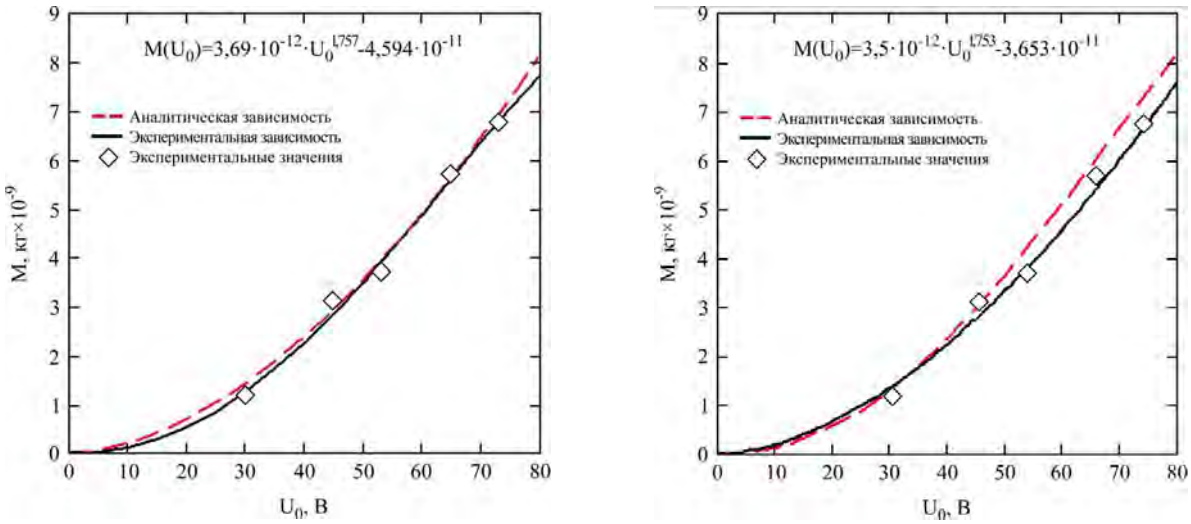
Для каждого из режимов работы установки было исследовано по 20 характерных следов. Измерения проводили по среднему диаметру валика эрозионного следа. После чего определяли среднеарифметический диаметр следа. Пример измерений представлен на рис. 1. Толщину эрозионных следов измеряли на поперечных шлифе в работе [8]. После чего определяли средний объем эрозионного кратера. Используя значения плотности электродных материалов и учитывая дефектность эрозионных следов, определенную в работе [23], вычисляли массу электродного материала, перенесенного с анода на катод за один контакт электрода с поверхностью. По результатам исследований выявляли зависимость массы эродируемого материала (за один контакт электрода) от начального напряжения.

Электрические параметры установки UR-121

Параметр	Номер режима				
	1	2	3	4	5
Ток *I*, *A*	6,5	11	12,5	15,5	17,5
Начальное напряжение U_0, В	30	45	53	65	73
Энергия импульса тока W_u, Дж	0,025	0,056	0,08	0,118	0,16

(а) (б)

Рис. 1. Эрозионные следы, оставленные электродом из сплава марки 2НСР, при напряжении U_0: (а) – 53 В; (б) – 73 В.



(а) (б)

Рис. 2. Зависимость массы электродного материала, перенесенного с анода на катод, от начального напряжения при ЭИО электродами из сплавов марок: (а) – 84КХСР; (б) – 2НСР.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В ходе экспериментальных исследований массопереноса нами были выявлены зависимости массы электродного материала, переносимого с анода на катод, от начального напряжения – одного из основных технологических параметров ЭИО. На рис. 2 представлены регрессионные степенные зависимости для двух исследуемых нами сплавов. Они построены по экспериментальным значениям массы, переносимой за один контакт электрода. Зависимости аппроксимированы регрессионной степенной функцией.

Для наглядности на этом же рисунке эмпирические зависимости совмещены с аналитическими, полученными по формуле (24) путем подстановки тепловых констант материалов электродов и экспериментальных значений нагрева.

Из рис. 2 видно, что независимо от материала электрода при увеличении начального напряжения как аналитическая, так и экспериментальная масса переносимого материала нелинейно увеличивается. В диапазоне напряжений U_0 = 0–80 В расхождение аналитической и эмпирической зависимостей не более 5%.

Проанализировав рис. 2, следует отметить, что наибольшую массу, переносимую с анода на катод, имеет сплав с наименьшей эрозионной стойкостью химического элемента – основы сплава (по Л.С. Палатнику [24]). Это свидетельствует о том, что разработанная нами математическая модель массопереноса (формула 24) согласуется с электротермической теорией эрозии, которая характеризуется главным образом теплоемкостью, теплопроводностью, температурой и теплотой плавления применяемых электродных материалов. Факт согласования результатов теоретических и экспериментальных исследований с электротермической теорией эрозии также косвенно подтверждается результатами исследований эрозионных следов и сканирующей электронной микроскопией [23], из

которых следует, что на катоде осаждаются преимущественно продукты эрозии в жидкой фазе.

ВЫВОД

Разработана математическая модель массопереноса электродного материала для низковольтной ЭИО, позволяющая рассчитывать массу материала, переносимого с анода на катод, и управлять этим параметром посредством изменения начального напряжения, емкости конденсаторного блока, амплитуды, частоты вибрации и электродных материалов. Расхождение рассчитанных по формуле (24) и экспериментальных значений массы составило не более 5%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gordienko P.S., Zhevtun I.G., Panin E.S., Shabalin I.A., et al. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2011, **47**(3), 206–216.
2. Верхотуров А.Д., Гордиенко П.С., Коневцов Л.А., Панин Е.С. *Вестник ДВО РАН*. 2010, (1), 46–54.
3. Кондратьев А.И., Кочеткова И.В., Химухин С.Н. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2006, (8), 6–9.
4. Логинов Н.Ю., Логинов Ю.Н., Худякова О.Ю. *Металлообработка*. 2004, (6), 13–14.
5. Пячин С.А., Пугачевский М.А. *Физика и химия обработки материалов*. 2008, (3), 61–66.
6. Gould BY J. *Weld J*. 2011, **90**(10), 191–197.
7. Kolomeichenko A.V., Kuznetsov I.S., Kravchenko I.N. *Weld Int*. 2015, **29**(10), 823–825.
8. Cadney S., Brochu M. *Intermetallics*. 2008, **16**(4), 518–523.
9. Brochu M., Heard D.W., Milligan J., Cadney S. *Assembly automation*. 2010, **30**(3), 248–256.
10. Milligan J., Heard D.W., Brochu M. *Appl Surf Sci*. 2010, **256**(12), 4009–4016.
11. Cadney S., Goodall G., Kim G., Moran A., et al. *J Alloy Compd*. 2009, **476**(1–2), 147–151.
12. Brochu M., Portillo G. *Materials Transactions.* 2013, **54**(60), 934–939.
13. Tariq N.H., Hasan B.A., Shakil M., et al. *Vacuum*. 2014, **101**, 98–101.
14. Heard D.W., Brochu M. *J Mater Process Tech*. 2010, **210**(6–7), 892–898.
15. Kolomeichenko A.V., Kuznetsov I.S. *Friction and wear*. 2014, **35**(6), 501–504.
16. Павлов В.З., Коломейченко А.В., Кузнецов И.С. *Тракторы и сельхозмашины*. 2012, (6), 52–53.
17. Павлов В.З., Кузнецов И.С., Коломейченко А.В. *Russian J of Agricultural and Socio-Economic Sciences*. 2012, **7**(7), 13–15.
18. Коломейченко А.В., Павлов В.З., Кузнецов И.С. *Труды ГОСНИТИ*. 2013, **112**(2), 143–149.
19. Василяк Л.М., Красночуб А.В. *Успехи прикладной физики*. 2013, **1**(1), 43 – 48.
20. Куляпин В.М. *Труды Института проблем материаловедения НАНУ. Серия «Композиционные, слоистые и градиентные материалы и покрытия»*. Киев, 2010. С. 74–81.
21. Рыбалко А.В., Симинел А.В., Сахин О. *Металлообработка*. 2005, (3), 21–28.
22. Самсонов Г.В., Верхотуров А.Д., Бовкун Г.А., Сычев В.С. *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. Киев: Наукова думка, 1976. 220 с.
23. Коломейченко А.В., Кузнецов И.С. *Труды ГОСНИТИ*. 2014, **115**, 161–166.
24. Палатник Л.С. *ДАН СССР*. 1953, **89**(3), 455–458.

Поступила 16.12.15
После доработки 14.04.16

Summary

The most important stage of the process of electrospark deposition (ESD), which determines its efficiency, is a process deposition of mass of electrode material. In this paper both theoretical and experimental investigations revealing the physical essence of this process are conducted. A mathematical model of a process deposition of electrode material at a low-voltage ESD is developed. This model makes it is possible to calculate the mass of the material deposited from the anode to the cathode and to operate this parameter by changing the initial voltage, capacity of the condenser block, amplitude and frequency of vibration of the electrode. The proposed mathematical model is confirmed by experimental research of erosion traces left by electrodes of amorphous alloys based on cobalt (84КХСР) and iron (2НСР). Regression exponential dependencies of the mass of material, deposited on the cathode, on the initial voltage, are constructed. The discrepancy between the calculated and experimental values of the mass of the material deposited on the cathode make up no more than 5%.

Keywords: electrospark deposition, spark discharge, anode, cathode, mass of electrode material, voltage, resistance, amorphous alloy, electric erosion.

Электроискровые покрытия на стальной основе и контактной поверхности для оптимизации рабочих характеристик баббитовых подшипников скольжения

[*]В. Б. Тарельник[a], А. В. Паустовский[b], [**]Ю. Г. Ткаченко[b], В. С. Марцинковский[a], Е. В. Коноплянченко[a], [***]К. Антошевский[c]

[a]Сумский национальный аграрный университет,
ул. Г. Кондратьева, 160, г. Сумы, 40021, Украина, [*]e-mail: tarelnik@i.ua
[b]Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03680, Украина, [**]e-mail: tkachenko_yuri@ukr.net
[c]Политехника Свентокржиская,
аллея Тысячелетия Панства Польского, 7, г. Кельце, 25-314, Польша, [***]e-mail: ktrka@tu.kielce.pl

Установлено, что применение переходных слоев из меди, наносимой электроискровым методом в защитной среде аргона, улучшает теплоотвод из зоны контакта и повышает прочность соединения стальной подложки с антифрикционным баббитовым слоем по сравнению с традиционной технологией на 35%. Электроискровое легирование поверхности баббита Б83 индием и оловом позволило сформировать приработочные покрытия без твердых включений толщиной соответственно до 130 и 100 мкм. Новые технологические решения предоставили возможность понизить температуру в зоне трения, повысить толщину масляного слоя и таким образом создать подшипник, обладающий большей несущей способностью, надежностью.

Ключевые слова: электроискровые покрытия, энергия искрового разряда, массоперенос, баббитовый подшипник скольжения, прочность соединения, износостойкость подшипника.

УДК 621.9.048.669.268

ВВЕДЕНИЕ

По статистике до 32% отказов турбокомпрессорных агрегатов, эксплуатирующихся в газовой промышленности, происходят по причине нарушения работы баббитовых подшипников скольжения, чаще всего это связано с разрушением и изнашиванием антифрикционного слоя вкладышей подшипников, что приводит к динамической неустойчивости работы оборудования. Выход из строя подшипников скольжения при нормальных условиях эксплуатации является следствием различных видов износа: кавитация, абразивный износ, изнашивание вследствие пластической деформации, усталостное изнашивание. В связи с этим проблема повышения рабочих характеристик и ресурса работы баббитовых подшипников скольжения является важной и актуальной.

Применение баббита в качестве материала антифрикционного слоя подшипников скольжения, используемых в качестве опор стальных валов агрегатов, работающих в условиях высоких нагрузок, обусловлено его высокими антифрикционными свойствами и способностью к приработке со стальным валом. Структура баббита представляет собой мягкую матрицу с включениями армирующей фазы. Матрицей являются α-фаза (твердый раствор Sb и Cu в Sn), твердые включения (β-фаза (SnSb) и γ-фаза (Cu_3Sn)), обеспечивающие высокую износостойкость [1, 2]. Опыт показал, что качество антифрикционного слоя подшипника необходимо оценивать по следующим критериям: прочностью сцепления покрытия с основой, когезионной прочностью антифрикционного слоя, пористостью, уровнем остаточных напряжений, однородностью структуры.

Традиционный способ получения баббитовых покрытий для подшипников скольжения – методы литья. Однако литейные технологии имеют ряд недостатков: не удается избежать низкой адгезионной прочности сцепления покрытия с основой, образования в слое баббита усадочных пор, литейных раковин, шлаковых включений, укрупнения зерен, структурной неоднородности, связанной с ликвацией армирующих элементов по сечению отливки. Все перечисленное, являясь концентратором напряжений, приводит в процессе эксплуатации подшипника к зарождению усталостных трещин и разрушению баббита. Поры и литейные раковины существенно снижают прочность адгезионной связи баббита с материалом основы.

С целью повышения износостойкости баббитовых подшипников исследования проводятся в трех основных направлениях. Первое – это совершенствование методов литья баббитовых покрытий, что может позволить свести к минимуму количество дефектов, образующихся в слое баббита при литье, в частности, решить

© Тарельник В.Б., Паустовский А.В., Ткаченко Ю.Г., Марцинковский В.С., Коноплянченко Е.В., Антошевский К., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(1), 37–46.

проблему ликвации армирующей фазы. Не менее важными являются и другие проблемы: повышение прочности сцепления баббитового литого слоя с основой и улучшение теплоотвода из зоны трения, а также оптимизация процесса приработки стального вала к баббитовому покрытию.

При длительном нагружении переменными усилиями усталостные трещины, возникающие на поверхности трения подшипника, распространяются в глубь слоя. Раскрытие трещин происходит под действием пульсирующего давления смазочного материала. Трещина, достигнув основания антифрикционного слоя, изменяет свое направление, распространяясь по стыку между основанием и слоем, что приводит к выкрашиванию отдельных участков поверхностного слоя и образованию поверхностных «язв», которые забиваются продуктами износа, действующими как абразив [3]. Износостойкость антифрикционного слоя баббитовых подшипников зависит от состояния и свойств промежуточного слоя в зоне соединения баббита со стальным основанием. На основании анализа существующих технологий изготовления вкладышей подшипников, изучения условий их работы и причин разрушения антифрикционного баббитового слоя было установлено, что для обеспечения прочного сцепления стальной подложки с баббитом, а также интенсификации отвода тепла из зоны трения целесообразно нанесение на стальную подложку перед лужением методом электроискрового легирования (ЭИЛ) промежуточного слоя из меди или оловянной бронзы. Важность отвода тепла связана с тем, что существенным недостатком баббитов является то, что с повышением температуры у них снижаются все показатели механической прочности, в особенности сопротивление усталости. Предварительные исследования подтвердили, что по сравнению с методами наплавки, гальванизации, металлизации и ионной бомбардировки наиболее перспективным для этой цели является электроэрозионный метод, который обеспечивает минимальное проплавление и стабильность качества нанесенного покрытия [4]. Формирование методом ЭИЛ промежуточного слоя из меди, прочно сцепленного с одной стороны со стальной подложкой, а с другой – со слоем олова, путем образования твердых растворов замещения, и баббита, обеспечит более прочное сцепление стальной подложки с баббитом, а также более интенсивный отвод тепла из зоны трения.

Понятие «антифрикционность» включает комплекс свойств, которым должен удовлетворять подшипниковый материал. К таким свойствам, в первую очередь, относится способность легко прирабатываться к сопрягаемой детали. При изготовлении корпусов и вкладышей подшипников скольжения, сборке механизмов всегда имеются отклонения от идеальной геометрической формы. Накопление погрешностей уменьшает реальную площадь прилегания вала к поверхности трения подшипника, тем самым снижает эффективность демпфирования и несущую способность подшипника скольжения. В процессе приработки трущейся пары увеличивается фактическая площадь контакта за счет упругого и пластического деформирования поверхностного слоя, уменьшаются сила трения, температура и интенсивность изнашивания в зоне контакта, на поверхности трения, как правило, образуются микро- и макроповреждения. К числу таких повреждений относятся локальные разрушения структурных составляющих в результате перегрузок. Так, при использовании в тонкослойных подшипниках баббита Б83 в зернах SnSb образуются микротрещины, которые впоследствии становятся очагами развития трещин уже в объеме всего слоя [5]. Формирование на поверхности баббитового слоя покрытия из индия или олова, микротвердость которых ниже микротвердости основы, и отсутствие твердых включений улучшат условия приработки вкладышей подшипников к стальному валу и повысят надежность и долговечность подшипников скольжения.

Таким образом, цель работы – повышение качества баббитовых подшипников скольжения путем формирования электроискровым методом переходных слоев, увеличивающих теплоотвод и прочность сцепления антифрикционного баббитового слоя с основой, а также приработочных покрытий, повышающих работоспособность и способность выдерживать большие нагрузки более продолжительное время.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объектов исследований служили образцы с электроискровыми покрытиями, полученными на установках «ЭИЛВ-8А» (Украина) с ручным вибратором. Для изучения структуры и свойств слоистых поверхностных слоев электроискровые покрытия наносились как в воздушной среде, так и в среде аргона на образцы 10x10x10 мм из стали 20 в состоянии поставки (175–180 HV). При этом использовали различные режимы установки при емкости накопительного конденсатора 150 и 300 мкФ и энергии разряда в пределах 0,04–0,68 Дж. Данные о режимах, используемых в работе, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Режимы работы модифицированной установки «ЭИЛВ-8А»

Номер режима	Напряжение холостого хода $U_{х.х}$, В	Рабочий ток $I_р$, А		Энергия разряда $W_и$, Дж	
		C = 150 мкФ	C = 300 мкФ	C = 150 мкФ	C = 300 мкФ
3	30	0,5–0,6	1,6–2,0	0,04	0,08
5	47	0,7–0,8	2,0–2,2	0,10	0,20
7	67	0,9–1,0	2,4–2,7	0,20	0,40
9	87	1,1–1,3	2,6–3,5	0,34	0,68

Таблица 2. Серии исследуемых образцов

Номер образца	Материал	
	Основы	Покрытия
1	Сталь 20	медь (ЭИЛ) – олово (ЭИЛ)
2	Сталь 20	медь (ЭИЛ) – олово (лужение)
3	Сталь 20	бронза (ЭИЛ) – олово (ЭИЛ)
4	Сталь 20	бронза (ЭИЛ) – олово (лужение)
5	Сталь 20 – олово (лужение) – баббит	индий (ЭИЛ)
6	Сталь 20 – олово (лужение) – баббит	олово (ЭИЛ)

Подачу аргона в зону легирования проводили с помощью специального приспособления. Последовательность электроэрозионного легирования, лужения поверхности образцов и материалы электродов представлены в табл. 2.

Эрозию анода и привес катода определяли гравиметрическим методом на аналитических весах. Взвешивания производились через 30 с (до 2 мин), а затем через 60 с (до 4 мин). Перед каждым взвешиванием легирование производили на новой поверхности образца. Толщину слоя покрытия измеряли микрометром, а шероховатость поверхности – на приборе профилографе-профилометре мод. 201 завода «Калибр» путем снятия и обработки профилограмм.

Для оптимизации процесса приработки пары «вал – подшипник» на стальные образцы с баббитовым слоем методом ЭИЛ наносили покрытия из индия или олова. ЭИЛ осуществлялось в защитной среде аргона на мягких режимах легирования с энергией импульса 0,01–0,03 Дж. Нижняя граница энергии импульса ограничивается эффективностью способа, увеличение энергии разряда выше 0,03 Дж при нанесении индия или олова ведет к быстрому нагреванию и потере формы электрода из индия и резкому повышению шероховатости легируемой поверхности при использовании электрода из олова.

Центробежная заливка баббитового слоя на стальную основу, подогретую до 100–120°С и предварительно очищенную и обезжиренную, проводилась с использованием токарного станка. Температура баббита при заливке 420 ± 10°С. Основание подшипника устанавливалось в патроне токарного станка и закрывалось предохранительным кожухом. Заливка баббита производилась короткой непрерывной струей. Толщина баббитового слоя составляла 2–2,5 мм, а после механообработки – 1,5–0,2 мм [6].

Металлографические исследования выполнены на оптическом микроскопе «Неофот-2» и растровом электронном микроскопе JOEL JSM-540. Проведена оценка сплошности слоя, толщины и структуры подслоя – диффузионной зоны и зоны термического влияния. На микротвердомере ПМТ-3 при различной нагрузке исследовано распределение микротвердости в поверхностном слое по глубине. Для исследования распределения элементов по глубине слоя проводили рентгеноспектральный микроанализ, основанный на регистрации характеристического рентгеновского излучения, возбужденного электронным пучком присутствующих в микрообъеме возбуждения химических элементов. При этом использовали электронный микроскоп – микроанализатор ISIS 300 Oxford instruments.

Для исследований прочности соединения баббитового слоя (баббиты Б83 и Б88) с подложкой проводили испытания по ГОСТу ИСО 4386-2-99. Для этого были сделаны заготовки подшипников скольжения размером ∅100/∅80 мм, b = 45 мм с антифрикционными слоями на внутренней поверхности следующих четырех составов:

1 – сталь 20 – лужение оловом – центробежная заливка баббита (традиционная технология);

2 – бронза БрОЦС5-5-5 – лужение оловом – центробежная заливка баббита;

3 – сталь 20 – ЭИЛ медью М1 – лужение оловом – центробежная заливка баббита;

4 – сталь 20 – ЭИЛ бронзой БрОЦС 5-5-5 – лужение оловом – центробежная заливка баббита.

Электроискровое легирование медью и бронзой осуществляли в среде аргона. При этом

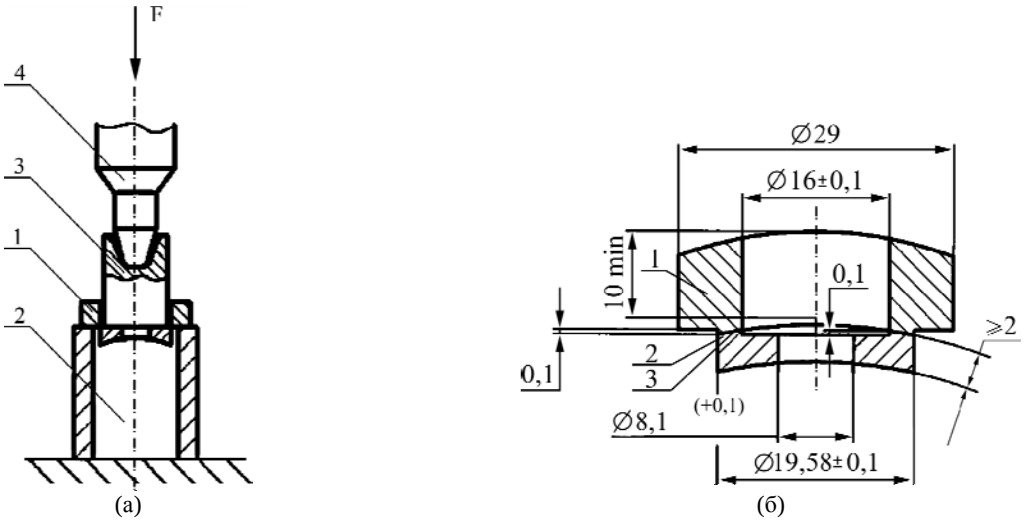


Рис. 1. Приспособление для испытания на прочность соединения антифрикционного слоя с основой (а): *1* – испытуемый образец; *2* – втулка опорная; *3* – промвставка; *4* – толкатель; испытываемый образец (б): *1* – основа; *2* – баббит; *3* – испытуемый переходной слой.

использовали режим с энергией разряда 0,34 Дж. В качестве электродов применялись прутки диаметром 3 мм меди М1 и бронзы ОЦС5-5-5. Схема приспособления для испытания на прочность соединения антифрикционного слоя с основой и размеры испытываемых образцов, изготовленных из втулок, представлены на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Покрытия в зоне контакта баббита с металлической основой

Исследован массоперенос меди и бронзы на стальную подложку при электроискровом легировании. Опыты показали, что как на воздухе, так и в среде аргона с увеличением энергии разряда увеличивается количество перенесенного материала с анода на катод. Наиболее интенсивный массоперенос происходит в начале легирования, затем он замедляется и постепенно сменяется эрозией нанесенного ранее слоя. При легировании в защитной среде массоперенос при равенстве всех прочих условий больше. Это прежде всего свидетельствует о том, что оксиды металлов в зоне легирования препятствуют формированию поверхностного слоя.

Результаты измерения шероховатости и толщины покрытия, а также коэффициент ($K_м = \Delta P_{аргон}/\Delta_{воздух}$), учитывающий отношение привесов катода при ЭИЛ в среде аргона и на воздухе в течение 1 мин, приведены в табл. 3. Установлено, что для каждого режима работы существует рациональное время легирования ($T_{рац.}$), необходимое для получения качественного покрытия. В данном случае критерием выбора времени легирования являлось получение покрытий 100% сплошности.

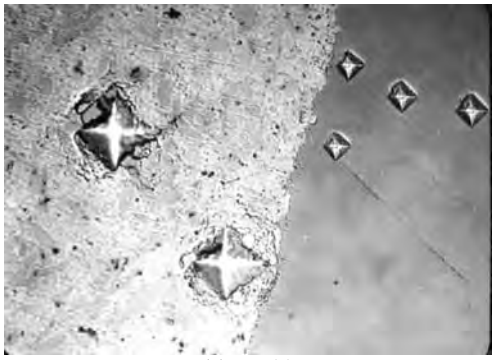
Электроды из меди и оловянной бронзы постепенно окисляются, что сказывается на качестве формируемых покрытий. Появляются прижоги, электроды механически разрушаются и отдельные частички размером до 0,2–0,5 мм «привариваются» к легируемой поверхности. Это проявляется при длительном легировании на воздухе. В среде аргона окисление практически отсутствует. В процессе работы поверхность электрода, контактирующую с легируемой поверхностью, периодически очищали от оксидов.

Установлено, что лучшее качество покрытия (сплошность, шероховатость, равномерность) достигается при нанесении покрытий в аргоне при энергии разряда 0,2–0,4 Дж, что обеспечивает 100% сплошность и шероховатость R_z = 8–10 мкм. При ЭИЛ на воздухе толщина формируемых слоев составляет в зависимости от режима для меди 30–70 мкм, а для оловянной бронзы – 30–80 мкм. Сплошность слоя находится на уровне ~ 90%. В среде аргона равномерность слоя значительно возрастает, а его толщина составляет при ЭИЛ на тех же режимах для меди 20–30 мкм, а для оловянной бронзы – 30–40 мкм. Сплошность слоя при этом практически для обоих материалов электродов и применяемых режимов легирования находится на уровне 100%.

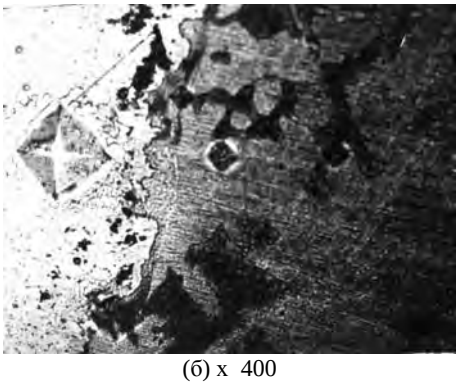
Исследование структуры электроискровых покрытий показало, что поверхностный слой стали 20 с покрытием из меди или оловянной бронзы как на воздухе, так и в среде аргона состоит из двух зон: ближе к поверхности белый слой, а под ним переходной слой. Наличие и глубина третьего слоя с повышенной микротвердостью – зоны термического влияния (ЗТВ) – зависят от величины энергии искрового разряда.

Таблица 3. Параметры поверхностных слоев при ЭИЛ стали 20 медью и оловянной бронзой

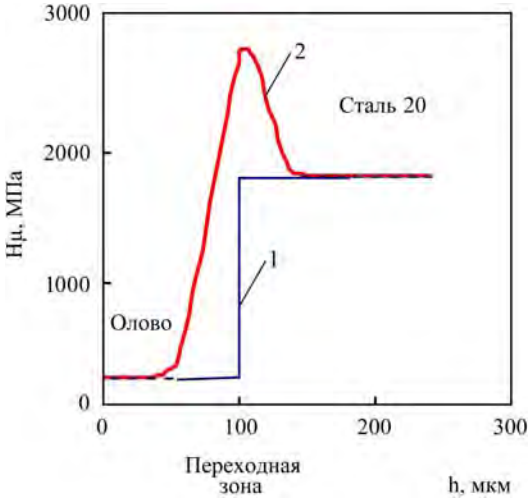
Режим		$T_{рац}$, мин Аргон/ воздух	Шероховатость R_z, мкм				Прирост Δh, мм				$K_м$, раз	
			медь		бронза		медь		бронза			
			воздух	аргон	воздух	аргон	воздух	аргон	воздух	аргон	медь	бронза
150 мкФ	3	2,5/3,0	8	7	10	7	0,025	0,01	0,04	0,02	0,75	1,6
	5	1,5/2,0	10	8	12	8	0,04	0,02	0,06	0,03	1,2	1,5
	7	1,0/1,2	12	9	14	9	0,05	0,02	0,07	0,03	1,3	2,3
	9	0,75/1,0	15	10	17	11	0,07	0,03	0,08	0,04	1,5	1,36
300 мкФ	3	1,5/2,0	9	7	11	8	0,01	0,01	0,01	0,01	1,0	2,0
	5	1,0/1,2	12	8	14	9	0,05	0,02	0,07	0,02	1,1	2,0
	7	0,8/1,1	16	9	19	10	0,09	0,03	0,11	0,04	1,3	1,9
	9	0,5/0,75	27	11	30	12	0,14	0,04	0,17	0,05	1,2	1,15



(а) х 400



(б) х 400



(в)

Рис. 2. Микроструктура после лужения оловом стали 20 (а) и с подслоем из меди (ЭИЛ) (б); распределение микротвердости (в): *1* – сталь-олово; *2* – сталь-медь (ЭИЛ).

Дюрометрический анализ показывает, что при легировании медью и оловянной бронзой в различных средах микротвердость на поверхности слоя составляет соответственно 850–900 и 1050–1150 МПа. По мере углубления в ЗТВ она плавно увеличивается до 2500–3000 МПа и затем снижается до микротвердости стали (1750–1800 МПа). Толщина ЗТВ с микротвердостью выше микротвердости основного металла при легировании на 9-м режиме на воздухе достигает 50 мкм, а в среде аргона – 40 мкм. Снижение толщины ЗТВ при легировании в среде аргона по сравнению с легированием на воздухе объясняется охлаждением зоны ЭИЛ струей подаваемого газа. На рис. 2а,в показаны микроструктура и распределение микротвердости в граничной зоне между сталью 20 и оловом, нанесенным с использованием традиционной технологии – лужением. Переходной слой между оловом и подложкой (сталью 20) отсутствует. Микротвердость резко изменяется по величине от 310–340 (олово) до 1750–1800 МПа (сталь 20). Олово в данном случае удерживается на стальной подложке только за счет адгезии.

При ЭИЛ стали 20 медью или оловянной бронзой между оловом и медью или оловом и компонентами оловянной бронзы в диффузионной зоне образуются твердые растворы замеще-

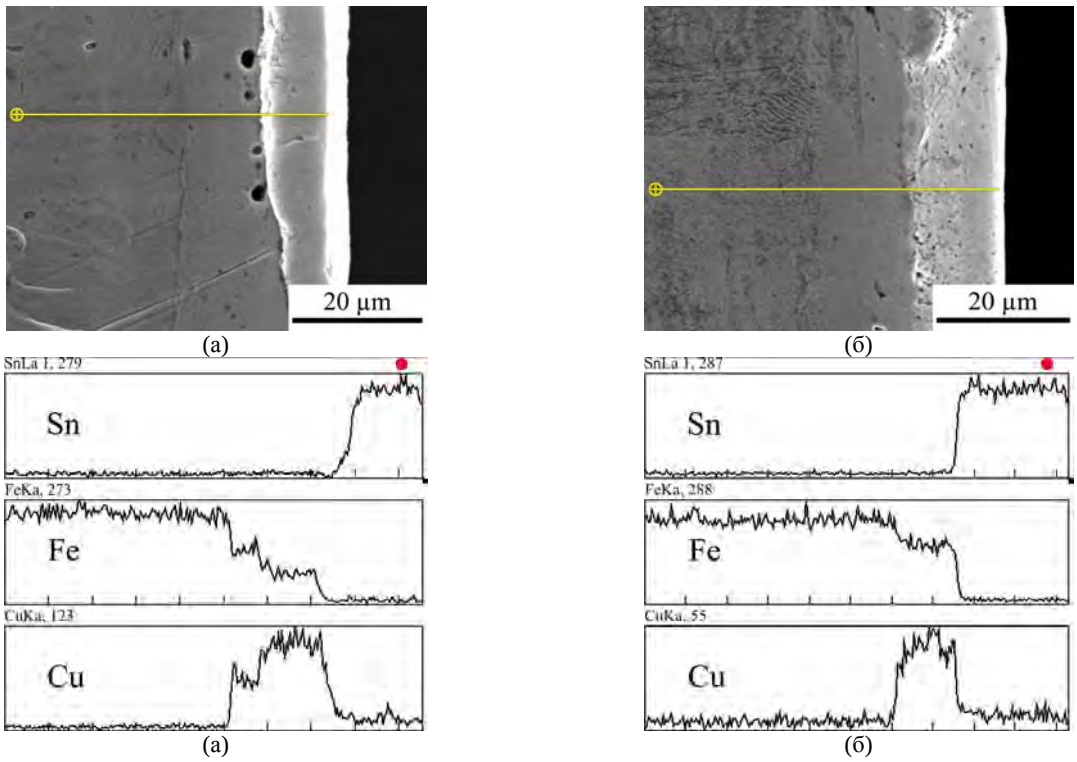


Рис. 3. Вид поперечного сечения покрытий на стали 20: ЭИЛ последовательно медью и оловом (а) и ЭИЛ медью и последующим лужением оловом (б) и распределение Sn, Fe и Cu по глубине покрытий. х 2000.

ния, обеспечивающие более прочную связь. Микротвердость в переходной зоне первоначально плавно повышается от 210–230 (олово) до 2700–2800 МПа (ЗТВ), а затем постепенно снижается до микротвердости основы (рис. 2б,в).

На рис. За изображен наиболее характерный участок поверхностного слоя стали 20 после ЭИЛ медью и оловом в плоскости, перпендикулярной покрытию. Сформированный поверхностный слой состоит из двух зон. На поверхности располагается слой олова толщиной 10–15 мкм. Ниже находится слой, состоящий преимущественно из меди толщиной 15–20 мкм. Как в первом, так и во втором слоях есть замкнутые поры размером от долей до 3 мкм, причем поры большего размера находятся в слое меди. Исследование состава покрытия по глубине свидетельствует о том, что граничные участки между оловом, медью и сталью 20 состоят из элементов соседних слоев, что указывает на их диффузионное перераспределение в покрытии. По мере углубления в нижних слоях олова возрастает концентрация меди. На границе между медью и сталью концентрация меди снижается, а железа – возрастает.

В случае ЭИЛ стали медью и последующего лужения оловом (рис. 3б) существенных отличий в структуре сформированного поверхностного слоя не наблюдается. Исследование распределения элементов в покрытии указывает на отсутствие переходного слоя между медью и оловом. В переходной зоне от покрытия из меди к железной основе концентрация меди снижается. На том же участке плавно возрастает концентрация железа. Это свидетельствует об интенсивном перемешивании и взаимной диффузии элементов подложки и покрытия.

В случае последовательного нанесения методом ЭИЛ на сталь 20 оловянной бронзы и олова поверхностный слой состоит из двух слоев. Верхний слой толщиной 15–20 мкм из олова менее пористый, чем нижний толщиной 20–30 мкм из оловянной бронзы. Переходные участки между оловом, оловянной бронзой и сталью 20 состоят из элементов граничных слоев. В случае замены способа нанесения олова с ЭИЛ на лужение наблюдается более резкий переход от меди к олову.

Результаты испытания образцов на прочность соединения антифрикционного слоя и металлической основы представлены в табл. 4. Во всех случаях площадь поверхности соединения равна 100 мм^2.

Исследования показали, что применение переходного слоя из меди, наносимого методом ЭИЛ в защитной среде (аргон), на 35% повышает прочность соединения стальной подложки с антифрикционным баббитовым слоем по сравнению с традиционной технологией (сталь 20 – баббит). При применении переходного слоя из бронзы прочность повышается незначительно, а при замене стальной подложки на бронзовую прочность соединения снижается.

Таблица 4. Прочность соединения антифрикционного слоя и металлической основы

Материал подложки и антифрикционного слоя	Прочность соединения, Н/ мм^2	Характер разрушения
1	2	3
Бронза ОЦС 5-5-5 – олово (лужение) – Б83	18	Разрыв по границе баббита с основным металлом
Бронза ОЦС 5-5-5 – олово (лужение) – Б83	20	Разрыв по границе баббита с основным металлом
Сталь 20 – олово (лужение) – Б83	22	Разрыв по баббиту
Сталь 20 – олово (лужение) – Б88	22	Разрыв по баббиту
Сталь 20+бронза (ЭЭЛ) – олово (лужение) – Б83	22	Разрыв по баббиту
Сталь 20+ бронза (ЭЭЛ) – олово (лужение) – Б88	24	Разрыв по баббиту
Сталь 20+медь (ЭЭЛ) – олово (лужение) – Б83	30	Разрыв по баббиту
Сталь 20+медь (ЭЭЛ) – олово (лужение) – Б88	36	Разрыв по баббиту

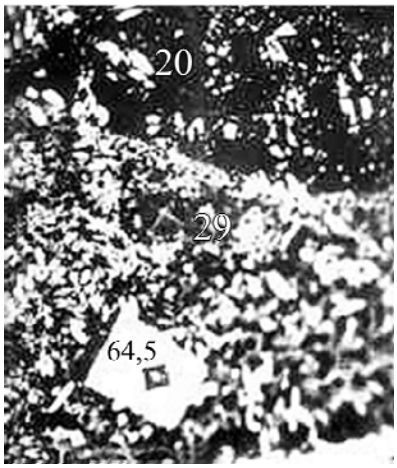


Рис. 4. Структура и распределение микротвердости поверхностного слоя баббита Б83, легированного индием.

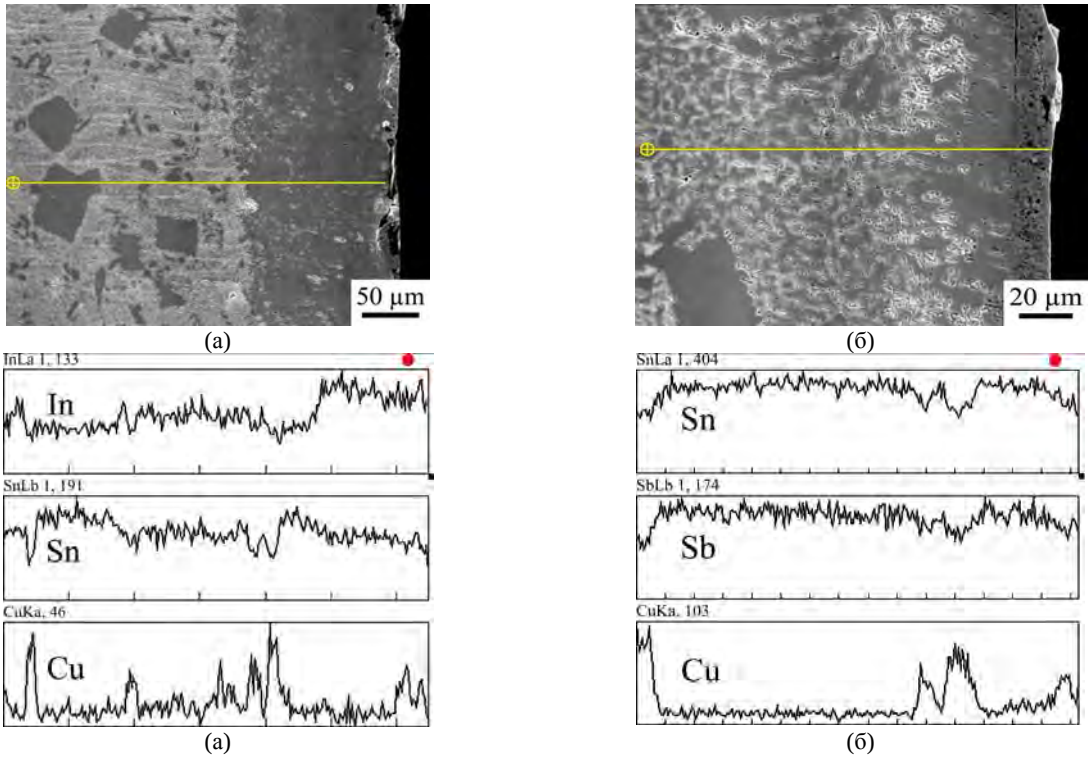
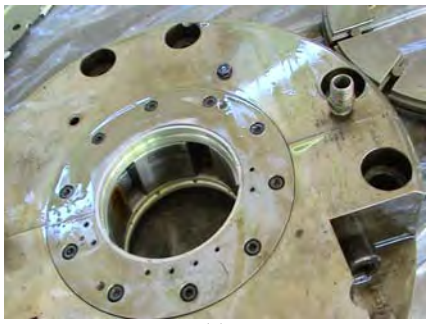


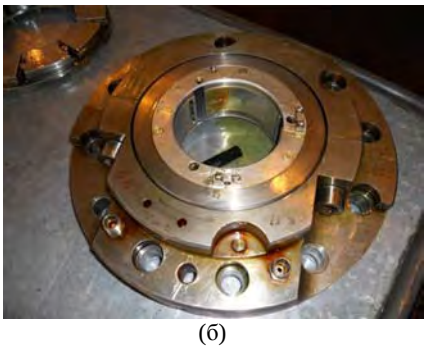
Рис. 5. Распределение элементов по глубине поверхностного слоя баббита Б83 после ЭИЛ: (а) – индием, х 350; (б) – оловом, х 750.

Таблица 5. Сравнительные характеристики подшипников турбины 103JT

Модификация подшипников	Несущая способность F, кгс	Удельное давление P, кгс/см^2	Удельный расход смазки θ, л/мин х т	Вибрация ротора δ, мкм
Штатные подшипники ПО120	2300	28	15	35
Подшипники с электроискровыми покрытиями ПД120	3600	42	11	7



(а)



(б)

Рис. 6. Подшипники скольжения компрессора низкого давления: (а) – штатный; (б) – демпферный фирмы «ТРИЗ».

Покрытия на поверхности баббитового слоя для улучшения приработки

С целью изучения возможности улучшения прирабатываемости подшипников скольжения на образцы стали 20 с баббитовым слоем методом ЭИЛ наносили покрытия из индия и олова. В результате легирования индием на поверхности баббита формируется слой толщиной до 130 мкм и микротвердостью H_μ = 200–210 МПа. При этом микротвердость нижележащих слоев баббита составляет 240–310 МПа, а твердых включений квадратной формы (SnSb) – 460–645 МПа. В случае легирования поверхности баббита оловом глубина приработочного покрытия составляет 90–100 мкм, а микротвердость – 180–190 МПа. Микротвердость нижележащих слоев – 240–310 МПа.

На рис. 4 приведены микроструктура и распределение микротвердости поверхностного слоя баббита Б83 с приработочным покрытием из индия, нанесенным методом ЭИЛ. Микроструктура баббита Б83 выглядит следующим образом. Темное поле представляет собой пластичную массу α – твердого раствора сурьмы и меди в олове, светлые кристаллы квадратной формы являются соединением SnSb (β-фазой), а кристаллы в виде звездочек или удлиненных игл – соединением Cu_3Sn.

На рис. 5 показано распределение элементов в поверхностном слое баббита Б83 после ЭИЛ индием и оловом. Следует отметить, что в структуре приработочных покрытий твердые включения соединения SnSb (β-фазы) отсутствуют. Сформированные поверхностные слои состоят из элементов основы и легирующих элементов. Электроэрозионная обработка поверхности баббита Б83 индием или оловом позволяет сформировать поверхностный слой толщиной соответственно до 130 и 100 мкм с микротвердостью ниже микротвердости основы, что в конечном итоге улучшает условия приработки вкладышей подшипников.

Использование результатов исследований в промышленности

Проведенные исследования позволили разработать технологию повышения качества подшипников скольжения высокоскоростных турбокомпрессорных агрегатов наиболее экономичными методами. Новые технологические решения дали возможность понизить температуру в зоне трения, увеличить толщину масляного слоя и таким образом создать подшипник, обладающий большей несущей способностью, надежностью, экономичным расходом смазки, что в конечном итоге положительно влияет на динамику ротора и роторной машины в целом [7, 8].

Используя результаты исследований и практический опыт, на предприятии «Товарищество решения инженерных задач» (ТРИЗ) (г. Сумы, Украина) изготавливаются демпферные опорные подшипники, которые при тех же габаритах, что и штатные, имеют более высокую несущую и демпфирующую способность во всем диапазоне режимов эксплуатации (рис. 6). Электроискровые технологии применяются для различных типоразмеров подшипников скольжения, рабочих параметров и условий работы на центробежных компрессорных и насосных агрегатах, турбинах и электродвигателях большой мощности.

Применение этих технологий в подшипниках скольжения, плавающих уплотнениях, динамических демпферах обеспечило 3-годичный гарантийный пробег компрессоров синтез-газа, входящих в состав технологических линий производства аммиака, при одновременном увеличении производительности с 1300 до 1700 т/сутки аммиака. Ранее регламентные работы предусматривались каждый год с остановкой до 30 дней. Подшипники скольжения, обладая высокой демпфирующей способностью, успешно справляются с пусковыми режимами, при этом уровень вибрации снижается до десяти раз. Несущая способность опорных подшипников с электроискровыми покрытиями в 1,5 раза выше штатных (табл. 5).

На рис. 7 показана схема антифрикционного слоя, который формируется на вкладыше подшипника скольжения. При нанесении меди и приработочного покрытия из олова используются установки «Элитрон – 22А» и «УИЛВ – 8А» производства соответственно Республики Молдова и Украины. Лужение оловом и центробежная заливка баббита производятся традиционным способом.

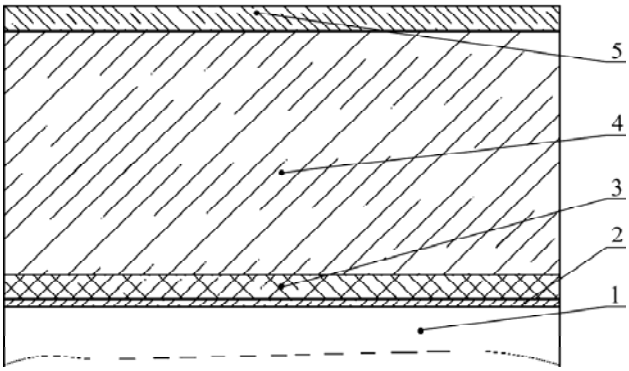


Рис. 7. Схема антифрикционного слоя вкладышей подшипников скольжения: *1* – колодка (сталь 20) – 8–25 мм; *2* – медь – 20–30 мкм; *3* – лужение (олово) – 80–100 мкм; *4* – баббит (Б83 или Б88) – 1,0–1,5 мм; *5* – приработочное покрытие (олово) – 90–100 мкм.

Подшипники с электроискровыми покрытиями используются в паровых турбинах синтез–газа на ряде предприятий Украины и России, в том числе на Одесском припортовом заводе «Азот», (г. Кемерово, «Минеральные удобрения» (г. Пермь) и других.

ВЫВОДЫ

1. При исследовании массопереноса меди и бронзы на стальную подложку в процессе электроискрового легирования установлены оптимальные технологические режимы. Толщина формируемых слоев в зависимости от режима и среды (воздух, аргон) находится в пределах 30–80 мкм, сплошность слоя близка к 100%.

2. Исследование структуры поверхностного слоя стали с покрытием из меди или оловянной бронзы показало, что он состоит из двух зон: ближе к поверхности белый слой, а под ним переходной слой. Наличие и глубина зоны термического влияния зависят от величины энергии искрового разряда и составляют до 50 мкм. Микротвердость на поверхности слоя равна 850–1150 МПа. По мере углубления она плавно увеличивается до 2500–3000 МПа и затем переходит в микротвердость основного металла (1750–1800 МПа).

3. Показано, что применение переходных слоев из меди, наносимой методом ЭИЛ в защитной среде аргона, улучшает теплоотвод из зоны контакта и повышает прочность соединения стальной подложки с антифрикционным баббитовым слоем по сравнению с традиционной технологией на 35%. При замене стальной подложки на бронзовую прочность соединения снижается.

4. Установлено, что ЭИЛ поверхности баббита Б83 индием или оловом позволяет сформировать приработочные покрытия без твердых включений толщиной соответственно до 130 и 100 мкм.

5. Новые технологические решения позволили понизить температуру в зоне трения, повысить толщину масляного слоя и таким образом создать подшипник, обладающий большей несущей способностью, надежностью, экономичным расходом смазки. На предприятии «Товарищество решения инженерных задач» (ТРИЗ) (Украина, г. Сумы) изготавливаются опорные подшипники, которые имеют более высокую, чем штатные, несущую и демпфирующую способность и успешно применяются в компрессорах на ряде предприятий Украины и России.

ЛИТЕРАТУРА

1. Потехин Б.А., Илюшин В.В., Христолюбов А.С. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2009, (8), 16–21.

2. Барыкин Н.П., Фазлыахметов Р.Ф., Валеева А.Х. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2006, (2), 44–46.

3. Кукушкин Е.В., Меновщиков В.А., Ереско Т.Т. *Актуальные проблемы авиации и космонавтики. Технические науки*. 2014, **1**(10), 148–150.

4. Тарельник В.Б., Дзюба О.В. *Вісник харківського національного технічного університету сільського господарства імені Петра Василенка*. 2013, (134), 244–251.

5. Чичинадзе А.В., Берлинер Э.М., Браун Э.Д. и др. *Трение, износ и смазка*. М.: Машиностроение, 2003. 575 с.

6. Галиахметов И.Г. *Конструкционные материалы центробежных и винтовых компрессоров. Выбор и технология их применения.* Казань: ФОН, 2009. 155 с.
7. Марцинковський В.С., Тарельник В.Б. *Спосіб обробки вкладишів підшипників ковзання*. UA пат. 92814 МПК B23H1/00. 2010. Бюл. № 23. 3 с.
8. Марцинковський В.С., Тарельник В.Б. *Способ обработки вкладышей подшипников*. RU пат. 2404378 МПК B23H9/00. 2010, Бюл. № 32. 3 с.

Поступила 04.07.16

Summary

It is found, that the use of transition layers of copper, which is coated by the electric-spark method in protective argon atmosphere, improves the heat removal from the contact area and increases the steel bases adhesion strength with antifriction babbitt layer as compared with the traditional technology by 35%. Electric-spark alloying babbitt B83 by indium and stannum allowed to form a running-in coatings without hard inclusions with thickness 130 and 100 microns, respectively. New technological solutions allow decreasing the temperature in the friction zone, increasing the thickness of the oil layer, and, as a result, creating the bearing with better load carrying capability and reliability.

Keywords: electric-spark coating, spark discharge energy, mass transfer, babbit friction bearing, strength of adhesion, bearing wear-resistance.

Пути управления составом и морфологией гальванических покрытий Fe-Mo и Fe-Co-Mo

М. В. Ведь, И. Ю. Ермоленко, Н. Д. Сахненко, С. И. Зюбанова, Ю. И. Сачанова

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина, e-mail: kirilesha72@yandex.ua

Исследовано влияние состава электролита и параметров стационарного электролиза на состав и морфологию покрытий Fe-Mo и Fe-Co-Mo, полученных из комплексных цитратных электролитов на основе Fe(III). Показано, что с увеличением концентрации электролита при постоянном соотношении компонентов $c(Fe^{3+}):c(Co^{2+}):c(MoO_4^{2-}):c(Cit^{3-})$ = 2:2:1:4 показатель pH раствора снижается в пределах 4,85–4,30, а содержание молибдена в покрытии уменьшается. Повышение плотности тока способствует обогащению гальванического сплава молибденом во всем интервале концентраций электролита. Покрытия сплавом Fe-Mo отличаются шероховатой микропористой поверхностью, а повышение плотности тока не приводит к существенным изменениям топографии. Установлено, что при формировании тернарных покрытий происходит конкурентное восстановление железа и кобальта в сплав, а содержание молибдена зависит от плотности тока. При соотношении металлов 3:2:1 в сплаве Fe-Co-Mo и содержании молибдена до 17 ат.% поверхность имеет типичную для кобальта мелкокристаллическую игольчатую структуру. С повышением $i_к$ атомная доля молибдена растет, а поверхность становится микроглобулярной. Гальванические осадки с соотношением металлов 2,5:1,5:1,0 в Fe-Co-Mo и содержанием 19–20 ат.% молибдена отличаются более развитой поверхностью с большой плотностью сфероидов.

Ключевые слова: гальванические покрытия, морфология, сплавы Fe-Co-Mo, стационарный электролиз, цитратный электролит.

УДК 541.13; 621.35

В последние десятилетия наблюдается возросший интерес исследователей к электрохимическому синтезу покрытий многокомпонентными сплавами металлов подгруппы железа с тугоплавкими элементами [1, 2], обусловленный возможностью сочетания в таких покрытиях целого комплекса уникальных свойств, присущих сплавообразующим компонентам, а в некоторых случаях – сверхаддитивного усиления эксплуатационных характеристик. Однако разнообразие ионных форм компонентов электролита, наличие ряда конкурирующих реакций при установлении ионных равновесий и многостадийность электродного процесса [3, 4] значительно усложняют интерпретацию результатов, полученных как при установлении механизма формирования, так и прогнозировании состава и свойств получаемых тонкопленочных материалов [5]. По этим причинам электрохимическое осаждение таких покрытий относят к разряду «аномальных» процессов, и оно вызывает оживленные дискуссии в научном мире [6–8]. Анализ научно-технической информации, касающейся электросинтеза покрытий бинарными и тернарными сплавами металлов подгруппы железа с $d^{4,5}$-элементами, показывает, что введение в состав покрытий вольфрама и молибдена позволяет нивелировать присущие электролитическим сплавам железа внутренние напряжения, низкую адгезию, а также повысить физико-механические свойства покрытий [9–11]. Особенно привлекательными с практической точки зрения, на наш взгляд, являются тернарные сплавы Fe-Co-Mo, поскольку реализация в тонких слоях одновременно повышенной износо- и коррозионной стойкости с магнитными и каталитическими свойствами делает такие покрытия универсальными и позволяет существенно расширить область их применения [12, 13]. Несмотря на достаточное количество исследований в этом направлении, актуальными остаются вопросы контроля и управления составом, а также морфологией поверхности покрытий.

Цель работы – изучение влияния концентрации основных компонентов электролита и параметров стационарного электролиза на состав и морфологию гальванических покрытий Fe-Mo и Fe-Co-Mo.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ

Система Fe^{3+}–Co^{2+}–MoO_4^{2-}–Cit^{3-}–H_2O является многокомпонентной, достаточно сложной и гибкой. Совершенно очевидно, что качественный и количественный состав образующихся в объеме раствора комплексов, как и концентрация частиц, разряжающихся на катоде, и, в конечном счете, состав покрытий будут зависеть от

© Ведь М.В., Ермоленко И.Ю., Сахненко Н.Д., Зюбанова С.И., Сачанова Ю.И., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(1), 47–54.

концентрации компонентов и pH электролита. Поэтому для исследования особенностей формирования тройных покрытий были выбраны электролиты разной концентрации с постоянным соотношением основных компонентов. Причем выбор соотношения концентраций солей сплавообразующих металлов и лиганда основывался на позитивном опыте электроосаждения двойных Fe-Mo [14] и тройных покрытий Fe-Mo-W [12, 13]. С учетом конкурирующих реакций гидролиза железа (III) и протонирования цитрат-ионов [15], а также реакций взаимодействия гидролизованных форм железа (III) с цитрат-анионами разной степени протонирования можно говорить о протекании в объеме электролита при pH 4–5 таких ионных реакций:

$$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrow FeOH^{2+} + H^+, \quad (1)$$

$$FeOH^{2+} + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2^{+} + H^+ \leftrightarrow FeO^{+} + H^{+} + H_2O, \quad (2)$$

$$HCit^{2-} + FeOH^{2+} \leftrightarrow [FeCit] + H_2O, \quad (3)$$

$$HCit^{2-} + Fe(OH)_2^{+} \leftrightarrow [FeOHCit]^{-} + H_2O, \quad (4)$$

$$H_2Cit^{-} + FeOH^{2+} \leftrightarrow [FeHCit]^{+} + H_2O, \quad (5)$$

$$H_2Cit^{-} + Fe(OH)_2^{+} \leftrightarrow [FeCit] + 2H_2O, \quad (6)$$

$$[FeCit] + MoO_4^{2-} \leftrightarrow [FeCitMoO_4]^{2-}, \quad (7)$$

$$[FeHCit]^{+} + MoO_4^{2-} \leftrightarrow [FeHCitMoO_4]^{-}, \quad (8)$$

$$Co^{2+} + H_2O \leftrightarrow CoOH^{+} + H^{+}, \quad (9)$$

$$HCit^{2-} + CoOH^{+} \leftrightarrow [CoCit]^{-} + H_2O, \quad (10)$$

$$H_2Cit^{-} + CoOH^{+} \leftrightarrow [CoHCit] + H_2O, \quad (11)$$

$$2HCit^{2-} + FeOH^{2+} + CoOH^{+} \leftrightarrow [FeCoCit_2]^{-} + 2H_2O. \quad (12)$$

Вероятность реализации каждой из реакций, а следовательно, и степень участия ее продуктов в катодном процессе определяются, как отмечалось выше, концентрацией компонентов и pH электролита. При этом следует учитывать, что при повышении pH, характерном для разбавленных растворов, либо локальном подщелачивании приэлектродного слоя вследствие реакции выделения водорода в электролите будут доминировать де- и монопротонированные формы лиганда Cit^{3-}, $HCit^{2-}$, однако повысится вероятность образования гидроксида железа (III). Напротив, при подкислении, характерном для более концентрированных растворов, уменьшится гидролиз катионов Fe^{3+}, однако увеличатся степени протонирования лиганда и полимеризации оксомолибдата $Mo_2O_7^{2-}$, $HMo_2O_7^{-}$. Таким образом, варьирование концентрации компонентов электролита даже при сохранении их соотношения позволяет управлять составом образующихся в объеме раствора и разряжающихся на катоде частиц.

Другим важным фактором управления скоростью парциальных реакций является катодный потенциал $E_к$, напрямую зависящий от поляризующего тока $i_к$. Особенно существенно влияние $E_к$ на протекание сопряженных реакций, в том числе и электроосаждение покрытий сплавами Fe-Mo и Fe-Mo-W [14], поскольку изменение $i_к$ в определенном диапазоне позволяет обогащать покрытия тем либо иным компонентом. Использование рабочей плотности тока выше предельной по сплавообразующим металлам ведет к интенсификации совмещенной реакции выделения водорода, снижая выход по току целевой реакции и качество покрытий. Таким образом, плотность катодного тока, наряду с количественным составом электролита, является ключевым рычагом управления маршрутом электрохимического процесса и, следовательно, составом и морфологией формирующегося покрытия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Покрытия сплавами Fe-Mo и Fe-Co-Mo осаждали на подложку из меди М1 при температуре 20–25ºС из комплексных электролитов (табл. 1), особенность приготовления которых, обусловленная задачами исследования, заключалась в поддержании постоянного соотношения концентраций всех компонентов. Кислотность электролитов контролировали pH-метром pH-150M со стеклянным электродом ЭСЛ-6307 и специально не регулировали, оставляли на уровне, который обусловлен ионными равновесиями в растворе. Подготовку поверхности образцов проводили по стандартной методике, включающей механическую шлифовку, обезжиривание, химическое травление в смеси 50% азотной и серной кислот, тщательную промывку дистиллированной водой и сушку. Растворы электролитов готовили из сертифицированных реактивов марки «х. ч.» и «ч. д. а.» на дистиллированной воде.

Электролиз проводили в стеклянной ячейке по двухэлектродной схеме с использованием радиально расположенных анодов из нержавеющей стали марки Х18Н10Т в гальваностатическом режиме при варьированной плотности тока 2–6 А/дм^2 от стабилизированного источника постоянного тока Б5-47. Соотношение площади катода и анода составляло 1:5, объемную плотность тока поддерживали на уровне 2 А/дм^3.

Выход по току определяли гравиметрическим методом в предположении, что металлы в осажденном покрытии находятся в полностью восстановленном состоянии. Теоретический прирост массы в результате электроосаждения рассчитывали по закону Фарадея с учетом электрохимического эквивалента сплава [16].

Таблица 1. Состав электролитов для осаждения покрытия Fe-Mo и Fe-Co-Mo

Содержание компонентов, моль/дм^3	Номер электролита			
	1	2	3	4
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	0,1	0,0825	0,09	0,0975
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	–	0,165	0,18	0,195
$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	0,08	0,088	0,096	0,104
$Na_3Cit \cdot 2H_2O$	0,3	0,33	0,36	0,39
Na_2SO_4	0,1	0,11	0,12	0,13
H_3BO_3	0,1	0,11	0,12	0,13
pH	3,0	4,85	4,5	4,3

Фазовый состав покрытий исследовали методом рентгеноструктурного анализа. Съемки проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 в излучении железного анода. Дифрактограмму регистрировали в дискретном режиме через 0,1° с экспозицией в каждой точке 20 с. Толщина покрытий сплавами *h* для рентгеноструктурного анализа составляла не менее 30 мкм.

Химический состав полученных покрытий определяли рентгеновским флуоресцентным методом с использованием портативного спектрометра «СПРУТ» с относительным стандартным отклонением 10^{-3}–10^{-2}. Погрешность определения содержания компонентов составляла ± 1 масс.%. Для верификации результатов проводили также энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию с использованием электронно-зондового микроанализатора Oxford INCA Energy 350, интегрированного в систему сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

Морфологию поверхности изучали с помощью СЭМ ZEISS EVO 40XVP. Изображения получали регистрацией вторичных электронов путем сканирования электронным пучком, что позволило делать измерения с высокой разрешающей способностью и контрастностью.

Исследование топографии поверхности покрытий проводили с использованием сканирующего атомно-силового зондового микроскопа (АСМ) NT – 206. Сканировали контактным методом с использованием зонда CSC-37, кантиливера B с латеральной разрешающей способностью 3 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее авторами при исследовании ионных равновесий в системе Fe^{3+}–Cit^{3-}–H_2O и выявлении влияния соотношения концентраций компонентов на pH электролита было установлено, что увеличение концентрации лиганда по отношению к комплексообразователю ведет к подщелачиванию раствора [17]. При этом растет вероятность протекания реакций (4–6), создающих предпосылки для образования гетероядерных комплексов $[FeCitMoO_4]^{2-}$, $[FeHCitMoO_4]^{-}$ (1.7, 1.8). Степени гидролиза железа (III) и протонирования цитрат-ионов зависят от их концентрации, но оказывают противоположное влияние на изменение pH, поэтому установившееся значение кислотности электролита будет отражать направления формирования электродно-активных частиц. Действительно, на стадии приготовления электролита для осаждения покрытия Fe-Co-Mo была обнаружена тенденция к снижению pH раствора с 4,85 до 4,30 при увеличении концентрации компонентов электролита и поддержании их постоянного соотношения $c(Fe^{3+}):c(Co^{2+}):c(MoO_4^{2-}):c(Cit^{3-})$ = = 2:2:1:4 (см. табл. 1). Это вполне прогнозируемое явление, обусловленное более высокой склонностью к гидролизу катионов Fe^{3+} в сравнении с цитрат-ионами, гидролиз которых ведет к повышению pH.

Исследование влияния соотношения концентраций компонентов электролита и режимов электролиза на морфологию двухкомпонентного сплава Fe-Mo [14, 17] показало, что в интервале плотностей тока 2,5–6,5 А/дм^2 формируются равномерные покрытия. При повышении плотности тока от 2,5 до 4,5 А/дм^2 доля молибдена в покрытии увеличивается с 20 до 24 ат.%. Дальнейшее повышение плотности тока снижает содержание тугоплавкого компонента в сплаве до 14 ат.%, что связано с перераспределением скоростей парциальных реакций и доминантой восстановления Fe^{2+} до Fe^0, которое увеличивает содержание железа в сплаве. Наибольшее содержание легирующего компонента в сплаве зафиксировано при $i_к$ = 3,5–4,5 А/дм^2.

Формирование покрытий тернарными сплавами Fe-Co-Mo осуществляли из цитратных комплексных электролитов (табл. 1) в интервале катодной плотности тока 2–6 А/дм^2, что позволило проанализировать влияние на состав и морфологию покрытий как компонентов электролита, так и параметров стационарного электролиза.

Из электролита *1* с концентрацией молибдат-ионов 0,08 моль/дм^3 при катодной плотности

Таблица 2. Влияние компонентов электролита и режима электролиза на состав покрытий Fe-Co-Mo

$i_к$, А/дм^2	Содержание Fe/Co/Mo, ат.%		
	Электролит		
	2	3	4
2,0	51,2 / 34,0 / 14,8	51,0 / 32,7 / 16,3	53,3 / **32,5** / 14,2
3,0	50,0 /32,9 / 17,1	49,5 / 31,9 / 18,6	49,7 / **35,0** / 15,3
4,0	47,7 / 29,4 / **22,9**	50,5 / 31,6 / 17,9	49,4 / **33,8** / 16,8
5,0	46,8 / 28,5 / **24,7**	50,0 / 30,8 / 19,2	50,0 / **33,0** / 17,0
6,0	47,1 / 29,7 / **23,2**	49,0 / 29,6 / 21,4	50,0 / 31,4 / 18,6
Вт, %	47–65	40–45	50–62

тока $i_к$ 2–3 А/дм^2 получены покрытия с содержанием железа 53–47 ат.%, кобальта 33–28 ат.%, молибдена 14–25 ат.% и выходом по току 55–60%. Повышение плотности тока до 6 А/дм^2 способствует увеличению содержания молибдена в сплаве до 24 ат.% с одновременным снижением доли Fe до 47 ат.%, что свидетельствует о конкурентном восстановлении железа и молибдена. Содержание кобальта в покрытиях, полученных из электролита *1*, при этом практически не меняется и остается в пределах 31–32 ат.%. При осаждении покрытий из электролита *2* повышение плотности тока также способствует обогащению сплава тугоплавким компонентом за счет уменьшения содержания в нем как железа, так и кобальта (табл. 2). Повышение плотности тока сопровождается вполне закономерным снижением выхода по току, связанным с увеличением вклада реакции катодного выделения водорода. Также следует отметить, что, несмотря на одинаковые молярные концентрации ионов Fe^{3+} и Co^{2+} в электролите, железо с кобальтом выделяются в сплав в соотношении 1,6:1,0. Приоритетное осаждение железа обусловлено не только более высоким потенциалом Fe^{3+}, но и тем фактом, что восстановление Fe(III) происходит стадийно из частиц разной природы ($[FeHCit]^+$ ($pK_н$ = 6,3), $FeOH^{2+}$ ($pK_н$ = 11,8) и $[FeHCitMoO_4]^{2-}$), как было показано в [18, 19], а кобальта – преимущественно из комплексов $[CoCit]^-$ ($pK_н$ = 5,0) [20].

Повышение концентрации молибдат-ионов в растворе до 0,095–0,10 моль/дм^3 (электролит *3*, *4*) при сохранении соотношения $c(Fe^{3+}):c(Co^{2+}):c(MoO_4^{2-})$ проявляется, в первую очередь, в снижении содержания молибдена в покрытии. Такое, на первый взгляд, «аномальное» поведение объясняется склонностью молибдатов к димеризации с ростом их концентрации [13, 14], негативным последствием чего является уменьшение количества электродно-активных гетероядерных комплексов $[FeHCitMoO_4]^-$ и $[FeCitMoO_4]^{2-}$, разряжающихся на катоде. Содержание железа в сплаве при этом меняется несущественно, а покрытие обогащается кобальтом за счет уменьшения концентрации молибдена (рис. 1а).

При осаждении сплава из электролита с содержанием молибдата более 0,1 моль/дм^3 сохраняется тенденция к увеличению количества молибдена в сплаве с повышением $i_к$. Содержание кобальта остается на уровне 34–35 ат.% за счет уменьшения концентрации железа до 45 ат.% (рис. 1б). Это объясняется тем, что при доминировании в более кислой среде протонированных форм лиганда повышается вероятность образования комплексов [CoHCit], а при установлении ионных равновесий реакции (9)–(11) будут конкурировать с реакциями (5), (6). Учитывая тот факт, что в первую очередь на катоде восстанавливаются менее стойкие комплексы [21], можно утверждать, что разряд [CoHCit] ($pK_н$ = 3,0) будет протекать легче, чем восстановление железа из $[FeHCit]^+$ ($pK_н$ = 6,3) и [FeCit] ($pK_н$ = 11,4).

Следует отметить, что покрытия Fe-Co-Mo из электролита с содержанием молибдата более 0,1 моль/дм^3 осаждаются с выходом по току ниже 45%. Причина кроется не только в интенсификации парциальной реакции выделения водорода, но и образовании полимерных форм молибдатов, поэтому использование электролита такого состава нецелесообразно.

Таким образом, можно констатировать, что при плотности тока 3 А/дм^2 наблюдается конкуренция между реакциями выделения железа и кобальта в сплав во всем интервале концентраций, а максимум содержания молибдена в покрытии соответствует его концентрации 0,09 моль/дм^3. При повышении плотности тока до 5 А/дм^2 зависимость содержания железа и кобальта в сплаве от концентрации в растворе носит экстремальный характер, но тенденция к конкуренции сохраняется. Очевидным является и

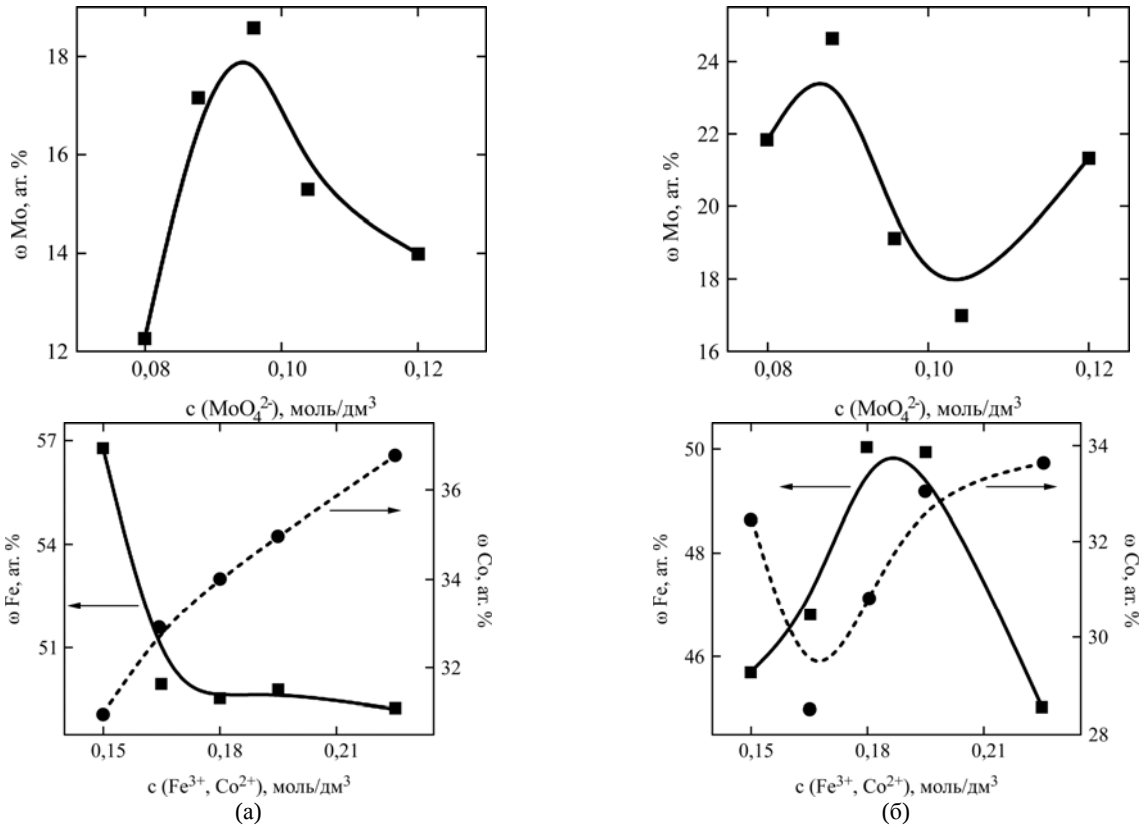


Рис. 1. Зависимость состава покрытия от концентрации сплавообразующих компонентов в электролите при плотности тока $i_к$, А/дм^2: 3 (а); 5 (б).

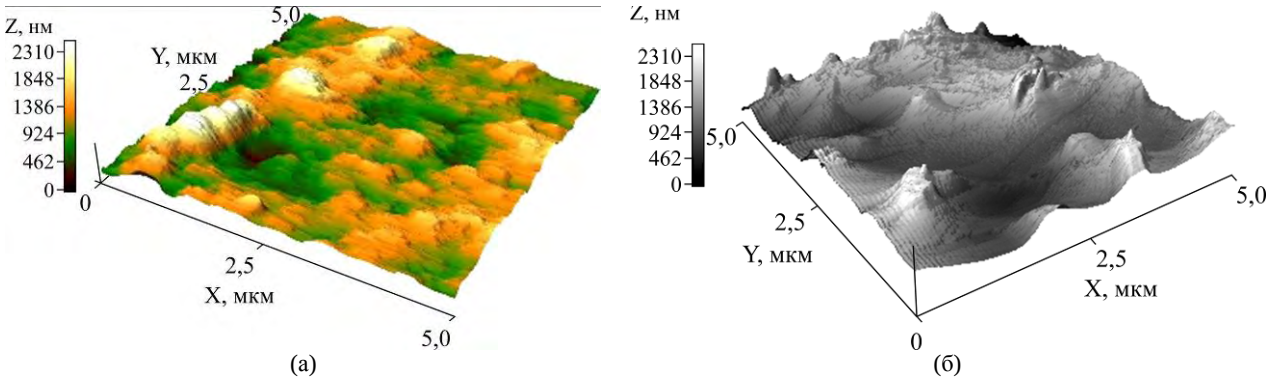


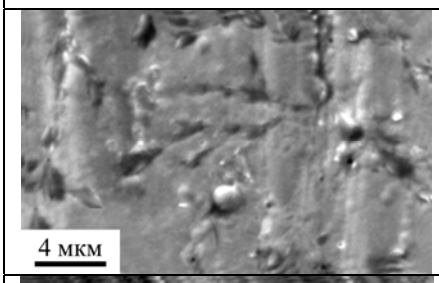
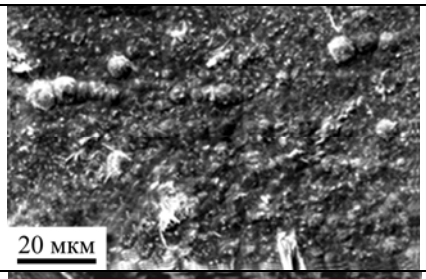
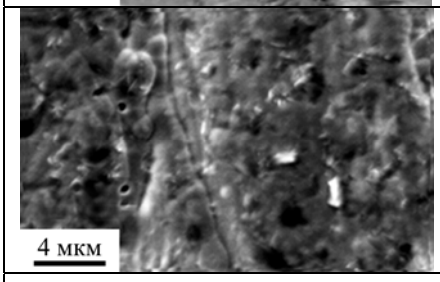
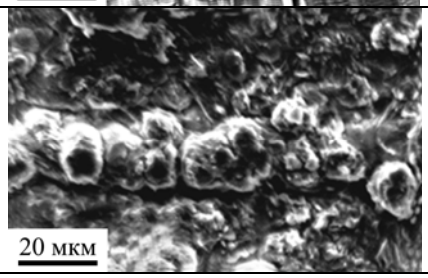
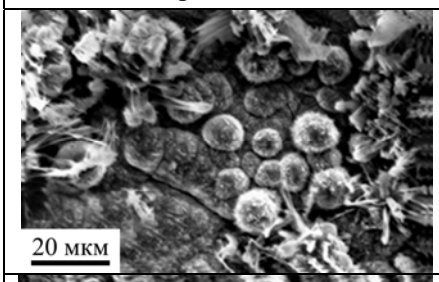
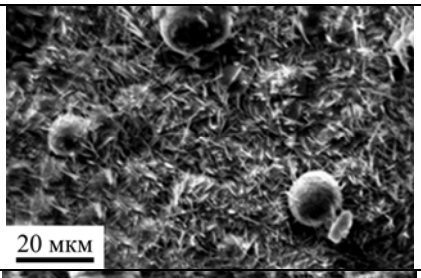
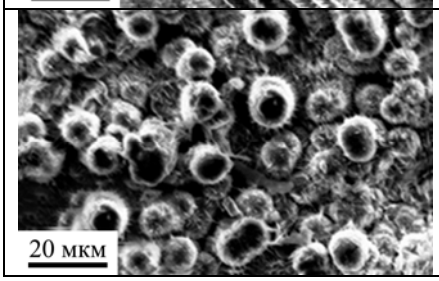
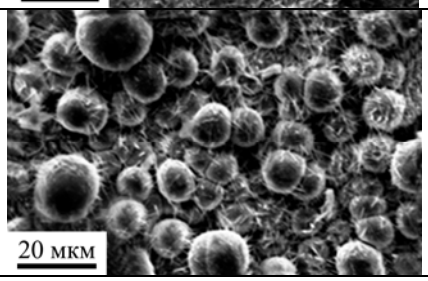
Рис. 2. 3-D реконструкция топографии покрытий Fe-Mo (а) и Fe-Co-Mo (б). Площадь сканирования АСМ 5×5 мкм.

факт конкуренции молибдена и металлов семейства железа при высоких плотностях тока 5–6 А/дм^2. Полученные результаты имеют важную утилитарную направленность, обусловливающую практическое использование покрытий. Так, для обогащения сплава молибденом рекомендуется использовать электролит *4* (табл. 2), поскольку в этом случае можно ожидать повышение коррозионной стойкости и каталитической активности покрытий, как это наблюдали и для других сплавов [22, 23]. Для получения тонкопленочных систем с магнитными свойствами, обогащенных кобальтом и железом, предпочтительнее использовать более разбавленный электролит *2*. Отметим также, что невысокие показатели выхода по току, полученные при электроосаждении покрытий на постоянном токе, вполне согласуются с данными, полученными другими исследователями [2]. Поэтому в разряд актуальных может быть отнесена задача повышения интенсивности электролиза, которая, на наш взгляд, может быть успешно решена применением нестационарных режимов, но это уже предмет будущих исследований.

Изменение количественного состава сплава ведет к изменению морфологии покрытий от мелкозернистой до глобулярной, характерной для молибденсодержащих осадков, поэтому результаты анализа трансформации профиля поверхности позволяют связать их с плотностью тока и составом покрытия.

Исследование топографии и 3-D–реконструкция рельефа полученных покрытий свидетельствуют о формировании равномерно шероховатой микропористой поверхности сплава Fe-Mo (рис. 2а). Повышение плотности тока не

Таблица 3. Микрофотографии и состав покрытий сплавами Fe-Mo и Fe-Co-Mo

СЭМ-изображения	Состав, ат.%	СЭМ-изображения	Состав, ат.%
Электролит 1		**Электролит 2**	
	**$i_к$ = 3,5 А/дм^2** Fe 73,32 Mo 26,68		**$i_к$ = 3 А/дм^2** Fe – 49,97 Co – 38,89 Mo – 17,14
	**$i_к$ = 5,5 А/дм^2** Fe 65,84 Mo 34,16		**$i_к$ = 5 А/дм^2** Fe – 46,84 Co – 28,51 Mo – 24,65
Электролит 3		**Электролит 4**	
	**$i_к$ = 4 А/дм^2** Fe – 50,45 Co – 31,63 Mo – 17,92		**$i_к$ = 4 А/дм^2** Fe 49,40 Co 33,80 Mo 16,80
	**$i_к$ = 5 А/дм^2** Fe – 50,03 Co – 30,82 Mo – 19,15		**$i_к$ = 6 А/дм^2** Fe 50,00 Co 31,36 Mo 18,64

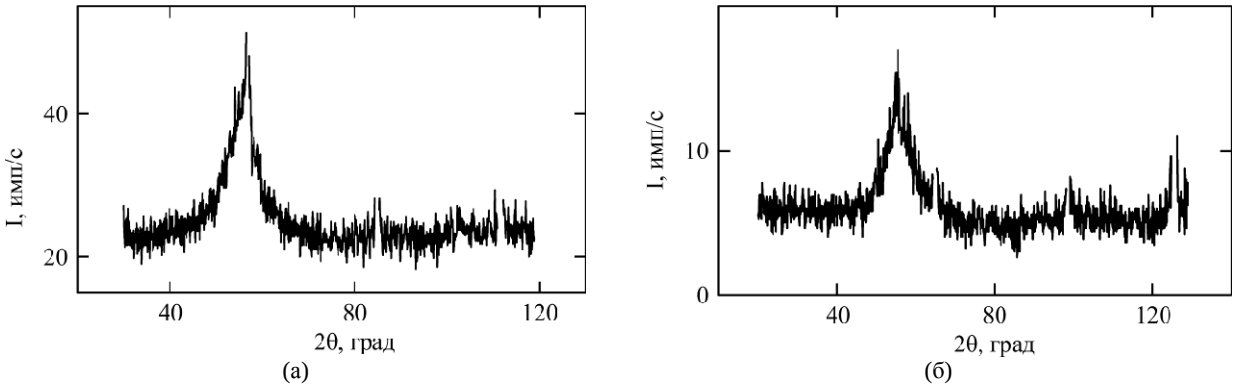


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма покрытий Fe-Mo (а) и Fe-Co-Mo (б) на подложке из меди.

приводит к существенным изменениям, хотя поверхность осадка становится более развитой при увеличении содержания молибдена в сплаве до 34 ат.% (табл. 3).

В присутствии кобальта поверхность тернарных сплавов становится более развитой (рис. 2б), причем ее морфология существенно меняется в зависимости от соотношения в покрытии сплавообразующих металлов. Так, при соотношении компонентов 3:2:1 в сплаве Fe-Co-Mo и содержании молибдена до 17 ат.% формируется игольчатая структура, характерная для кобальта, с незначительной плотностью глобул (табл. 3). Такой состав и морфология обеспечивают

магнитные свойства осадков [24–25]. С увеличением содержания молибдена до 18 ат.% при ω(Co) 30–31 ат.% на поверхности появляются глобулы и сфероиды. В этом случае можно прогнозировать сочетание в полученных покрытиях мягко магнитных свойств и повышенной микротвердости [23, 26]. При увеличении атомной доли молибдена до 19–20 ат.% при соотношении элементов 2,5:1,5:1,0 в Fe-Co-Mo поверхность сплава становится еще более развитой, плотность сфероидов возрастает (табл. 3). Такая поверхность наиболее благоприятна для проявления каталитической активности материала [27, 28].

Следует отметить, что во всех рассматриваемых случаях были получены рентгеноаморфные покрытия, о чем свидетельствуют результаты рентгеноструктурного анализа (рис. 3). На дифрактограммах как бинарных, так и тернарных сплавов наблюдается наличие гало, ширина которого на половине высоты составляет ~ 10° на углах 2θ ~ 55–65°. При этом высота гало на дифрактограммах для сплава Fe-Mo больше по сравнению с Fe-Co-Mo, что связано со значительным содержанием молибдена в бинарном сплаве. Этот факт служит подтверждением выдвинутого ранее предположения о том, что формирование аморфной структуры покрытия обусловлено именно присутствием тугоплавкого компонента в сплаве, как и в случае Fe-Co-W [29].

ВЫВОДЫ

1. Из комплексных цитратных электролитов (pH 4–5) варьируемой концентрации при постоянном соотношении компонентов $c(Fe^{3+}):c(Co^{2+}):c(MoO_4^{2-}):c(Cit^{3-})$ = 2:2:1:4 получены покрытия тернарными Fe-Co-Mo сплавами с выходом по току 45–65%.

2. Установлено, что при формировании тернарных сплавов происходит конкурентное восстановление железа и кобальта, а содержание молибдена в покрытии зависит от плотности тока. Увеличение концентрации компонентов электролита при их постоянном соотношении способствует обогащению сплава кобальтом. Максимум содержания тугоплавкого компонента в сплаве наблюдается в покрытиях, полученных из электролита с концентрацией молибдена 0,09 моль/дм^3.

3. Определены концентрационные пределы варьирования компонентов электролита при постоянстве их соотношения, позволяющие регулировать содержание сплавообразующих металлов в покрытии.

4. Варьирование плотности тока стационарного электролиза позволяет управлять соотношением парциальных реакций восстановления сплавообразующих металлов и, как следствие, формировать тернарные покрытия Fe-Co-Mo с широким диапазоном содержания компонентов.

5. Для покрытий с соотношением металлов 3:2:1 в Fe-Co-Mo и с содержанием молибдена до 17 ат.% характерна игольчатая структура с незначительной плотностью глобул. Осадки, содержащие 19–20 ат.% молибдена при соотношении элементов 2,5:1,5:1,0 в Fe-Co-Mo, имеют более развитую поверхность с большой плотностью сфероидов.

6. Полученные результаты показывают, что эффективным инструментом управления составом и морфологией, а следовательно, и свойствами покрытий являются концентрации сплавообразующих компонентов в электролите и плотность тока.

7. Анализ результатов экспериментов позволяет предположить целесообразность использования нестационарных режимов электролиза, как дополнительного инструмента управления составом, структурой и морфологией поверхности покрытий, а также выходом по току.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Donten M., Sort J., et al. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2012, **48**(6), 491–520.
2. Podlaha E.J., Landolt D. *J Electrochem Soc*. 1997, **144**(5), 1672–1680.
3. Salvatore F., Vasca E. *Annali di Chimica*. 1990, (80), 515–520.
4. Protsenko V., Danilov F. *Turk J Chem*. 2015, (39), 610–619. *doi:10.3906/kim-1409-61*.
5. Kuznetsov V.V., Golyanin K.E., Pshenichkina T.V. *Russ J Electrochem+*. 2012, **48**(11), 1107–1112.
6. Белевский С.С., Ющенко С.П., Дикусар А.И. *ЭОМ*. 2012, **48**(1), 114–115.
7. Podlaha-Murphy E.J., Silva M., Kola A. *Nasf Surface Technology White Papers*. 2014, **78**(4), 11–16.
8. Шульман А.И., Белевский С.С., Ющенко С.П., Дикусар А.И. *ЭОМ*. 2014, **50**(1), 8–16.
9. Tsyntsaru N., Dikusar A., Cesiulis H., Celis J.-P., et al. *Powder Metall Met C+*. 2009, **48**(7–8), 419–428.
10. Karakurkchi A.V., Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Yermolenko I.Yu., et al. *Funct Mater*. 2015, **22**(2), 181–187. http://dx.doi.org/10.15407/fm22.02.181
11. Spasojević M., Ćirović N., Ribić-Zelenović L., Spasojević P., et al. *J Electrochem Soc*. 2014, **161**(10), D463–D469. *doi:10.1149/2.0041410jes*
12. Karakurkchi A.V., Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Yermolenko I.Yu., et al. *Russ J Appl Chem*. 2015, **88**(11), 1860–1869.
13. Karakurkchi A.V., Ved' M.V., Yermolenko I.Yu., Sakhnenko N.D. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2016, **52**(1), 43–49. *doi: 10.3103/S1068375516010087*.

14. Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Karakurchi A.V., Zyubanova S.I. *Russ J Appl Chem*. 2014, **87**(3), 276–282. *doi: 10.1134/S1070427214030057*

15. Vukosav P., Mlakar M., Tomišić V. *Anal Chim Acta*. 2012, **745**(1), 85–91.

16. Ved' M., Glushkova M., Sakhnenko N. *Func Mater*. 2013, **20**(1), 87–91. *doi: http://dx.doi.org/10.15407/fm20.01.087*

17. Ved M.V., Sakhnenko N.D., Karakurkchi A.V., Yermolenko I.Yu. *Вопросы химии и химической технологии*. 2014, **5**(6(98)), 53–60.

18. Ермоленко И.Ю. *Технологический аудит и резервы производства*. 2014, **4/1**(18), 44–48.

19. Danilov F.I., Protsenko V.S., Ubiikon' A.V. *Russ J Electrochem+*. 2005, **41**(12), 1282–1289.

20. Glushkova M., Bairachna T., Ved M., Sakhnenko M. *MRS Proceedings*. 2013, **1491**, mrsf12-1491-c08-15. *doi:10.1557/opl.2012.1672*

21. Киш Л. *Кинетика электрохимического растворения металлов: Пер. с англ*. М.: Мир, 1990. 272 с.

22. Цынцару Н.И., Белевский С.С., Володина Г.Ф., Берсирова О.Л. и др. *ЭОМ*. 2007, **5**, 9–15.

23. Yar-Mukhamedova G., Ved' M., Sakhnenko N., Karakurkchi A., et al. *Appl Surf Sci*. 2016, **383**, 346–352. *doi: 10.1016/j.apsusc.2016.04.046*

24. Dragos O., Chiriac H., Lupu N., Grigoras M., et al. *J Electrochem Soc*. 2016, **163**(3), D83–D94.

25. Gong J., Riemer S., Morrone A., Venkatasamy V., et al. *J Electrochem Soc*. 2012, **159**(7), D447–D454. *doi:10.1149/2.082207jes*

26. Ghaferi Z., Sharafi S., Bahrololoom M.E. *Appl Surf Sci*. 2016, **375**(1), 35–41. *doi:10.1016/j.apsusc.2016.03.063*

27. Японцева Ю.С., Дикусар А.И., Кублановский В.С. *ЭОМ*. 2014, **50**(4), 49–55.

28. Ved' M., Sakhnenko N., Bairachnaya T., Tkachenko N. *Functional materials*. 2008, **15**(4), 613–617.

29. Feng-jiao H., Jing-tian L., Xin L., Yu-ning H. *Trans Nonferrous Met Soc China*. 2004, **14**(5), 901–906.

Поступила 05.05.16
После доработки 21.07.16

Summary

The influence of the quantitative composition of the electrolyte and parameters of the stationary electrolysis on the composition and morphology of Fe-Mo and Fe-Co-Mo alloy coatings obtained from the citrate elecrtolyte containing Fe(III) is investigated. It is shown that pH of the solution is reduced in a range of 4.85–4.30, with the concentration of electrolyte components increasing at a constant ratio $c(Fe^{3+}):c(Co^{2+}):c(MoO_4^{2-}):c(Cit^{3-})$ = 2:2:1:4 accompanied by decreasing of the molybdenum content in the deposit. Increasing the current density contributes to the rise of molybdenum content in the alloy within the whole electrolyte concentrations range. The surface of Fe-Mo alloys is rough and micro porous, and increasing the current density does not contribute to the significant changes in the surface topography. It is established that formation of ternary alloys is characterized by the concurrent reduction of iron and cobalt ions in the alloy while molybdenum content strongly depends on the current density. The surface of ternary alloy containing metals in a ratio of 3:2:1 of Fe-Co-Mo and the molybdenum content up to 17 at.% is needle-like crystalline, which is typical for cobalt. The atomic percentage of molybdenum increases relative to other metals and the surface becomes micro globular when current density increased. Electrodeposits with metals with a ratio of 2.5:1.5:1.0 of Fe-Co-Mo containing 19–20 at.% of molybdenum are characterized by a more developed and rough surface with a high density of the spheroids.

Keywords: galvanic deposits, morphology, Fe-Co-Mo alloy, stationary electrolysis, citrate electrolyte.

Работа диссипации металлонанодисперсного полимерного композита

Б. Б. Колупаев

Институт кибернетики, Международный экономико-гуманитарный университет им. С. Демьянчука, ул. акад. С. Демьянчука, 4, г. Ровно, 33027, Украина, e-mail: Boris_Kolupaev@ukr.net

Изложены результаты исследования процесса преобразования энергии в гетерогенной полимерной системе (ГПС), полученной на основе поливинилхлорида (ПВХ) при электрическом взрыве проводника. С использованием закона диссипации установлены аналитические соотношения взаимосвязи между свойствами композита в ультразвуковом и термическом полях.

Ключевые слова: поливинилхлорид, работа диссипации, структурный элемент, квазиравновесная система.

УДК 537.226:539.16

ВВЕДЕНИЕ

Установлено, что свойства полимеров как в растворе, так и в конденсированном состоянии сконцентрированы в макромолекуле [1]. Поэтому топология полимеров базируется на основных свойствах макромолекул. Особенности полимерного состояния в наибольшей степени проявляются в линейных и умеренно сшитых полимерах. Соответственно они продолжают оставаться предметом дальнейших исследований с целью модифицирования их свойств и использования в различных отраслях практической деятельности. Способность макромолекул изменять свою форму в результате микроброунова движения (гибкость макромолекул) наряду со способностью хранить информацию – одна из главных особенностей полимеров. Поэтому важно найти способ эффективного изменения гибкости цепи как основного фактора, определяющего свойства материала [2]. Одним из них является придание определенных свойств композиту с помощью нанодисперсных металлических наполнителей [3]. Однако оказалось, что смешение полимера с наполнителем – один из самых важных и до конца не разрешенных процессов в технологии получения ГПС. Особенно большие трудности возникают при создании относительно нового класса композитов – гетерогенных систем на основе гибкоцепных полимеров с нанодисперсными металлическими наполнителями [4]. При этом предполагается, что свойства нанокомпозитов должны зависеть от содержания, типа наночастиц, технологии смешения ингредиентов, поскольку это влияет на сегментальную подвижность цепей макромолекул. Однако систематических исследований влияния этих факторов на комплекс свойств нанокомпозитов и диссипативных процессов в них явно недостаточно.

Цель настоящей работы – изучить возможность смешения полимера с нанодисперсным наполнителем в результате электрического взрыва проводника (ЭВП). Это позволит получить ингредиенты и сформировать в *T-p* режиме ГПС. Наша задача исследовать в широкой области температур *T*, содержание φ ингредиентов, диссипативные процессы в композите и на их основе установить количественную взаимосвязь между теплоемкостью и вязкоупругими свойствами материала.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования использовали композиты на основе ПВХ марки IS01628-2 молекулярной массы $1{,}4\cdot10^5$. Нанодисперсные частицы меди получали в результате ЭВП в реакторе, где также находился исходный ПВХ. Величину объема реактора регулировали в пределах $(1\div10)\cdot10^{-5}$ м^3. Расчет параметров, которые обеспечивали ЭВП, проводили согласно условию:

$$\frac{1}{2}CV_0^2 \geq W_r + \int I^2 R_0 dt, \qquad (1)$$

где C – емкость; V_0 – напряжение; W_r – энергия испарения проводника; I – сила тока; R_0 – сопротивление разрядного контура. На основании соотношения (1) установили, что наиболее эффективный режим получения наночастиц в случае использования медного проводника длиной 70 мм и диаметром 0,12 мм, чистотой 99,9% реализуется при C = 1,2 мкФ и V_0 = 50 кВ. Частицы получали в реакторе, где находился переосажденный ПВХ при давлении 10^5 Па. После взрыва шестидесяти проводников прирост массы материала определили с помощью аналитических весов Кечи Abj 120–4 м. Он составил 1420 мг. Для экспериментальной установки получения нанодисперсной меди использовали импульсный генератор АИИ-70. Содержание

© Колупаев Б.Б., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(1), 55–62.

нанодисперсных частиц в системах ПВХ варьировали в диапазоне 0–1,0 об.%. Монолитные образцы металлонанокомпозитов (МНК) ПВХ-МНК получали горячим прессованием в режиме *T-p* при 403 К и давлении $p = 10^7$ Па. Для определения среднего размера d нанодисперсной меди использовали метод рентгенофазного анализа [3]. Рентгеновские диффрактограммы образцов ПВХ-МНК толщиной $7{,}0\cdot10^{-4}$ м и эталона $\alpha = Al_2O_3$ с размером частиц 10–40 мкм получали при одинаковых условиях на дифрактометре ДРОН-3 в режиме шагового сканирования счетчика квантов с использованием никелевого β-фильтра CuK_α-излучения с длиной волны $\lambda = (1{,}542 \pm 0{,}002)\cdot10^{-10}$ м при рабочем напряжении 24 кВ и силе анодного тока 20 мА в интервале углов $34° \le 2\theta \le 78°$. Для всех образцов на рентгеновских дифрактограммах наблюдали дифракционные максимумы, которые (согласно стандартам JCPDS PDF2) отвечают кристаллитам Cu и указывают на отсутствие кристаллитов CuO, Cu_2O. Величину d определяли согласно соотношению [3]:

$$d = \frac{1{,}33\lambda}{\beta_d \cos\theta}, \qquad (2)$$

здесь λ – длина волны; β_d – расширение дифракционного максимума; θ – брэгговский угол.

Обработку результатов эксперимента проводили с помощью программ X-Ray Scanner, X-Ray Graphic 1.28 и Origin 6.0. Расчеты показали, что величина d не зависит от объемного содержания ингредиента и составляет 45 ± 2 нм.

Теплоемкость (C_p) ПВХ-систем исследовали на установке ИТ-С-400 (ГОСТ 8.001-71), контролируя температуру с точностью до $\varepsilon_T = 0{,}1\%$. При доверительной вероятности $\alpha = 0{,}95$ в исследуемом диапазоне температур (293 ÷ 388) К предельная относительная погрешность измерения C_p не превышала 1,0%. Вязкоупругие свойства композита исследовали на круговой частоте $4\cdot10^5$ c^{-1} импульсным методом совместно с методом вращающейся пластины при продольной деформации (υ_l) и сдвиге (υ_t) [5]. При известных значениях скоростей и соответствующих коэффициентов поглощения α_l, α_t действительные и мнимые части модулей упругости ГПС определяли как:

$$\sigma' = \frac{\rho\upsilon_l^2\left(1-\dfrac{\alpha_t^2\upsilon_t^2}{\omega^2}\right)}{\left(1+\dfrac{\alpha_t^2\upsilon_t^2}{\omega^2}\right)}, \qquad (3)$$

$$\sigma'' = \frac{\dfrac{2\alpha_t\upsilon_t}{\omega}\rho\upsilon_t^2}{\left(1+\dfrac{\alpha_t^2\upsilon_t^2}{\omega^2}\right)^2}, \qquad (4)$$

$$E' = k' + \frac{4}{3}\sigma' = \rho\upsilon_l^2\frac{1-\left(\dfrac{\alpha_l\upsilon_l}{\omega}\right)^2}{\left[1+\left(\dfrac{\alpha_l\upsilon_l}{\omega}\right)^2\right]^2}, \qquad (5)$$

$$E'' = k'' + \frac{4}{3}\sigma'' = \rho\upsilon_l^2\frac{\dfrac{2\alpha_l\upsilon_l}{\omega}}{\left[1+\left(\dfrac{\alpha_l\upsilon_l}{\omega}\right)^2\right]^2}, \qquad (6)$$

где $E = \left(E'^2 + E''^2\right)^{\frac{1}{2}}$; $\sigma = \left(\sigma'^2 + \sigma''^2\right)^{\frac{1}{2}}$; $k = \left(k'^2 + k''^2\right)^{\frac{1}{2}}$ – модуль Юнга, сдвига, всестороннего сжатия соответственно; E', σ', k', E'', σ'', k'' – их действительные и мнимые части. Величину коэффициента Пуассона (ν) рассчитывали согласно соотношению:

$$\nu = \frac{2-\left(\upsilon_l/\upsilon_t\right)^2}{2\left[1-\left(\upsilon_l/\upsilon_t\right)^2\right]}. \qquad (7)$$

Погрешность измерения υ_l, υ_t соответственно составляла (0,5÷1,0)%, а поглощения – (8,0÷10,0)%. Плотность (ρ) и термический коэффициент объемного расширения (β) образцов исследовали методом гидростатического взвешивания с точностью не менее 0,2% [5].

МОДЕЛЬ. ОБЩИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

ПВХ $[–CH_2 – CHCl–]_n$ – типичный представитель линейных аморфных гибкоцепных полимеров. В них могут существовать только флуктуационные структурные элементы с конечными временами жизни – микроблоки (или суперсетки) [6]. При длительном усреднении во времени макромолекулы ПВХ имеют конформацию невозмущенных клубков. В широком температурном диапазоне макромолекулы могут проявлять различные формы подвижности [7].

В качестве модели представим микроблоки ПВХ точечными массами M_1 и M_2 в виде атомных групп CH_2 – $M_1 = 23{,}28\cdot10^{-27}$ кг, а группу CHCl – как $M_1 = 80{,}46\cdot10^{-27}$ кг. Согласно [4], эти атомные группы объединены интрамолекулярными связями, которые характеризуются силовыми константами f_1 и f_2. В случае интермолекулярного взаимодействия это будут силовые постоянные высших порядков [8].

Характерно, что надмолекулярная структура, через которую передаются на макроскопический уровень вязкоупругие и теплофизические свойства, закодирована в конфигурации макромолекул [5], не имеет корректных количественных

подходов. При $\tau >> t_0$ (где τ – время жизни элемента структуры, а t_0 – период ультразвуковых колебаний), а также $293 \le T \le T_g + 10$ K (T_g – температура стеклования) организованные структуры ПВХ-систем являются дискретными и термодинамически стабильными, проявляя различные формы подвижности. Согласно принципу температурно-временной эквивалентности (ТВЭ) [8], возможна фиксация как упругого, так и неупругого отклика ПВХ-системы на действие ультразвуковых (УЗ) колебаний. С изменением T при $\omega = 4\cdot10^5$ с$^{-1}$ релаксационный спектр системы смещается и деформируется, позволяя выделить температурные диапазоны β, α–релаксационных переходов. При этом, кроме T и ω, их область можно изменять и с помощью ингредиентов, влияя на величину τ. Особенно перспективным научным направлением выступают создание и исследование ПВХ-композитов, содержащих в качестве наполнителей нанодисперсные частицы металла, полученные в результате ЭВП [3]. Соответственно развитие нанотехнологий остро ставит вопрос исследования диссипации акустических волн, деформационного поведения ГПС в ультразвуковом диапазоне частот. Однако теоретические разработки наталкиваются на значительные трудности [7]. В первую очередь это связано с тем, что вязкоупругие свойства зависят от структурных изменений и релаксационного состояния полимеров [8].

Не останавливаясь на оценке времен релаксации и ограничиваясь фактом существования в полимерах флуктуационных структурных элементов с конечным временем жизни τ_i, рассмотрим взаимосвязь между изменением давления Δp и объемной деформацией $\Delta V/V_0$ ПВХ-систем под действием слабого УЗ поля в режиме $\gamma(t) = \gamma_0 e^{j\omega t}$ [5]. Для этого используем молекулярно-кинетический механизм определения вязкоупругих свойств среды, намеченный Максвеллом [9] и основанный на комбинации вязкого течения с упругой деформацией сдвига. При этом время релаксации Максвелла отождествляем со временем оседлой жизни τ структурного элемента. Это позволяет описать механические свойства вязкоупругих тел путем введения коэффициентов вязкости R_2 и вязкоупругой сжимаемости (μ_1, μ_2). Следуя [10], используя метод электромеханической аналогии, опишем поведение ГПС в ультразвуковом поле. Для этого определим соотношение между электрическим напряжением U и количеством электричества q в случае цепи, изображенной на рис. 1 и состоящей из емкости C_1, соединенной последовательно с контуром, образованным емкостью C_2, и активным сопротивлением R_2. На эквивалентной схеме замещения Максвелла это соответствует модулям всестороннего сжатия (k), сдвига (σ) и вязкости системы (μ_2), то есть $C_1 = k^{-1} = \chi_1$; $C_2 = \sigma^{-1} = \chi_2$; $R_2 = \mu_2$. Общее напряжение U слагается из двух частей: разности потенциалов на емкости C_1 в виде $U_1 = \frac{1}{C_1} q$ и величины $U_2 = \frac{1}{C_2} q_1 = R_2 \frac{dq_2}{dt}$, где q_1 – часть общего количества электричества q, проходящего через емкость C_2, а $\frac{dq_2}{dt}$ – сила тока, проходящего через сопротивление R_2; $q = q_1 + q_2$. Используя электромеханическую аналогию процесса [9] (рис. 1), в случае гармонических УЗ колебаний, считая q и U пропорциональными $exp j\omega t$, находим, что $U_2 = \frac{1}{C_2} q_1 = R_2 j\omega q_2$, а

$$q = q_1 + q_2 = C_2 U_2 + U_2 \left(R_2 j\omega\right)^{-1} = C_2 \left(1 + \frac{1}{j\omega\tau_2}\right) U_2 \text{ или}$$

$$U = U_1 + U_2 = q\left[\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2\left(1 + \frac{1}{j\omega\tau_2}\right)}\right], \qquad (8)$$

где $\tau_2 = R_2 C_2$ – электрическое время релаксации контура (рис. 1); $j = \sqrt{-1}$.

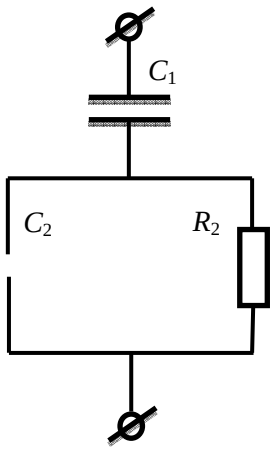


Рис. 1. Электрическая схема механической модели Максвелла.

В случае, если величина заряда равна нулю ($q = 0$), то есть между системой и окружающей средой через контролируемую поверхность раздела не происходит определенного переноса электрического заряда, структурные элементы ПВХ-композита находятся в первоначальном квазиравновесном состоянии. При этом, учитывая, что процессы переноса являются необратимыми [4], для различных явлений, изучаемых в термодинамике, устанавливается единая форма записи выполнения (т.н. обобщенной) работы, которая имеет вид $dQ = PdE$, где P и E – обоб-

щенные символы. Характерно, что взаимодействие любого рода всегда связано с изменением величины E (то есть dE). В данном случае рассматриваем перенос заряда q, который на основании ранее изложенного называют обобщенным. В литературе [11] обобщенную величину E иногда называют также фактором интенсивности или координатой состояния системы. Обобщенная физическая величина P, входящая в выражение dQ, характеризует интенсивность (скорость) процесса обмена обобщенным зарядом между системой и окружающей средой, то есть играет роль движущей силы, под действием которой осуществляется перенос обобщенного заряда. Это непосредственно следует из физической сущности рассматриваемого явления. Соответственно величину P называют обобщенным потенциалом, или просто потенциалом [11].

Перенос обобщенного заряда ($q \neq 0$), соотношение (8) вносят новые черты в состояние системы: оно становится более неравновесным. При этом перемещение заряда вызывает преобразование различных форм движения материи и сопровождается совершением работы, которая обусловлена преодолением внутреннего сопротивления системы. Согласно [4], это работа диссипации, а соответствующая ей теплота – теплота диссипации (Q_D), указывающие, что преобразование форм движения материи, связанное с внутренним трением (вязкостью), всегда происходит в одном направлении – превращения в термическую форму. Таким образом, в ГПС изменение количества движения структурных элементов под действием ультразвукового поля сопровождается рассеянием энергии в окружающей среде в виде тепла.

С точки зрения термодинамики [4] такой процесс переноса обобщенного заряда с трением является необратимым, а величина термического заряда диссипации есть его количественная мера. В качестве критерия необратимости процесса выберем отношение работы диссипации к общей ее величине [11], то есть

$$K_D = U_2 / U, \tag{9}$$

где значения U_2 и U представлены соотношением (8). Таким образом,

$$K_D = q\left[\frac{1}{C_2\left(1+\frac{1}{j\omega\tau_2}\right)}\right] / q\left[\frac{1}{C_1}+\frac{1}{C_2\left(1+\frac{1}{j\omega C}\right)}\right]. \tag{10}$$

После проведения соответственных математических преобразований следует, что

$$\dot{K}_D = \frac{j\omega R_2 C_1}{j\omega R_2\left(C_1+C_2\right)+1}. \tag{11}$$

При $\omega = \infty$ соотношение (8) сводится к $q = CU$, где $C = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}$ – емкость обоих последовательно включенных конденсаторов (рис. 1) при отсутствии сопротивления R_2. В случае $\omega = 0$ следует, что $q = C_1 U_1$ – это соответствует устранению сопротивления R_2 и емкости C_2. Из соответствия электрической схеме механической модели системы вытекает, что в обоих крайних случаях ($\omega = 0$ и $\omega = \infty$) объемная вязкость μ_2 исчезает из уравнения (8), а при $\omega = 0$ $C_1 = k^{-1}$ определяет сжимаемость тела. В случае ультразвуковых колебаний круговой частоты $0<\omega<\infty$ соотношение (11) принимает вид:

$$\dot{K}_D = \frac{j\omega\mu_2 C_1\left[1-j\omega\mu_2\left(C_1+C_2\right)\right]}{1+j\omega\mu_2\left(C_1+C_2\right)\left[1-j\omega\mu_2\left(C_1+C_2\right)\right]} =$$

$$= \frac{\omega^2\tau\tau_1}{1+\omega^2\tau^2} + j\frac{\omega\tau_1}{1+\omega^2\tau^2};$$

$$\mathrm{Re}\left(\dot{K}_D\right) = \frac{\omega^2\tau\tau_1}{1+\omega^2\tau^2}, \tag{12}$$

где $\tau = \mu_2\left(C_1+C_2\right)$; $\tau_1 = \mu_2 C_1$; $\tau_2 = \mu_2 C_2$.

О степени неравновесности состояний системы можно судить также по тому, насколько неравномерно распределены значения обобщенного потенциала в объеме системы. В области незначительной интенсивности энергии УЗ поля движение элементов структуры ПВХ можно рассматривать как суперпозицию механических (упругих) в форме ультразвуковых волн и тепловых флуктуаций [12]. Тогда соотношение между изменением теплоты Q_D, внутренней энергии и совершаемой работы имеет вид [11]:

$$\delta Q_D = C_p m dT + \delta A, \tag{13}$$

где C_p, m – теплоемкость и масса вещества; $\delta A = pdV$ – внутреннее давление, изменение объема тела соответственно.

Перепад обобщенного потенциала P в объеме системы (V) вызывает ее неравновесное состояние с критерием [11]:

$$K_C = \frac{dP \cdot dE}{\left(P+dP\right)dE} = \frac{\delta A}{\delta Q_D} = \frac{pdV}{C_p m dT + pdV}. \tag{14}$$

Это соотношение следует из условия сопоставления количества теплоты диссипации с работой входа обобщенного заряда в систему. Оно показывает, какую долю от общей работы входа потока обобщенного заряда составляет работа диссипации. Поэтому K_C называют критерием необратимости процесса, который определяет степень неравномерности распределения обобщенного потенциала в объеме системы.

Поскольку K_D и K_C характеризуют одну и ту же сторону реального явления, дополняя и

углубляя содержание термодинамического критерия, из условий равенства (12) и (14) находим, что:

$$\frac{\omega^2\tau\tau_1}{1+\omega^2\tau^2}=\frac{pdV}{C_p mdT+pdV}. \qquad (15)$$

Исходя из равенства (15), определим значение C_p как

$$C_p=\frac{p\beta}{\rho}\cdot\frac{1+\omega^2\tau\tau_2}{\omega^2\tau\tau_1}. \qquad (16)$$

ЭКСПЕРИМЕНТ, РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования вязкоупругих свойств ПВХ-систем показали, что значения υ_l, υ_t, а также коэффициентов поглощения ультразвуковых волн композитов по мере увеличения содержания наполнителя, по сравнению с исходным полимером, изменяются нелинейно (см. таблицу).

В таблице представлены также значения температурных и концентрационных зависимостей модулей упругости (E'; E''; σ'; σ''; k'; k''), определенные согласно соотношениям (3÷6). Характерно, что для всех композитов в диапазоне 298 К $\leq$ T $\leq$ 353 К наблюдается нелинейное изменение величины вязкоупругих модулей. При этом механизм деформационного процесса при сдвиге и растяжении-сжатии различен. Так, в случае исходного ПВХ β-релаксация охватывает температурную область (308÷328) К при продольной и объемной деформациях, однако не проявляется при деформации сдвига. Видимо, это обусловлено значительными различиями в величине энергии интер- и интрамолекулярного взаимодействия элементов структуры ПВХ [8]. Однако в ГПС во всем диапазоне содержания нанодисперсной меди наличие β-перехода реализуется при различных видах деформации материала. Это позволяет использовать металлонанодисперсные системы в качестве демпферов и согласующих слоев в пьезоэлектрических излучателях генераторов и/или приемников УЗ колебаний. В таблице также представлены результаты температурной и концентрационной зависимости плотности ПВХ-композитов, подтверждающих наличие β-релаксации. Исследования показывают, что максимальное уменьшение величины вязкоупругих характеристик систем лежит в диапазоне 343 К $\leq$ T $\leq$ 353 К. Согласно классификации релаксационных переходов ПВХ, это соответствует α-релаксации.

Таким образом, максимальный вклад в величину диссипации энергии УЗ-колебаний вносят структурные элементы композитов при локальной и кооператизованной (β, α-релаксации) подвижности.

Величину внутреннего давления p соотношения (16) определяли исходя из условия, что оно возникает лишь в меру ангармоничности связей и равно силе притяжения между структурными элементами системы, отнесенной к единице площади как функции гидродинамического поперечника макромолекулы [6]. Для установления взаимосвязи между p, V, T использовали уравнение состояния конденсированного тела, представляющее собой видоизмененный потенциал ($\varphi(r)$) Леннарда-Джонса, которое имеет вид [13]:

$$\varphi(r)=A\left[\left(\frac{l}{r}\right)^{m_1}-\left(\frac{l}{r}\right)^{m_2}\right]+B\left(\frac{l}{r}\right)^{m_3}, \qquad (17)$$

где параметры A, B определяют глубину минимума функции $\varphi(r)$; m_1 = 12; m_2 = 6 (потенциал Леннарда-Джонса), а при m_3 = 8 $\varphi(r)$ характеризует зависимость $\varphi(r) = f(T)$; $l = r$ при $\varphi(r) = 0$. Тогда сила, с которой данный элемент структуры воздействует на другой, удаленный от него на расстояние r, составит величину $F(r)=-\frac{\partial\varphi(r)}{\partial r}$. Для определения связи между силой $F(r)$ и величиной внутреннего давления p воспользуемся следующей моделью. Как и ранее, представим поливиниловую цепь, исходя из теории Кирквуда-Райзмана [10], в виде «жемчужного ожерелья», где скелетные атомы углерода изобразим в виде «бисерин», а микроблоки имеют массу M_1 и M_2, характеризуемую эффективным гидродинамическим поперечником h^2. Поскольку давление p представляет собой реакцию структурообразований системы на внешнее воздействие, определим его величину как $p=F(r)/h^2$, тогда уравнение (17) можно представить в виде:

$$p=A_1\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{u_1}-\left(\frac{V_0}{V}\right)^{u_2}\right]+A_2\left(\frac{V_0}{V}\right)^{u_3}, \qquad (18)$$

где $A_1=\frac{A}{l}$; $u_1=13$; $u_2=7$; $u_3=9$; $A_2=\frac{B}{l}$; V_0 – удельный объем композита при $p \to 0$, $T \to 0$ К. С учетом того, что система изотропна, а относительное изменение удельного объема V невелико, имеем:

$$\left(\frac{V_0}{V}\right)^{u_i}=\left(1+\frac{\Delta V}{V_0}\right)^{-u_i}\approx 1-u_i\frac{\Delta V}{V_0};$$

где $\Delta V=V-V_0$; i = 1,2,3. При этом уравнение состояния (18) переходит в уравнение

$$\frac{\Delta V}{V_0}=\frac{A_2C_V\rho}{A_1(u_1-u_2)}T+\frac{1+u_3\frac{\Delta V}{V}}{A_1(u_1-u_2)}p. \qquad (19)$$

Вязкоупругие свойства ПВХ-систем

T, К	ρ, кг/м^3	υ_l, м/с	υ_t, м/с	α_l ДБ/м	α_t ДБ/м	$E'\cdot10^{-9}$, Н/м^2	$E''\cdot10^{-8}$, Н/м^2	$\sigma'\cdot10^{-9}$, Н/м^2	$\sigma''\cdot10^{-8}$, Н/м^2	$k'\cdot10^{-9}$, Н/м^2	$k''\cdot10^{-8}$, Н/м^2
ПВХ											
298	1401	1545	908	120	210	3,29	4,87	1,14	1,74	1,78	2,56
303	1397	1558	886	139	210	3,32	5,76	1,08	1,61	1,88	3,61
308	1389	1517	875	102	210	3,16	3,91	1,05	1,54	1,76	1,85
313	1385	1499	837	102	210	3,08	3,77	0,96	1,35	1,80	1,98
318	1375	1487	856	120	241	2,99	4,27	0,99	1,64	1,68	2,09
323	1367	1467	842	160	241	2,87	5,40	0,95	1,55	1,60	3,34
328	1355	1435	834	120	241	2,75	3,78	0,92	1,49	1,52	1,79
333	1344	1414	822	139	241	2,64	4,15	0,89	1,41	1,45	2,27
338	1328	1363	796	184	278	2,40	4,82	0,82	1,46	1,30	2,88
343	1310	1347	795	184	278	2,31	4,59	0,81	1,43	1,23	2,68
348	1301	1293	778	139	278	2,14	3,08	0,77	1,33	1,12	1,30
353	1297	1307	778	160	278	2,17	3,64	0,77	1,33	1,12	1,30
ПВХ+0,1Cu											
298	1402	1901	979	119	209	4,95	8,98	1,32	2,16	3,19	6,11
303	1395	1897	966	119	209	4,90	8,89	1,28	2,07	3,20	6,13
308	1387	1861	957	119	209	4,69	8,34	1,25	2,00	3,03	5,68
313	1383	1829	943	119	183	4,52	7,90	1,21	1,67	2,91	5,68
318	1373	1795	917	102	183	4,36	6,37	1,14	1,53	2,84	4,33
323	1364	1742	912	102	209	4,08	5,78	1,12	1,70	2,59	3,51
328	1350	1736	917	86	209	4,03	4,79	1,12	1,72	2,54	2,50
333	1334	1730	913	71	209	3,97	3,89	1,09	1,67	2,51	1,66
338	1314	1724	902	71	209	3,88	3,79	1,05	1,59	2,48	1,67
343	1291	1727	891	71	209	3,82	3,74	1,01	1,50	2,48	1,74
348	1267	1760	859	57	183	3,91	3,14	0,92	1,16	2,67	1,60
353	1250	1687	859	57	183	3,54	2,73	0,92	1,16	2,67	1,60
ПВХ+0,2Cu											
298	1404	1832	974	102	210	4,63	6,95	1,31	2,14	2,89	4,09
303	1402	1811	949	120	210	4,49	7,82	1,24	1,98	2,84	5,17
308	1396	1796	933	120	184	4,40	7,59	1,20	1,64	2,81	5,41
313	1393	1758	933	102	184	4,24	6,10	1,20	1,64	2,64	3,91
318	1387	1730	910	102	160	4,09	5,80	1,14	1,32	2,58	4,04
323	1381	1686	891	120	184	3,85	6,23	1,08	1,41	2,41	4,35
328	1371	1675	875	102	184	3,80	5,21	1,04	1,33	2,41	3,43
333	1360	1659	876	86	210	3,70	4,24	1,03	1,52	2,33	2,21
338	1339	1612	864	86	210	3,45	3,83	0,98	1,43	2,14	1,93
343	1312	1582	839	120	210	3,23	4,90	0,91	1,28	2,02	3,18
348	1308	1576	815	86	210	3,22	3,50	0,86	1,17	2,08	1,93
353	1269	1535	815	102	210	2,95	3,68	0,86	1,17	2,08	1,93
ПВХ+0,3Cu											
298	1408	1946	1004	102	210	5,23	8,35	1,39	2,35	3,38	5,21
303	1403	1938	984	120	210	5,14	9,58	1,33	2,21	3,36	6,63
308	1395	1942	982	102	184	5,17	8,22	1,32	1,91	3,40	5,68
313	1392	1898	963	102	184	4,93	7,66	1,27	1,80	3,23	5,26
318	1383	1893	957	102	160	4,87	7,55	1,25	1,53	3,20	5,51
323	1371	1887	939	102	139	4,80	7,42	1,20	1,25	3,20	5,75
328	1358	1865	939	86	160	4,66	6,00	1,18	1,42	3,08	4,11
333	1339	1812	930	86	210	4,35	5,43	1,14	1,78	2,83	3,06
338	1318	1806	922	71	210	4,26	4,39	1,10	1,71	2,80	2,11
343	1295	1755	904	71	241	3,96	3,96	1,03	1,81	2,58	1,55
348	1264	1696	904	58	241	3,62	2,82	1,03	1,81	2,58	1,55

353	1254	1645	904	102	241	3,35	4,51	1,03	1,81	2,58	1,55
ПВХ+0,5Cu											
298	1412	1977	1004	58	139	5,48	4,99	1,41	1,57	3,60	2,90
303	1408	1951	982	58	184	5,33	4,79	1,34	1,93	3,55	2,21
308	1401	1926	972	72	211	5,15	5,67	1,30	2,13	3,42	2,83
313	1399	1916	959	58	242	5,11	4,51	1,25	2,33	3,43	1,39
318	1393	1844	943	58	211	4,71	4,00	1,22	1,93	3,09	1,42
323	1385	1859	934	45	211	4,77	3,17	1,19	1,87	3,19	0,67
328	1372	1840	925	45	184	4,63	3,04	1,16	1,58	3,08	0,94
333	1356	1797	911	45	184	4,37	2,80	1,11	1,49	2,89	0,82
338	1341	1753	881	58	184	4,10	3,31	1,03	1,33	2,73	1,53
343	1316	1746	863	58	211	3,99	3,21	0,97	1,41	2,70	1,33
348	1300	1709	855	72	211	3,77	3,68	0,94	1,35	2,52	1,88
353	1270	1635	819	87	242	3,36	3,80	0,84	1,32	2,25	2,03
ПВХ+1,0Cu											
298	1421	1884	975	87	185	4,98	6,53	1,33	1,93	3,20	3,97
303	1417	1862	981	87	185	4,85	6,30	1,34	1,95	3,06	3,69
308	1408	1920	971	72	162	5,14	5,69	1,31	1,65	3,39	3,50
313	1404	1858	963	87	162	4,79	6,20	1,29	1,60	3,07	4,06
318	1395	1816	947	87	140	4,55	5,75	1,24	1,31	2,89	4,00
323	1384	1801	947	72	162	4,46	4,62	1,23	1,50	2,82	2,62
328	1365	1783	947	58	140	4,32	3,57	1,21	1,29	2,70	1,85
333	1348	1802	942	58	162	4,36	3,64	1,18	1,44	2,78	1,72
338	1333	1783	909	45	162	4,23	2,71	1,09	1,28	2,77	1,00
343	1313	1740	878	58	140	3,95	3,19	1,00	0,99	2,62	1,88
348	1293	1668	848	45	162	3,59	2,15	0,92	1,01	2,36	0,81
353	1269	1636	848	45	162	3,39	1,99	0,92	1,01	2,36	0,81

При уравнении (19) представляет собой закон Гука, а при $p \to 0$ – закон расширения тел при нагревании. Продифференцировав уравнение (18) по V при T = const, а затем умножив его на V, получим выражение:

$$p = k(1+\nu)/3(1-\nu), \qquad (20)$$

которое характеризует взаимосвязь теплового давления p с модулем упругости при данной температуре.

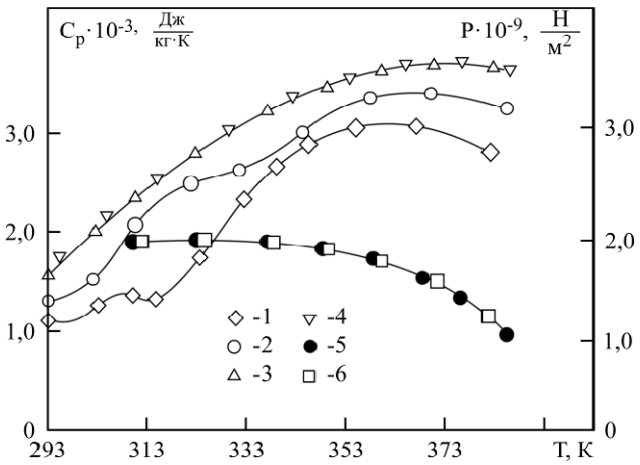


Рис. 2. Температурная зависимость величины удельной теплоемкости (1–4) и теплового давления (5; 6) ПВХ-систем: *1* – ПВХ; *2* – ПВХ+0,05Cu; *3* – ПВХ+0,3 Cu; *4* – ПВХ+0,3 Cu (расчет по соотношению (16)); *5* – *p* – ПВХ+0,1 Cu; *6* – *p* – ПВХ+0,1 Cu (расчет по соотношению (18), (20) соответственно).

На рис. 2 представлены результаты расчетов величины p, выполненные согласно соотношениям (18, 20).

Из соотношения (17) следует, что $|\varphi(r_{\min})| = A$ и $r_{\min} = 2^{1/6} l$; ($T \to 0$, $B \to 0$), а поскольку в процессе интермолекулярного взаимодействия силы притяжения функционируют на расстоянии порядка $(3{,}0 \le l \le 5{,}0) \cdot 10^{-10}$ м при A = 42 кДж/моль ($T \neq 0$ K, B = 410 кДж/моль), значения p близки к величине модулей упругости композита (рис. 2, таблица).

Величину вязкости μ_2 соотношения (12) определяли из условия, что [9]:

$$\alpha_l = \frac{\omega^2}{2\rho \upsilon_l^3}\left(\frac{4}{3}\mu_1 + \mu_2\right), \qquad (21)$$

и

$$\alpha_t = \frac{\omega^2}{2\rho \upsilon_t^3}\eta_1, \qquad (22)$$

где исходные данные указаны в табл. На рис. 2 также приведены экспериментальные и расчетные значения теплоемкости систем. Как следует из данных эксперимента, на зависимостях $C_p = f(T)|_{\varphi}$ существуют две области интенсивного изменения величины теплоемкости при

$0 < \varphi \leq 0{,}3$ об.% Cu. Одна из них находится в диапазоне 303 К $\leq T \leq$ 313 К, что соответствует β-релаксации. Характерно, что по мере увеличения содержания нанодисперсной меди в композите величина инкремента теплоемкости в области β-перехода уменьшается. Вторая область отвечает α-переходу, который реализуется в диапазоне 343 К $\leq T \leq$ 388 К. Соответствующие изменения C_p характерны также для величин, полученных с помощью соотношения (16), как проявление релаксационных процессов в композите, фиксируемых по результатам концентрационных и температурных зависимостей k, σ, ρ, p. Предельная относительная погрешность расчетных и экспериментальных значений C_p не превышает (6,0÷8,0)%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние объема реактора на получение ингредиентов гетерогенных нанодисперсных систем с помощью электрического взрыва проводника в объеме полимерной матрицы. При этом наночастицы Cu, смешиваясь с полимером, образуют дисперсную систему, которая в *T-p* режиме прессования преобразуется в композит. Наиболее интенсивное изменение вязкоупругих свойств ПВХ-систем наблюдается в диапазоне 0,1÷0,3 об.% Cu. Кроме этого, уменьшение объема реактора в 2,5 раза приводит к возрастанию величины мнимой части модулей упругости в 1,5÷2,0 раза. Это обусловлено разрыхлением структурообразований композита, что подтверждается уменьшением величины плотности на (1,1÷1,6)%. Соответственно величину объема реактора следует учитывать при разработке промышленной технологии получения ГПС в результате ЭВП.

На основании закона диссипации определен критерий необратимости энергообменных процессов в ПВХ-системе как результат суперпозиции механических в виде ультразвуковых волн и тепловых флуктуаций. Это позволило рассчитать величину теплоемкости композита, исходя из данных его вязкоупругих свойств. Показано, что теплоемкость ГПС в диапазоне температур 293 К $\leq T \leq$ 388 К, а также содержания нанодисперсной меди в области $0 < \varphi \leq 1{,}0$ об.% Cu нелинейно зависит от топологии структурообразований (ρ, p, β) и вязкоупругих характеристик (k, σ) тела. При этом существенная роль в формировании вязкоупругих и теплофизических свойств ПВХ-систем принадлежит потенциальной энергии интер- и интрамолекулярного взаимодействия элементов структуры. Результаты можно использовать при прогнозировании, получении, эксплуатации гетерогенных систем в динамических и термических полях.

Автор признателен Б.Д. Нечипоруку и В.В. Божко (Волынский государственный университет им. Леси Украинки, Луцк) за проведение РСА, Е.В. Лебедеву (ИХВС НАН Украины, Киев) за интерес к теме исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Frenkel S. *Pure Appl Chem*. 1974, **38**(1–2), 118–131.
2. Френкель С.Я., Цыгельный И.М., Колупаев Б.С. *Молекулярная кибернетика*. Львов: Свит, 1990. 187 с.
3. Колупаєв Б.С., Колупаєв Б.Б., Волошин О.М., Левчук В.В. *Спосіб одержання гетерогенних полімерних систем на основі нанодисперсних металевих наповнювачів*. Патент № 80988 UA, CO8K3/22. Опубл. 10.06.2013. Бюл. №11.
4. Hill T. *Thermodynamics of Small Sistems*. N.Y.: Amsterdam, 1967. 332 p.
5. Колупаев Б.С. *Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем*. Под ред. С.Я. Френкеля. Львов: Вища школа, 1980. 204 с.
6. Готлиб Ю.Я., Тощевиков В.П. *Высокомолекулярные соединения А*. 2001, **43**(5), 838–843.
7. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. *Высокомолекулярные соединения С*. 2005, **47**(7), 1332–1367.
8. Kolupaev B.B. *J. of Engineering Physics and Thermophysics*. 2011, **84**(6), 1421–1428.
9. Mason P. *Properties of Polymers and Nonlinear Acoustics*. N.Y. and London: Acad. Press, 1965. 420 p.
10. Френкель Я.И. *Кинетическая теория жидкостей*. М.: Наука, 1975. 592 с.
11. Клемантович Ю.Л. *Статистическая физика*. М.: Наука, 1982. 608 с.
12. Kolupaev B.B., Klepko V.V., Lebedev E.V. *Polym Sci Ser A*. 2015, **57**(2), 139–146.
13. Никитенко Н.И. *Инженерно-физический журнал*. 1980, **38**(1), 434–440.

Поступила 14.04.16
После доработки 03.06.16

Summary

Results of research intothe process of transformation of energy in the heterogeneous polymeric system received on the base of polyvinylchloride at the electric explosion of the conductor are stated. Via the law of dissipation, analytical ratios of the interrelation between properties of a composite in the ultrasonic and thermal fields are established.

Keywords: polyvinylchloride, dissipation functioning, structural element, quasi-equillibrial system.

Механизм биологических эффектов крайне низких доз колебательных и волновых воздействий в области звуковых частот. Часть 1. Биологические эффекты низкоинтенсивных физических воздействий в пищевых технологиях

[*]И. А. Рогов, [**]Т. Н. Данильчук

Московский государственный университет пищевых производств,
Волоколамское шоссе, 11, 125080, г. Москва, Россия, [*]e-mail: rogov@mgupp.ru , [**]e-mail: danil_tn@mail.ru

Описаны биоэффекты, возникающие при воздействии электромагнитных полей на живые системы. Приведены экспериментальные данные по влиянию низкоинтенсивных физических факторов воздействия колебательной и волновой природы на активность гидролитических ферментов ячменя при его проращивании. Проведено сопоставление полученных результатов с экспериментами на модельных ферментных системах и показано, что существует механизм биологического действия, который определяется не столько природой приложенного воздействия, сколько его переменной составляющей – частотным фактором. Показано, что биохимические процессы с участием гидролитических ферментов носят колебательный характер, а внешнее воздействие с периодическими колебаниями, примененное даже в крайне низких дозах, может приводить к резонансным эффектам на определенных частотах, изменяя скорость ключевых ферментативных процессов. Проведен перенос полученных результатов на другие биологические объекты. Предложена научная концепция принципиально нового способа модификации биотехнологических процессов совместным действием ферментов и низкоинтенсивных физических факторов.

Ключевые слова: биоэффекты электрофизических воздействий, крайне низкие дозы физических факторов воздействия, гидролитические ферменты, ферментативная активность, колебательный характер биохимических процессов, модификация процессов биотрансформации.

УДК (53.047+57.043):(663.043+637.03)

Наблюдения за влиянием физических факторов на состояние биологических объектов проводятся учеными разных стран уже достаточно давно [1]. Открытие биоэлектрической и биомагнитной энергии дало начало исследованиям, объединяющим физику, химию, медицину, физиологию и различные технологии. В последние годы усилилось внимание к использованию нетрадиционных физических принципов воздействия на живые объекты – применение электрических, магнитных, электромагнитных полей, электроконтактных способов обработки, акустического давления. Эти методы обладают рядом преимуществ: безынерционность работы оборудования, сокращение длительности процессов обработки, высокий КПД использования энергии. Биологические эффекты электрофизических явлений описаны многократно, в частности в работах Н.Д. Девяткова, И.А. Рогова, М.К. Бологи, С.Г. Ильясова, М.Г. Николаевой, Н.В. Обручевой, А.М. Гордеева, В.Б. Шершнева, В.Н. Бинги, М.Б. Беркинблита, Е.Г. Глаголевой, Г.Н. Зацепиной, М.Г. Барышева, Ю.Ф. Заяса, И.Е. Эльпинера, Л.Ф. Глущенко, Ch. Polk, E. Postow, R. Koch, J. Parsegian, C. Blackman, R. Baldwin, H. Schwan, H. Frohlich, R. Hamm, N. Bengtsson, U. Rosenberg и других ученых.

Одним из основных параметров обработки является мощность прилагаемого воздействия *W*. Сейчас в пищевой индустрии достаточно широко применяется обработка пищевого сырья и продуктов питания в электростатическом поле (электроочистка, электросепарирование, электропанировка, электрокопчение), электроконтактные (электроплазмолиз, электрофлотация, электростимуляция) и ультразвуковые способы обработки (диспергирование, эмульгирование, гомогенизация, интенсификация диффузионного процесса и пр.). Расширяется использование в пищевых технологиях энергии электромагнитного поля (ЭМП) сверхвысокочастотного (СВЧ) и инфракрасного (ИК) диапазона длин волн, в основном для доведения продукта до кулинарной готовности. Действие перечисленных факторов реализуется при относительно высоких мощностях [2–5]. Например, СВЧ и ИК нагрев проводят с использованием удельных мощностей ($W_{уд}$) от 1,5 до 2,0 кВт/кг [4, 5]. Основное внимание в литературе уделяется описанию тепловых явлений.

© Рогов И.А., Данильчук Т.Н., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(1), 63–69.

В работах научных школ академиков Н.Д. Девяткова и И.А. Рогова показано, что существует «специфическая» составляющая воздействия ЭМП на живые системы, связанные с проявлением биоэффектов: активацией ферментов, усилением обменных процессов, изменением морфологии клеток, усилением или подавлением ростовой активности, увеличением или снижением выживаемости, изменением функциональных процессов в биосистемах. Биологическое действие ЭМП оказывается наиболее явно выраженным при значениях плотности потока мощности, не превышающих 10^{-3} Вт/см^2, то есть в условиях повышения температуры объекта не более чем на 1 градус [6–8]. Биоэффекты не зависят от интенсивности воздействия вплоть до тех значений $W_{уд}$, при которых заметным становится тепловой эффект [6]. Интерпретация результатов биологического действия ЭМП носит многоплановый характер. Девятков Н.Д., изучая роль миллиметровых волн в процессах жизнедеятельности, пришел к выводу, что подходить к решению проблемы взаимодействия ЭМП с живыми организмами с привычных позиций, то есть объяснять происходящие процессы в первую очередь выделением тепла, нецелесообразно. Это связано с тем, что значимые эффекты были получены при весьма низкой интенсивности электромагнитных (ЭМ) колебаний, что заставляло предполагать их нетепловой характер [8], хотя, согласно законам термодинамики, невозможно никакое действие без поглощения или выделения тепловой энергии. Перспективным представляется использование биологического действия электрофизических факторов в пищевых технологиях для интенсификации технологических процессов, проходящих с участием живых систем.

Необходимо отметить, что литературные данные по изменению свойств биологических объектов под воздействием электрических, магнитных, электромагнитных полей, а также после пропускания электрического тока (постоянного или переменного) через биологический объект носят разрозненный характер. Противоречивые результаты экспериментов указывают на то, что для каждого объекта огромное значение имеют не только параметры обработки, но и обстоятельства природного характера. Например, для семян и растений наблюдаемые эффекты зависят от вида растений, растительных органов, на которые осуществляется воздействие времени года и суток, погодных условий, характера почвы и пр.

Часто наблюдается избирательная восприимчивость биологических систем к действию физических факторов, зависящая от параметров воздействия, существование острых максимумов физиологического отклика, пороговый характер зависимости биологического эффекта от мощности. Многие исследователи отмечают высокую эффективность применения для интенсификации жизнедеятельности живых систем исчезающе малых доз различных физических и химических воздействий [9–14]. Именно они в соответствии с последними данными наиболее перспективны как в плане вызываемых биологических эффектов, так и безопасности применения. Однако при использовании таких доз затруднительна интерпретация полученных результатов из-за наличия в биологических объектах отрицательных обратных связей, способных поддерживать постоянство внутриклеточной среды и имеющих тенденцию к нивелированию влияния внешних факторов.

В связи с вышеизложенным возникает необходимость проведения систематизированных исследований хотя бы на одном биологическом объекте.

Эффективность действия исчезающе малых доз физических факторов подтверждают проведенные авторами настоящей статьи совместно с другими учеными эксперименты с ферментными системами, микроорганизмами, семенами злаковых культур. В качестве основного объекта для проведения систематизированных исследований был выбран промышленно значимый биологический объект – зерно ячменя, предназначенного для проращивания на солод.

Цель первой части представленной работы – сопоставление экспериментальных данных по обработке зерна ячменя физическими воздействиями различной природы с использованием их в крайне низких дозах и результатов модельных экспериментов на ферментных системах для выявления механизма, вызывающего значительные биологические эффекты, а также перенос полученных результатов на другие биологические объекты.

Планирование систематизированных исследований биологического действия физических факторов проводилось по принципу увеличения энергии кванта ($E_{кв}$) применяемого воздействия в соответствии с классификационной таблицей физических методов обработки (воздействующих факторов) [15, 16], составленной на основе непрерывности спектра электромагнитных волн. В классификационной таблице частота излучения (или длина волны) характеризует воздействующий фактор, а энергия кванта – возможность химических превращений.

Использовали наиболее простые и удобные в плане генерирования энергии способы воздействия: электроконтактную (ЭК) обработку при действии постоянного тока (формально $E_{кв}$ = 0),

тока промышленной частоты ($E_{кв}$ = 2,07·10^{-13} эВ) и переменного тока частотой от 50 до 20000 Гц (2,07·10^{-13} эВ < $E_{кв}$ < 8,28·10^{-11} эВ), а также акустическую обработку в том же диапазоне частот при мощностях, не превышающих 10^{-4} Вт/кг. Для проведения эксперимента выбирали конкретные частоты в диапазоне 50–20000 Гц, начиная с промышленной частоты – 50 Гц и далее 100, 200… с пошаговым увеличением частоты в 2–2,5 раза при сохранении мощности и длительности воздействия. В экспериментах по ЭК обработке продолжительность воздействия составляла 15 минут, в экспериментах по акустической обработке – 5 минут.

Было установлено, что семена можно вывести из состояния покоя пропусканием через зерно тока в различных режимах при мощности $W_{уд}$ = 10^{-4}–10^{-6} Вт/кг или акустической обработкой в звуковом диапазоне частот при $W_{уд}$ = 10^{-9} Вт/кг. Выявлены благоприятные для усиления ростовой активности зерна и активации его гидролитических ферментов «окна взаимодействия» [17, 18].

Биологические эффекты наблюдали при проращивании на солод ячменей различных сортов с разной способностью прорастания. Опыты проводили не менее чем в 4-кратной повторности для каждой партии исследуемого зерна. Оценивали следующие показатели: способность прорастания зерна ($E_{сп}$), амилолитическую активность (АС), протеолитическую активность (ПА) и степень растворения эндосперма зерна (СР), которая меняется совместным действием протеолитических и цитолитических ферментов. $E_{сп}$ численно оценивали в процентах по доле семян, проросших на пятые сутки. Величину АС определяли по методу Виндиша-Кольбаха, величину ПА – по методу Ансона, СР – рефрактометрически [19].

Показатели солода в опытном проращивании оценивали по отношению к одноименным показателям, полученным в контрольном проращивании. Показатели контрольного образца принимали за 100%.

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили с помощью метода математической статистики. Значение среднеквадратичного отклонения прямо измеряемой величины рассчитывалось следующим образом:

$$\Delta x_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{N}\left(x_i^j - \overline{x}_i\right)^2}{N\left(N-1\right)} + \sigma^2_{сист.}}, \qquad (1)$$

где $\sigma^2_{сист.}$ – величина систематической ошибки, складывающаяся из ошибки прибора и ошибки округления при измерениях по приборной шкале. Последняя может быть оценена как $\sigma^2_{окр.} = u/\sqrt{12}$, где u – цена деления. Это оправдано центральной предельной теоремой теории вероятностей.

Среднее значение косвенно измеряемой величины вычислялось как:

$$\overline{f}\left(\{x_i\}\right) = f\left(\{\overline{x}_i\}\right), \qquad (2)$$

а среднеквадратичное отклонение косвенно измеряемой величины как:

$$\Delta f\left(\{x_i\}\right) = \sqrt{\sum_{i=1}^{M}\left(\left.\frac{\partial f}{\partial x_i}\right|_{\overline{x}_i}\Delta x_i\right)^2}. \qquad (3)$$

Ошибка эксперимента составляла: при определении АС – 4–7%, при определении ПА и СР – 14–15%.

Анализ полученных результатов проводили с использованием метода кластеризации многомерных объектов при обработке результатов экспериментальных данных. Применяли специально разработанные компьютерные программы [20]. Экспериментальные данные режимов обработки зерна представлялись как множество многомерных объектов $\vec{S}$:

$$\vec{S} = \{S_n\}, \quad n = \overline{1, N}, \qquad (4)$$

где N – количество многомерных объектов; n – номер эксперимента; S_n – опытные результаты n-го эксперимента.

Характеристики опытных данных, оценивающих качество зерна, были представлены матрицей $\vec{X}$ (матрица «объект-свойство»):

$$S_n = \{X_{nm}\}, \ \vec{X} = \| X_{nm} \|, \ m = \overline{1, M}, \qquad (5)$$

где X_{nm} – m-я характеристика n-го объекта; X – матрица характеристик множества объектов; m – номер характеристики; M – количество характеристик (M = 4); X_{n1} – способность прорастания ($E_{сп}$); X_{n2} – амилолитическая активность (АС); X_{n3} – протеолитическая активность (ПА); X_{n4} – степень растворения эндосперма зерна (СР).

Решением задачи кластеризации были найдены максимально эффективные частоты, находящиеся в диапазонах 100–200 и 5000–10000 Гц [21, 22].

В частотном интервале 50–10000 Гц, когда энергия кванта ($E_{кв}$) колебательных и волновых воздействий не превышает 10^{-10} эВ, а тепловые эффекты сведены к минимуму, наблюдали аналогии биологического действия переменного тока и звука (рис. 1 и 2). Абсолютные значения способности прорастания зерна, активности ферментных систем солода и их показатели относительно контроля могли меняться довольно

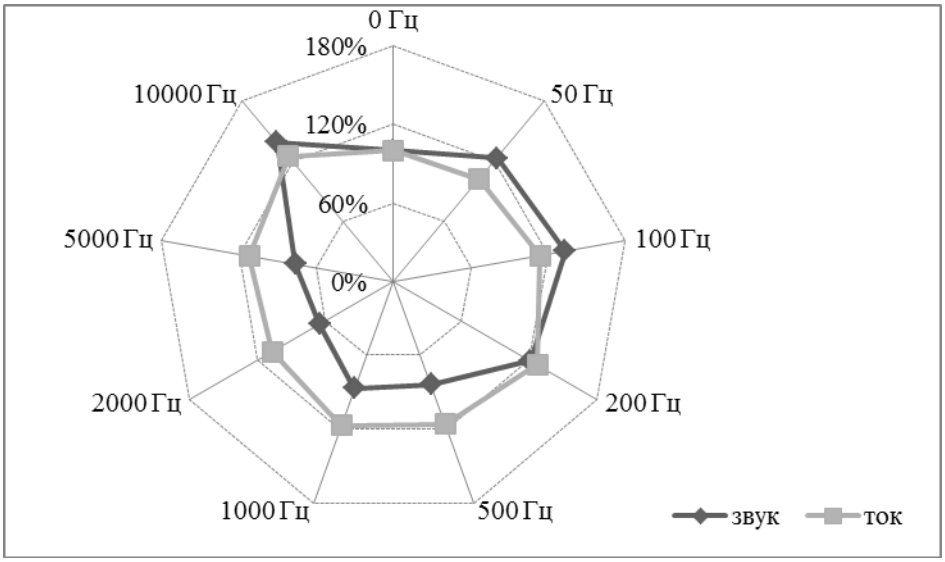


Рис. 1. Изменение амилолитической активности (% к контролю) ячменного солода в зависимости от частоты низкоинтенсивного физического воздействия на увлажненный ячмень.

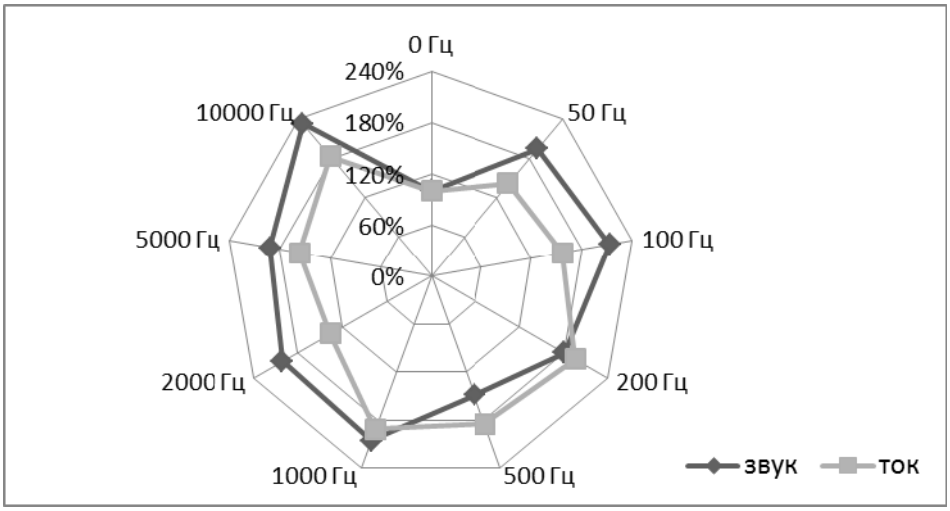


Рис. 2. Изменение протеолитической активности (% к контролю) ячменного солода в зависимости от частоты низкоинтенсивного физического воздействия на увлажненный ячмень.

значительно с изменением условий обработки, но характер этих изменений в зависимости от частоты был одинаков для воздействия переменного тока и звука.

Выявленные аналогии позволили предположить, что существует механизм, который определяется не столько природой приложенного воздействия, сколько его переменной составляющей – частотным фактором. Данное предположение подтвердили эксперименты на модельных системах.

Поведение ферментов моделировали в следующих системах:

– изменение активности амилолитических ферментов. Для проведения эксперимента использовали раствор препарата Амилосубтилин Г 10Х, в качестве субстрата применяли крахмал;

– изменение активности цитолитических ферментов. В этом модельном эксперименте обрабатывали влажную массу субстрата (пшеничная клетчатка WF 200), предварительно пропитанную раствором ферментного препарата LAMINEX®BG Glukanase Complex;

– изменение активности протеолитических ферментов. Для проведения эксперимента использовали растворы ферментных препаратов «Карипарин» и «Пепсин говяжий», в качестве субстрата применяли казеинат натрия.

Модельные системы подвергали воздействию тока переменной частоты и акустической обработке в звуковом диапазоне частот. Прилагаемые мощности не превышали 10^{-6} Вт/см^2 (10^{-4} Вт/кг) для ЭК обработки и 10^{-10} Вт/см^2 (10^{-9} Вт/кг) для акустической обработки.

Результаты модельного эксперимента по влиянию частоты тока на АС ферментного препарата Амилосубтилин Г 10Х приведены на рис. 3. Зависимость носит бимодальный характер. Аналогичный характер изменения АС наблюдали при исследовании солода, полученного из ячменя (рис. 3).

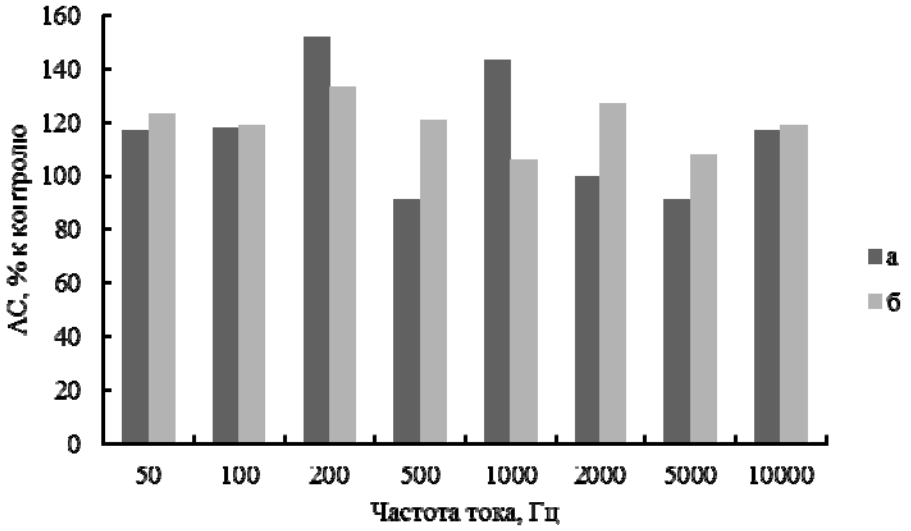


Рис. 3. Изменение активности амилолитических ферментов после ЭК воздействия низкой мощности: *а* – в модельном эксперименте (субстрат – крахмал, ферментный препарат Амилосубтилин Г 10Х); *б* – в зерне ячменного солода.

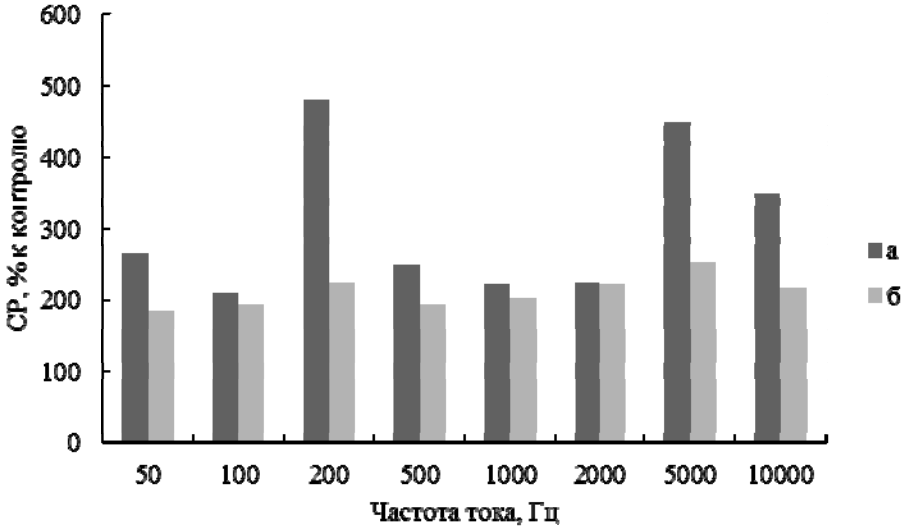


Рис. 4. Изменение активности цитолитических ферментов (СР) после ЭК воздействия низкой мощности: *а* – в модельном эксперименте (субстрат – пшеничная клетчатка WF 200, ферментный препарат LAMINEX®BG Glukanase Complex); *б* – в зерне ячменного солода.

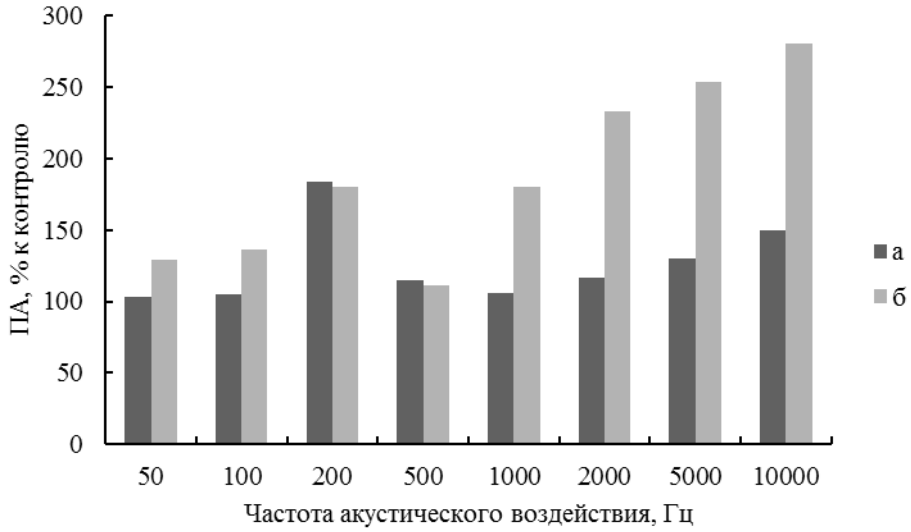


Рис. 5. Изменение активности протеолитических ферментов после акустического воздействия низкой мощности: *а* – в модельном эксперименте (субстрат – казеинат натрия, ферментный препарат «Пепсин говяжий»); *б* – в зерне ячменного солода.

Результаты модельного эксперимента по влиянию частоты тока на активность ферментного препарата LAMINEX®BG Glukanase Complex приведены на рис. 4. Для фермента, обладающего цитолитической активностью, наблюдается бимодальность в зависимости его активности от частоты ЭК обработки. Максимальную активность препарат проявляет при 200 и 5000 Гц. При этих частотах выявилось и наиболее хорошее растворение эндосперма зерна при проращивании ячменя на солод (рис. 4).

В экспериментах по акустической обработке также наблюдали бимодальный характер зависимости ферментативной активности от частоты приложенного воздействия как в опытах на модельных системах, так и в опытах с зерновками ячменя (рис. 5). При этом проявление положительного эффекта частотного фактора в сильной степени зависело от природы ферментного препарата. Протеолитический препарат животного происхождения «Пепсин говяжий» проявлял максимум активности при f = 200 Гц. Благоприятными для усиления активности этого препарата являлись также частоты $5000 \leq f \leq 10000$ Гц. Увеличение активности протеолитического препарата растительного происхождения «Карипаин» наблюдали во всем исследованном интервале частот, но наиболее эффективным являлся интервал $100 \leq f \leq 1000$ Гц. В процессе проращивания зерна ячменя с использованием акустической обработки как сухой, так и увлажненной зерновой массы ячменя при f = 100, f = 200, f = 5000 и f = 10000 Гц удавалось получить солод, ПА которого в 2–3 раза превышала ПА контрольного образца.

Из диаграмм 2–5 видно практически полное подобие результатов модельных экспериментов с опытами на реальной биологической системе как по характеру частотных зависимостей, так и по относительной величине наблюдаемых эффектов.

Полученные в настоящей работе результаты согласуются с новейшими исследованиями биологических систем, в соответствии с которыми колебательные режимы играют фундаментальную роль в нормальных процессах жизнедеятельности [23–28]. Понять динамические свойства регуляторных механизмов можно лишь на основе общесистемных подходов. Одним из таких подходов является математическое моделирование. В современной литературе по математической биологии широко используются методы качественной теории дифференциальных уравнений, позволяющие ответить на многие существенные вопросы, касающиеся поведения биологической системы. Методы дают возможность выявить важные свойства модели, не прибегая к нахождению сложных неизвестных функций, основанные на анализе фазовой плоскости, представляющей совокупность всех возможных состояний системы [29–31]. Качественные методы анализа динамических систем можно успешно применять для построения математических моделей как триггерных, так и автоколебательных систем (в частности, моделей ферментативных процессов), что позволяет выявить причинно-следственные связи при внешнем воздействии на биологический объект. Кинетические модели ферментативных процессов представлены во второй части статьи.

Данные наших экспериментов в совокупности с анализом описанных в литературе колебательных процессов в биологических системах и кинетических моделей ферментативных процессов свидетельствуют в пользу того, что биохимические процессы с участием гидролитических ферментов носят колебательный характер. Наложение внешнего воздействия с периодическими колебаниями может приводить к резонансным эффектам на определенных частотах, изменяя скорость ключевых ферментативных процессов в биологическом объекте (например, в зерне ячменя) и оказывая тем самым существенное влияние на накопление и активацию ферментов солода.

Полученные в опытах с ячменем результаты нашли подтверждение при воздействии на другие биологические объекты, используемые в различных областях пищевой индустрии. Авторами настоящей работы предложены способы биотрансформации мясного сырья с использованием низкоинтенсивной акустической обработки; модификации свойств пшеничной клетчатки совместным действием ферментации и низкоинтенсивной электроконтактной обработки [32]; усиления β-галактозидазной активности штаммов *Str. thermophiles,* применяемых в составе заквасок для получения кисломолочных продуктов с пониженной массовой долей лактозы, действием крайне низких доз колебательных и волновых воздействий в области звуковых частот [33, 34].

На основании изложенного в статье материала авторы сформировали научную концепцию принципиально нового способа модификации биотехнологических процессов совместным действием ферментов и низкоинтенсивных физических факторов. Проведенные исследования и полученные результаты являются новым научно-техническим направлением, включающим комплексный подход к реализации ресурсосберегающих технологий переработки сырья животного и растительного происхождения для нужд

различных отраслей (биотехнология, мясная и молочная промышленность, переработка и хранение зерна, приготовление напитков брожения и т.д.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Tompkins P. and Bird Cr. *The Secret Life of Plants.* USA: HarperColins, 1973, 416 p.
2. Берзой С.Е., Ботошан Н.И., Бологa М.К. *ЭОМ.* 2000, (5), 126–132.
3. Ботошан Н.И., Бологa М.К., Берзой С.Е. *ЭОМ.* 2006, (3), 172–181.
4. Рогов И.А., Некрутман С.В. *Сверхвысокочастотный и инфракрасный нагрев пищевых продуктов*. М.: Пищевая промышленность, 1976. 210 с.
5. Рогов И.А., Данильчук Т.Н., Миклашевский В.В., Бершова Т.М. и др. *Мясные технологии*. 2009, (9), 34–38.
6. Рогов И.А. *ЭОМ.* 2000, (5), 115–125.
7. Betskii O.V., Devyatkov N.D., Kislov V.V. *Crit Rev Biomed Eng.* 2000, **28**(182), 247–268.
8. Девятков Н.Д., Голант М.Б., Бецкий О.В. *Миллиметровые волны и их роль в процессах жизнедеятельности*. М.: Радио и связь, 1991, 168 с.
9. Burlakova E.B., Konradov A.A. and Maltseva E.L. *J of Advances in Chemical Physics*. 2003, **2**(2), 140–162.
10. Epstein O.I. *Ultralow doses (History of the research).* Moscow: RAMS Publishing House, 2009. 302 p.
11. Konovalov A.I., Ryzhkina I.S. *Geochem Int+*. 2014, **52**(13), 1207–1226.
12. Ratushnyak A.A., Ratushnyak A.Yu., Trushin M.V. *World Appl Sci J*. 2013, **24**(12), 1616–1620.
13. Binhi V.N., Savin A.V. *Physics–Uspekhi*. 2003, **46**(3), 259–291.
14. Yu L.D., Sangyuenyongpipat S., Anuntalabhochai S., Phanchaisri B., et al. *Surf Coat Technol.* 2007, **201**, 19–20.
15. Рогов И.А., Горбатов А.В. *Физические методы обработки пищевых продуктов*. М.: Пищевая промышленность, 1974. С. 3–9.
16. Рогов И.А. *Электрофизические методы обработки пищевых продуктов*. М.: Агропромиздат, 1988, 582 с.
17. Данильчук Т.Н. *Электроконтактная обработка в технологии проращивания ячменя на солод*. Под редакцией И.А. Рогова. М.: Франтера, 2013. 144 с.
18. Данильчук Т.Н., Юрьев Д.Н., Ратников А.Ю. *Пиво и напитки*. 2008, (6), 11–14.
19. Narziss L., Back W. *Die Bierbrauerei: Band 1 – Die Technologie Der Malzbereitung.* Germany: Wiley-Vch, 2012. 936 p.
20. Гетьман В.В., Карпов В.И., Мышенков К.С. *Комплексная оценка качества и классификация многомерных объектов*. Свид. об офиц. регистр. прогр. для ЭВМ № 2006613936 РФ; Заяв. 02.11.2006; Зарегистр. 16.11.2006.
21. Данильчук Т.Н., Карпов В.И., Чечулин С.А. *Хранение и переработка сельхозсырья*. 2011, (3), 24–28.
22. Данильчук Т.Н., Карпов В.И., Чечулин С.А. *Хранение и переработка сельхозсырья*. 2012, (3), 16–20.
23. Zhang Z., Xu F., Liu Z., Wang R., Wen T. *BioMed Research International*. Vol. 2013, Article ID 285063, 7 p.
24. Elowitz M.B., Leibler S. *Nature.* 2000, **403**, 335–338.
25. Fung E., Wong W.W., Suen J.K., Buelter T., et al. *Nature*. 2005, **435**,118–122.
26. Sticker J., Cookson S., Bennet M.R. *Nature*. 2008, **456**, 516–519.
27. Stamatakisa M., Mantzaris N.V. Intrinsic Noise and Division Cycle Effects on an Abstract Biological Oscillator. *CHAOS.* 2010, 033118, 14 p. *doi: 10.1063/1.3484868.*
28. Danino T., Mondrogon-Palomino O., Tsimring L., Hasty J. *Nature*. 2010, **463**, 326–330.
29. Rubin A.B. *Fundamentals of Biophysics.* Beverly: Scrivener Publishing, 2014. 226 p.
30. Riznichenko G.Yu., Lebedeva G.V., Demin O.V., Belyaeva N.E., et al. *J Biol Phys.* 1999, **25**, 177–192.
31. Митяев В.Д., Паненко Л.А., Резниченко Г.Ю., Терехин А.Т. *Высшая математика и ее приложения к биологии. Теория вероятностей и математическая статистика. Математические модели.* М.: Академия, 2009. 320 с.
32. Данильчук Т.Н., Рогов И.А., Абдрашитова Г.Г. *Пищевая промышленность*. 2015, (8), 8–11.
33. Ким И.В., Ганина В.И., Данильчук Т.Н., Лобышева Я.А. *Молочная промышленность*. 2009, (12), 46–47.
34. Данильчук Т.Н., Ганина В.И., Головин М.А. *Молочная промышленность*. 2013, (11), 41–42.

Поступила 06.07.16

Summary

The bioeffects are described that appear at the electromagnetic fields impact on live systems. Experimental data on the effect of the low-intensity physical oscillatory and wave impacts on the activity of the hydrolytic enzymes of barley at its germination are given. Comparison of the received results to experiments on model enzymatic systems is carried out and it is shown that there is a mechanism of a biological effect, which is determined not so much by the nature of the applied impact but by its variable component – the frequency factor. It is shown that biochemical processes involving hydrolytic enzymes have an oscillatory character, and the external impact with periodic fluctuations, applied even in very low doses, can lead to resonant effects at certain frequencies, changing the key enzymatic processes speed. A possibility to apply the obtained results on other biological objects is demonstrated. The scientific concept of an essentially new way of biotechnological processes modification by a cumulative effect of enzymes and low-intensive physical factors is offered.

Keywords: bioeffects of electrophysical impacts, very low doses of physical impacts, hydrolytic enzymes, enzymatic activity, oscillatory nature of biochemical processes, modification of biotransformation processes.

Механизм биологических эффектов крайне низких доз колебательных и волновых воздействий в области звуковых частот. Часть 2. Физико-химическая модель влияния низкоинтенсивных физических факторов на активность гидролитических ферментов

***И. А. Рогов, **Т. Н. Данильчук**

Московский государственный университет пищевых производств,
*Волоколамское шоссе, 11, 125080, г. Москва, Россия, *e-mail: rogov@mgupp.ru , **e-mail: danil_tn@mail.ru*

Предложена качественная физико-химическая модель ферментативных процессов, чувствительных к внешнему низкоинтенсивному физическому воздействию колебательной природы. Модель позволяет сделать вывод о центральной роли структурного резонанса активного центра гидролитического фермента с двумя характерными собственными частотами механических колебаний, что объясняет бимодальные зависимости ферментативной активности от частоты приложенного воздействия.

Ключевые слова: математические модели ферментативных реакций, физико-химические модели ферментативных реакций, колебательные биологические системы с обратной связью, резонансные эффекты, физические воздействия колебательной природы, активный центр фермента.

УДК (53.047+57.043):(51.76+57.03)

В первой части настоящей работы были описаны биоэффекты крайне низких доз колебательных и волновых воздействий в области звуковых частот, проведено сопоставление экспериментальных данных по обработке зерна ячменя низкоинтенсивными физическими воздействиями различной природы и результатов модельных экспериментов на ферментных системах, сделан вывод о колебательном характере биохимических процессов с участием гидролитических ферментов и возможности резонансных эффектов при использовании внешнего воздействия с периодическими колебаниями.

Цель второй части работы – проведение анализа математических моделей реакций с участием ферментов и рассмотрение физико-химического механизма влияния низкоинтенсивных физических факторов на активность гидролитических ферментов.

Начиная с середины прошлого века наблюдается значительный рост числа научных публикаций, посвященных исследованию колебательных химических реакций различной природы, в том числе наблюдаемых в биологических системах, и разработке соответствующих физико-химических и математических моделей [1]. В работах [2–5] приведен обзор кинетических моделей ферментативных процессов, который послужил основой материала, изложенного далее.

Известна кинетическая модель ферментативной реакции Михаэлиса-Ментен в виде системы химических и соответствующих математических дифференциальных уравнений:

$$S + E \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} ES \xrightarrow{k_2} P + E. \qquad (1)$$

В схеме (1) S – субстрат, образующий на первой обратимой стадии с ферментом E субстрат-ферментный комплекс ES, который затем на второй стадии процесса необратимо распадается на продукт P с восстановлением фермента E в активной форме. Обозначив концентрации реагентов:

$$[S] = s,\ [E] = e,\ [ES] = c,\ [P] = p,$$

в соответствии с законом действующих масс получим следующую систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \dfrac{ds}{dt} = -k_1 es + k_{-1} c, \\ \dfrac{de}{dt} = -k_1 es + \left(k_{-1} + k_2\right) c, \\ \dfrac{dc}{dt} = k_1 es - \left(k_{-1} + k_2\right) c, \\ \dfrac{dp}{dt} = k_2 c \end{cases} \qquad (2)$$

с начальными условиями

$$s(0) = s0,\ e(0) = e0,\ c(0) = 0,\ p(0) = 0. \qquad (3)$$

Согласно схеме реакции (1), общее количество фермента в свободном виде и связанного в комплексе ES не изменяется во времени:

$$e(t) + c(t) = e0.$$

Данное условие позволяет систему (2) свести к системе двух независимых дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \dfrac{ds}{dt} = -k_1 e_0 s + \left(k_1 s + k_{-1}\right) c, \\ \dfrac{dc}{dt} = k_1 e_0 s - \left(k_1 s + k_{-1} + k_2\right) c. \end{cases} \quad (4)$$

Если ввести безразмерные переменные и параметры:

$$\tau = k_1 e_0 t, \;\; x(\tau) = \frac{s(t)}{s_0}, \;\; y(\tau) = \frac{c(t)}{e_0},$$

$$\lambda = \frac{k_2}{k_1 s_0}, \;\; K = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 s_0}, \;\; \varepsilon = \frac{e_0}{s_0}, \quad (5)$$

то систему (4) можно переписать в безразмерном виде:

$$\begin{cases} \dfrac{dx}{d\tau} = -x + \left(x + K - \lambda\right), \quad x(0) = 1, \\ \varepsilon \dfrac{dy}{d\tau} = x - \left(x + K\right) y, \quad y(0) = 0. \end{cases} \quad (6)$$

Система (4) решается численно с помощью ЭВМ (рис. 1).

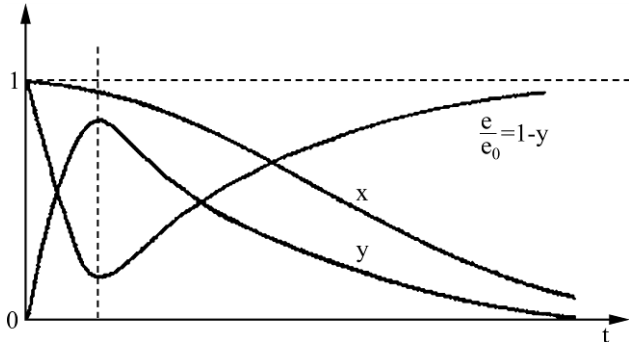


Рис. 1. Кинетика изменения переменных в системе уравнений (6) – точное численное решение системы (4) [2, 3].

Если исходная концентрация субстрата значительно превышает начальную концентрацию фермента $s_0 >> e_0$, то из соотношений (5) вытекает, что $\varepsilon << 1$. При соблюдении условия теоремы Тихонова [6, 7] (для уравнений Михаэлиса-Ментен оно выполняется) для получения приближенного решения второе из уравнений (6) можно заменить на алгебраическое и найти так называемую квазистационарную концентрацию комплекса фермент-субстрат:

$$y^* = \frac{x^*}{x^* + K}. \quad (7)$$

Тогда получается вырожденная (по терминологии Тихонова) система:

$$\begin{cases} \dfrac{dx}{d\tau} = -x + \left(x + K - \lambda\right) y, \\ y = \dfrac{x}{x + K}, \quad x(0) = 1, \end{cases} \quad (8)$$

подстановка из которой выражения для y в первое уравнение для x дает:

$$\frac{dx}{d\tau} = -x + \left(x + K - \lambda\right) \frac{x}{x + K} \text{ или}$$

$$\frac{dx}{d\tau} = -\frac{\lambda x}{x + K}, \quad x(0) = 1.$$

Последнее уравнение в размерном виде является классической формулой Михаэлиса-Ментен для изменения концентрации субстрата ферментативной реакции:

$$\frac{ds}{dt} = -\frac{\mu_0 s}{K_m + s}, \quad (9)$$

в которой так называемая константа Михаэлиса K_m соответствует текущей концентрации субстрата, когда скорость ds/dt по абсолютной величине $\mu(s)$ равна половине максимально достижимой μ_0 при значительном избытке субстрата s.

Впервые применимость простой формулы (9) была подтверждена экспериментально на примерах реакций гидролиза сахаров (сахарозы и рафинозы) в присутствии фермента сахаразы, несмотря на сложный механизм ферментативного процесса в целом. В настоящее время в научной литературе наблюдается развитие метода Михаэлиса-Ментен, в частности, при описании ферментативных реакций в метаболических сетях [8].

Следует отметить, что формула (9) верно отражает скорость изменения концентрации субстрата как функции его концентрации, но ничего не говорит об изменении концентраций субстрата, фермент-субстратного комплекса и свободного фермента, которые на начальном периоде изменяются во времени немонотонно.

Модель Михаэлиса-Ментен и соответствующее уравнение (9), хотя и не являются детальными, сыграли важную роль в истории развития кинетики ферментативных реакций и систем, которые гораздо более сложны и часто приводят к возникновению колебаний как затухающих, так и нарастающих во времени. Соответствующие модели рассматриваются далее.

Наряду с моделью Михаэлиса-Ментен широкое распространение и применение при моделировании сложных химических реакций получила гипотетическая модель «Брюсселятор» [9–12], предложенная Пригожиным и Лефевром в Брюсселе (1967 г.) и впервые опубликованная в 1968 г. [9, 10].

Брюсселятор содержит химическую реакцию третьего кинетического порядка, которая крайне редко применяется на практике:

$$2X + Y \rightarrow 3X. \quad (10)$$

Хотя тримолекулярная стадия в химической кинетике практически не встречается, ее структура (система уравнений 11) весьма удобна для обсуждения важных проблем неравновесных процессов при соблюдении простейшего условия включения в реакцию всего двух промежуточных компонентов и, кроме того, как показано в работе [12], математически близка к модели гликолиза Селькова.

$$\begin{aligned} &A \underset{k_{-1}}{\overset{k}{\rightleftarrows}} X; \\ &2X + Y \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} 3X; \\ &B + X \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} Y + C; \\ &X \underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\rightleftarrows}} R. \end{aligned} \qquad (11)$$

В системе (11) A и В – исходные вещества; C и R – продукты; X и Y – промежуточные вещества.

Если предположить, что все константы обратных реакций равны нулю, а значения остальных – равны единице, тогда схема (11) описывается системой из двух уравнений для безразмерных постоянных и переменных величин:

$$\begin{cases} \dfrac{dx}{dt} = A + x^2 y - (B+1)x, \\ \dfrac{dy}{dt} = Bx - x^2 y. \end{cases} \qquad (12)$$

Математический анализ этой системы показывает, что при $B > 1 + A^2$ особая точка на фазовом портрете неустойчива, имеется предельный цикл (рис. 2а), то есть решение системы (12) приводит к возникновению автоколебаний параметров x и y во времени. При $B < 1 + A^2$ особая точка устойчива, устойчивый предельный цикл не образуется и колебания в системе не возникают (рис. 2б).

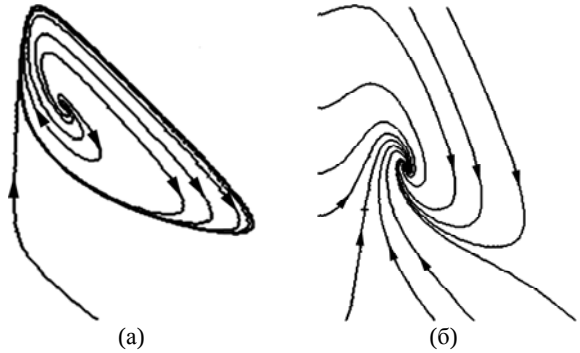


Рис. 2. Фазовый портрет системы «Брюсселятор» при $B > 1 + A^2$ (а) и $B < 1 + A^2$ (б) [12].

Условие $B = 1 + A^2$ является бифуркационным. Если значение B немного превышает бифуркационный порог, то автоколебания имеют квазигармонический характер.

Среди автоколебательных биохимических процессов наиболее широко изучена как теоретически, так и экспериментально система ферментативных реакций гликолиза, являющихся одним из важнейших биохимических путей получения энергии для живых организмов (рис. 3).

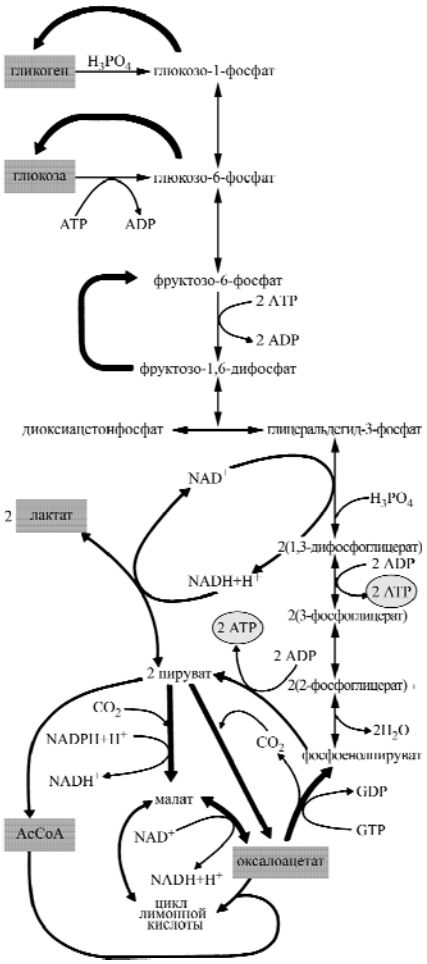


Рис. 3. Химическая модель гликолиза [dmb.biophys.msu.ru].

Первоначально в научной литературе были рассмотрены так называемые «точечные» модели [13–16], в которых не учитывались пространственные координаты, то есть формально считалось, что все химические реакции модели происходят в одной точке пространства, и, в частности, не бралось во внимание влияние диффузионных процессов.

В 1964–1967 гг. Хиггинс предложил химический механизм и рассмотрел несколько соответствующих математических моделей [13, 14], основанных на механизмах обратной связи по типу прямого и обратного ингибирования, а также прямой и обратной активации ферментативной реакции. Интересным представляется рассмотреть колебательные модели гликолиза в интерпретации Г.Ю. Ризниченко [2–4].

При гликолизе из глюкозы и других углеводов (гексоз) образуются трикарбоновые кислоты и две молекулы аденозинтрифосфата (АТФ).

Главную роль в генерации и поддержании наблюдаемых экспериментально колебаний концентраций участников реакции: Ф6Ф (фруктозо-6-фосфата – субстрата ключевой реакции), ФДФ (фруктозо-1,6-дифосфата – продукта ключевой реакции, являющегося субстратом для последующих каталитических стадий с образованием никотинаминадениндинуклеотида – восстановленного НАД) играет ключевой фермент – ФФК (фосфофруктокиназа).

Упрощенная схема реакций гликолиза имеет вид:

$$\text{Глюкоза} \xrightarrow{\downarrow\textit{активация}} \text{Ф6Ф} \rightarrow \text{ФДФ} \rightarrow .., \qquad (13)$$

Система уравнений, описывающих эти реакции в безразмерных переменных, следующая:

$$\begin{cases} \dfrac{dx}{dt} = k - \chi \dfrac{x}{\left(K_{mx} + x\right)} \dfrac{y}{\left(K_{my} + y\right)}, \\ \dfrac{dy}{dt} = \chi \dfrac{x}{\left(K_{mx} + x\right)} \dfrac{y}{\left(K_{my} + y\right)} - q \dfrac{y}{\left(K'_{my} + y\right)}. \end{cases} \qquad (14)$$

Здесь обозначения переменных приведены в форме Михаэлиса-Ментен (6). При условии $K_{mx} >> x$, $K_{my} >> y$ можно использовать переменные:

$$t' = \frac{t\chi k K'_{my}}{K_{mx} K_{my} (q - K)},$$

$$x' = \frac{x\chi K'_{my}}{K_{mx} K_{my} (q - K)},$$

$$y' = y \frac{q - k}{k K'_{my}}.$$

Опустив штрихи, получим в безразмерном виде:

$$\begin{cases} \dfrac{dx}{dt} = 1 - xy, \\ \dfrac{dy}{dt} = \alpha y \left(x - \dfrac{1 + r}{1 + ry} \right), \end{cases} \qquad (15)$$

где

$$\alpha = \frac{\left(q - k\right)^2 K_{mx} K_{my}}{\left(K'_{my}\right)^2 k\chi}, \quad r = \frac{k}{q + k}.$$

При $\alpha = 6$ и $r = 0{,}24$ фазовый портрет системы (15) представляет предельный цикл на фазовой плоскости, а колебания происходят с постоянной амплитудой и фазой (рис. 4).

Подобные фазовые портреты приводятся в работе [5] при рассмотрении систем, в которых при длительном поведении возникают осцилляции.

Гликолитические колебательные реакции сначала были предсказаны Хиггинсом в 1964 г. на основе анализа математической модели, а затем подтверждены экспериментально в лаборатории Б. Чанса (1966 г.).

Колебательные процессы в гликолизе подтверждены также авторами работы [17] в опытах со стартовой суспензией S. Carisbergensis. Использовали метод флуоресценции NAD(P)H convertional spectrofluorimeter.

Точечная модель гликолиза Хиггинса исследуется и в настоящее время [2], однако для описания распределенной в пространстве модели в основном используется система уравнений Селькова [18, 19], которая в точечном виде дает решения, аналогичные приведенным на рис. 4.

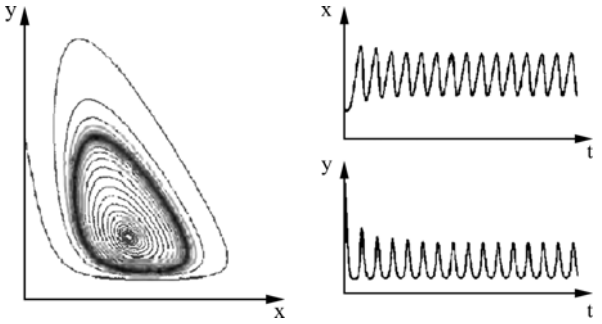


Рис. 4. Модель гликолиза (15): фазовый портрет системы и кинетика изменений относительно безразмерного времени концентраций фруктозо-6-фосфата (x) и фруктозо-1,6-дифосфата (y) при $\alpha = 6$, $r = 0{,}2$ [2].

Из эксперимента известно, что реакция гликолиза приводит к возникновению пространственно-временных колебаний, то есть в фиксированный момент времени, по крайней мере в одном из выбранных направлений, наблюдается переменное изменение концентраций участников процесса. Определяющую роль в возбуждении колебаний играет фосфофруктокиназа (ФФК) – ключевой фермент реакции, который ингибируется субстратом (АТФ) и активизируется продуктом аденозин-дифосфатом (АДФ). Стимуляция ФФК является наиболее важной стадией регуляции. Колебания в гликолитической реакции могут быть получены также путем изменения концентрации субстрата.

Авторы работ [18, 19] рассмотрели модель Селькова, описывающую гексокиназную и фосфофруктокиназную колебательные реакции в гликолизе, и провели расчеты изменения характера колебаний в зависимости от величины коэффициентов диффузии субстрата и продукта на примере одномерной системы. Модель основана на системе из двух уравнений:

$$\begin{cases} \dfrac{dx}{dt} = v - xy^2 + D_1 \dfrac{\partial^2 x}{\partial r^2}, \\ \dfrac{dy}{dt} = xy^2 - wy + D_2 \dfrac{\partial^2 y}{\partial r^2}. \end{cases} \qquad (16)$$

В системе (16) x является концентрацией субстрата, который предположительно поступает с

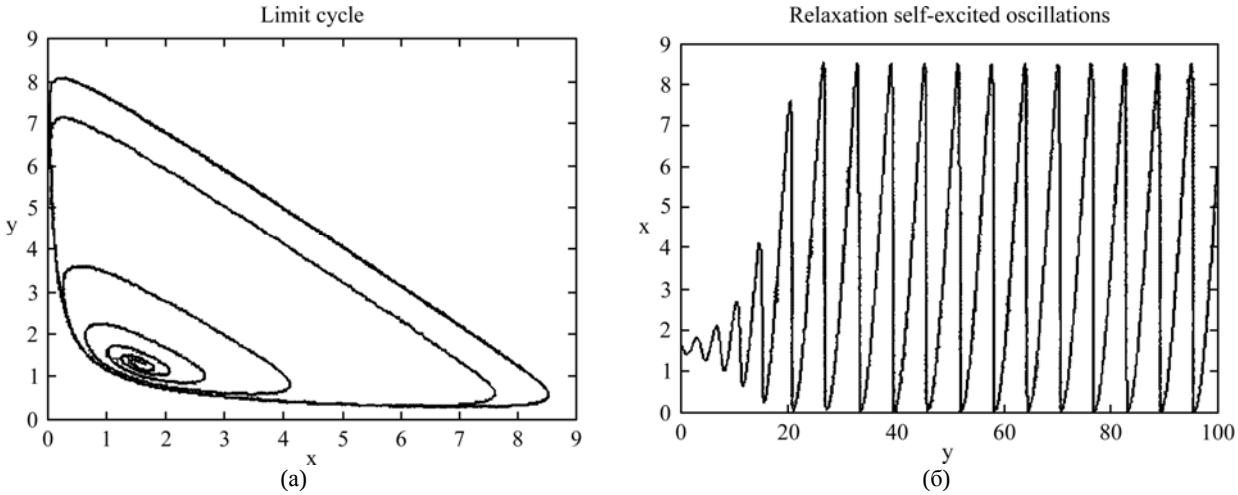


Рис. 5. Модель гликолиза (17). Процесс установления релаксационных колебаний при v = 2,55; w = 2, период колебаний T = 5: фазовый портрет (а) и временные реализации колебаний (б) [19].

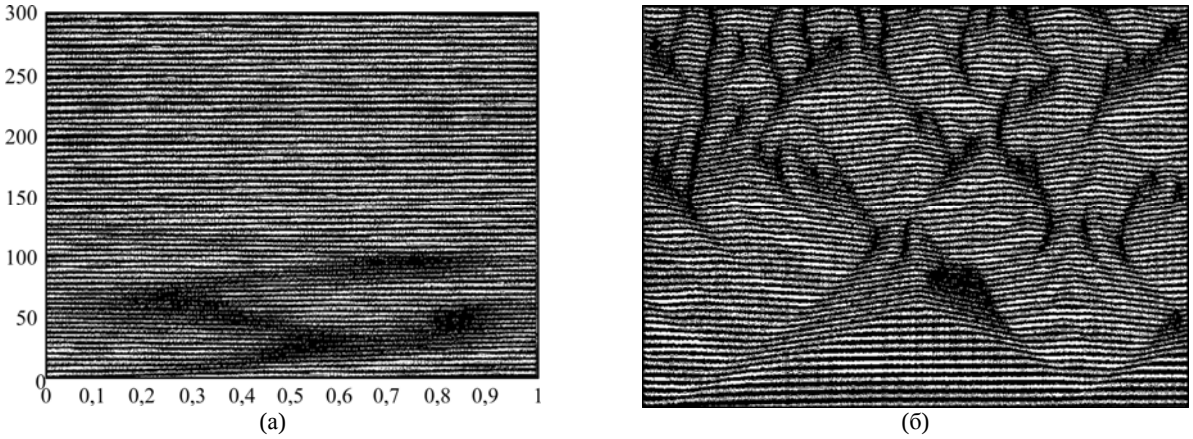


Рис. 6. Поведение распределенной системы: (а) – при $D_1 = D_2 = 10^{-3}$; (б) – при $D_1 = D_2 = 10^{-5}$ [19].

постоянной скоростью v и потребляется в автокаталитической реакции. В процессе реакции субстрат необратимо превращается в продукт – y. Параметр w – константа скорости оттока продукта из системы. D_1 и D_2 – коэффициенты диффузии субстрата и продукта соответственно.

Для точечной модели система имеет вид:

$$\begin{cases} \dfrac{dx}{dt} = v - xy^2, \\ \dfrac{dy}{dt} = xy^2 - wy. \end{cases} \qquad (17)$$

Стационарные значения переменных выглядят следующим образом: $x = w^2/v$, $y = v/w$. При $v = w\sqrt{w}$ в системе возникают автоколебания. В зависимости от параметров v и w в ней возможно возникновение почти гармонических и релаксационных колебаний (рис. 5).

Предполагается, что реакция гликолиза происходит в однородной среде в длинной трубке, непроницаемой на торцах, при следующих граничных условиях:

$$\frac{\partial x}{\partial r}(0,\tau) = \frac{\partial x}{\partial r}(1,\tau) = \frac{\partial y}{\partial \tau}(0,\tau) = \frac{\partial y}{\partial \tau}(1,\tau) = 0.$$

В работе [19] при исследовании релаксационной системы на основе экспериментальных данных была дана оценка компонентов диффузии. Численное исследование процессов синхронизации проводилось при численных значениях параметров системы v = 2,55, w = 2. Пространство r[0;1] делилось на 1024 узла («генератора») так, чтобы каждый малый объем в пространстве представлял собой точечный осциллятор, в котором v = 2,55, w = 2. В этом случае для разных компонентов реакции коэффициент диффузии меняется в пределах $D \approx 10^{-5}$–10^{-7} м^2/с, что соответствует безразмерным значениям $D_1 = D_2 \approx$ $\approx 10^{-2}$–10^{-5} . Результаты расчета модели приведены на рис. 6, где ось абсцисс представляет пространственную координату r, ось ординат – безразмерное время τ, а интенсивность окраски соответствует величине концентрации одного из участников реакции.

Анализ приведенных рисунков показывает, что чем выше скорость диффузии, тем быстрее устанавливается синхронизация по фазе колебаний в системе. Качественно аналогичные результаты получены при моделировании процесса гликолиза с учетом многомерности пространства [20, 21].

Общепринято считать, что биохимические процессы управляются ферментами, представляющими собой белковые молекулы, в структуру которых включены один или несколько активных центров (АЦ). Учеными предпринимаются усилия по изучению детального механизма ферментативных актов, том числе выяснению роли структуры и каждого атома АЦ в последовательности элементарных актов [22–24].

В соответствии с задачами, поставленными в настоящей работе, интересно провести анализ известных моделей ферментативных процессов гидролитического типа, в которых исследуется влияние внешних воздействий колебательной природы на фермент-субстратный комплекс, приводящих к изменению константы скорости реакции.

В работах [25, 26] рассматривается модель действия активного центра гидролитического фермента α-химотрипсина (АХТ), расщепляющего пептидную связь (ПС) в белках, структура которого приведена на рис. 7. В этих работах проведены расчеты соответствующих математических моделей и показано, что под воздействием как периодических, так и случайных внешних колебаний скорость реакции гидролиза значительно увеличивается, причем возможно проявление резонансных эффектов. В работе [25] подробно исследуется влияние гармонических колебаний ионов кислорода (O^1 на рис. 7) на скорость разрыва ПС и показано, что вероятность разрыва связи возрастает на порядок при учете случайных колебаний O^1 Ser195 по сравнению с покоящимся ионом.

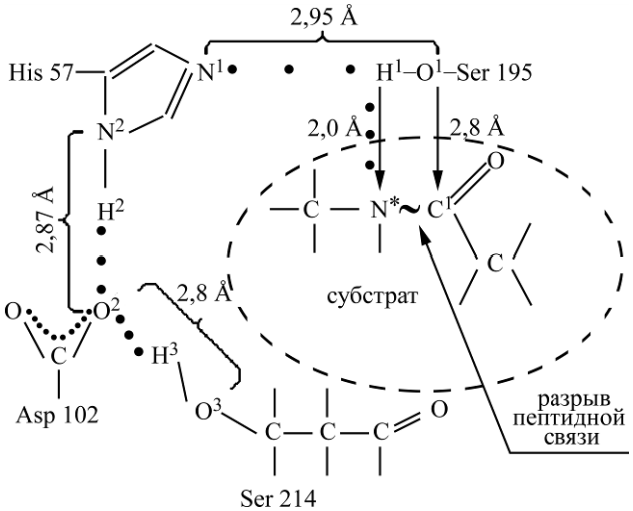


Рис. 7. Схема активного центра α-химотрипсина с закрепленным субстратом, где $N^* \sim C^1$ – пептидная связь, разрываемая под действием колебаний атома кислорода O^1 [25].

Интересные результаты получили авторы работ [27–30], моделируя процессы синтеза и гидролиза АТФ с участием фермента F1-АТФазы как потенциально автоколебательных систем. Расчеты с использованием ЭВМ и аналитических решений позволяют установить зависимость периода работы рассмотренной молекулярной машины от величины различных параметров системы.

Проведенный выше анализ описанных в литературе моделей колебательных химических реакций в живых системах показал, что в настоящее время нет общепризнанных детальных физико-химических и соответствующих математических моделей, описывающих какие-либо конкретные ферментативные процессы гидролитического типа, хотя процесс гидролиза АТФ с участием фермента F1-АТФазы, вероятно, имеет автоколебательный характер. Это может быть объяснено кажущейся простотой механизма гидролиза и описанием его во многих случаях с помощью уравнения Михаэлиса-Ментен. Детальное рассмотрение вопроса приводит к противоположному мнению – о сложном механизме каталитического акта. Так, например, из факта необратимости гидролиза сахарозы в присутствии фермента сахарозы, хорошо описываемого уравнением Михаэлиса-Ментен, вытекает, что взаимно противоположные процессы гидролиза и синтеза идут по разному пути, то есть не могут иметь единственного промежуточного продукта – фермент-субстратного комплекса *ES*, как рассмотрено в схеме (1). Кроме того, обратный процесс образования сахарозы из глюкозы и фруктозы в живых системах катализируется другим ферментом.

Интересно, что даже обычные химические реакции гидролиза протекают сложным образом. Например, гидролиз этилацетата и других сложных эфиров в присутствии ионов водорода является типичной автокаталитической реакцией, так как в результате получается кислота, катализирующая процесс [31]. Таким образом, продукт реакции активирует процесс аналогично тому, как это наблюдается при гликолизе в живых системах, когда продукт АДФ активирует ключевой фермент реакции фосфофруктокиназу (ФФК) (см. схему (13)).

Из экспериментальных результатов, представленных в первой части настоящей работы, и детального анализа литературных данных следует, что ферментативные реакции гидролиза в живых системах и их соответствующие физико-химические и математические модели в полной мере обладают свойствами, широко изученными на примере гликолиза, в том числе свойствами колебательной системы с обратной связью. Роль обратной связи в этом случае играет активация процесса продуктом реакции, что и определяет возможность возникновения

колебаний в системе химических реакций с участием ферментов. Если система в целом обладает колебательными свойствами, то, как показано при анализе многих соответствующих математических моделей, внешнее воздействие колебательного характера любого типа приводит к резонансу, когда по значению оно имеет частоту, близкую к одной из собственных частот колебаний, хотя амплитуда колебательного воздействия может быть малой. Наличие резонансного отклика вызывает увеличение общей скорости каталитической реакции, как было подтверждено расчетами на многочисленных математических моделях различными авторами. Принципиально различать воздействие концентрационного типа на участников реакции (I тип) и воздействие непосредственно на активный центр или на фермент-субстратный комплекс ключевого фермента (II тип). Так, например, периодический электрический ток вызывает колебательные изменения концентраций ионов водорода H^+ (гидроксония H_3O^+), который может быть непосредственным катализатором процесса гидролиза (I тип воздействия), и в то же время может вызывать под действием электростатических и донорно-акцепторных сил изменения пространственной конфигурации активного центра гидролитического фермента, что существенно влияет на активность последнего (II тип воздействия). На этом примере видно, что даже для единственной ключевой химической реакции гидролиза может наблюдаться бимодальная зависимость скорости от частоты электрического тока, так как собственные частоты в системе химических реакций и активного центра ключевого фермента могут сильно различаться.

Несмотря на то что практически невозможно колебательным образом изменять концентрацию фермента в системе, так как он представляет собой сложную высокомолекулярную белковую молекулу, тем не менее воздействие I типа возможно осуществить, активируя или ингибируя действие фермента, например путем перезарядки поливалентных металлов или других элементов его активного центра, что формально эквивалентно изменению концентрации самого фермента.

Важно отметить наличие единственной собственной частоты в системе химических реакций, то есть воздействие I типа может вызвать резонансный отклик лишь при одной частоте, в то время как молекулярная структура активного центра или фермент-субстратного комплекса может обладать несколькими собственными частотами механических колебаний. Последнее обстоятельство объясняет наличие полимодальной зависимости скорости гидролитических процессов в живых системах от частоты акустического воздействия (II тип воздействия). Воздействие I типа при акустической обработке мало вероятно, так как звуковые колебания низкой интенсивности не могут изменить концентраций участников реакции: субстрата, продуктов и фермента, хотя их энергии достаточно для конформационного изменения активного центра ключевого фермента, что существенно влияет на скорость реакции в целом.

Наблюдаемое в настоящей работе совпадение двух диапазонов частот максимальной активности процессов ферментативного гидролиза в модельных реакциях и максимальной ростовой активности ячменя при действии переменного тока и акустической обработки позволяет сделать вывод о центральной роли структурного резонанса активного ключевого гидролитического фермента с двумя характерными собственными частотами механических колебаний. Схема (модель), поясняющая физико-химический механизм влияния низкоинтенсивных физических факторов на активность гидролитических ферментов, приведена на рис. 8.

Рис. 8. Физико-химическая модель влияния низкоинтенсивных физических факторов на активность гидролитических ферментов.

Следует отметить, что с термодинамической точки зрения воздействие I типа в предлагаемой модели (рис. 8), связанное с локальным изменением концентраций участников реакций, сопровождается заметным локальным изменением удельной внутренней энергии и химического потенциала системы, то есть обладает «энергетическим» характером. Воздействие II типа имеет ярко выраженный «энтропийный» характер, так как меняет внутренний порядок системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гарел Д., Гарел О. *Колебательные химические реакции: Пер. с англ.* М.: Мир, 1966. 148 с.
2. Ризниченко Г.Ю. *Лекции по математическим моделям в биологии. Издание 2-е, исправленное и дополненное*. М.: НИЦ РХД, 2011. 560 с.
3. Rubin A., Riznichenko G. *Matematical Biophisics.* New York: Springer Science+Business Media, 2014. 273 p.
4. Riznichenko G.Yu. Mathematical Models in Biophisics. *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS), Mathematical Models of Life Support Systems*. 2015,

11, 55 P. http://www.eolss.net/ *outlinecomponents/ Mathematical-Models.aspx.*

5. Ingalls B. *Mathematical Modelling in Systems Biology: An Introduction*. Applied Mathematics University of Waterloo: 2012, 396 P. http://www.goodreals.com./book/show/1747031.
6. Tikhonov A.N. *Math Ann*. 1929, **102**, 544–561.
7. Tikhonov A.N. *Math Ann*. 1935, **102**, 762–766.
8. Wong M.K.L., Krycer J.R., Burchfield J.G., James D.E., et al. *FEBS Open Bio*. 2015, (5), P. 226–229.
9. Prigogine I., Lefever R. *J Chem Phys* 1968, **48**, 1695–1700.
10. Николис Г., Пригожин И. *Самоорганизация в неравновесных системах*. М.: Мир, 1979. 512 с.
11. Пригожин И. *Неравновесная статистическая механика. Пер. с англ. под ред. Д.Н. Зубарева. Издание 2-е*. М.: Едиторал УРСС, 2005. 312 с.
12. Лаврова А.И., Постников Е.Б., Романовский Ю.М. *УФН*. 2009, **179**(12), 1327–1332.
13. Higgins J.A. *Proceedings of the National Academy of Sciences (USA).* 1964, **51**(6), 989–994.
14. Higgins J.A. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1967, **59**(5), 18–62.
15. Sel'kov E.E. *Eur J Biochem.* 1968, **4**, 79–86.
16. Nielsen K., Sørensen P.G., Hynne F., Busse H-G. *Biophys Chem.* 1998, **72**, 49–62.
17. Bolio J., Mair T., Kuncova G., Hauser M.J.B. *Biophys Chem.* 2010, **153**(1), 54–60.
18. Postnikov E.B., Verisokin A.Yu., Verveyko D.V., Lavrova A.I. *Phys Rev E*. 2010, **81**(5), 052901.
19. Верисокин А.Ю., Вервейко Д.В. *Ученые записки. Электронный научный журнал Курского государственного университета*. 2010, **2**(14) http://scientific-notes.ru/pdf/014-3 .
20. Lavrova A.I., Bagyan S., Mair T., Hauser M.I.B., et al. *BioSystems*. 2009, **97**, 127–133.
21. Verisokin A.Yu., Verveyko D.V., Postnikov E.B., Lavrova A.I. *Discrete and Continuous Dynamical Systems.* 2011, **S**, 1404–1412.
22. Фершт Э. *Структура и механизм действия ферментов*. М.: Мир, 1980. 335 с.
23. *Молекулярная динамика ферментов*. Под редакцией Романовского Ю.М. и Эбелинга В. М.: МГУ, 2000. 169 с.
24. Ebeling W., Sokolov I.M. *Statistical Thermodynamics and Stochastic Theory of Nonequilibrium Systems. Series on Advanced in Statistical Mechanics.* Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005. 329 p.
25. Романовский Ю.М., Шувалова Е.В. *Вестник Московского университета. Серия 3. Физика, Астрономия*. 2002, (5), 38.
26. Ebeling W.O., Makarov V.G., Netrebko A.V., Romanovsky Yu.M., et al. *Proc. SPIE 5110. 2003*, may. http://dx.doi.org/10.1117/12.497382 .
27. Карговский А.В., Митрофанов В.В., Романовский Ю.М. *Проблемы регуляции в биологических системах. Под общей ред. А. Б. Рубина*. Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2006. 480 с.
28. Romanovsky Yu.M., Kargovsky A.V., Ebeling W. *Eur Phys J: Special Topics*. 2013, **222**, 2465–2479.
29. Карговский А.В., Романовский Ю.М., Тихонов А.Н. *Биофизика*. 2009, **54**, 5–12.
30. Ebeling W., Kargovsky A.V., Netrebko A., Romanovsky Yu.M. *Fluctuation and Noise Letters.* 2004, **4**(1), 183–193.
31. Еремин Е.Н. *Основы химической кинетики*. М.: Высшая школа, 1976. С. 318–321.

Поступила 06.07.16

Summary

The qualitative physical and chemical model of sensitive to external low-intensive physical oscillatory impact enzymatic processes is offered. The model allows to draw a conclusion on the central role of a structural resonance of the hydrolytic enzyme active center with two characteristic natural mechanical oscillations frequencies, which explains bimodal dependences of enzymatic activity on frequency of the enclosed impact.

Keywords: mathematical models of enzymatic reactions, physical and chemical models of enzymatic reactions, oscillatory biological systems with feedback, resonant effects, physical impacts of the oscillatory nature, active center of enzyme.

Зависимость магнитных свойств микро- и нанопроводов от тензо- и термомагнитной обработки

С. А. Баранов[a,b,c]

[a]*Институт прикладной физики АН Молдовы,*
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: baranov@phys.asm.md
[b]*Приднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,*
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь, e-mail: sabaranov07@mail.ru
[c]*Département de Génie Physique, École Polytechnique de Montréal,*
C.P. 6079, succ. Centre-ville, Montréal H3C 3A7, (Québec) Canada

Изучена возможность использования тензо- и термомагнитной обработки с целью изменения магнитных характеристик литых микро- и нанопроводов с положительной магнитострикцией. Петли гистерезиса исследованных проводов трансформировались от прямоугольной до наклонной. Представленная теория описывает данную трансформацию.

Ключевые слова: коэрцитивная сила, доменная структура, остаточные напряжения, тензо-термомагнитная обработка.

УДК 621.318:538

ВВЕДЕНИЕ

Явление бистабильности при перемагничивании (БП) литого (и полученного по другим технологиям) аморфного микро- и нанопровода в стеклянной оболочке (ЛАМНСО) с положительной (реже с нулевой и отрицательной) магнитострикцией для широкого диапазона радиусов жилы микро- и нанопровода (от 100 до 0,1 мкм) в настоящее время интенсивно исследуется [1–20]. Бистабильность ЛАМНСО может иметь объяснение в теориях расчета остаточных напряжений (см., например, [21–38]), а также в теории и практике микромагнетизма (см., например, [39–50]). В то же время интерес к БП связан с тем, что позволяет использовать ЛАМНСО как элемент датчика для измерения магнитного поля. Точность измерения последнего зависит как от величины коэрцитивной силы (H_c), так и от прямоугольности петли гистерезиса (конкретно для ЛАМНСО с положительной магнитострикцией). Поэтому для использования ЛАМНСО в подобных датчиках желательной тенденцией будет уменьшение H_c при неизменной прямоугольности петли. Но часто для решения практических задач важна не столько прямоугольность петли гистерезиса, сколько скорость переключения БП, хотя второе также вытекает из первого. Возможность уменьшения H_c приводит и к более широкой вариации для кодирования информации отрезками микропровода с разными характеристиками петли гистерезиса перемагничивания.

Как уже отмечалось [1–20], величина H_c в ЛАМНСО определяется остаточными напряжениями. Теория расчета остаточных напряжений не завершена. Но необходимость нахождения остаточных напряжений актуальна и для других, более сложных, чем ЛАМНСО, композитов. В связи с этим работа имеет и дискуссионную направленность на развитие теории остаточных напряжений в любом микропроводе, в частности, превращенном в композит. Было установлено, что бистабильность ЛАМНСО полностью коррелирует с явлением естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР), причем чем меньше коэрцитивная сила, тем ниже частота ЕФМР [4–6, 39]. Фактически ЛАМНСО с низкой частотой ЕФМР можно использовать как датчики магнитного поля на основе так называемого несимметричного ГМИ эффекта. Мы предполагаем, что несимметричный ГМИ эффект эквивалентен ЕФМР с достаточно маленькой частотой собственного ферромагнитного резонанса. Переключение в этих проводах также имеет свойство БП.

Уменьшения H_c в аморфных магнитных материалах можно достичь термической обработкой (ТО) [1–3, 16–20]. Но уменьшение H_c с помощью ТО достигается обычно не более чем на (20÷40)% [10, 16, 17]. Это связано с тем, что главным механизмом, обеспечивающим уменьшение H_c в данном случае, является термическая релаксация аморфной структуры. Этот механизм в принципе аналогичен для всех аморфных материалов, и указанное численное ограничение уменьшения H_c определено границами термодинамики структурной релаксации аморфных материалов [16–20], а также механизмом влияния данной структурной релаксации на процесс перемагничивания [3, 10]. Однако, как известно [1, 2, 7–9], возможны и другие методы изменения (в частности, и уменьшения) H_c. Одним из них может быть тензо- и термомагнитная обработка (ТТМО) [1, 7].

© Баранов С.А., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(1), 78–89.

Из-за преобладания в расчете остаточных напряжений в ЛАМНСО механизмов, связанных с разностью коэффициентов термического расширения (КТР) аморфного металла жилы микропровода и покрывающего его силикатного стекла [3–6, 8, 10–12], можно, управляя этими параметрами (механизмы управления рассмотрим ниже), достичь большего эффекта уменьшения H_c. Использование подобных механизмов было осуществлено, например, в [1, 7], где показано, что при определенных условиях происходит ориентационный магнитный фазовый переход (ОМФП), связанный с доменной перестройкой в ЛАМНСО. Аналогичные ОМФП наблюдались и в [2, 8, 9]. Однако, в отличие от [2, 8], ОМФП в [1, 7, 9] – необратимый процесс. Результаты [1, 7] получены при температурных режимах, когда возможны процессы кристаллизации [18–20], усложняющие описание явления доменной перестройки. Выделяемые при этом фазы в металлической жиле микропровода имеют уже не аморфную, а нанокристаллическую структуру. Отметим также, что механизмы процессов, которые использованы в [1, 7] и [9] для получения экспериментального результата, теоретически в этих работах не проанализированы. Эти исследования не могут дать прогноз для получения и использования данных эффектов. Все вышеизложенное предполагает актуальность теоретической задачи описания данных явлений с целью уменьшения H_c или трансформации петли гистерезиса.

Цель данной работы – создать теорию остаточных напряжений, которая сможет объяснить явления, происходящие в процессах ТТМО. Основы расчетов заложены в фундаментальных исследованиях по теории остаточных напряжений (см., например, [21–33]). Развитие теории позволит сделать рекомендации для уменьшения величин H_c. Но для практического применения ЛАМНСО в измерительной технике важным моментом является вопрос: сохраняется ли прямоугольность петли гистерезиса или же она трансформируется из прямоугольной петли в наклонную и безгистерезисную. Практическое применение ЛАМНСО уже относится к разным областям использования, что не подлежит обсуждению.

До сих пор нет единого мнения о магнитной структуре ЛАМНСО. Например, модели магнитной структуры в [3–6, 10–12, 16] отличаются от тех, которые предложены в [1, 2, 9, 13–15, 18–20, 34–40]. Поэтому надо признать, что существуют теоретические проблемы и даже разногласия, связанные с обоснованием модели магнитных доменов в ЛАМНСО. С нашей точки зрения, изменение доменной структуры (то есть ОМФП) как раз предполагает возможность трансформации петли гистерезиса при ТТМО. Так как теория доменной структуры ЛАМНСО построена в основном на расчетах остаточных напряжений, развитых в [3–6, 10–12, 16, 17], можно надеяться, что применение данной теории расчета остаточных напряжений к явлению ТТМО и ОМФП позволит ее лучше верифицировать.

В первой части работы приведены основные экспериментальные результаты, которые были получены, в частности, в [1, 7]. Подтверждаются результаты работ [1, 7] для ЛАМНСО с другим составом. Далее построен вариант теории изменения остаточных напряжений при тензо- и термообработке. При этом использовались общие положения теории согласно [3–6, 8, 10–12]. Объяснен эффект ОМФП, возникающий при ТТМО. В заключение сделаны выводы и рекомендации, позволяющие использовать данный метод обработки для практического решения задачи уменьшения коэрцитивной силы при неизменной прямоугольности петли гистерезиса. В приложениях критически анализируются другие подходы в расчетах остаточных напряжений в микропроводах, а также магнитной структуры разных видов микропроводов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ВЛИЯНИЯ ТЕНЗО- И ТЕРМОМАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ НА КОЭРЦИТИВНУЮ СИЛУ И ФОРМУ ПЕТЛИ ГИСТЕРЕЗИСА

Ранее Жуковым, Лариным и др. [1, 7] был открыт ОМФП в ЛАМНСО. В [7] исследовались образцы ЛАМНСО с составом $Fe_{74}B_{13}Si_{11}C_2$. Нами приведены исследования образцов ЛАМНСО состава $(Fe_{10}Co_{90})_{75}B_{15}Si_{10}$ с аморфной металлической жилой (МЖ) диаметрами (5÷15) мкм и длиной 5 см. Как известно [5, 10], с помощью добавок кобальта можно уменьшать магнитострикцию, что позволяет уменьшить и H_c. Аморфная структура МЖ для данного состава термически стабильна, что достигается достаточным количеством добавок металлоидов-аморфизаторов – B, Si [16–20]. Температура кристаллизации МЖ исследуемых ЛАМНСО, по нашим данным и данным других авторов, составляет $T_x \sim (530 \div 550)$°C [16–20]. Так как в МЖ существуют остаточные напряжения, которые наиболее существенны на поверхности жилы, возможны образования нанокристаллических выделений и при более низких температурах [18–20]. Сам тонкий промежуточный слой (ПС) между стеклянной оболочкой и жилой микропровода вполне может представлять нанокристаллическую структуру. Об этом свидетельствуют магнитооптические измерения [18–20], которые визуализируют именно намагничен-

ность ПС. Отметим, что различие нашей доменной структуры в ЛАМНСО [3–6, 10–12], состоящей из продольных доменов, от доменной структуры ПС, измеренной магнитооптическим методом [18–20], которая, вероятней всего, имеет радиальное направление, является в настоящее время наиболее дискуссионной проблемой.

Благодаря малой положительной магнитострикции выбранного сплава коэрцитивная сила может существенно уменьшиться при уменьшении остаточных напряжений в металлической жиле. Чтобы четко зафиксировать этот эффект, выбирались образцы ЛАМНСО с достаточно толстой стеклянной оболочкой ~ 5 мкм, которая наводит в металлической жиле большие остаточные напряжения. Эти напряжения возникают главным образом из-за большого различия коэффициентов термического расширения силикатного стекла, покрывающего металлическую жилу, и самой жилы [3–6, 10–12]. Предполагается, что именно вязкопластическая деформация стеклянной оболочки (после ее разогрева) должна изменить соотношение остаточных напряжений в МЖ. Методически процесс ТТМО не отличался от описания, представленного в [7].

Опишем ТТМО на качественном уровне. Так как ЛАМНСО – это композит, состоящий из компонентов, застывающих при определенной температуре, то, разогревая его до этой температуры и механически растягивая, можно изменить наведенные остаточные напряжения. Внешние растягивающие напряжения, которыми обычно воздействуют на образцы ЛАМНСО в процессе термообработки, должны быть в интервале ($10^2 \div 10^3$) МПа. Такие напряжения соизмеримы с остаточными напряжениями, существующими в жиле ЛАМНСО [3–6, 10–12].

Измерения магнитных петель образца *1* проводились стандартным индукционным методом (рис. 1). Измерительная *2* и компенсирующая *3* катушки располагались симметрично в намагничивающей катушке *4* (подключенной к блоку питания с линейной разверткой *5*), в которой создавалось магнитное поле от нуля до 10 Э с частотой (10 ÷ 60) Гц. Аналоговый дифференциальный сигнал с измерительной катушки (после компенсации в коммутационном блоке *6*) оцифровывался и интегрировался в блоке *7* до вида интегральной кривой гистерезиса. Правильность процесса интегрирования проверялась на известных эталонах.

Типичное преобразование процесса перемагничивания, происходящее при ТТМО образца ЛАМНСО от прямоугольной петли гистерезиса к наклонной практически безгистерезисной петле, проходит через стадии, которые схематически отмечены на рис. 2, что соответствует результатам [1, 7].

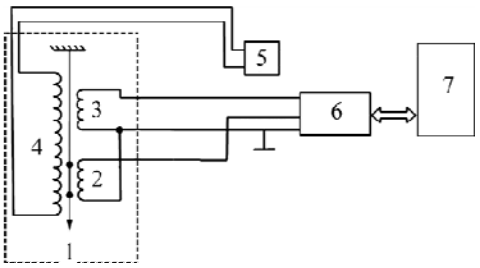


Рис. 1. Принципиальная схема установки для измерения петли гистерезиса (все обозначения см. в тексте).

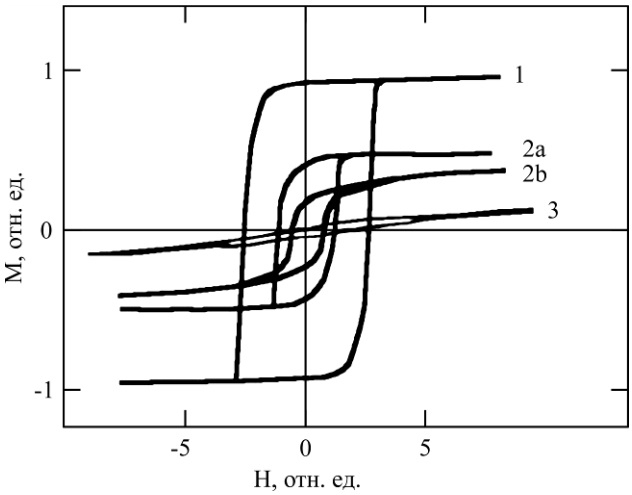


Рис. 2. Схема эволюции петли гистерезиса ЛАМНСО с положительной магнитострикцией при ТТМО: *1* – начальная петля гистерезиса; аналогичные петли, но с меньшим значением коэрцитивной силы, имеют место после простой термообработки [3, 16]. *2a,b* – группа петель гистерезиса с промежуточной ТТМО (см. в тексте статьи подробнее) перед трансформацией их в петлю – *3*. *3* – Безгистерезисная наклонная кривая намагничивания, полученная после окончательного процесса ТТМО (см. в тексте статьи подробнее) в случае существования ОМФП [1, 7].

Опишем представленные здесь экспериментальные результаты. В начальный период при ТТМО при незначительных температурах термообработки (~ 100°С) и внешних напряжениях не более 10^2 МПа H_c изменяется стандартно, как представлено в исследованиях [10, 16, 17]. Начиная с температур 250 ÷ 300°С, когда при термообработке возникает наибольшее уменьшение H_c (согласно [1–3, 10, 16, 17]), происходит добавление внешних растягивающих напряжений более 10^2 МПа. Это приводит к преобразованию петли гистерезиса *1* в петли *2 a,b*, у которых уменьшение H_c будет более 40%. Причем кривая гистерезиса *2a* возникает в случае ТТМО в продольных магнитных полях порядка более 1 кЭ. Кривая гистерезиса *2b* возникает в случае тензо- и термообработки (ТТО), но без магнитного поля.

Различие этих кривых объясняется нами неустойчивостью полученного магнитного состояния, которое продольным внешним полем можно стабилизировать до более близкого к начальному состоянию, соответствующему кривой гистерезиса *1*. Это новый результат, отличный от полученных в [1, 7]. Так как в [7] стреми-

лись получить безгистерезисную кривую намагничивания *3*, то логически ясно, что магнитное поле в данном случае нужно направлять перпендикулярно к оси микропровода.

Обсудим экспериментальные результаты с точки зрения получения возможного практического применения. Из эксперимента следует, что при температурах менее 250°С, далеких от процессов релаксации аморфной структуры, как увидим ниже, релаксация остаточных напряжений, ТТМО не приводит к существенным положительным результатам уменьшения H_c. Эффективность начинает возрастать в области температур 250 ÷ 300°С, близких к процессам образования нано- и микрокристаллов (которая в данном случае обозначится как T_{Ncr} > 300°С). Тогда внешние напряжения могут ускорить, с одной стороны, процессы релаксации остаточных напряжений, а с другой – процессы образования нано- и микрокристаллов. Последние обстоятельства, несомненно, являются для наших целей нежелательными явлениями. Кроме того, приложенные внешние напряжения должны достигать по порядку величин не менее 500 МПа, когда, вероятнее всего, процессы нанокристаллизации могут инициироваться (по крайней мере, на поверхности жилы микропровода) внешними растягивающими напряжениями.

Если цель работы [1, 7] – получение магнитной структуры с безгистерезисной кривой, то цель нашего исследования – и получение прямоугольной петли (типа *2а*) с меньшим значением H_c. Как отмечено, такая возможность существует и предполагает использование в процессе ТТМО продольного магнитного поля. Ниже предложим качественную теорию, позволяющую объяснить данный эффект ТТМО с точки зрения теории расчета остаточных напряжений, развитой в работах [3–6, 10–12, 16].

ТЕОРИЯ РЕЛАКСАЦИИ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ТЕНЗО- И ТЕРМООБРАБОТКЕ

Основные результаты теории остаточных напряжений в случае ЛАМНСО, определенные разностью коэффициентов термического расширения (КТР) аморфного металла жилы и силикатного стекла, рассмотрены ранее [3–6, 10–12, 16].

Используя различные методы обработки, воздействующие на параметры, входящие в данную теорию, можно достичь эффекта уменьшения H_c. Как известно, МЖ в ЛАМНСО находится в растянутом напряженном состоянии [3–6, 10–12, 16–20]. Так как нахождение остаточных напряжений неоднократно рассматривалось [10–12], возьмем ранее используемые модели. Но при этом обратимся к уточнениям учитывающим особенности данной задачи. Это позволит понять границы применимости ранее предложенной модели начального приближения (ее часто называют моделью Порицкого, Хэлла и Бергера (ПХБ) [10–12, 28]). В модели ПХБ представим микропровод как цилиндр бесконечной длины с соосными цилиндрическими поверхностями с радиусами $R_i(i = 1\ldots n)$. Пусть эти поверхности совпадают с поверхностями соответственно для МЖ с $R_m(i = 1)$, силикатного стекла (СС с толщиной $\Delta(i = 2)$) и ПС (тонкого переходного слоя с толщиной $\Delta_{ПС}(i = 3)$, см. рис. 3). Предполагается, что эти поверхности сцепляются между собой после охлаждения, начиная с $T^*(T^* \approx 500\div800°C)$.

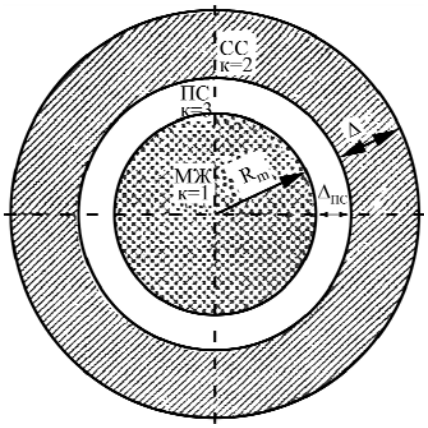


Рис. 3. Схема поперечного сечения ЛАМНСО с учетом поверхностного слоя (ПС) между силикатным стеклом (СС) и металлической жилой (МЖ) (все обозначения см. в тексте).

Вводятся поля упругих смещений, которые обозначим как функции U_r и U_z (r – координата по радиусу цилиндра; z – по оси цилиндра). В представленном виде задачу можно решить только численно.

Воспользуемся условиями симметрии и в рамках модели ПХБ примем следующие поля упругих смещений для МЖ [10–12, 28–31]:

$$U_r^{(1)} = a_1 \cdot r, \tag{1}$$

$$U_z^{(1)} = b_1 \cdot z. \tag{2}$$

А для наружных слоев СС ($к$ = 2) и ПС ($к$ = 3) эти функции необходимо усложнить (хотя бы из-за числа граничных условий):

$$U_r^{(k)} = a_k r + \frac{c_k}{r}, \tag{3}$$

$$U_z^{(k)} = b_k z. \tag{4}$$

Функция типа c_1/r для внутреннего цилиндра МЖ исключается, так как она приводит к бесконечным упругим смещениям в центре МЖ (если $r \to 0$).

Как известно, в приближении «цилиндр–оболочка» относительные деформации МЖ (в модели бесконечного внутреннего цилиндра) не зависят от r [10–12]. Чтобы найти искомую зависимость от r, использовалось усложнение модели ПХБ, которое рассмотрим ниже (в работе [10] это задача Ламе). Согласно [10–12], учитывается возможность пластической релаксации, начиная с некоторого радиуса внутри МЖ. Здесь усложнением модели не воспользуемся.

Возвращаясь к расчету в рамках модели ПХБ, запишем закон Гука в следующем виде:

1). Для внутреннего цилиндра МЖ:

$$\sigma_{r(\varphi)}^{(1)} = \lambda_1 \left(a_1 + \nu_1 b_1 \right), \tag{5}$$

$$\sigma_z^{(1)} = 2\lambda_1 \nu_1 \left(a_1 + \nu_1 b_1 \right) + E_1 b_1. \tag{6}$$

2). Для СС и ПС оболочек ($к$ = 2,3):

$$\sigma_r^{(k)} = \lambda_k \left(a_k + \nu_k b_k \right) - \lambda_k \frac{c_k}{r^2} \left(1 - 2\nu_k \right), \tag{7}$$

$$\sigma_\varphi^{(k)} = \lambda_k \left(a_k + \nu_k b_k \right) + \lambda_k \frac{c_k}{r^2} \left(1 - 2\nu_k \right), \tag{8}$$

$$\sigma_z^{(k)} = 2\lambda_k \nu_k \left(a_k + \nu_k b_k \right) + E_k b_k, \tag{9}$$

$$\lambda_i = \frac{E_i}{\left(1+\nu_i\right)\left(1-2\nu_i\right)}, \tag{10}$$

где E_i – модуль Юнга; ν_i – коэффициент Пуассона.

Граничные условия для напряжений в первую очередь должны соответствовать условиям равновесия сил, действующих на три подсистемы (МЖ, ПС, СС) [10–12]. На внешней поверхности СС эти условия могут иметь вид:

$$\left(\sigma_{r,\varphi...} \right)_{r=R_1} = P_i, \tag{11}$$

где P_i – внешние давления. Если внешних давлений нет:

$$\left(\sigma_{r,\varphi...} \right)_{r=R_1+0} = 0. \tag{11a}$$

В спаях цилиндров можно задать граничные условия:

$$1). \left| \sigma_r \right|_{r=R_i-0} = \left| \sigma_r \right|_{r=R_i+0}, \tag{12}$$

где R_i – границы между системами МЖ-ПС и ПС-СС, а также:

$$2). \; f_i \left| \sigma_z \right|_{r=R_i-0} = f_k \left| \sigma_z \right|_{r=R_i+0}, \tag{13}$$

где f_i, f_k – площади поперечного сечения систем МЖ, ПС и СС. Все граничные условия записаны для пар МЖ–ПС и ПС–СС. Если к ЛАМНСО приложено дополнительное напряжение σ, то данные условия должны меняться.

Условия относительных смещений, приводящих к остаточным напряжениям за счет несогласованности спаев между цилиндрами, имеют вид [10–12]:

$$\left(b_i \right)_{r=R_i-0} - \left(b_k \right)_{r=R_i+0} = \varepsilon_{ik}, \tag{14}$$

$$\left(a_i \right)_{r=R_i-0} - \left(a_k \right)_{r-R_i+0} = \varepsilon_{ik}. \tag{15}$$

Параметр ε_{ik} определяет разницу в термических деформациях материалов:

$$\varepsilon_{ik} = \int_{T_к}^{T^*} \left[\alpha_i(t) - \alpha_k(t) \right] dt, \tag{16}$$

где $\alpha_i(t)$ – зависящие от температуры коэффициенты растяжения для всех трех элементов спая: СС, ПС, МЖ. Интервал интегрирования: от температуры, при которой исследуется композит $T_к$, до температуры застывания композита T^*. Ниже используем простейшую оценку этого параметра, то есть линейную зависимость ε_{ik} от температуры в виде:

$$\varepsilon_{ik} \approx \left(\alpha_i - \alpha_k \right) \left(T^* - T_к \right). \tag{17}$$

Как уже отмечалось в [10, 11], решение задачи в общем виде возможно лишь численно. Для получения аналитических формул для остаточных напряжений в МЖ приведем приближенные значения осевых удлинений в МЖ согласно [11]:

$$b_1 = b_1^0 + b_1', \tag{18}$$

$$b_1^0 = \varepsilon_{12} \frac{kx}{kx+1}, \tag{19}$$

$$b_1' \cong \varepsilon_{13} k_1 x_1, \tag{20}$$

где

$$k = \frac{E_2}{E_1}; \; x = \frac{f_2}{f_1}; \; k_1 = \frac{E_3}{E_1}; \; x_1 = \frac{f_3}{f_1}. \tag{21}$$

Свойства ПС малоизвестны, но есть основания считать, что $x_1 << 1$, $\varepsilon_{13} < \varepsilon_{12}$. Поэтому очевидно, $b_1' < b_1^0$, что подтверждает принятое далее приближение (b_1' составляет не более 20% от b_1^0). С достаточной точностью получим:

$$b_1 \approx \varepsilon_{12} \frac{kx}{kx+1}. \tag{22}$$

Эти оценки позволяют рассматривать следующую модель, которую назовем: «цилиндр–оболочка». В ней оболочкой выступает СС+ПС, а для затравочных параметров используются в нулевом приближении параметры СС. Потом эти параметры можно «перенормировать», подгоняя под экспериментальные данные. Если $x > x_1$ (если толщина СС больше толщины ПС), то для остаточных напряжений в МЖ можно не учиты-

вать предложенную выше перенормировку параметров СС [10–12].

Еще одним приближением примем все коэффициенты Пуассона ν_i одинаковыми [28] (расчеты показывают, что это приближение может привести к погрешностям не более 5%). Тогда в рамках модели «цилиндр–оболочка» получим формулу для напряжений в МЖ сначала без ТТМО (далее сравним его с результатом для напряжений в МЖ после ТТМО):

$$\sigma_r = \sigma_\varphi \equiv P_\nu, \tag{23}$$

где $P_\nu = \varepsilon E_1 \dfrac{kx}{\left[k\left(1-2\nu\right)+1\right]x+2\left(1-\nu\right)}$.

Рассмотрим случай, когда коэффициенты Пуассона $\nu = 1/3$ [3–6, 10–12], и получим:

$$P = \varepsilon E_1 \frac{kx}{\left(k/3+1\right)x+4/3}. \tag{24}$$

Формулы (23) и (24) являются точными в случае, если рассматривать модель МЖ, покрытой гипотетической оболочкой с параметрами, не сильно отличающимися от параметров СС (отличие возникает из-за учета ПС). В случае $x > x_1$ отличие будет только в параметрах: $\varepsilon = \varepsilon_{12}$, k, ν. Первый нелинейным образом зависит от температуры (см. (16)), что вообще не учитывается в теории ПХБ. Поэтому проведенные нами расчеты в [3–6, 10–12], как показывает сравнение с экспериментом, будут в рамках точности данной теории (погрешность ~ 20%).

Формула для продольного напряжения имеет вид:

$$\sigma_z = P_\nu F\left(k,\nu,x\right). \tag{25}$$

В представленном приближении для образца без ТТМО получим:

$$\sigma_z = P\frac{\left(k+1\right)x+2}{kx+1}. \tag{25а}$$

Здесь использовано предельное значение для величины $F(k, \nu, x)$:

$$F\left(k,\nu,x\right) = \frac{\left(k+1\right)x+2}{kx+1}. \tag{25б}$$

Важным результатом является и то, что все полученные здесь величины напряжений – растягивающие (то есть имеют положительный знак).

Оценки по формулам (23) – (25а,б) выполнялись в [3–6, 10–12]. Для полноты изложения представим их.

Обычно используют значения: $\varepsilon = \varepsilon_{12} \sim (5 \div 6)\cdot 10^{-3}$, $k \sim 0{,}3 \div 0{,}5$, $E_1 \sim (1{,}5 \div 2)\cdot 10^{11}$ Па, из которых следует:

1). Если $x >> 1$, то для напряжений, возникающих в МЖ:

$$\sigma_z \sim 3\sigma_{r(\varphi)} \sim 10^9 \text{ Па}. \tag{26}$$

2). Если $x \sim 1$, то для напряжений, возникающих в МЖ:

$$\sigma_z \sim 2\sigma_{r(\varphi)} \sim 10^8 \text{ Па}. \tag{27}$$

В [3–6, 10–12] было показано, что полученные напряжения в ЛАМНСО превалируют над другими видами напряжений, возникающими в процессе литья аморфного микропровода. Это подтверждается и экспериментальными исследованиями (см., например, [3–6, 8, 10 –12, 16, 17]). Отметим, что численные соотношения в (26) и (27) (численные коэффициенты 3 или 2), получаемые в модели ПХБ, можно получить и в рамках других моделей [21–33], используя граничные условия (14), (15).

Важным выводом является то, что в рамках приближения ПХБ после термических релаксаций основных параметров радиальные и тангенциальные напряжения остаются равны друг другу и могут определяться введенной выше величиной, которую можно представить следующей обобщенной полуэмпирической формулой:

$$P_{ab} \approx \varepsilon' E_1 \frac{k'x}{\left(k'/b_{s\nu}+1\right)x+a_{s\nu}}, \tag{28}$$

которая соответствует (23) и (24). При этом $a_{s\nu}$ стремится к 4/3, а $b_{s\nu}$ – к 3. Но эти величины могут также определяться из экспериментальных данных и этим уточнять результат теории. Величины k', ε' релаксируют по сравнению с начальными значениями в соответствии с законами релаксации в процессе ТТМО.

Сформулируем главный результат. В процессе ТТМО предполагается, что за счет нагрева и одновременной продольной деформации происходит процесс удлинения стеклянной оболочки, который снимает продольные и частично поперечные деформации МЖ. Но при этом:

$$\sigma_r = \sigma_\varphi = P_1 \to P_{ab}, \tag{29}$$

где параметр $P_1 < P$ за счет термомеханической релаксации, происходящей в ПС и СС и соответственно в МЖ. Важно, что вид аналитической зависимости от параметра x, согласно (28), остается в данном приближении неизменным (изменяются только коэффициенты при параметре x). Таким образом, сам параметр x остается удобной характеристикой, связанной с оценкой остаточных напряжений в ЛАМНСО.

Второй главный результат относится к величине продольной релаксации остаточного напряжения σ_z. После ТТМО качественно изме-

няется формула (25а) из-за невыполнения уже условия (14), вместо которого можно учесть предельное условие:

$$\left(b_i\right)_{r=R_i-0}-\left(b_k\right)_{r=R_i+0}\to 0. \qquad (29а)$$

Данное условие математически отражает предельный случай воздействия ТТМО. Тогда для продольного напряжения будет справедлива формула, отличная от (25а) и соответственно равная [21–27]:

$$\sigma_z \approx 2\nu P_1 \approx \left(2/3\right)P_1. \qquad (30)$$

Таким образом, эволюция введенной в (25) величины в процессе ТТМО имеет вид:

$$3 \le F\left(k,\nu,x\right) \le 2/3. \qquad (30а)$$

Предполагаемая оценка не учитывает все процессы, происходящие при ТТМО. Ниже покажем, что учет термопластической релаксации в жиле (в рамках задачи Ламе) приводит к нарушению (29).

Представленная модифицированная теория ПХБ позволяет получить как старый результат [3–6, 10–12], для которого следует:

$$\sigma_r = \sigma_\varphi, \qquad (31)$$

так и новые важные соотношения:

$$\sigma_r, \sigma_\varphi > \sigma_z. \qquad (31а)$$

Эти формулы могут только частично объяснить экспериментальные результаты, например уменьшение H_c, соответствующее кривым *2* на рис. 2. Они также могут объяснить явление перехода от доменной структуры, которое характеризуется прямоугольной петлей гистерезиса, к неопределенной новой доменной структуре, у которой прямоугольность петли будет нарушаться. При этом не очевидно, что полученная доменная структура будет иметь (в идеале) наклонную безгистерезисную кривую перемагничивания (то есть произойдет тот самый ОМФП, соответствующий эксперименту).

Далее найдем и обсудим условия, предъявляемые к ТТМО, необходимые для ОМФП, соответствующие эксперименту предыдущего параграфа.

ОРИЕНТАЦИОННЫЙ МАГНИТНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД, ИНИЦИИРОВАННЫЙ ТЕНЗО- И ТЕРМООБРАБОТКОЙ

Для объяснения доменных структур в ЛАМНСО после ТТМО, приводящих к кривым перемагничивания *3* на рис. 2, примем модель остаточных напряжений в МЖ, предложенную в [10]. Учтем изменения, которые вносят условия (29а)–(31а). Представим, что для случая ТТМО с ОМФП выполняется неравенство (31а). Найдем уточнение соотношения между величинами σ_r, σ_φ, что позволит определить тенденцию в образовании доменной структуры ЛАМНСО после ТТМО.

Радиальная деформация в МЖ (далее $U_r \equiv u$) удовлетворяет, как известно [10], уравнению:

$$u'' + \frac{1}{r}u' - \frac{1}{r^2}u = cf\left(r\right). \qquad (32)$$

Оно позволяет вычислить остаточные напряжения в МЖ (без учета области пластической релаксации [10], которая находится вблизи центра МЖ и для данной задачи не принципиальна). Рассмотрим случай, когда $f(r) = 0$.

Общее решение для остаточных напряжений в цилиндрической оболочке с радиусами r_1 (с приложенным давлением P_1) и r_2 (с давлением P_2) можно представить в виде (см. подробнее в [10, 21–33]):

$$\sigma_r = P_1' - \frac{c_1}{r^2}, \qquad (33)$$

$$\sigma_\varphi = P_1' + \frac{c_1}{r^2},$$

где P' и c_1 определяются граничными значениями P_i , r_i (где i = 1, 2). Абсолютные величины параметров P' и c_1 формально определяются из соотношений:

$$\left|P_1'\right| = \left|\frac{P_1 r_1^2 - P_2 r_2^2}{r_2^2 - r_1^2}\right|, \qquad (34)$$

$$\left|c_1\right| = \left|\frac{P_1 - P_2}{r_2^2 - r_1^2}\right| r_2^2 r_1^2.$$

Их знаки при подстановке из (34) в (33) выбираются из физических условий (см. примеры в [10, 21–33]).

Как видно, анализ задачи из общего вида (33), (34) труднообозримый, поэтому ниже рассмотрим только два важных случая.

1. Для примера получим результаты [10], которые соответствуют начальному варианту, когда еще не произошел ОМФП. Пусть МЖ представляет собой следующую модель, а именно бесконечную трубку с внешним радиусом R_m и внутренним – $b_1 << R_m$. Внутренний радиус определяется релаксационными процессами, возникающими при литье ЛАМНСО [10]. Известно, что на цилиндрические поверхности данной фигуры действуют растягивающее давление P_1 (на R_m) и давление P_{b_1} (на b_1). При этом $P_1 > \left|P_{b_1}\right|$ (это случай, рассмотренный в [10, 12]). Из формул (33), (34) получим следующие соотношения:

$$\sigma_r \approx P_1'\left(1-\frac{b_1^2}{r^2}\right), \qquad (35)$$

$$\sigma_\varphi \approx P_1'\left(1+\frac{b_1^2}{r^2}\right),$$

где

$$P_1' \approx \frac{P_1}{1-\left(b_1/R_m\right)^2} \approx P_1 \approx P.$$

Величина P соответствует величинам (23), (24) или (28). Проанализируем полученный результат.

В первом приближении можно считать:

$$\left(\sigma_r\right)_{r=R_{m-0}} \approx \left(\sigma_\varphi\right)_{r=R_{m-0}} \qquad (35а)$$

(сравните (35а) с (23) и (29)). Следующее приближение, то есть учет величин

$$\left(1-\frac{b_1^2}{r^2}\right) \text{ и } \left(1+\frac{b_1^2}{r^2}\right)$$

дает важный результат, полученный, в частности, в [3, 10–12]:

$$\sigma_r \le \sigma_\varphi. \qquad (35б)$$

Этот результат использовался в [10] для нахождения доменной структуры ЛАМНСО в случае $\lambda s < 0$. Для ЛАМНСО с $\lambda s > 0$ доменная структура определяется соотношениями (26) и (27) [10], и все эти доменные структуры представлены на рис. 4а,б.

Для ЛАМНСО с $\lambda s < 0$ получается результат, противоречащий доменной структуре, предложенной, например, в [1, 2, 13–15, 18–20] (а также рядом других авторов), то есть так называемой магнитной доменной структуре типа «Бамбук». (Подробнее возможность обоснования структуры «Бамбук», в частности в микропроводах, сделанных по технологии «Унитика», рассмотрим ниже в приложениях.) Предлагаемая на рис. 4б доменная структура названа «стопка монет» (рис. 4б).

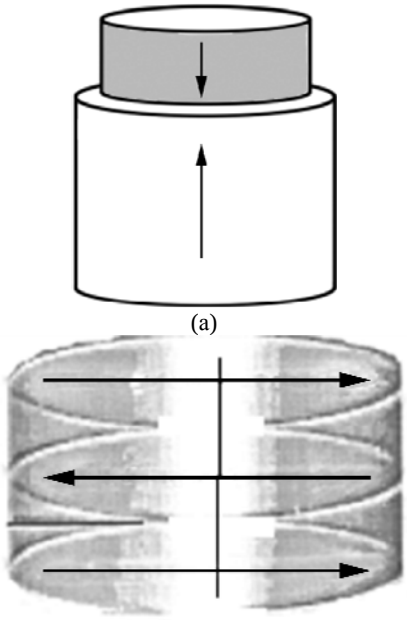
2. Рассмотрим другой предельный случай, который мог бы объяснить ОМФП с получением безгистерезисной кривой *3* на рис. 2. Считаем, что релаксация поверхностных напряжений (после ТТМО) привела к следующей ситуации. Внешнее напряжение P_1 становится меньше, чем внутреннее (сравниваем по абсолютной величине) $\left|P_{b_1}\right|$. Нам не известен знак P_{b_1}, поэтому знаки у рассматриваемых компонент остаточных напряжений могут быть и разные. Ниже используем абсолютные значения остаточных напряжений, рассчитанные на поверхности МЖ. Получим выражения:

$$\left|\sigma_r/\sigma_0\right| \approx \frac{R_m^2}{r^2}-1, \qquad (36)$$

$$\sigma_\varphi/\sigma_0 \approx \frac{R_m^2}{r^2}+1, \qquad (37)$$

где

$$\sigma_0 \approx \frac{\left|P_{b_1}\right|}{\left(R_m/b_1\right)^2-1}.$$



(а)

(б)

Рис. 4. Магнитные доменные структуры ЛАМНСО до ТТМО: (а) – продольная магнитная доменная структура для ЛАМНСО с положительной магнитострикцией ($\lambda s > 0$) – согласно [10]; (б) – магнитная доменная структура ЛАМНСО с отрицательной магнитострикцией ($\lambda s < 0$) согласно [10] с основными доменами, ориентированными вдоль радиуса МЖ («стопка монет»). По поверхности ЛАМНСО должны быть замыкающие домены, а в центре ЛАМНСО стенки основных доменов размыты и образуется стержень с продольной намагниченностью M_S, размерами $a \sim A^{1/2}/M_S \sim (0{,}1 \div 0{,}01)$ мкм (A – константа обмена).

Отсюда следуют неравенство

$$\sigma_\varphi > \left|\sigma_r\right| \qquad (38)$$

и предельное соотношение

$$\left|\sigma_r\right|_{r=R_{m-0}} \to 0. \qquad (39)$$

Полученное (при выполнении (31а)) приводит к возможности структуры типа «Бамбук» для ЛАМНСО с положительной магнитострикцией после ОМФП.

Отметим, что провода «Унитика» (если $\lambda s < 0$) с доменной структурой «Бамбук» характеризуются также наклонной кривой намагничивания.

Условие для существования ОМФП (в рамках принятой математической модели) в случае ЛАМНСО с $\lambda s > 0$ сводится к выполнению неравенства

$$\left|P_{b_1}\right| > \left|P_1\right|, \qquad (40)$$

и ему должны соответствовать граничные условия внутри МЖ после ТТМО. Предложенная теория остаточных напряжений может объяснять ОМФП, который возникает после ТТМО в ЛАМНСО.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Возможность осуществления магнитных моделей (с определенными доменными структурами) в данной статье обосновывается только соответствием их рассчитанным остаточным напряжениям. Полагаем, что внутреннее поле за счет магнитострикции играет превалирующую роль в создании доменной структуры. Не учитываются ни длина отрезков ЛАМНСО, ни ряд других моментов, связанных со стабильностью той или иной магнитной структуры (см., например, [40]). Поэтому можно допустить, что в рамках модели расчета остаточных напряжений найдены только некоторые необходимые условия для перехода от продольной магнитной структуры после ТТМО к возможной структуре типа «Бамбук».

Так как не проводились микромагнитные расчеты, корректно утверждать, что полученные остаточные напряжения благоприятствуют образованию структуры типа «Бамбук» в рассматриваемом эксперименте. К тому же представленные расчеты остаточных напряжений справедливы только в рамках рассмотренной здесь модели, которая нуждается во всесторонних уточнениях.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что переход от прямоугольной петли гистерезиса к наклонной практически безгистерезисной петле проходит последовательно через стадии, которые схематически отмечены на рис. 2. Этот результат впервые был получен Жуковым с сотрудниками [1, 7]. Нами использовался материал с составом, отличающимся от состава, исследованного в [1, 7]. Результаты исследования качественно аналогичны результатам, полученным в [1, 7], поэтому можно предположить, что процессы ТТМО одинаковы для большого класса ЛАМНСО, и они могут быть описаны в рамках одинаковых теоретических моделей.

2. Для объяснения экспериментальных данных применена модернизированная теория остаточных напряжений, предложенная нами ранее в серии работ [3–6, 10–12]. В них получены условия для существования продольной магнитной структуры в ЛАМНСО с положительной магнитострикцией. Здесь в рамках развития той же теории остаточных напряжений объясняются преобразования продольной магнитной структуры вследствие ТТМО. Теоретически предполагается, что в своем конечном результате эти магнитные структуры могут быть аналогичны микропроводам с магнитной структурой типа «Бамбук».

3. Экспериментально показано и теоретически подтверждено, что с помощью ТТМО возможно управление магнитной доменной структурой, а также сокращение остаточных напряжений, что приводит к существенному уменьшению коэрцитивной силы и получению более стабильных и нужных для практического использования магнитных характеристик.

Эта работа поддержана проектом Академии наук Молдовы (15.817.02.05.A).

Выражаю благодарность А. Елону (A. Yelon), Д. Менарду (D. Menard), М. Васкесу (M. Vazquez) А.И. Дикусару, Г.В. Ломаеву, Г.В. Каримовой, Н.А. Бузникову, А.П. Жукову за возможность проведения измерений, ценные советы и обсуждение результатов.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Общие вопросы теории расчетов остаточных напряжений в аморфных материалах уже достаточно изучены на основе теорий, представленных в известных монографиях [21–33]. Но конкретные расчеты для аморфных микропроводов до сих пор требуют уточнений. Ранее нами уже обсуждались различия в расчетах остаточных напряжений в микропроводах по технологии «Унитика» (МТУ) и ЛАМНСО [10]. Ниже обсудим также и применимость других моделей расчетов, которые могут претендовать на объяснение результатов ТТМО. Уточним вопрос, связанный с освещением создания общеизвестных для МТУ магнитных структур из расчета остаточных напряжений.

В работах [13–15] рассмотрена модель, которую можно назвать квадратичной моделью остаточных напряжений в микропроводах (КМОНМ). Удобства данной модели известны [23, 33] и заключаются в том, что она позволяет использовать универсальную зависимость относительной величины остаточных напряжений от приведенного радиуса цилиндрической координаты в МЖ, то есть величины $(r/R_m)^2$ (r – радиальная координата в цилиндре, а R_m – радиус МЖ). Критерии применимости модели КМОНМ определяются термическими условиями получения микропровода [23]. Упрощенно они сводятся к тому, что при однородном остывании цилиндра температура должна распределяться с возрастанием по тому же квадратичному закону $(r/R_m)^2$, начиная с минимума от поверхности цилиндра к центру цилиндра. Понятно, что в случае небольших расстояний у поверхности цилиндра (меньших радиуса цилиндра) это может выполняться всегда, при условии свободного остывания цилиндра.

Формулы для остаточных напряжений в МТУ [13] (но в удобном для дальнейшего обсуждения виде) записываются:

$$\sigma_r / \sigma_0 \approx \sigma_{0y} - \left(r / R_m\right)^2,$$

$$\sigma_\varphi / \sigma_0 \approx \sigma_{0y} - A_\varphi \left(r / R_m \right)^2 ,$$
$$\sigma_z / \sigma_0 \sim \nu \left(\sigma_r / \sigma_0 + \sigma_\varphi / \sigma_0 \right), \qquad (П1)$$

где значение коэффициента Пуассона $\nu = 0{,}3$.

Неизвестный коэффициент A_φ можно получить из уравнения равновесия:

$$r \left(\frac{d\sigma_r}{dr} \right) = \sigma_\varphi - \sigma_r , \qquad (П2)$$

он равен:

$$A_\varphi = 3. \qquad (П3)$$

Из граничного условия [13]

$$\left(\sigma_r \right)_{r \to R_m} = 0 \qquad (П4)$$

можно получить и константу:

$$\sigma_{0y} = 1. \qquad (П5)$$

В поверхностном слое МЖ в МТУ выполняются неравенства (см. рис. 5):

$$\left| \sigma_\varphi \right| > \left| \sigma_z \right| > \sigma_r , \qquad (П6)$$

при условиях

$$\sigma_\varphi < 0, \ \sigma_z < 0, \qquad (П6а)$$

и условии (П4).

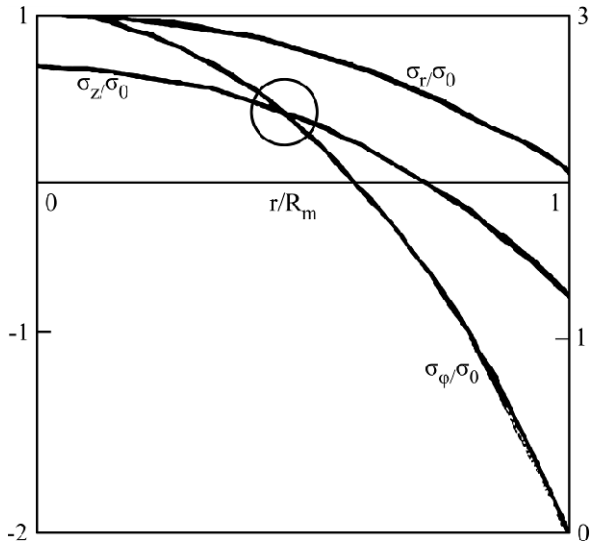


Рис. 5. Схематический вид остаточных напряжений согласно [13], рассчитанных с применением формул (П1) с граничным условием (П4) , что соответствует случаю для оси ординат слева. Расчет с использованием условия (П7) соответствует случаю для оси ординат справа.

Для МТУ с отрицательной магнитострикцией в области пересечения σ_z и σ_φ (см. область на рис. 5, выделенную кружком) будет возможен переход от продольных магнитных доменов к вращательным. Подробнее вопрос об обосновании магнитных структур в МТУ (рис. 6) рассмотрим в приложении 2.

Другое условие (о справедливости которого поговорим ниже) вместо (П4) может иметь вид:

$$\left(\sigma_\varphi \right)_{r \to R_m} \geq 0 \qquad (П7)$$

и приводит при $\left(\sigma_\varphi \right)_{r \to R_m} = 0$ к:

$$\sigma_{0y} = 3, \qquad (П8)$$

(см. рис. 5 с осью ординат справа), а также к неравенствам:

$$\sigma_r > \sigma_z > \sigma_\varphi . \qquad (П9)$$

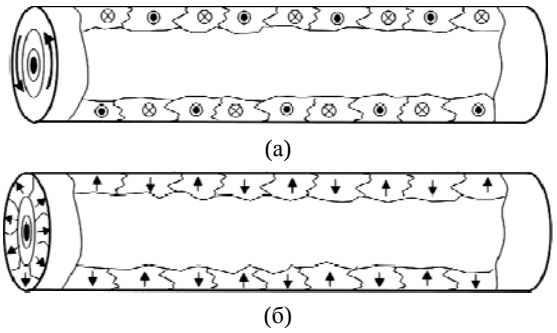


Рис. 6. Магнитные доменные структуры в МТУ: (а) – структура «Бамбук» (с $\lambda s < 0$) – для МТУ на основе Co; (б) – магнитная структура для МТУ на основе Fe (с $\lambda s > 0$).

Данное неравенство будет выполняться, естественно, и при условии:

$$\left(\sigma_\varphi \right)_{r \to R_m} > 0. \qquad (П10)$$

Для применения данной теории к ЛАМНСО в [15] фактически использовано условие (П10). Оно подразумевает возможность существования напряженного поверхностного слоя в МЖ (например, за счет разности коэффициентов термического расширения СС и МЖ), переводящего все напряжения в положительную область. В этом случае переход от продольно намагниченного домена в центре к доменам с вращательной намагниченностью (если $\lambda s < 0$) или к радиальным доменам (если $\lambda s > 0$) просто обосновывается неравенством (П9).

Однако модель КМОНМ для ЛАМНСО не верна (см. подробнее в [10]) из-за несоответствия технологических условий получения ЛАМНСО с физическими условиями для обоснования модели КМОНМ.

Кроме вышеотмеченного, в [15] использовалось выражение, аналогичное (П1), но с принципиальным отличием: положительные константы σ_{0y} были увеличены на два порядка более, чем численный порядок величин (в максимуме), стоящих при переменной $(r/R_m)^2$. При этом теряется физический смысл введения этих членов, пропорциональных $(r/R_m)^2$, так как они меньше флуктуаций величин основных остаточных напряжений (то есть σ_{0y}), естественно возникающих из-за технологических процессов при получении МЖ. Практически можно считать, что:

$$\sigma_r \approx \sigma_\varphi = \text{const}. \qquad (П11)$$

Для продольных напряжений в [15] использована оценка:

$$\sigma_z \approx 2\sigma_{r(\varphi)} \approx 10^8 \text{ Па}. \qquad (П12)$$

Но эта оценка верна только для тонкого слоя стеклянной оболочки (сравни (26) и (27)). Приведенные результаты не учитывают случай оболочки из толстого стекла и не анализируют вид функции $F(k, \nu, x)$.

Но главная принципиальная ошибка – это получение тенденции убывания напряжений в МЖ от центра к поверхности, которая противоречит модели [10–12].

Например, для модели ПХБ остаточные напряжения сразу же (как только металл покрывается стеклом) формируются благодаря существованию большой разницы коэффициентов термического растяжения металла и стекла. Но в центре МЖ может существовать область релаксации напряжений, возникающая при формировании композита в виде ЛАМНСО. Поэтому напряжения в центре должны быть меньше напряжений на поверхности ЛАМНСО.

Сдвиг ФМР спектров (см., например, [4–6]) позволяет оценить зависимость остаточных напряжений от отношения толщины СС к диаметру МЖ. Изучение ФМР спектров позволяет качественно оценить возрастание напряжений на поверхности [6]. Это экспериментально подтверждает теорию ПХБ и ее обобщение в [10]. Частично к данному выводу с помощью измерений спектров ФМР и индукционных измерений петли гистерезиса в случае тонкого покрытия СС пришли и в [39] (без ссылок на [4–6]).

В рамках модели КМОНМ, в том виде, как она была предложена в [13–15], объяснить ОМФП, который должен возникнуть при ТТМО, по нашему мнению, не представляется возможным.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Намагничивание основных доменов при растяжении аморфного микропровода (основные деформации положительны) определяется следующим образом: если магнитострикция положительна, то магнитный момент направлен вдоль наибольшего значения тензора напряжений, а если магнитострикция отрицательна, то магнитный момент направлен перпендикулярно к наибольшему значению тензора напряжений. При сжатии (основные деформации отрицательны), если магнитострикция положительна, то магнитный момент направлен перпендикулярно к наибольшему (по абсолютной величине) значению тензора напряжений, а если магнитострикция отрицательна, то магнитный момент направлен параллельно к наибольшему (по абсолютной величине), но отрицательному значению тензора напряжений.

Правило можно найти для ферритов в [41, 42] (но формулировка там не такая четкая, как здесь). Эффекты магнитострикции для ферритов обычно на порядок меньше, чем магнитокристаллическая анизотропия. Магнитострикция только перенормирует константу кристаллической анизотропии (кроме специальных случаев), а магнитная структура определяется все-таки кристаллической анизотропией. Дело усложняется еще и тем, что в разных направлениях по осям кристалла магнитострикция может менять знак [43–48].

В ЛАМНСО и МТУ приведенное выше правило формирует доменную структуру. Используя схематический вид остаточных напряжений для МТУ (рис. 5 с осью ординат слева), несложно (рассуждая по представленному выше правилу) получить структуры, представленные на рис. 6.

Обосновать приведенное правило можно следующим образом. Добавка к энергии за счет магнитострикции имеет вид:

$$E_m = \lambda\, \sigma_{\max}\,. \qquad (П13)$$

Уравнение должно быть инвариантно относительно изменения знака σ_{max} (происходящее при изменении знака деформации), что будет логично только при условии, если воспользоваться приведенным выше правилом.

Интересно рассмотреть и другое обоснование. Конкретно для ЛАМНСО и МТУ добавка к гамильтониану магнитной энергии за счет магнитострикции, как известно, пропорциональна $\cos^2\varphi$ (или $\sin^2\varphi$ в зависимости от удобства и выбора отсчета энергии). Воспользуемся данным фактом и формулой для определения прямого эффекта магнитострикции [43–50], из которого следует, что:

$$\Delta l/l \sim \lambda\cos^2(\varphi)\,. \qquad (П14)$$

Становится ясно, что изменение знака Δl (соответственно и знака $\sigma_{\max}$ в законе Гука) должно привести автоматически к изменению знака при константе λ, что соответствует правилу, приведенному в начале приложения 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhukov A.P., Zhukova V., Larin V.S., Blanco J.M., et al. *Physica B.* 2006, **384,** 1–4.
2. Vazquez M., Zhukov A., Pirota K.R., Varga R., et al. *J Non-Cryst Solids*. 2003, **329**, 123–130.
3. Baranov S.A., Laroze D., Vargas P., Vazquez M. *Physica B.* 2006, **372**, 324–327.
4. Баранов С.А., Зотов С.К., Ларин В.С., Торкунов А.В. *Физика металлов и металловедение.* 1991, **69**(12), 172–174.
5. Antonenko A.N., Baranov S.A., Larin V.S., Torcunuv A.V. *Mat Sci Eng A. Supplement*. 1997, 248–250.
6. Baranov S.A. *Metal Science and Heat Treatment.* 2001, **43**(3–4), 167–168.
7. Zhukova V., Larin V.S., Zhukov A.P. *J Appl Phys.* 2003, **94**(2), 1115–1118.
8. Baranov S. A. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2012, **48**(4), 392–393.
9. Vazquez M., Pirota K.R., Torrejon J., Badini G., Torcunov A.V. *JMMM.* 2006, **304,** 197–202.
10. Baranov S.A. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2011, **47**(4), 316–330.
11. Baranov S.A. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2010, **46**(3), 271–275.
12. Baranov S.A., Karimova G.V., Lomaev G.V. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2006, **42**(2), 73–78.
13. Antonov A.S., Borisov V.T., Borisov O.V., Pozdnyakov V.A., et al. *J Phys D Appl Phys.* 1999, **32**, 1788–1794.
14. Antonov A.S., Dykhne A.M., Lagar'kov A.N., et al. *Physica A.* 1997, **241,** 425–248.
15. Antonov A.S., Borisov V.T., Borisov O.V., Prokoshin A.F., et al. *J Phys D Appl Phys.* 2000, **33**, 1161–1168.
16. Baranov S.A., Keloglu O.Yu. *Surf Eng Appl Electrochem.*. 2007, **43**(2), 107–109.

17. Lomaev G.V., Khodyrev A.V. *Phys Met Metallogr*. 2006, **101**(1), S56–S158.

18. Orlova N.N., Aronin A.S., Bozhko S.I., Kabanov Yu.P., et al. *J Appl Phys.* 2012, **111**, 073906-1–073906-7.

19. Abrosimova G.E, Aronin A.S., Kholstinina (Orlova) N.N. *Phys Stat Solidy* . 2010, **52**(3), 445–451.

20. Abrosimova G. E, Aronin A. S., Holstinina (Orlova) N.N. *Phys Met Metallogr*. 2010, **110**(1), 36–41.

21. Boley B.A., Weiner J.H. *Theory of Thermal Stresses*. New York & London, John Willey and Sons, INS, 1960. 470–490 p.

22. Аннин Б.Д., Бытев В.О., Сенашов С.И. *Групповые свойства уравнений упругости и пластичности*. Новосибирск: Наука, 1985. 138 с.

23. Kovalenko A.D. *Termoelastity: Basis Theory and Application.* Walters–Noordhoff Groningen. The Netherlands, 1969. 200.

24. Landau L.D., Lifshitz E.M. *Theory of Elasticity*. Vol. 7. 3rd ed. Butterworth-Heinemann, 1986. 210 p.

25. Timoshenko S., Goodier I.N. *Theory of Elasticity.* New York: Mc-Graw-Hill Book Company, 1951. 506 p.

26. Timoshenko S.P. *Strength of Materials.* (P. 2) Ed. D. New Jersey, Toronto, London, New York: Van Nostrand company, Ins. Princeton, 1960. 195 p.

27. Green A.E., Adkins J.E. *Large Elastic Deformations and Non-Linear Continuum Mechanics.* Oxford, 1960. 450 p.

28. Любимов М.Л. *Спаи металла со стеклом*. М.: Энергия, 1968. 131–142 с.

29. Амензаде Ю.А. *Теория упругости*. М.: Высшая школа, 1976. 272 с.

30. Godfrey D.E.R. *Theoretical Elasticity and Plasticity Engineers.* Thamers & Hudson: London, 1961. 311 p.

31. Биргер И.А. *Остаточные напряжения*. М.: Машгиз, 1963. 232 с.

32. Goodier J.N., Hodge P.G. Jr. *Surveys in Applied Mathematics: Elasticiti and plasticity.* New York – John Wiley and Sons, Ins. London – Chapman and Hall, Limited, 1958. 200 p.

33. Gatewood B.E. *Thermal Stresses.* New York, Toronto, London: McGraw-Hill book company, INC, 1957. 350 p.

34. Velazquez J., Vazquez M., Zhukov A.P. *J Mater Res*. 1996, **11**(10), 2499–2505.

35. Chen D-X., Pasqual L., Castano F., Vazquez M., et al. *IEEE Transactions on Magnetics*. 2001, **37**, 994–1002.

36. Chiriac H., Ovari T.-A., Pop Gr. *Phys Rev B.* 1995, **52**(14), 10104–10114.

37. Chiriac H., Ovari T.-A., Corodeanu S., Ababei G. *Phys Rev B*. 2007, **76**, 214433-1–214433-8.

38. Chiriac H., Ovari T.-A. *JMMM.* 2002, **241,** 141–145.

39. Zuberek R., Szymczak H., Gutowski M., Zhukov A., et al. *JMMM*. 2007, 316, e890–e892.

40. Zhukova V., Usov N.A., Zhukov A., Gonzalez J. *Phys Rev B*. 2002, **65**, 134407-1–134407-7.

41. Боровик Е.С., Мильнер А.С., Еременко В. В. *Лекции по магнетизму*. Харьков, 1972. 248 с.

42. Рабкин Л.И., Соскин С.А., Эпштейн Б.Ш. *Ферриты*. Л.: Энергия, 1988. 384 с.

43. Кринчик Г.С. *Физика магнитных явлений.* М.: Изд. Московского университета. 1985. 164–166 с.

44. Акулов Н.С. *Ферромагнетизм.* М.-Л: ГИТТЛ, 1939. 188 с.

45. Hubert A. *Theorie der Domänenwände in geordneten Medien (Theory of domain walls in ordered media).* Berlin-Heidelberg-New York: Springer–Verlag, 1974. 386 p.

46. Вонсовский С.В. *Магнетизм*. М.: Наука, 1971. 1032 с.

47. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теоретическая физика*. Т. 8. *Электродинамика сплошных сред*. М.: Наука, 1982. 289 с.

48. Мишин Д.Д. *Магнитные материалы*. М.: Высшая школа, 1981, 336 с.

49. Кекало И.Б. *Нанокристаллические магнито-мягкие материалы*. М.: МИСиС, 2000. 250 с.

50. Vazquez M. *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials.* Eds. H. Kronmuller and S. Parkin. New York: John Wiley and Sons, 2007, **4,** 2193–2226.

Поступила 17.06.15
После доработки 07.08.15

Summary

Under investigation was a possibility of usage of micro- and nanowire with positive magnetostriction aimed at changes of stress due to mechanical and thermal treatment. Hysteresis loops of the investigated wires were transformed from rectangular into the inclined shape. The theory describes the given transformation.

Keywords: coercive force, domain structure, residual stresses, stress and magnetic heat treatment.

Преобразование энергии в колебательном контуре и цилиндрической разрядной камере в процессе электрического разряда в воде

В. М. Косенков

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, e-mail: v.m.kosenkov@gmail.com

Теоретически исследован процесс преобразования энергии конденсаторной батареи в результате высоковольтного электрического разряда в воде, заполняющей замкнутую разрядную камеру, в энергию плазмы, жидкости и твердого тела. В качестве основного метода исследования использовано математическое моделирование в связанной геометрически и физически нелинейной постановке электродинамических, гидродинамических и упругопластических волновых процессов в разрядной камере. Выявлено распределение энергии конденсаторной батареи, передаваемой плазме, жидкости и твердому телу, через их контактные границы в зависимости от параметров динамической системы.

Ключевые слова: электрический разряд в воде, ударная волна, преобразование энергии, математическое моделирование, резонанс.

УДК 621.3.016.33:537.528

ВВЕДЕНИЕ

В течение длительного времени электрические разряды в воде находят широкое применение в качестве импульсного источника энергии в различных волновых процессах [1–3]. В отличие от взрывчатых веществ (ВВ), величиной и скоростью выделения энергии электрического разряда можно управлять в достаточно широких пределах, изменяя время выделения энергии от нескольких до сотен микросекунд. Легко обеспечить повторение разрядов с частотой от десятых до десяти герц в автоматическом режиме. Так же, как при использовании ВВ, энергия от канала разряда к объекту воздействия передается ударными волнами. Эффективность воздействия на объект во многом определяется энергией ударных волн. Заряд конденсаторной батареи служит источником энергии, передаваемой объекту.

Энергия последовательно преобразуется в разрядном контуре, канале разряда, жидкости и технологическом объекте. Причем в каждом из этих элементов процесс преобразования энергии определяется волновыми процессами. Их изучению посвящено большое количество работ. Электродинамические процессы в разрядном контуре и канале разряда подробно исследованы в [4–10], основные особенности волновых процессов в жидкости – в [11–13]. Проблемам взаимодействия гидродинамических волн с твердыми телами посвящены работы [14–23]. В работе [24] исследован процесс воздействия на цилиндрическую оболочку ударных волн, генерируемых электрическим разрядом в воде, с учетом основных элементов разрядной системы. При этом оболочка была тонкой, и поэтому энергия ее упругих деформаций намного меньше энергии пластической деформации. В работе [25] исследованы процессы резонансного взаимодействия канала разряда (впоследствии парогазовой полости) с толстой стенкой цилиндрической разрядной камеры, но при этом не изучены процессы преобразования энергии. Актуальность таких исследований определяется необходимостью повышения эффективности использования энергии конденсаторной батареи в условиях волнового взаимодействия канала разряда с упругими элементами разрядной камеры.

Как правило, процесс преобразования энергии происходит в конечном объеме жидкости, ограниченном стенками разрядной камеры, которым в конечном итоге и передается оставшаяся часть энергии конденсаторной батареи [26]. Разрядные камеры характеризуются большим разнообразием форм и размеров [1–3]. В некоторых случаях часть элементов разрядных камер является основным объектом воздействия ударных волн, тогда им необходимо передать как можно больше энергии конденсаторной батареи.

Многие из существующих разрядных камер имеют достаточно сложную с точки зрения динамического расчета конструкцию, поэтому, чтобы разобраться детально с волновыми процессами в жидкости и твердом теле, рассмотрены процессы в камерах наиболее простой цилиндрической формы, применяемых в технологических процессах приготовления эмульсий, калибровки, штамповки деталей и т.п. [1–2]. Такие разрядные камеры обладают осевой симметрией и преимущественно радиальными колебаниями жидкости и твердых тел, что естественным обра-

© Косенков В.М., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(1), 90–96.

зом облегчает анализ волновых процессов преобразования энергии.

Цель настоящего исследования – изучение волновых процессов преобразования энергии конденсаторной батареи в колебательном контуре и цилиндрической разрядной камере во время и после электрического разряда в воде.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Основным объектом исследования являлись волновые процессы преобразования энергии в колебательном контуре и разрядной камере, представленные на рис. 1. Внутренний диаметр (D), толщина стенки (δ) и расстояние между электродами (l_k) – геометрические параметры разрядной камеры, а емкость конденсаторной батареи (C), индуктивность разрядного контура (L) и электрическое сопротивление элементов разрядного контура, кроме канала разряда (R_{sh}), – физические параметры разрядного контура.

Канал электрического разряда имеет достаточно сложную форму и заполнен низкотемпературной плазмой. Его формирование и расширение сопровождаются нелинейными электро- и гидродинамическими процессами в плазме и окружающей жидкости. Однако с точки зрения преобразования энергии эти процессы можно рассмотреть в упрощенной постановке, используя ряд предположений:

– канал разряда и образовавшаяся впоследствии парогазовая полость имеют форму кругового цилиндра;

– ось канала разряда совпадает с осью разрядной камеры;

– термодинамические параметры плазмы и плотность электрического тока распределены однородно в объеме канала разряда;

– затраты энергии на пробой слоя жидкости между электродами и формирование канала разряда пренебрежимо малы;

– расстояние между электродами равно высоте разрядной камеры;

– разрядная камера заполнена идеальной сжимаемой жидкостью;

– эффектом Рихтмайера – Мешкова в процессе сжатия парогазовой полости можно пренебречь;

– материал цилиндрической стенки разрядной камеры упругопластический неупрочняемый;

– трением цилиндрической стенки о сопрягаемые поверхности можно пренебречь;

– плоские поверхности разрядной камеры, ограничивающие полость, заполненную водой, абсолютно твердые и неподвижные.

Исследование процессов в системе выполняли с помощью разработанной ранее математической модели [24], которая состоит из уравнений, описывающих преобразование энергии в разрядном контуре, гидродинамические явления в жидкости и динамику деформируемого твердого тела. Чтобы обеспечить многократное использование разрядной камеры, ее стенки не должны получать заметных пластических деформаций, поэтому материал цилиндрической стенки считали упругопластическим неупрочняемым, пластические свойства которого характеризуются статическим пределом текучести σ_T.

Уравнения математической модели [24] дополнены граничными условиями, соответствующими физике волновых процессов. На плоских поверхностях разрядной камеры нормальные компоненты скорости жидкости равны нулю. На границах между каналом разряда и жидкостью, а также жидкостью и поверхностью цилиндрической стенки разрядной камеры заданы условия на контактном разрыве. До электрического разряда все элементы исследуемой системы находились в состоянии покоя.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Баланс энергии в процессе ее преобразования в элементах разрядной цепи и разрядной камеры исследован на примере колебательного контура, характеризуемого параметрами: C = 52 мкФ, L = 4 мкГн, R_{sh} = 0,04 Ом, l_k = 42 мм. Для оценки влияния параметров электрической цепи на перераспределение энергии в ее элементах сопротивление R_{sh} изменяли в пределах от 0,01 до 0,04 Ом, а расстояние между электродами l_k – от 42 до 63 мм. Напряжение заряда конденсаторной батареи (U_0) варьировали в пределах от 10 до 50 кВ. Внутренний диаметр разрядной камеры D, заполненной водой, изменяли в пределах от 100 до 400 мм. Толщину стенки (δ) приняли равной 100 мм. Считали, что цилиндрическая стенка разрядной камеры изготовлена из сплава 17Г2С, имеющего параметры: модуль Юнга $E = 2{,}1\cdot10^{11}$ Па, коэффициент Пуассона $\mu = 0{,}27$, $\rho_м = 7800$ кг/м^3, $\sigma_T = 350$ МПа.

Преобразование энергии происходит последовательно в разрядном контуре, канале разряда, жидкости и цилиндрической стенке разрядной камеры. От каждого из этих элементов к последующему передается только часть энергии. Конечным элементом динамической системы является цилиндрическая стенка разрядной камеры. От доли передаваемой энергии зависят волновые процессы в стенке, формирующие ее напряженно-деформированное состояние и появление в ней пластических деформаций, приводящих к изменению ее размеров и разрушению. Поэтому необходимо изучить процесс преобразования энергии конденсаторной батареи

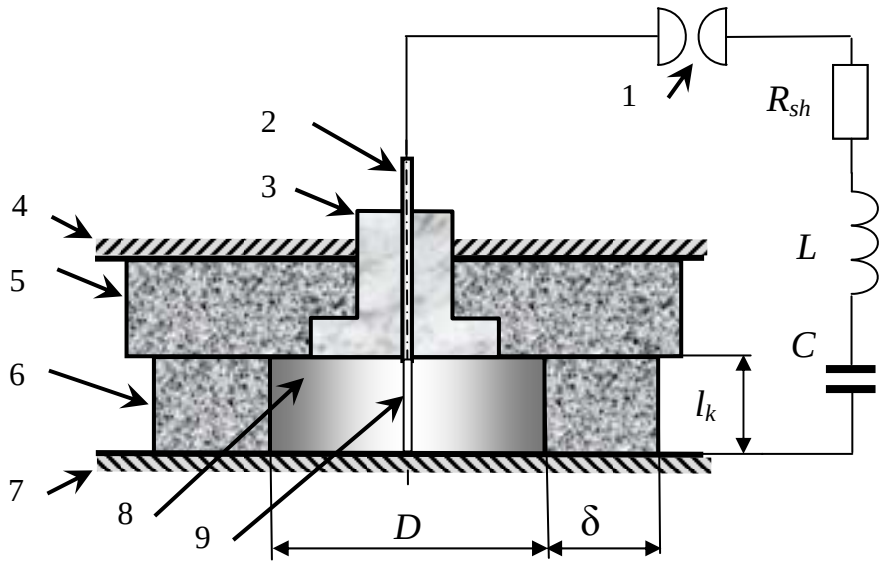
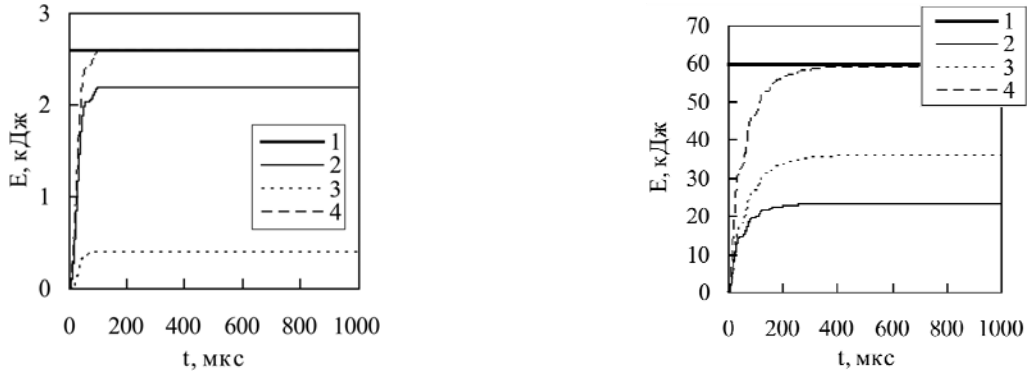
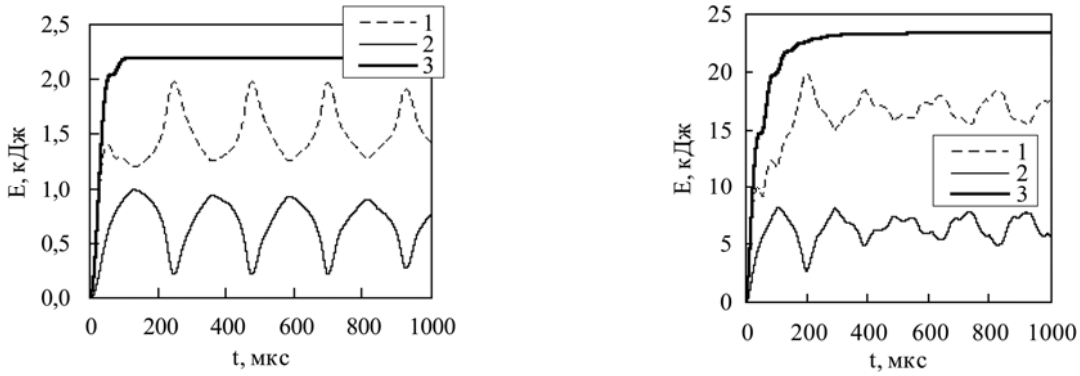


Рис. 1. Схема колебательного контура и разрядной камеры:
1 – разрядник; *2* – высоковольтный электрод; *3* – изолятор; *4* – плита; *5* – крышка;
6 – цилиндрическая стенка камеры; *7* – основание; *8* – полость, заполненная водой; *9* – канал разряда.



(а) (б)

Рис. 2. Изменение энергии, выделившейся в канале разряда (*2*), потерь энергии в элементах разрядного контура (*3*) и полной энергии (*4*) разрядного контура при запасаемой энергии (*1*) E_0, кДж: (а) – 2,6; (б) – 59,9.



(а) (б)

Рис. 3. Изменение внутренней энергии плазмы (*1*), работы расширения (*2*) и полной энергии (*3*) канала разряда при запасаемой энергии E_0, кДж: (а) – 2,6; (б) – 59,9.

в механическую энергию цилиндрической стенки разрядной камеры.

Энергия конденсаторной батареи выделяется в активных сопротивлениях разрядного контура, которые можно разделить на две группы: сопротивление канала разряда и сумму сопротивлений остальных элементов контура [4]. Сопротивление канала разряда определяет часть энергии, передаваемой разрядной камере, а во второй группе сопротивлений контура энергия безвозвратно теряется. Сопротивление канала изменяется в процессе разряда в зависимости от его объема, длины и давления плазмы. Сопротивление остальной части контура в процессе разряда практически не изменяется.

Часть энергии, поглощаемой элементами разрядного контура, существенно зависит от напряжения заряда конденсаторной батареи (U_0) и,

следовательно, энергии заряда конденсаторной батареи (E_0). При напряжении 10 кВ приблизительно 80% энергии E_0 выделяется в канале разряда (E_k), а 20% – в остальных элементах разрядного контура (E_{sh}) (рис. 2а). Увеличение U_0 до 48 кВ приводит к уменьшению E_k приблизительно до 40% энергии E_0 (рис. 2б). Время выделения энергии в этом случае увеличивается в три раза.

Энергия, выделившаяся в канале разряда, распределяется в соответствии с основным термодинамическим соотношением между внутренней энергией плазмы (E_{kv}) и работой расширения канала разряда (A_k). Соотношение между E_{kv} и A_k зависит от взаимодействия волн давления, отраженных от цилиндрической стенки разрядной камеры, с границей канала разряда, а после завершения разряда – с образовавшейся парогазовой полостью. Расширение канала чередуется с его сжатием за счет энергии отраженных волн, поэтому внутренняя энергия и работа канала разряда и парогазовой полости периодически изменяются. Соотношение между максимальными величинами E_{kv} и A_k зависит от U_0 и E_0, как следует из рис. 3а,б. Работа A_k составляет от 23 до 55% по отношению к энергии канала E_k.

Работа канала A_k формирует ударные волны в жидкости, сообщая ей энергию, которая преобразуется во внутреннюю энергию сжатия (E_{fv}) и кинетическую энергию (E_{fk}). Внутренняя энергия зависит от изменения объема жидкости и давления. Кинетическая энергия жидкости, называемая применительно к электрическому разряду в воде энергией «гидропотока» [1, 2], зависит от скорости жидкости. Внутренняя и кинетическая энергии жидкости периодически изменяются как при малой энергии конденсаторной батареи (рис. 4а), так и при большой (рис. 4б). Кинетическая энергия достигает максимальной величины, составляющей от 40 до 60% работы канала, в первый период ее изменения. В последующие периоды E_{fk} меньше максимальной величины от 2 до 4 раз. В результате взаимодействия ударных волн жидкости с цилиндрической стенкой разрядной камеры их кинетическая энергия достигает практически нулевого уровня, а внутренняя энергия сжатия жидкости – максимальной величины. В этом случае правомерна аналогия с гидравлическим ударом. Из этого следует, что кинетическая и внутренняя энергии жидкости вносят равноценный вклад в формирование волновых процессов и динамического напряженно-деформированного состояния стенки разрядной камеры.

В результате волнового взаимодействия часть энергии жидкости (приблизительно до 20%) передается цилиндрической стенке (рис. 5а,б), а остальная энергия переносится волнами, отраженными от стенки, к границе канала или парогазовой полости, совершая работу ее сжатия. В моменты времени (с учетом запаздывания от пробегов волн в жидкости), когда энергия жидкости (рис. 4а,б) и энергия стенки (рис. 5а,б) достигают минимума, внутренняя энергия парогазовой полости максимальна вследствие ее сжатия (рис. 3а,б). В эти периоды большая часть энергии, переданной каналом разряда жидкости, возвращается к нему или к парогазовой полости, образовавшейся в результате электрического разряда. Процесс перераспределения энергии между парогазовой полостью, жидкостью и цилиндрической стенкой циклически повторяется.

Энергия, полученная от жидкости, распределяется в цилиндрической стенке (E_s) в виде внутренней энергии (E_{sv}), равной работе деформации материала и кинетической энергии (E_{sk}) (рис. 5а,б). Внутреннюю энергию можно представить в виде суммы энергии упругих (E_{su}) и пластических (E_{sp}) деформаций. При малых энергиях конденсаторной батареи пластическая составляющая внутренней энергии равна нулю, поэтому внутренняя энергия колеблется практически от нуля до максимальных значений (рис. 5а). Увеличение энергии конденсаторной батареи приводит к появлению пластических деформаций стенки. В этом случае внутренняя энергия колеблется от энергии пластических деформаций до максимальных значений (рис. 5б). Внутренняя энергия пластических деформаций необратима и определяет величину потерь энергии в исследуемой динамической системе.

При неизменных параметрах разрядного контура C = 52 мкФ, L = 4 мкГн, R_{sh} = 0,04 Ом, l_k = 42 мм распределение энергии в исследуемой системе существенно зависит от напряжения U_0 и соответственно энергии заряда E_0, а также от частоты колебаний стенки разрядной камеры.

Частота колебаний стенки (f_s) зависит от ее диаметра D и соотношения между собственной частотой колебаний стенки (f_{s0}), парогазовой полости (f_{pg}) и частотой пробега волн в жидкости. Связь между этими величинами можно характеризовать как относительную частоту колебаний стенки (f_{rel}), определенную отношением частоты колебаний стенки (f_s) к собственной частоте ее колебаний (f_{s0}). Величина f_{s0} вычислена в результате моделирования колебаний цилиндрической стенки различных диаметров D в вакууме под действием малого начального импульса, с использованием части уравнений математической модели [24], описывающих колебания цилиндрической стенки. Как видно из рис. 6, энергия стенки разрядной камеры (E_s) существенно зависит от относительной частоты

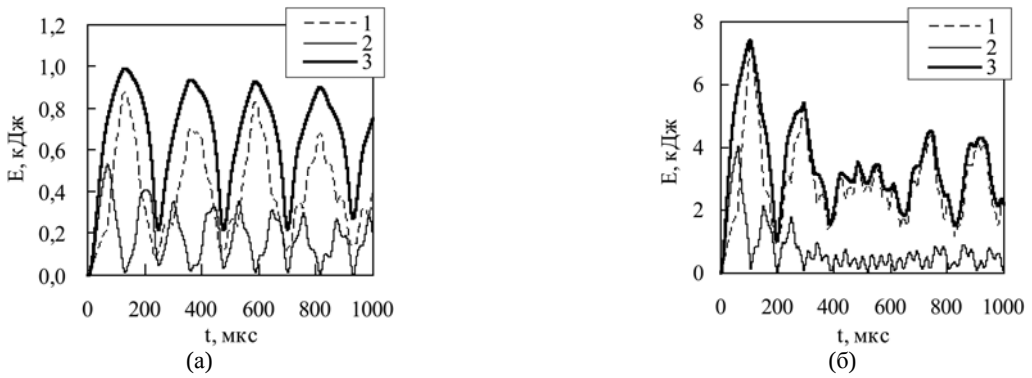


Рис. 4. Изменение внутренней (*1*), кинетической (*2*) и полной энергии (*3*) жидкости, заполняющей разрядную камеру при запасаемой энергии E_0, кДж: (а) – 2,6; (б) – 59,9.

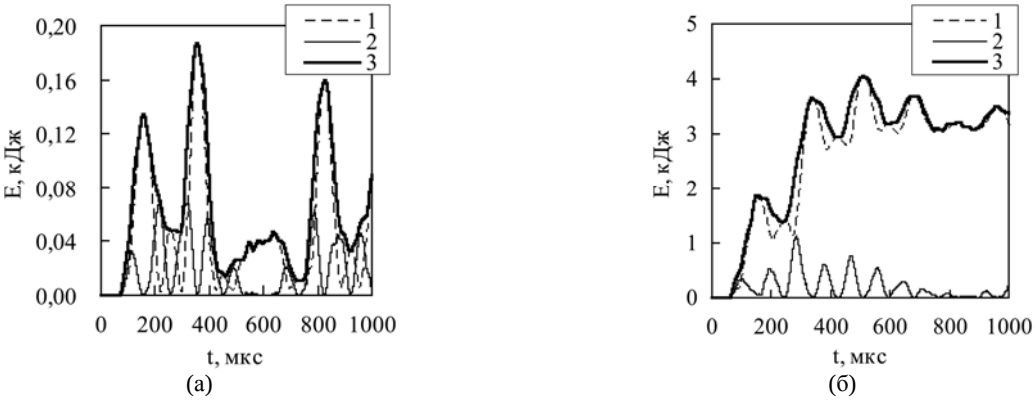


Рис. 5. Изменение внутренней (*1*), кинетической (*2*) и полной энергии (*3*) цилиндрической стенки разрядной камеры при запасаемой энергии E_0, кДж: (а) – 2,6; (б) – 59,9.

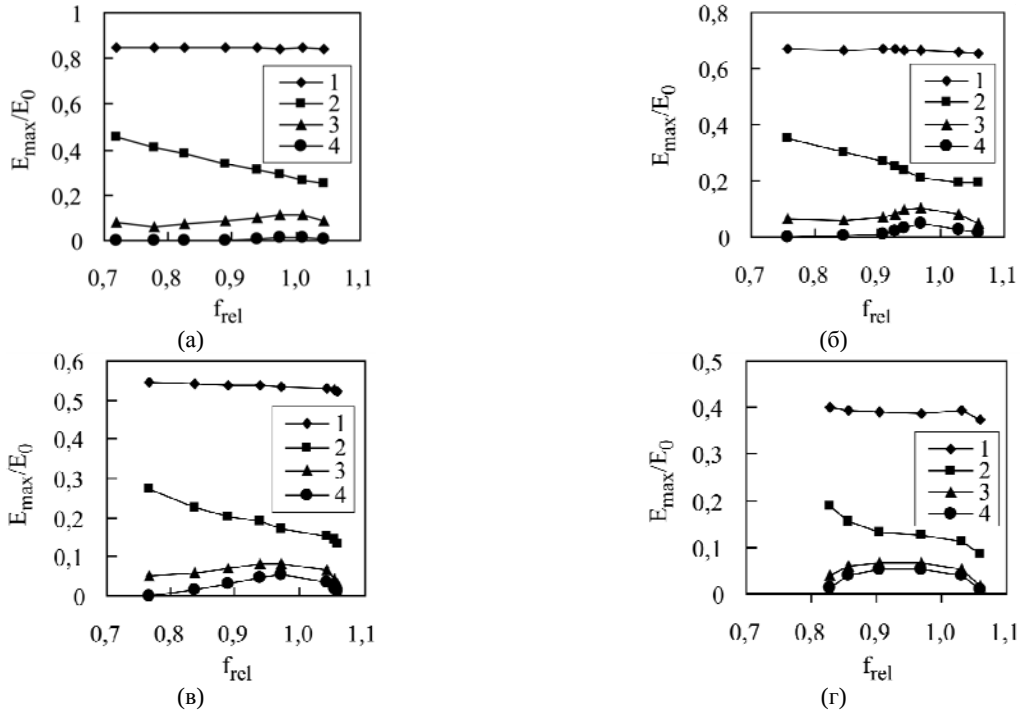


Рис. 6. Отношение максимальных величин энергии канала разряда (*1*), работы канала разряда (*2*), энергии стенки (*3*) и работы пластической деформации стенки (4) к энергии конденсаторной батареи, кДж, когда (а) – E_0 = 2,6; (б) – E_0 = 10,4; (в) – E_0 = 23,4; (г) – E_0 = 59,9.

ее колебаний (f_{rel}). Максимум E_s наблюдается вблизи резонансного режима колебаний, когда f_{rel} близка к единице. Величина f_{rel}, соответствующая максимуму E_s ($(f_{rel})_{max}$), меньше единицы, что свидетельствует о поглощении энергии в результате пластической деформации цилиндрической стенки разрядной камеры [27]. Чем меньше $(f_{rel})_{max}$, тем больше затраты энергии на пластическую деформацию (E_{sp}), возрастающие с увеличением энергии, запасаемой в конденсаторной батарее E_0.

В пределах изменения U_0 от 10 до 48 кВ (E_0 от 2,6 до 59,9 кДж) соотношения между максимальными значениями работы канала разряда $(A_k)_{max}$,

энергии стенки $(E_s)_{\max}$ и работы пластической деформации $(A_p)_{\max}$ пропорциональны энергии канала разряда E_k. Относительная энергия, выделенная в канале разряда, уменьшается при увеличении энергии E_0 приблизительно по степенной зависимости от 85 до 38% энергии заряда E_0. При больших E_0 62% энергии заряда поглощается в активных сопротивлениях разрядной цепи, не достигая канала разряда. Следовательно, для уменьшения потерь энергии в разрядном контуре необходимо согласовывать сопротивление канала разряда R_{ck} и сопротивление остальной части контура R_{sh}.

Можно рассмотреть два способа уменьшения потерь энергии заряда в разрядном контуре. Первый из них связан с непосредственным уменьшением активного сопротивления R_{sh}, а второй – с увеличением сопротивления канала разряда R_{ck}.

Учитывая автомодельность процесса расширения канала разряда [5, 12], его сопротивление можно увеличить за счет увеличения расстояния между электродами, если разряд инициируется самопробоем воды, или увеличив длину микропроводника, инициирующего разряд. Увеличение расстояния между электродами приводит к возрастанию потерь энергии на формирование канала разряда [4], и это обстоятельство необходимо учитывать.

Для проверки эффективности этих методов рассмотрены два варианта изменения параметров разрядного контура. В первом из них сопротивление R_{sh} уменьшили до 0,01 Ом без изменения остальных параметров. Это позволяет увеличить энергию канала разряда от 38 до 60% энергии конденсаторной батареи E_0. В среднем в такой же степени увеличивается работа канала и энергия, передаваемая стенке ударными волнами. Относительная частота резонансных колебаний стенки $(f_{rel})_{\max}$ изменилась от 0,93 до 0,9.

Во втором варианте, в дополнение к первому изменению параметров контура (R_{sh} = 0,01 Ом), расстояние между электродами l_k увеличили от 42 до 63 мм. Это увеличило энергию канала разряда от 60 до 73% энергии конденсаторной батареи E_0. После изменения этих двух параметров разрядного контура энергия канала разряда E_k, работа расширения канала A_k и энергия стенки E_s увеличились приблизительно в два раза, что демонстрирует эффективность применения рассмотренных способов для более полного использования энергии конденсаторной батареи.

Необходимо отметить, что распределение энергии конденсаторной батареи в разрядном контуре практически не зависит от формы разрядной камеры, если расстояние от канала разряда до окружающих его поверхностей настолько велико, что отраженные от них волны не успевают оказывать влияние на процесс выделения энергии в канале разряда. Это также соответствует выводам работ [19, 24]. Данное условие удовлетворяется для значений параметров рассмотренной системы, если расстояние от оси канала разряда до ближайшей стенки камеры более 40 мм, что выполняется во многих практически важных случаях. Следовательно, рассмотренные способы перераспределения энергии конденсаторной батареи в разрядном контуре являются достаточно универсальными для повышения эффективности ее использования.

ВЫВОДЫ

Результаты проведенного исследования демонстрируют важность комплексного анализа баланса энергии в электроразрядной системе от ее источника до конечного элемента (стенки разрядной камеры) и позволяют сделать следующие основные выводы.

1. Волновые процессы в жидкости и твердом теле оказывают определяющее влияние на режим взаимодействия канала разряда и стенки разрядной камеры, формирующий частоты их вынужденных колебаний. При совпадении частот колебаний канала разряда (впоследствии парогазовой полости) и стенки разрядной камеры возникает резонансный режим колебаний, тогда энергия упругих деформаций стенки достигает максимума, не превышающего 12% энергии конденсаторной батареи. Если колебания происходят в противофазе, то энергия стенки не превышает 7% энергии конденсаторной батареи.

2. Энергия, передаваемая ударными волнами от канала разряда стенке разрядной камеры тем больше, чем больше отношение активного сопротивления канала к активному сопротивлению остальных элементов разрядного контура. Если энергия конденсаторной батареи не превышает 5 кДж, то активное сопротивление канала разряда, как правило, составляет существенно большую часть полного сопротивления разрядного контура, но при большей энергии необходимо принимать специальные меры для увеличения сопротивления канала разряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гулый Г.А. *Оборудование и технологические процессы с использованием электрогидравлического эффекта*. М.: Машиностроение, 1977. 320 с.
2. Мериин Б.В. *Электрогидравлическая обработка машиностроительных изделий*. Л.: Машиностроение, 1985. 119 с.
3. Голенков В.А., Дмитриев А.М., Кухарь В.Д., Радченко С.Ю. *Специальные технологические процессы и оборудование обработки давлением*. М.: Машиностроение, 2004. 464 с.

4. Кривицкий Е.В., Шамко В.В. Переходные процессы при высоковольтном разряде в воде. Киев: Наукова думка, 1979. 208 с.

5. Наугольных К.А., Рой Н.А. *Электрические разряды в воде*. М.: Наука, 1977. 151 с.

6. Вовченко А.И., Богуславский Л.З., Мирошниченко Л.Н. *Технічна електродинаміка*. 2010, (5), 69–74.

7. Щерба А.А., Иващенко Д.С., Супруновская Н.И. *Технічна електродинаміка*. 2013, (3), 3–11.

8. Щерба А.А., Супруновская Н.И. *Технічна електродинаміка*. 2014, (3), 12–18.

9. Kosenkov V.M., Bychkov V.M., Zhekul V.G. and Poklonov S.G. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2013, **49**(3), 241–246.

10. Kosenkov V.M., Bychkov V.M., Zhekul V.G. and Poklonov S.G. *Tech Phys Lett+*. 2012, **38**(5), 446–449.

11. Косенков В.М., Каменская Л.А. *Акустичний вісник*. 2001, (2), 47–53.

12. Иванов В.В., Рыбка О.М., Царенко П.И. и др. *Энергетическое оборудование высоковольтных импульсных установок*. Сборник научных трудов. Киев: Наукова думка, 1985. С. 5–23.

13. Барбашова Г.А. *Теория, эксперимент, практика электроразрядных процессов*. Сборник научных трудов. Киев: Наукова думка, 1992. С. 43–48.

14. Барбашова Г.А., Косенков В.М. *Теория, эксперимент, практика электроразрядных технологий*. Межвед. сборник научных трудов. Вып. 3. Николаев: Атолл, 2000. С. 32–36.

15. Барбашова, Г.А., Косенков. В.М. *ПМТФ*. 2001, **42**(6), 93–97.

16. Барбашова Г.А., Жирнов М.В., Косенков В.М. *Теория, эксперимент, практика электроразрядных технологий*. Межвед. сборник научных трудов. Вып. 1. Киев: Наукова думка, 1993. С. 38–44.

17. Барбашова Г.А., Иванов А.В., Каменская Л.А. *Новое в электрогидроимпульсной обработке*. Сборник научных трудов. Киев: Наукова думка, 1986. С. 20–25.

18. Косенков В.М., Каменская Л.А., Старков Н.В. *Акустический вестник*. 2005, **8**(1–2), 64–68.

19. Дубовенко К.В. *ЭОМ*. 2013, **49**(1), 30–38.

20. Golovashchenko S.F., Bessonov N.M. and Ilinich A.M. *J Mater Process Technol*. 2011, **211**, 875–885.

21. Rohatgi A., Stephens E.V., Soulami A., Davies R.W., et al. *J Mater Process Tech*. 2012, **212**, 1070–1079.

22. Kosenkov V.M., Bychkov V.M. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2015, **51**(2), 167–173.

23. Щерба А.А., Косенков В.М., Бычков В.М. *ЭОМ*. 2015, **51**(6), 71–78.

24. Косенков В.М. *ЖТФ*. 2011, **81**(10), 133–139.

25. Косенков В.М. *ПМТФ*. 2011, (4), 43–51.

26. Косенков В.М. *ЭОМ*. 2014, **50**(29, 81–90.

27. Пановко Я.Г. *Основы прикладной теории колебаний и удара*. Л.: Машиностроение, 1976. 320 с.

Поступила 05.10.15

Summary

The process of the energy conversion of capacitor banks as a result of high-voltage electrical discharge in water, filling a closed discharge chamber into the energy of plasma, liquid and solid is studied. Mathematical modeling in a coupled geometrically and physically nonlinear statement of electrodynamic, hydrodynamic, and elastic-plastic wave processes in the discharge chamber is used as the main research method. The distribution of the capacitor banks energy transferred into the plasma, liquid and solid body, through their contact boundaries, depending on the parameters of the dynamic system is determined.

Keywords: electrical discharge in water, shock wave, energy conversion, mathematical modeling, resonance.

Экспериментальные исследования электроразрядного датчика низкого давления

***А. И. Жакин, А. А. Луценко**

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Юго-Западный государственный университет», ул. 50 лет Октября, 94, г. Курск, 305040, Россия, *e-mail: zhakin@mail.ru*

Проанализированы ионизационные процессы в азотно-кислородной плазме низкого давления (10^{-3} Па < p < 1 Па) в скрещенных электрическом и магнитном полях. Приведена методика расчета ВАХ, по которой однозначно находится давление в газе. Сравнение теории с экспериментом удовлетворительное.

Ключевые слова: ион, электрон, датчик, ионизация, вольт-амперная характеристика, давление.

УДК 537.58

ВВЕДЕНИЕ

Один из эффективных методов измерения низкого давления – электроразрядные датчики, в которых основным элементом является преобразователь ПММ-32-1 [1–3]. Проблема модификации этого преобразователя (компактификация и повышение точности измерения) требует детального изучения ионизационных процессов в азотно-кислородной плазме. Работа продолжает исследования [4, 5] с целью дальнейшего анализа ионизационных процессов на основе экспериментальных данных. Показано, что теоретическое выражение для вольт-амперной характеристики (ВАХ) при различных давлениях и напряжениях согласуется с экспериментальными измерениями.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Расчеты будем проводить на примере преобразователя ПММ-32-1, в котором используются скрещенные электрическое и магнитное поля (рис. 1).

При давлениях p < 1 Па длина свободного пробега l_c значительно больше длины межэлектродного промежутка d: $l_c >> d$, поэтому движение электронов можно рассматривать в бесстолкновительной задаче. Вводя цилиндрическую систему координат (r, φ, z) (рис. 1) и используя законы сохранения энергии и момента импульса, уравнения движения электрона запишем в виде:

$$\frac{1}{2}m_e\left(\dot{r}^2+r^2\dot{\varphi}^2\right)+eU_*\ln\left(\frac{r}{R_2}\right)=E_0, \qquad (1)$$

$$m_e r^2\dot{\varphi}=\frac{1}{2}eBr^2+M_0. \qquad (2)$$

Здесь точки обозначают производные по времени t, $E(r)$, B = const – напряженности электрического и магнитного полей, m_e – масса электрона. Соотношение (1) есть интеграл энергии, в котором

$$E_0=\frac{m_e}{2}V_0^2+eU_*\ln\left(\frac{r_0}{R_2}\right),\ U_*=\frac{U}{\ln\left(R_2/R_1\right)}, \qquad (3)$$

где U – напряжение на электродах; V_0 – начальная (тепловая) скорость электрона; r_0 – начальное положение электрона. Соотношение (2) является следствием закона сохранения импульса, так что

$$M_0=m_e r_0^2\left(\omega_0-\omega_H\right),\ \omega_H=\frac{eB}{2m_e}, \qquad (4)$$

где $\omega_0=\dot{\varphi}(0)$ – начальная угловая скорость электрона; ω_H – ларморова частота.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАЕКТОРИЙ

Запишем системы (1), (2) в виде:

$$\dot{\varphi}=\omega_H+\frac{r_0^2}{r^2}\left(\omega_0-\omega_H\right),\ \dot{r}=-f(r), \qquad (5)$$

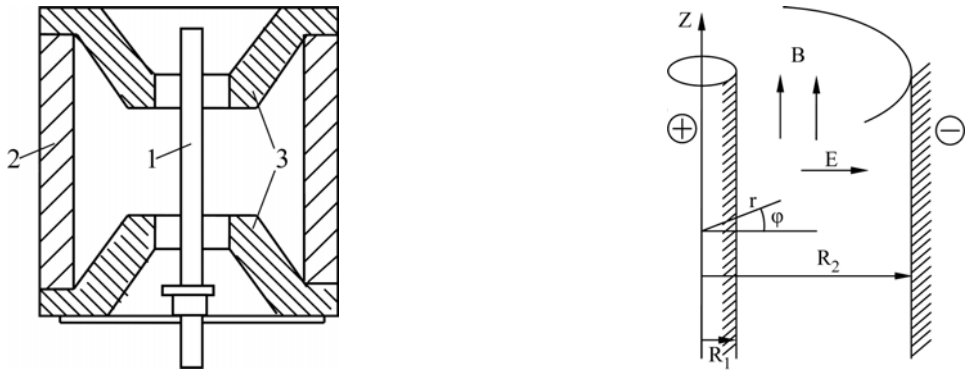
$$f(r)=\sqrt{V_0^2+V_*^2\ln\frac{r_0}{r}-r^2\left(\omega_H+\frac{r_0^2}{r^2}\left(\omega_0-\omega_H\right)\right)^2},$$

$$V_*=\sqrt{\frac{2eU_*}{m_e}}. \qquad (6)$$

Из (5) следует, что $\dot{r}<0$, то есть электрон приближается с течением времени к центральному электроду (аноду). При этом могут реализовываться два случая: при $f(R_1)$ > 0 электрон сталкивается с анодом; при $f(r_*)$ = 0, где R_1 < r_* < r_0, электрон асимптотически приближается к круговой орбите радиуса r_*, определяемого как решение уравнения:

$$V_r^2=V_0^2+V_*^2\ln\left(\frac{r_0}{r_*}\right)-$$
$$-r_*^2\left(\omega_H+\frac{r_0^2}{r_*^2}\left(\omega_0-\omega_H\right)\right)^2=0, \qquad (7)$$

© Жакин А.И., Луценко А.А., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(1), 97–102.



(а) (б)

Рис. 1. Преобразователь ПММ-32-1: (а) – схема датчика; *1* – анод; *2* – катод; *2*, *3* – магнитопровод; (б) – система координат.

где $V_r = \dot{r}$ – радиальная скорость электрона.

Очевидно, что этот случай можно реализовать лишь в достаточно больших магнитных полях (больших ларморовых частотах ω_H).

Для упрощения исследования траекторий движения электронов проведем численные оценки при следующих значениях параметров:

$$R_1 = 1 \text{ мм},\ R_2/R_1 = 6,\ U = 3 \text{ кВ},\ B = 0{,}1 \text{ Тл}. \quad (8)$$

В этом случае получаем:

$$V_* = 3{,}2\cdot 10^7 \text{ м/с},\ \ \omega_H = 0{,}878\cdot 10^{10} \text{ 1/с}. \quad (9)$$

Значения V_0, ω_0 можно оценить по средней тепловой скорости $V_0 = \left[8k_B T/\left(\pi m_e\right)\right]^{1/2}$, $\omega_0 = V_0 / R_1$ и при комнатной температуре получаем:

$$V_0 = 1{,}1\cdot 10^5 \text{ м/с},\ \ \omega_0 = 1{,}1\cdot 10^8 \text{ 1/с}. \quad (10)$$

Таким образом, можно считать $\omega_0 << \omega_H$, $V_0 << V_*$, поэтому в уравнении (7) можно опустить малые члены и записать его в приближенном виде:

$$ps\ln s = \left(s-1\right)^2, \quad (11)$$

$$p = \frac{V_*^2}{2V_H^2},\ \ s = \frac{r_0^2}{r^2},\ \ V_H = \omega_H r_0.$$

Уравнение (11) определяет значения $r = r_*$ по задаваемым параметрам V_*, V_H и начальной радиальной координаты электрона r_0. Если $r_* < R_1$, то электрон попадет на анод, если же $r_* \geq R_1$ – электрон будет на круговой орбите. Корни s_* уравнения (11) как функции параметра p и соответствующие табличные значения представлены на рис. 2.

Из этих данных видно, что при $p < 0{,}3$ корни s_* можно аппроксимировать как $s_* \approx 1 + p/\left(1-p\right)$, при $1 \leq p \leq 3$ приближенно $s_* \approx 2{,}5\ p$, наконец, при $4 \leq p \leq 6$ выполняется $s_* \approx 3\ p$, что удобно для оценочных расчетов. Таким образом, электроны, имеющие начальную координату r_0, перейдут на круговую орбиту радиуса r_*, определяемого выражением

$$r_* = r_0 / s_*\left(p\right),\ \ p = V_*^2/\left(2V_H^2\right),\ \ V_H = \omega_H r_0. \quad (12)$$

Отсюда видно, что размер r_* стремится к r_0 в сильных магнитных полях, когда для любого r_0 выполняется условие $p << 1$. Наоборот, в сильных электрических полях, когда при любых r_0 выполняется $p > 1$, $s_*(p) > 2{,}53$, то есть r_* будет меньше r_0. В этом случае начальная радиальная координата электронов r_{0*}, при которой их орбиты будут круговыми с радиусом центрального электрода $r_* = R_1$, будет определяться уравнением:

$$r_{0*} = s_*\left(p_*\right)R_1,\ \ p_* = V_*^2/\left(2V_{H_2}^2\right),\ \ V_{H*} = \omega_H r_{0*}. \quad (13)$$

При этом все электроны, которые в начальный момент времени имели радиальные координаты $r_0 < r_{0*}$, будут поглощаться центральным электродом (анодом, если пренебрегать ударной эмиссией электронов из анода).

Соотношения (12), (13) позволяют проанализировать электронные орбиты следующим образом. В слабых электрических полях, когда при любых r_0 выполняется $p \leq 0{,}1$, электронные орбиты будут круговыми с радиусами, близкими к начальной координате r_0. В этом случае ионизация нейтральных молекул происходит равномерно во всем межэлектродном промежутке. С ростом напряжения на электродах, когда при любых r_0 $p \geq 0{,}5$, электроны смещаются к центральному электроду. Наиболее удаленные от анода электроны, имеющие начальную координату $r_0 = R_2$, сместятся на орбиту радиуса R_*, определяемого как

$$R_* = R_2 / s_*\left(p_2\right),$$
$$p_2 = V_*^2/\left(2V_{H_2}^2\right),$$
$$V_{H_2} = \omega_H R_2. \quad (14)$$

Разность

$$\delta = R_* - R_1 = R_2 / s_*\left(p_2\right) - R_1 \quad (15)$$

будет определять толщину ионизационной зоны, то есть ширину прианодного слоя, где происходят ионизационные реакции (см. ниже).

Для приведенных выше оценочных значений ($R_1 = 1$ мм, $R_2/R_1 = 6$, $U = 3$ кВ, $B = 0{,}1$ Тл) имеем $p_2 = 0{,}184$, $R_* = 4{,}9$ мм, то есть толщина ионизационной зоны $\delta = 3{,}9$ мм. При этом максималь-

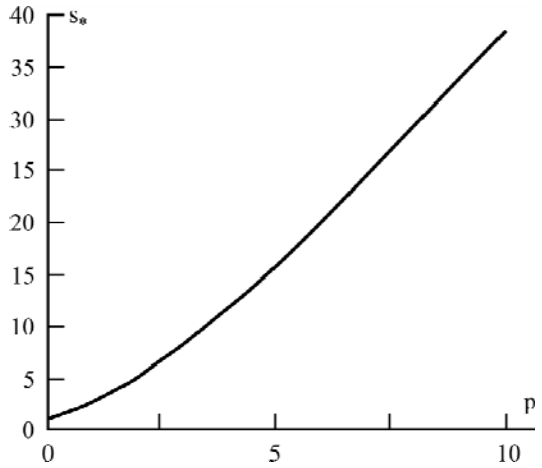


Рис. 2. График и табличные значения функции $s_*(p)$, определяемой уравнением (11).

p	0,1	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	5	6	10
s_*	1,1	1,63	2,53	3,68	5,03	6,54	8,18	9,93	11,78	15,7	19,89	38,47

ная круговая скорость движения электронов в ионизационной зоне будет оцениваться как $V_{H*} = \omega_H R_* = 4,3 \cdot 10^7$ м/с, что более чем на 2 порядка больше тепловой скорости электронов (10). Так как частота столкновений ионов с нейтральными атомами оценивается как $\nu = V_{H*} / l_c$, то ясно, что скорость ионизации электронов разряженного газа резко увеличится.

ИОНИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Сухой воздух можно считать азотно-кислородной смесью газов, основные ионизационные процессы в которой при комнатных температурах и в допробойных полях происходят по схеме [6–8]:

$$\mathrm{M} + e^- \to \mathrm{M}^+ + e^- + e^-\left(K_1\right), \qquad (16)$$

$$\mathrm{O}_2 + \mathrm{M} + e^- \to \mathrm{O}_2^- + \mathrm{M}\left(K_2\right), \qquad (17)$$

$$\mathrm{O}_2^- + \mathrm{M} \to \mathrm{O}_2 + \mathrm{M} + e^-\left(K_3\right), \qquad (18)$$

$$\mathrm{O}_2 + e^- \to \mathrm{O}^- + \mathrm{O}\left(K_4\right), \qquad (19)$$

$$\mathrm{O}^- + \mathrm{M} \to \mathrm{O} + \mathrm{M} + e^-\left(K_5\right), \qquad (20)$$

$$\mathrm{O}^- + \mathrm{O}_2 \to \mathrm{O}_2^- + \mathrm{O}\left(K_6\right), \qquad (21)$$

где K_i (i = 1,…,6) – константы скоростей реакций, M – молекулы O_2, N_2.

В силу распределения электронов по энергиям необходимо учитывать рекомбинацию низкоэнергетических электронов с положительными ионами:

$$\mathrm{M}^+ + e^- \to \mathrm{M}\left(\alpha_{1e}\right). \qquad (22)$$

Вводя обозначение c_0 для M, c_2 – O_2, n_e – e^-, n_1 – M^+, n_2 – O_2^-, n_4 – O^- – для скоростей реакций (16)–(22), получим следующие выражения:

$$\dot{\xi}_e = \dot{\xi}_1 + K_3 c_0 n_2 + K_5 c_0 n_4 - K_4 c_2 n_e - K_2 c_0 c_2 n_2,$$

$$\dot{\xi}_1 = K_1 c_0 n_e - \alpha_{1e} n_1 n_e,$$

$$\dot{\xi}_2 = K_2 c_0 n_e + K_6 c_2 n_4 - K_3 c_0 n_2,$$

$$\dot{\xi}_4 = K_4 c_2 n_e - K_5 c_0 n_4 - K_6 c_2 n_4.$$

Электрический ток формируется ионами $\mathrm{O}_2^-, \mathrm{O}^-$ и электронами, попадающими на центральный электрод, а также положительными ионами M^+, попадающими на катод. Отметим, что ионизационные процессы происходят в ионизационной области $R_1 < r < R_1 + \delta = R_*$. В силу того что при рассеянии электронов и ионов в радиальном направлении движение зарядов бесстолкновительное, можно считать, что их концентрация в ионизационной зоне изменяется слабо. Поэтому задачу будем решать в предположении постоянства концентраций c_0, c_2, n_e, n_1, n_2, n_4 в ионизационной зоне.

Опишем кратко схему расчета. Исходим из основного уравнения баланса зарядов:

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}_k = \dot{\xi}_k \quad \left(k = e,\ 1,\ 2,\ 4\right), \qquad (23)$$

где n_k – объемная концентрация ионов k-го сорта, $\vec{j}_k$ – их ток.

Балансовые уравнения составим следующим образом. Умножая (23) на rdr и интегрируя по слою $R_1 < r < R_*$, с учетом граничных условий

$$r = R_1: \ j_e = j_{e*}, \ \ j_1 = 0, \ \ j_i = j_{i*}\left(i = 2, 4\right), \qquad (24)$$

$$r = R_*: \ j_e = 0, \ \ j_1 = j_{1*}, \ \ j_2 = j_4 = 0, \qquad (25)$$

с точностью до линейных членов по толщине слоя δ, будем иметь:

$$\dot{n}_e = -j_{e*} / \delta + K_e n_e + K_{30} n_2 + K_{50} n_4 - \alpha_{1e} n_1 n_e, \qquad (26)$$

$$\dot{n}_1 = -j_{1*} / \delta + K_{10} n_e - \alpha_{1e} n_1 n_e, \qquad (27)$$

$$\dot{n}_2 = -j_{2*} / \delta + K_{220} n_e + K_{62} n_4 - K_{30} n_2, \qquad (28)$$

$$\dot{n}_4 = -j_{4*} / \delta + K_{40} n_e - K_{65} n_4, \qquad (29)$$

где точка над переменными обозначает производную по времени при обозначениях:

$$K_e = K_{10} - K_{42} - K_{220},$$
$$K_{220} = K_2 c_2 c_0,$$
$$K_{65} = K_{50} + K_{62}, \qquad (30)$$
$$K_{ij} = K_i c_j \left(i = 1, 3, 4-6;\ j = 0, 2\right). \qquad (31)$$

С физической точки зрения величины $K_e^{-1} = \tau_{2e}$, $K_{220}^{-1} = \tau_{3e}$, $K_{65}^{-1} = \tau_4$, $K_{ij}^{-1} = \tau_{ij}$ определяют характерное время генерации соответствующих ионов в реакциях (16)–(21). Например, параметр τ_{2e} указывает на характерное время образования электронов в реакции парных столкновений (16), τ_{3e} – характерное время присоединения электронов к молекуле кислорода в реакции тройных столкновений (18) и т.д. Таким образом, система уравнений (25)–(29) определяет изменение концентраций ионных компонент в ионизационном слое по истечении времени.

Для замыкания системы уравнений (26)–(29) необходимо определить токи j_{e*}, j_{1*}, j_{2*}, j_{4*}.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ТОКОВ

При движении зарядов по круговым орбитам происходят их столкновения с нейтралами, а радиальное движение – бесстолкновительное. Поэтому процессы столкновений (круговые движения) можно описывать методами физической кинетики [6], а в радиальных движениях процессами столкновений можно пренебречь.

Для определенности рассмотрим столкновения электронов. Введем число электронов dN_e в элементарном объеме dV в интервале скоростей $\left(\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v}\right)$ в направлении телесного угла $d\Omega$ как

$$dN_e = n_e f dV d^3\vec{v} d\Omega,$$

где f – функция распределения, нормированная на 1, n_e – объемная концентрация электронов, $d^3\vec{v}$ – элемент объема в пространстве скоростей.

Объем dV запишем как $dV = dSdr$, где элемент площади dS ориентирован перпендикулярно радиальному направлению. За время dt элемент dS пересекут электроны, находящиеся в интервале (r, $r + dr$), где $dr = v_r dt$, v_r – радиальная компонента скорости электрона после процесса рассеяния. Таким образом, после столкновения за время dt электроны попадут в объем $dV = dSv_r dt$. Вероятность dW столкновения электронов с нейтралами в объеме dV согласно геометрическому распределению запишется как $dW = dS_0 / dS$. Здесь dS_0 – площадь, занимаемая частицами, которая определяется как $dS_0 = \sigma dN_0$, где σ – полное сечение столкновений, $dN_0 = c_0 dV$ – число нейтралов в dV, c_0 – их частичная концентрация. По определению, число рассеянных электронов в dV выражается в виде $dN_{e,\text{расс}} = dWdN_e$, а плотность тока в интервале скоростей $\left(\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v}\right)$ в направлении телесного угла $d\Omega$ определяется как

$$dj_{e*} = dN_{e,\text{расс}} / \left(dS\ dt\right) = \left(\sigma v_r f d^3\vec{v} d\Omega\right) dr c_0 n_e. \qquad (32)$$

Интегрируя по углам Ω_+, определяющим радиальное направление, по всем скоростям и по толщине ионизационного слоя, из (32) получим:

$$j_{e*} = \kappa_e c_0 n_e, \qquad (33)$$

$$\kappa_e = \int_{R_1}^{R_*} \left(\int_{\Omega_+} \int_{-\infty}^{\infty} \sigma v_r f d^3\vec{v} d\Omega \right) dr. \qquad (34)$$

Параметр κ_e, по существу, определяет скорость захвата электронов анодом, и для его вычисления необходимо решать квантово-механическую задачу о рассеянии электрона на атоме.

Аналогичным образом записывается плотность токов ионов M^+, O_2^-, O^-:

$$j_{i*} = \kappa_i c_0 n_1 \quad \left(i = 1, 2, 4\right). \qquad (35)$$

С ростом напряженности электрического поля угловой разброс скоростей уменьшается, поэтому естественно считать, что скорости захвата электронов κ_e и отрицательных ионов κ_2, κ_4 в первом приближении линейно зависят от напряжения на электродах:

$$\kappa_e = b_e U, \quad \kappa_i = b_i U \quad \left(i = 2, 4\right), \qquad (36)$$

где b_e, b_2, b_4 – экспериментально определяемые константы, а напряжение U должно удовлетворять условию $U > U_*$, где U_* – напряжение, при котором инициируются реакции (16), (17) (напряжение зажигания разряда).

Относительно скорости захвата положительных ионов κ_1 отметим следующее. Если площадь катода значительно больше площади анода, то все положительные ионы разряжаются на катоде, и в этом случае k_1 = const. В противном случае коэффициент k_1 также определяется выражениями типа (36).

ВЫЧИСЛЕНИЕ ВАХ

В стационарном случае система уравнений (26)–(31) имеет решение:

$$n_e = n_* \equiv \frac{K_* k_1}{\left(K_{10} - K_*\right)\delta},$$

$$n_i = G_i n_*, \quad \left(i = 1, 2, 4\right), \qquad (37)$$

$$G_1 = \frac{K_{10}\delta}{k_1 c_0 + \alpha_{1e} n_* \delta},$$

$$G_2 = \frac{\left(K_{62}G_4 + K_{220}\right)\delta}{K_{30}\delta + k_2 c_0},$$

$$G_4 = \frac{K_{42}\delta}{K_{65}\delta + k_4 c_0}, \qquad (38)$$

$$K_* = K_{10} + K_{30}G_2 + K_{50}G_4 - K_{220} - K_{42} - k_e c_0 / \delta. \quad (39)$$

Используя эти соотношения, для полного тока получаем:

$$J = \left[S_1\left(k_e + G_2 k_2 + G_4 k_4\right) + S_* G_1 k_1\right] c_0 n_*, \quad (40)$$

где S_1 – площадь поверхности анода; S_* – поверхности радиуса $R_* = R_1 + \delta$.

В силу того что концентрация молекул азота и кислорода c_0 зависит от давления по уравнению состояния идеального газа $c_0 = \beta p$, $\beta = 1/(k_B T)$, выражение (40) определяет однозначную зависимость полного тока от давления в газе.

Для концентрации молекул кислорода имеем аналогичное соотношение $c_2 = \eta_2 \beta p$, где η_2 – доля кислорода в газе. Учитывая эти соотношения, константы, входящие в (30), (31), (37)–(39), можно записать в виде:

$$K_{ij} = \kappa_{ij} p, \;\; K_{220} = \kappa_{220} p^2, \qquad (41)$$

$$G_1 = \frac{\kappa_{10}\delta p}{k_1 \beta p + \alpha_{1e} n_* \delta},$$

$$G_2 = \frac{\left(\kappa_{62}G_4 + \kappa_{220} p\right)\delta}{\kappa_{30}\delta + k_2 \beta},$$

$$G_4 = \frac{\kappa_{42}\delta}{\kappa_{65}\delta + k_4 \beta}, \qquad (42)$$

$$K_* = \left(\kappa_{10} + \kappa_{30}G_2 + \kappa_{50}G_4 - \kappa_{42} - k_e \beta / \delta\right) p - \kappa_{220} p^2, \quad (43)$$

$$K_{10} - K_* = \left(\kappa_{42} + k_e \beta / \delta - \kappa_{30}G_2 - \kappa_{50}G_4\right) p + \kappa_{220} p^2. \quad (44)$$

Отсюда видно, что G_4 = const, а при низких давлениях, когда квадратичными членами по давлению можно пренебречь, будет выполняться $G_1 \sim p$, G_2 = const, n_* = const. В этом случае вольт-амперная характеристика (40) с учетом (36) записывается как:

$$J = ApU, \qquad (45)$$

$$A = S_1 \beta \left(b_e + G_2 b_2 + G_4 b_4\right)$$

$$\frac{\left(\kappa_{10} + \kappa_{30}G_2 + \kappa_{50}G_4 - \kappa_{42} - k_e \beta / \delta\right) k_1}{\left(\kappa_{42} + k_e \beta / \delta - \kappa_{30}G_2 - \kappa_{50}G_4\right)\delta},$$

$$G_4 = \frac{\kappa_{42}\delta}{\kappa_{65}\delta + k_4 \beta}, \quad G_2 = \frac{\kappa_{62}G_4\delta}{\kappa_{30}\delta + k_2 \beta}.$$

Таким образом, в отсутствие насыщения по току и при идеальности газа полный ток линеен по напряжению, а при сверхнизких давлениях – линеен и по давлению.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Измерения давления производились в вакуумной камере TVM-4025 производства TOYO Communication equipment. Измерялись ВАХ при различных давлениях. Геометрические параметры датчика и напряженность магнитного поля даны в (8). Результаты измерений представлены на рис. 3. Из графиков видно, что ВАХ являются кусочно-линейными функциями, причем скачки токов дискретны и возрастают с ростом давления. Токовые скачки обусловлены ионизацией молекул пара форвакуумного масла, о чем свидетельствует выделение углеродной сажи на электродах. Как видно из графиков 3–6, наилучшее соответствие ВАХ с теоретической формулой (40) имеет место при давлениях менее 0,011 Па. При этом с уменьшением давления возрастает напряжение, при котором наблюдаются токовые скачки. Связано это с тем, что при низких давлениях в вакуумную камеру проникает более легкая фракция форвакуумного масла, у молекул которой энергия ионизации выше высокомолекулярных молекул.

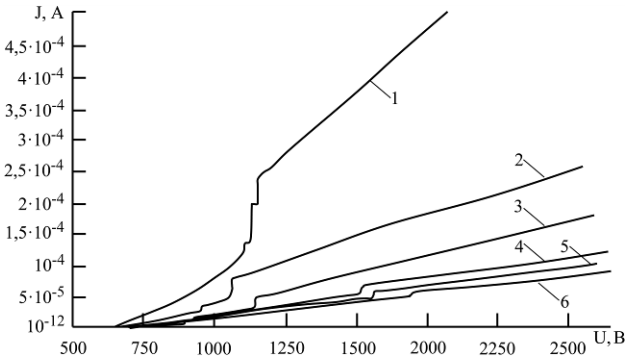


Рис. 3. ВАХ при различных давлениях в вакуумной камере: *1* – p = 365 Па; *2* – 0,0213 Па; *3* – 0,011 Па; *4* – 0,0086 Па; *5* – 0,0071 Па; *6* – 0,006 Па.

Приведенные экспериментальные данные позволяют сделать некоторые выводы относительно ионизационных процессов. Действительно, условия G_1 = const, k_1 = const в (37)–(44) означают, что концентрация электронов в ионизационном слое $R_1 < r < R_1 + \delta$ постоянна, $n_e = n_*$ = const. Далее условия G_1 = const, G_2 = const показывают незначительность тройных ионизационных столкновений, определяемых реакцией (17). Наконец, из положительности коэффициента A в (45) следует выполнение неравенств:

$$\kappa_{10} + \kappa_{30}G_2 + \kappa_{50}G_4 > \kappa_{42} + k_e \beta / \delta,$$

$$\kappa_{42} + k_e \beta / \delta > \kappa_{30}G_2 + \kappa_{50}G_4.$$

Отсюда видно, что в реакциях (16)–(21) основную роль играет ударная ионизация нейтральных

молекул электронами согласно (16) и захват электронов молекулами кислорода согласно реакции (19).

ВЫВОДЫ

1. Теоретические и экспериментальные исследования показывают, что при низких давлениях $p < 0{,}01$ Па вольт-амперная характеристика линейна по давлению и напряжению на электродах.

2. Основную роль в ионизационных процессах при низких давлениях $p < 0{,}01$ Па играют ударная ионизация нейтральных молекул электронами и захват электронов молекулами кислорода.

3. При высоких давлениях $p \geq 1$ Па величина полного тока есть взаимнооднозначная нелинейная функция давления в газе.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. СССР № 771487. Дворянков В.Л., Лазебников Ю.Е. *Вакуумметр*. Опубл. 15.10.80. Бюл. № 38.
2. А.с. СССР № 697850. Биршерт А.А., Григорьев А.М., Творогов И.В., Абрамович С.М. и Берман Л.Г. *Ионизационный вакуумметр*. Опубл. 15.11.79. Бюл. № 42.
3. А.с. СССР SU № 1472777. Пенчко Е.А., Костин Л.А. *Ионизационный вакуумметр*. Опубл. 15.04.89. Бюл. № 14.
4. Жакин А.И., Луценко А.А. *ЭОМ*. 2012, **48**(2),79–85.
5. Жакин А.И., Богомазов Р.Ю. *ЭОМ*. 2012, **48**(3), 88–92.
6. Мацаканян А.Х., Найдис Г.В. *Химия плазмы*. Сб. статей. Вып. 14 (Под ред. Б.М. Смирнова), М.: Энергоиздат, 1987. 296 с.
7. Мацаканян А.Х., Найдис Г.В., Солозобов Ю.М. *Теплофизика высоких температур*. 1986, **24**(6), 1060–1066.
8. Мак-Ивен М., Филипс Х. *Химия атмосферы*. Пер. с англ. М.: Мир, 1978. 2014 с.

Поступила 15.10.15
После доработки 25.11.15

Summary

The analysis of plasma chemical reactions in nitrogen–oxygen plasma with low pressure (10^{-3} Pa $< p <$ 1 Pa) is presented. A set of equations is proposed to find the VAC. It is shown that there is a possibility to determine identically the pressure in some gas through measuring the AC. The comparison between theory and experiment is satisfactory.

Keywords: ion, electron, detector, ionization, volt-ampere characteristic, pressure.

Контроль параметров ультразвуковых систем микросварки соединений высокой плотности

И. Б. Петухов

ОАО «Планар-СО»,
Партизанский пр. 2, г. Минск, 220033, Республика Беларусь, e-mail: petuchov@kbtem.by

Предложены методики автоматизированного контроля амплитуды и импеданса ультразвуковых систем микросварки, использующие бесконтактные методы регистрации отраженного луча лазера от движущейся поверхности, позволяющие оптимальным образом согласовать элементы ультразвуковых систем в диапазоне частот 50–120 кГц и обеспечить высокое качество и воспроизводимость свойств микросварных соединений высокой плотности (с шагом до 90 мкм). Данные методики применимы как для оперативной, так и периодической диагностики ультразвуковых сварочных систем оборудования присоединения выводов, поскольку не требуют трудоемкой разборки сварочной головки и использования стендового оборудования.

Ключевые слова: ультразвуковые системы, микросварка, соединения высокой плотности.

УДК 621.396.6

ВВЕДЕНИЕ

Прогрессирующая микроминиатюризация электронных компонентов и создание функционально сложных микроэлектронных устройств, в частности 3D-интегральных микросхем и многокристальных модулей, вызвали особые проблемы в области формирования микросварных соединений. Одна из основных задач микросварки при сборке данных изделий – обеспечение большого числа (от 100 до 1000) надежных проволочных межсоединений с учетом разновысотности уровней микросварки между компонентами и уменьшения размеров контактных площадок активных структур из-за высокой степени интеграции. Для обеспечения размеров микросварных соединений высокой плотности с размерами контактных площадок на кристалле от 55x55 до 65x65 мкм и с шагом между соседними контактными площадками 20–30 мкм необходимо использовать проволоку малого диаметра (17–25 мкм), что предъявляет особые требования к настройке сборочного оборудования [1].

Уменьшение размеров контактных площадок на кристаллах интегральных схем требует прецизионной работы ультразвуковых систем (УЗС) микросварки, поскольку подводимые электрические колебания от генератора преобразуются ультразвуковым преобразователем (УЗП) в механические колебания на частоте резонанса УЗП и должны без потерь передаваться в зону сварки проволочных выводов. Поэтому требуются точный контроль параметров УЗС микросварки и оптимальное согласование рабочего инструмента с УЗП, поскольку УЗП с инструментом представляет собой электромеханическую резонансную систему, параметры которой (частота и входной импеданс) могут изменяться в процессе работы, например при изменении статического усилия на УЗП. Поэтому для поддержания частоты резонанса все современные УЗ генераторы содержат встроенную фазовую автоподстройку частоты (ФАПЧ) и устройства компенсации изменения входного импеданса.

Термозвуковая микросварка методом «шарик-клин» в настоящее время является самым быстродействующим процессом присоединения проволочных выводов к контактным площадкам интегральных схем, который обеспечивает высокую плотность соединений. До 95% изготавливаемых в мире микросхем используют золотую проволоку для обеспечения надежных межсоединений между кристаллом и выводной рамкой. Быстрое развитие технологии сверхбольших интегральных схем и уменьшение размеров контактных площадок потребовало использование проводников диаметром менее 20 мкм и соответственно высокой воспроизводимости образуемых шариков [2].

Для создания микросварных соединений высокой плотности в УЗС термозвуковой сваркой применяют УЗ преобразователи повышенной частоты (с частотой резонанса более 100 кГц), что позволяет повысить производительность за счет сокращения времени сварки, а также уменьшить температуру зоны сварки. Возможность снижения температуры зоны микросварки особенно актуальна при сборке приборов на полимерных носителях, например кредитных карт, SIM карт и т.п. Такие УЗП характеризуются малыми амплитудами колебаний и повышенной чувствительностью к изменению нагрузки [3].

Контактные измерители вибраций иногда используют для настройки в резонансный режим работы УЗ систем микросварки. Однако такие

© Петухов И.Б., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(1), 103–107.

приборы позволяют осуществлять лишь периодический контроль амплитуды колебаний УЗ инструментов в процессе выполнения технологических операций, что затрудняет точную настройку технологического оборудования, приводит к выполнению технологической операции при неоптимальных режимах и увеличивает процент дефектных изделий. Недостаток данного метода измерения вибраций – зависимость показаний прибора от усилия нагружения щупа датчика [4].

Очень важным моментом настройки УЗ колебательной системы микросварки является корректная установка микроинструмента в зажиме – так называемый «вылет» инструмента. Необходимо, чтобы собственные частоты продольных колебаний УЗ преобразователя и изгибных колебаний инструмента совпадали. В противном случае резонансная частота примет какое-то промежуточное значение и в месте сопряжения увеличится реакция нагрузки (за счет реактивных составляющих), что может вызвать нарушение согласования преобразователя с инструментом и снижение амплитуды колебаний на рабочем торце инструмента. Рост требований к производительности оборудования и уменьшение размеров контактных площадок на кристаллах требуют прецизионной работы УЗ системы и тщательного согласования УЗП с УЗГ, поскольку подводимые электрические колебания от УЗГ преобразуются УЗП в механические колебания. В свою очередь, требуется согласование рабочего микроинструмента с УЗП.

Для исследования распределения амплитуды и частот колебаний вдоль УЗС микросварки применяют бесконтактный виброметр PSV-400 компании Polytec [5], являющийся наиболее передовым средством для бесконтактных измерений, визуализации и анализа колебаний различных конструкций. «Сердцем» прибора является лазерный доплеровский виброметр – высокоточный оптический датчик для определения виброскорости и амплитуды перемещения в заданной точке, принцип работы которого основан на интерференции отраженного луча лазера от движущейся поверхности с опорным лучом. Результатом интерференции двух лучей является изменение интенсивности излучения, фиксируемого фотоприемником. Это дает возможность измерения частоты колебаний от 0 Гц до 24 МГц, виброскорости от 0,02 мкм/с до 10 м/с и амплитуды колебаний от 0,1 до 100 мкм.

Цель работы – разработка методики контроля параметров УЗ колебательных систем микросварки для формирования микросварных соединений с высокой плотностью.

АВТОМАТИЗАЦИЯ КОНТРОЛЯ ПАРАМЕТРОВ УЗ СИСТЕМ МИКРОСВАРКИ

При формировании микросварных соединений высокой плотности (с шагом до 90 мкм) с использованием проволоки малого диаметра (17–25 мкм) термозвуковой микросваркой разброс диаметров исходных шариков ± 2,5 мкм с учетом погрешности позиционирования сварочной головки ± 4 мкм может привести к выходу сварного соединения за пределы контактной площадки и повреждению топологии кристалла. Необходимо учитывать, что разброс по деформации соединений шариком встык на кристалле сильно зависит от выбора геометрии рабочего торца инструмента (рис. 1), поэтому необходимо не только правильно выбирать капилляр, но и согласовывать инструмент с УЗ системой микросварки [6].

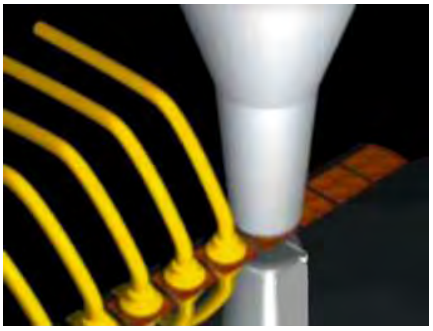


Рис. 1. Формирование микросварных соединений высокой плотности.

Для исследования распределения амплитуды в УЗ системе микросварки применяют виброметр PSV-400 с контроллером OFV-5000, оснащенным аналоговым и цифровым декодерами скорости, измерительной головкой, состоящей из сенсора виброметра PSV-I-400, высокоточного сканера и цветной видеокамеры с возможностью автофокусировки и 72-кратным увеличением. Для автоматической регистрации и записи данных виброметр соединен через блок коммутации и кабель с персональным компьютером с операционной системой Windows® XP. При скорости сканирования до 30 точек/с диапазон сканирования составлял ± 20° по осям *X*, *Y*; угловое разрешение < 0,002°, угловая стабильность < 0,01°/час.

При отражении лазерного луча движущимся объектом происходит сдвиг частоты, величина которого определяется по формуле:

$$\Delta f = \frac{2v}{\lambda},$$

где v – скорость объекта; λ – длина излучаемой волны.

Для определения скорости объекта доплеровский сдвиг частоты с известной длиной волны

определяется с помощью лазерного интерферометра. Для измерения необходимо наличие двух наложенных друг на друга пучков когерентного излучения с интенсивностью I_1 и I_2. Результирующая интенсивность определяется с учетом величины интерференционного члена по формуле:

$$I_{\downarrow}\Sigma = I_{\downarrow}1 + I_{\downarrow}2 + 2\sqrt{\left(I_{\downarrow}1 I_{\downarrow}2\right)}\cos\left(\left[2\pi\left(A_{\downarrow}\left(1-\right)\right)\right]A_{\downarrow}2\right)/\lambda,$$

где $A_1 = A(t)$ – движение объекта; A_2 = постоянная.

Для проведения экспериментальных исследований распределения амплитуды УЗ колебаний вдоль оси сварочного инструмента и проверки оптимального согласования инструмента с волноводом УЗС разработан и изготовлен стенд контроля СКК-01, принцип работы которого основан на контроле сигнала фотоприемника лазерного полупроводникового излучателя, луч которого наполовину перекрывается телом рабочего инструмента (рис. 2). В стенде применен метод прямого контроля амплитуды механических колебаний, в отличие от сложных доплеровских интерферометров, измеряющих скорость колебаний и математически пересчитывающих в амплитуду. Дополнительным преимуществом метода является его нечувствительность к отражающим свойствам поверхности инструмента.

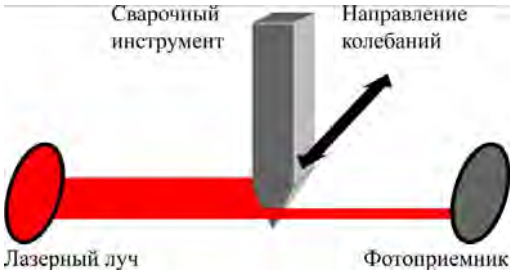


Рис. 2. Принцип работы лазерной системы контроля УЗ вибраций.

В рабочем режиме вибрация рабочего инструмента изменяет интенсивность лазерного луча, а фотоприемник регистрирует колебания УЗ частоты. Поскольку амплитуда колебаний достаточно мала (0,1–1,0 мкм), то сигнал с фотоприемника также мал и требует усиления и фильтрации. Лазерный луч модулируется на несущей частоте 1 МГц для исключения влияния внешней засветки и помех. Сфокусированный луч лазерного излучателя, попадая на рабочий инструмент, модулируется по амплитуде на УЗ частоте колебаний рабочего инструмента. Сигнал колебаний инструмента с фотоприемника поступает на прецизионный демодулятор, который выделяет полезный сигнал УЗ частоты и после фильтра низких частот с частотой среза 130 кГц поступает на пиковый детектор, выделяющий амплитудное значение (рис. 3). С помощью аналого-цифрового преобразователя и микроконтроллера пиковое значение амплитуды выводится на ЖК-дисплей. Синусоидальный сигнал УЗ колебаний после низкочастотного фильтра выводится на осциллограф для наблюдения формы и амплитуды (рис. 4).

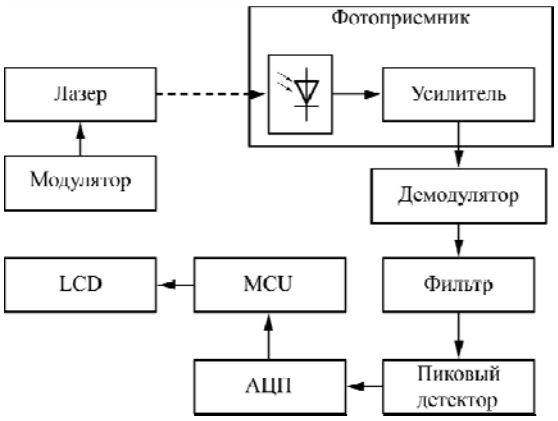


Рис. 3. Схема обработки сигнала фотоприемника стенда контроля колебаний.

Рис. 4. Стенд контроля колебаний СКК-01.

Положение УЗП с рабочим инструментом относительно луча регулируется микрометрическим винтом, приводящим в движение каретку с закрепленным УЗП, причем положение каретки и соответственно УЗП контролируется цифровым штангенциркулем. Таким образом, сдвигая положение инструмента относительно лазерного луча, можно контролировать распределения амплитуд колебаний вдоль оси инструмента.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Динамические характеристики УЗП с резонансной частотой в диапазоне 60–70 кГц проверялись на сканирующем лазерном виброметре PSV-400 Polytec. Распределение амплитуды колебания вдоль сварочного инструмента, приведенное на рис. 5, показывает, что резонансная частота системы составляет 66,2 кГц, а амплитуда колебаний инструмента – 0,25 мкм. Данная модель виброметра позволяет измерять амплитуду колебания в диапазоне до 80 кГц, а для более высокого диапазона используют

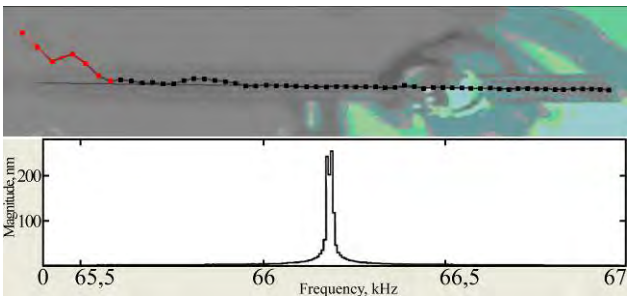


Рис. 5. Определение резонансной частоты колебаний в УЗ системе микросварки.

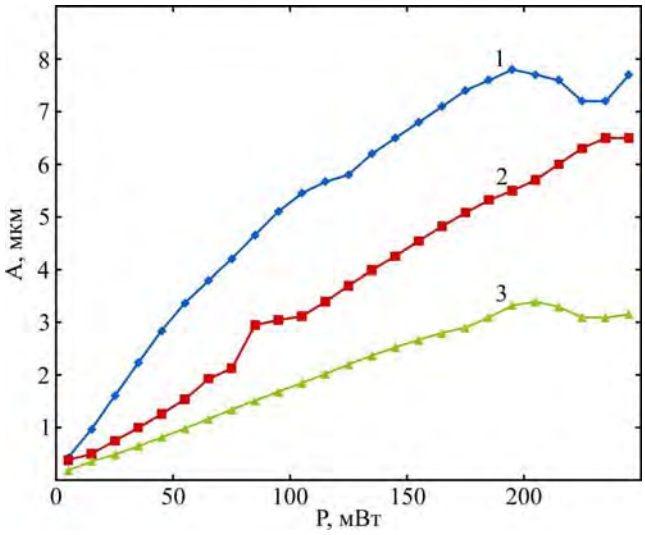


Рис. 6. Зависимости амплитуды колебаний рабочего инструмента от приложенной мощности и частоты УЗ.
1– 60 кГц и диаметр 2,0 мм; *2* – 95 кГц и диаметр 1,6 мм; *3* – 60 кГц и диаметр 1,6 мм.

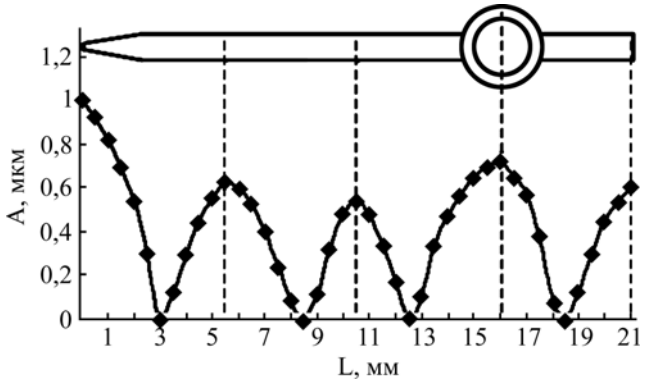
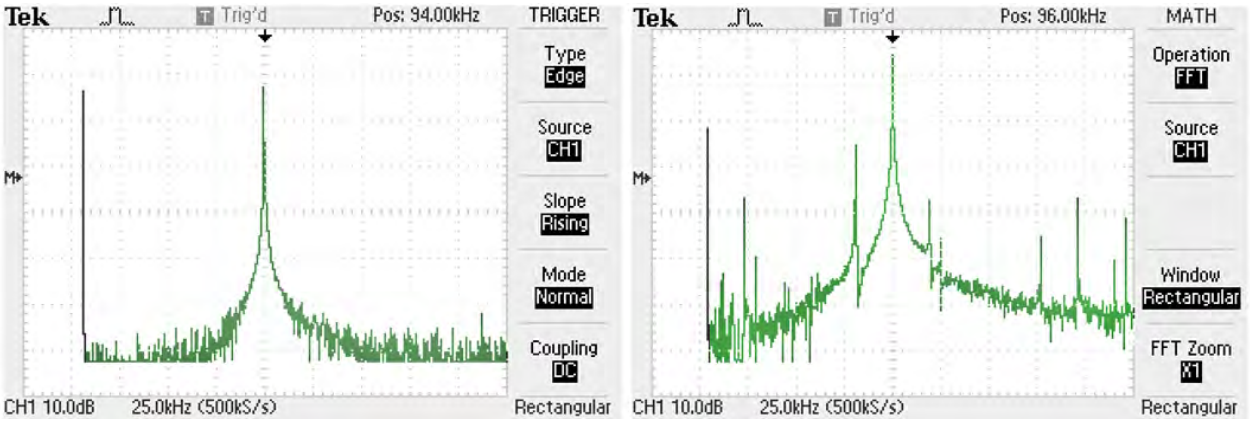


Рис. 7. Распределение амплитуды колебаний вдоль оси инструмента.



(а) (б)

Рис. 8. Спектры колебаний торца инструмента при оптимальном согласовании и рассогласовании.

другой контроллер. С помощью подобной системы определяют не только распределение колебаний вдоль оси инструмента, но и исследуют спектр колебаний.

Результаты измерения амплитуды колебаний микроинструмента от приложенной мощности ультразвука приведены на рис. 6. Амплитуда колебаний практически линейно растет с возрастанием мощности ультразвука и достигает максимума, который определяется частотой колебаний и величиной диаметра инструмента.

Распределение амплитуды колебаний инструмента типа КУТ61-50-130-21 в УЗС с УЗП с частотой резонанса 94 кГц исследовалось на лазерном стенде СКК-01. В инструменте на частоте резонанса 94 кГц возникает стоячая волна с четырьмя узловыми точками, при этом амплитуда колебаний в рабочем торце увеличивается в 1,8 раза (рис. 7).

Осциллографом фирмы Tektronix мод. TDS2024B с полосой пропускания 200 МГц исследован спектр входных сигналов (рис. 8) с помощью быстрого преобразования Фурье при оптимальном согласовании и рассогласовании инструмента с преобразователем. При рассогласовании инструмента с преобразователем, то есть при произвольном вылете инструмента, в спектре колебаний появляются гармоники (рис. 8б), расположенные в районе резонансной частоты, а выходной сигнал модулирован по амплитуде. Подобные гармоники возникают также при плохом прилегании поверхности инструмента к поверхности установочного отверстия инструмента в УЗП [7]. Из осциллограммы следует, что частота резонанса равна 96 кГц вместо 94 кГц. Модуляция сигнала колебаний торца инструмента означает сложный характер колебаний, который может привести к дестабилизации сварочного процесса. Таким образом, с помощью этого метода можно определить оптимальное согласование с инструментами различной геометрии и длины.

О качестве УЗ преобразователя можно судить по таким параметрам, как частота собственного резонанса преобразователя, сопротивление преобразователя на резонансной частоте и форма кривых модуля и фазы импеданса преобразователя. Современный УЗ пьезокерамический преобразователь характеризуется сопротивлением 10–30 Ом на резонансной частоте между 90 и 120 кГц. Низкое значение импеданса УЗП обеспечивает минимальное смещение узловых точек на инструменте, что позволяет стабилизировать сварочный процесс при формировании соединений высокой плотности.

ВЫВОДЫ

Разработанные методики автоматизированного контроля амплитуды и импеданса УЗС микросварки, использующие бесконтактные методы регистрации отраженного луча лазера от движущейся поверхности, позволяют оптимальным образом согласовать элементы УЗ систем в диапазоне частот 50–120 кГц и обеспечить хорошее качество и воспроизводимость свойств микросварных соединений высокой плотности (с шагом до 90 мкм). Данные методики применимы как для оперативной, так и периодической диагностики УЗ сварочных систем оборудования присоединения выводов, поскольку не требуют трудоемкой разборки сварочной головки и использования стендового оборудования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Integrated Interconnect Technologies for 3D Nano Electronics Systems*. Eds. M.S. Bakir, J.D. Meindl. London: Artech House, 2009. 528 p.
2. Harmann G.G. Wire Bonding in Microelectronics. NY: McGraw Hill, 3-d edition, 2010. 432 p.
3. Zhong Z., Goh K.S. *J Electron Manuf*. 2001, **10**(4), 365–371.
4. Ланин В.Л., Дежкунов Н.В., Томаль В.С. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2008, (2), 51–55.
5. Defect Detection Testing with PSV-400 and PSV-400-3D Scanning Vibrometers. http://www.polytec.com/us/applications/application-notes/general-vibrometry/
6. Ланин В.Л., Петухов И.Б. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2014, (2–3), 48–53.
7. Or S.W., Chan H.L.W., Lo V.C., Yuen C.W. *IEEE transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency control*. 1998, (6), 45–49.

Поступила 04.11.15

Summary

Techniques of the automated control of amplitude and impedance of ultrasonic systems (US) of microwelding are offered as methods of registration of the reflected beam of the laser which allow to coordinate in the optimum the image elements of US systems in a range of frequencies of 50–120 kHz and to provide high quality and reproducibility of properties of the microwelded connections of high density (with a step up to 90 microns). The offered techniques are applicable for both operative and periodic diagnostics of US microwelding systems of the equipment of connecting terminals as they do not demand labour-consuming dismantling of the microwelding head and usage of the bench equipment.

Keywords: ultrasonic systems, microwelding, high density connections.

Определение параметров разрядного контура электрогидравлического пресса при штамповке листовых деталей сложной формы

***Н. В. Старков, И. Н. Старков**

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Богоявленский (Октябрьский) 43-А, г. Николаев, 54018, Украина,
**e-mail: starkovnikolay@yahoo.com*

Для определения параметров разрядного контура электрогидравлического пресса при штамповке в многоимпульсном режиме деталей сложной формы разработана инженерная методика расчета, выполнена ее экспериментальная оценка на примере штамповки детали «боковая стойка легкового автомобиля». Предложен алгоритм решения задачи, который предусматривает нахождение самой сложной для штамповки точки на поверхности детали, определение расчетным путем доминирующего фактора процесса электрогидравлического деформирования в этой точке, сравнение расчетной величины давления с результатами эксперимента и вычисление требуемой энергии разряда для полного формообразования детали.

Ключевые слова: высоковольтный электрический разряд, жидкость, ударная волна, квазистатическое давление, штамповка, электрогидравлический пресс, деталь.

УДК 621.7.044:669.71

ВВЕДЕНИЕ

Выделение энергии в канале разряда и его последующее расширение сопровождаются излучением импульсов давления жидкости, образованием расходящегося потока жидкости и пульсацией парогазовой полости. Действие указанных факторов на объект определяет процесс импульсной электрогидравлической (ЭГ) штамповки.

Процесс ЭГ штамповки деталей из листовых заготовок осуществляется, как правило, в многоимпульсном режиме, исключение составляют разделительные операции вырубки и пробивки отверстий.

Наиболее сложными для расчетов параметров штамповки являются операции вытяжки и раздачи трубчатых деталей. Анализируя механизм деформирования таких деталей [1, 2], можно отметить, что при неизменных параметрах разрядной цепи при каждом последующем разряде от начала штамповки до заключительной стадии изготовления детали существенно изменяются процессы в разрядной камере. По мере увеличения деформации возрастает конструктивная жесткость детали, происходит деформационное упрочнение материала штампуемой детали, увеличиваются расстояние от канала разряда до детали, а также объем жидкости в разрядной камере за счет деформации детали. Все это усложняет задачу расчета параметров ЭГ штамповки. Вместе с тем часто достаточно знать только параметры разряда на этапе полного формообразования детали, когда она окончательно приобретает форму матрицы. Это позволяет правильно оценить энергетические возможности ЭГ пресса при изготовлении деталей сложной формы.

Цель настоящей работы – разработка и выполнение оценки инженерной методики расчета параметров разрядного контура ЭГ пресса при изготовления деталей сложной формы.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Процесс формообразования деталей при ЭГ штамповке заканчивается достижением требуемой кривизны в двух- или трехгранных внутренних углах матрицы, а также в местных углублениях матрицы – пуклевках. Это так называемые проблемные точки для ЭГ штамповки, поскольку они требуют больших динамических усилий формообразования, а значит, наибольшего давления рабочей жидкости, которое на один–два порядка больше, чем то, которое необходимо в начале деформирования детали.

Следует также отметить, что в отличие от лабораторных исследований на ЭГ прессе не представляется возможным вносить конструктивные изменения, касающиеся работы высоковольтного оборудования. По этой причине электрические параметры работы ЭГ пресса могут изменяться только за счет изменения напряжения разрядов и их количества. Существует также ряд технологических параметров, которые влияют на процесс ЭГ штамповки, но они являются нерегулируемыми и имеют второстепенное значение.

Характерная особенность ЭГ прессов – использование замкнутых разрядных камер с

© Старков Н.В., Старков И.Н., Электронная обработка материалов, 2017, **53**(1), 108–113.

высокой концентрацией выделяемой при разряде энергии (до 10 Дж/см^3).

В работе [3] одним из основоположников взрывной штамповки Р.В. Пихтовниковым было предложено при больших размерах изделия, когда штамповка производится несколькими зарядами, определять энергию деформации не всего изделия, а отдельных, самых сложных участков, над которыми будут расположены заряды с весом, пропорциональным потребной энергии деформации этого участка. При ЭГ штамповке таких деталей достаточно будет определить место расположения электродов относительно детали и необходимую энергию разряда.

Следуя этой идее, можно предложить следующий алгоритм решения задачи определения параметров ЭГ штамповки детали сложной формы.

1. Найти проблемные точки на поверхности детали.

2. Рассчитать требуемое давление P_{TP} жидкости для деформирования детали в этих точках.

3. Определить параметры ударной волны в проблемной точке $P_в$.

4. Узнать квазистатическое давление жидкости в разрядной камере $P_{кв}$.

5. Установить доминирующий фактор высоковольтного разряда в жидкости при изготовлении детали сложной формы.

6. Определить требуемую для штамповки детали запасаемую энергию ЭГ пресса.

Исследования проводились на примере ЭГ штамповки средней боковой стойки кузова легкового автомобиля (чертеж B-Pillar Quter Reinf–7T43-724320) [4].

Краткая характеристика детали:

Размеры детали после изготовления, мм: длина – 1350; ширина – 410; высота – 220; толщина листа – 1,4.

Форма детали и проблемные точки на ней изображены на рис. 1.

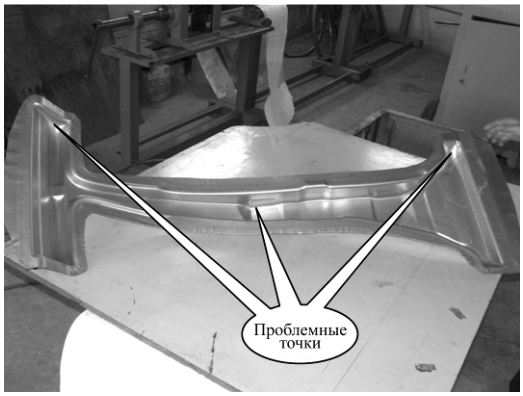


Рис. 1. Средняя боковая стойка легкового автомобиля.

По чертежу наименьший внутренний угловой радиус находился в средней части детали, где он на матрице составлял $R_м$ = 6 мм.

Для оценки требуемого давления жидкости P_{TP} при формообразующих операциях ЭГ штамповки можно пользоваться зависимостями, полученными из уравнения Лапласа для двухосного напряженного состояния листового материала [5]:

$$\frac{P_{TP}}{S} = \frac{\sigma_1}{R_1} + \frac{\sigma_2}{R_2}, \qquad (1)$$

где R_1 и R_2 – главные радиусы кривизны, м; σ_1, σ_2 – напряжение в плоскостях главных радиусов, Па; S – толщина штампуемого листа, м.

В случае с двухгранными углами и одноосным напряженным состоянием материала, например, при штамповке длинных рифтов, когда $R_2 \to \infty$, зависимость (1) принимает вид:

$$P_{TP} = S\sigma_1 \frac{1}{R_1}. \qquad (2)$$

Величиной σ_1, σ_2 можно задаться исходя из соображения, что значение этих напряжений не может быть больше, чем предел прочности штампуемого материала, или эти напряжения должны соответствовать допустимой или требуемой степени деформации детали в заданной точке.

В местных углублениях (пуклевках), имеющих полусферическую форму, когда $R_1 = R_2$, а $\sigma_1 = \sigma_2$, требуемое давление определяется:

$$P_{TP} = 2S\sigma_1 \frac{1}{R_1}. \qquad (3)$$

При высоковольтном разряде выделившаяся в канале энергия расходуется на работу расширения канала, нагрев, излучение и образование продуктов распада жидкости. Работа расширения канала, которая, по данным [6, 7], составляет 50–60% от всей выделившейся в нем энергии, включает работу, совершаемую волнами сжатия (20–30%) на стадии разряда, и работу парогазовой полости (примерно 30%). Ударная волна образуется в момент достижения максимальной скорости нарастания тока и соответственно мощности разряда в канале в первом полупериоде тока. Максимальное давление на фронте ударной волны P_m определяется параметрами разрядного контура и может быть найдено с помощью известных зависимостей [8]:

$$P_m = \frac{b(\eta)}{\sqrt{r}} \frac{\rho_0^{3/8} U_0^{5/4} C^{1/4}}{L^{3/8} l^{5/8}}, \quad r \le 2{,}5l; \qquad (4)$$

$$P_m = \frac{b(\eta)(1 - 0{,}1r/l)}{\sqrt{r}} \frac{\rho_0^{3/8} U_0^{5/4} C^{1/4}}{l^{5/8} L^{3/8}}, \; 2{,}5l \le r \le 5{,}5l; \qquad (5)$$

$$P_m = \frac{1{,}6b(\eta)}{r^{1{,}1}} \frac{\rho_0^{3/8} U_0^{5/4} C^{1/4}}{L^{3/8}}, \; 5{,}5l \le r \le 200l, \qquad (6)$$

где $b(\eta) = 0{,}05\,[1 - 0{,}8\,(\eta - 0{,}7)^2]$; η – критерий

подобия, определяющий долю энергии, выделившейся в первом полупериоде ($0{,}4 \le \eta \le 1{,}0$ – в зависимости от характеристик разряда); в первом приближении можно усреднять $b(\eta)$ для указанного диапазона η; ρ_0 – плотность рабочей жидкости, кг/м^3; C – емкость батареи конденсаторов, Ф; U_0 – рабочее напряжение в разрядной цепи, В; L – индуктивность разрядной цепи, Гн; l – длина разрядного промежутка, м; r – расстояние от канала разряда до объекта штамповки, м.

При прочих равных условиях максимальное давление удается получить при оптимальном значении расстояния между электродами, определяемого по формуле [9]:

$$l_{опт.} = 1{,}14 \cdot 10^{-3} U \sqrt[4]{\mathrm{LC}}, \qquad (7)$$

где U – напряжение разряда, В.

Следует отметить, что при искровом разряде, который реализуется в ЭГ прессах без применения вспомогательных средств в виде инициирующих проводников, реализовать разряд с оптимальным промежутком достаточно сложно. Для этого потребовалось бы достичь высокой напряженности электрического поля на конце электрода (более 36 кВ/см), который по условиям эксплуатации и по своим конструктивным особенностям не позволяет это сделать [10, 11]. По этой причине в ЭГ прессах используются разрядные промежутки в 2–2,5 раза меньшие, чем оптимальные, что, естественно, не позволяет получить максимальное давление ударной волны. Это обстоятельство необходимо учитывать при разработке процесса ЭГ штамповки.

При деформировании заготовки квазистатическим давлением его амплитудное значение определяется из уравнения баланса энергии, выделившейся в канале разряда, исходя из предположения, что в результате расширения парогазовой полости, образованной каналом разряда, происходят сжатие жидкости, находящейся в закрытой жесткой камере, и изменение ее объема. Считая, что давление распределяется равномерно по всему объему камеры и что изменение объема жидкости пропорционально давлению в камере, давление $P_{кв}$ (Па) можно найти из уравнения [2]:

$$P_{кв} = \sqrt{\frac{W_0 E_{ж} (\nu - 1)}{V_{ж} (\nu + 1) \cdot 2}}, \qquad (8)$$

где W_0 – энергия в импульсе, Дж; $E_ж$ – объемный модуль упругости жидкости, Н/м^2; $V_{ж}$ – объем жидкости в разрядной камере, м^3; ν – показатель адиабаты процесса.

Для упрощения расчетов можно принять линейную зависимость между объемом сжимаемой жидкости и давлением, используя объемный модуль упругости жидкости (воды) $E_{ж} \approx 2{,}1 \cdot 10^9$ Н/м^2, а для парогазовой полости $\nu = 4/3$ [2]. Тогда:

$$P_{кв} \approx 2{,}45 \cdot 10^4 \sqrt{\frac{W_0}{V_{ж}}}. \qquad (9)$$

Таким образом, исходя из характеристик формы детали и механических свойств материала, из которого она сделана, можно определить требуемое для ЭГ штамповки давление жидкости в проблемной точке. Затем рассчитать давление на фронте ударной волны и квазистатическое давление в разрядной камере при условии, что процесс формообразования закончен и деталь приобрела форму матрицы, сравнить их и получить ответ, какой из этих факторов является решающим на заключительном этапе ЭГ штамповки.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Технические характеристики ЭГ пресса и экспериментального устройства, которые использованы в работе, приведены в табл. 1.

В расчете учитывались геометрические размеры разрядной камеры, форма готовой детали и материал, из которой ее изготавливали. Исследования выполняли на деталях из высокопрочной автомобильной стали HSLA350, диаграмма растяжения которой приведена на рис. 2 [12].

На рис. 3 показан поперечный разрез экспериментального устройства в средней части детали с указанием контролируемых размеров разрядной камеры, детали и матрицы.

Исходя из технических возможностей лабораторного оборудования, эксперименты по ЭГ штамповке деталей выполняли при запасаемой энергии W_0 = 36,8 кДж, рабочем напряжении U_0 = 48 кВ, длине разрядного промежутка l = 100 мм и емкости конденсаторной батареи C = 32 мкФ.

Цель эксперимента заключалась в том, чтобы на конкретной детали, средней боковой стойке легкового автомобиля, при постоянных параметрах разрядной цепи получить максимально возможную деформацию детали в проблемной точке, находящейся в средней ее части, измерить радиус кривизны детали R в этой точке и сравнить его с радиусом на матрице $R_м$. Затем по этим результатам расчетным путем определить, что обеспечило такую деформацию – ударные волны или квазистатическое давление, которые сопровождают высоковольтный электрический разряд в жидкости. В зависимости от этого по уравнениям (2), (5) или (9) рассчитать необходимую запасаемую энергию пресса для штамповки

Таблица 1. Технические характеристики ЭГ пресса и экспериментального устройства

Запасаемая энергия W_0, кДж	6,4–40
Рабочее напряжение, регулируемое U_0, кВ	20–50
Емкость батареи конденсаторов C, мкФ	32
Индуктивность разрядной цепи L, мкГн	4
Длина разрядного промежутка l, м	0,1
Объем разрядной камеры с деталью $V_ж$, м^3	0,056
Расстояние от канала разряда до детали r, м	0,34

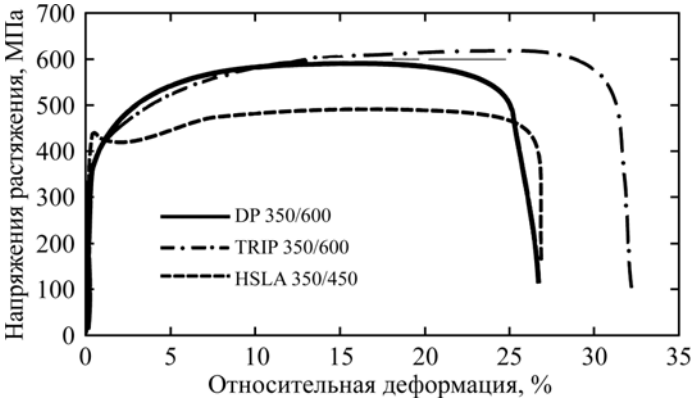


Рис. 2. Диаграмма растяжения высокопрочных автомобильных сталей в координатах σ – ε.

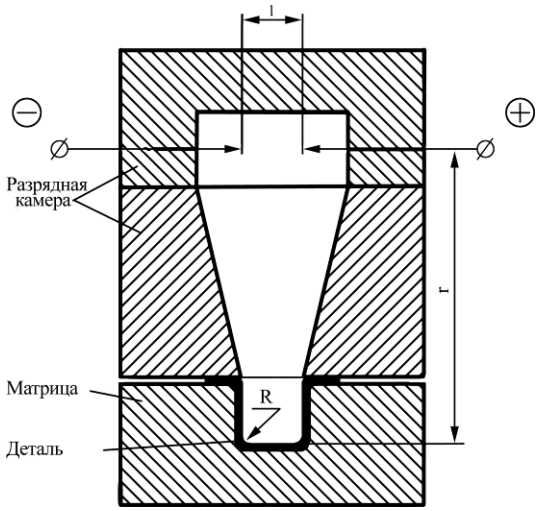


Рис. 3. Поперечный разрез разрядной камеры, детали и матрицы.

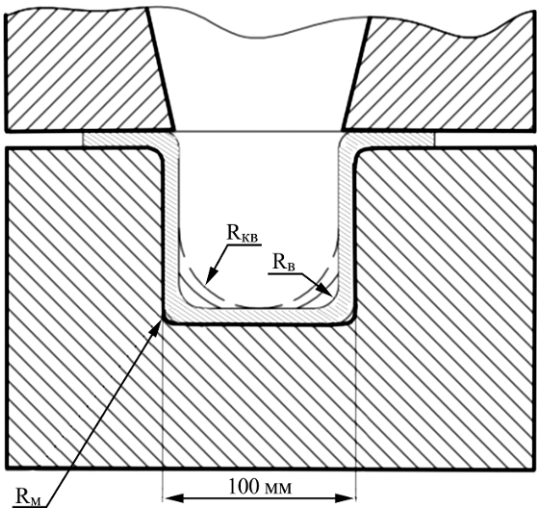


Рис. 4. Деталь в матрице на разных стадиях формообразования.

детали с требуемыми размерами в проблемной точке.

Штамповка осуществлялась в металлическую матрицу в режиме многоимпульсного нагружения при постоянных параметрах каждого разряда. Плоская листовая заготовка в плане имела сложную конфигурацию, которая обеспечивала равномерное перемещение металла с фланца заготовки в матрицу. Заготовка прижималась к матрице усилием зажимного устройства ЭГ пресса. Фланец заготовки смазывали минеральным маслом МС-20.

Результаты эксперимента регистрировали обмером отштампованной детали в точке, имеющей наименьший угловой радиус на матрице ($R_м$ = 6 мм), а также выполняли контроль стабильности разрядов по осциллограммам разрядного тока и напряжения.

Кроме того, в контрольной точке измеряли толщину детали и определяли относительное утонение материала.

На рис. 4 показаны деталь в матрице и ее форма на разных стадиях формообразования.

Результаты расчетов и экспериментальные данные приведены в табл. 2. В скобках после указания параметра даны номера формул, по которым он был рассчитан.

Приведенные в табл. 2 результаты исследования получены с учетом того, что в процессе деформирования детали сталь, из которой она изготавливалась, получила деформационное упрочнение, и на момент окончания штамповки предел текучести материала увеличился с 350 до 480 МПа. Учитывалось и то, что толщина листа на участке с радиусом 13,5 мм уменьшилась на 0,1 мм, что соответствует относительной дефор-

Таблица 2. Расчетные и экспериментальные данные исследования

Наименование параметра	Расчетное значение	Результаты эксперимента
Требуемое для штамповки давление жидкости P_{TP}, МПа (2)	46,2	–
Квазистатическое давление $P_{кв}$, МПа (9)	19,85	–
Максимальное давление ударной волны P_m, МПа	42,5	–
Угловой радиус, формируемый ударной волной $R_в$, мм	–	13,5
Угловой радиус, формируемый квазистатическим давлением $R_{кв}$, мм (3)	28,2	–
Угловой радиус матрицы $R_м$, мм	–	6
Относительное утонение на угловом радиусе, %	–	7,1

мации листа 7,1%. Эти данные использовались в расчете требуемого давления штамповки.

Над контролируемой точкой детали с наименьшим угловым радиусом выполняли шесть разрядов при запасаемой энергии 36,8 кДж. Увеличение количества разрядов не давало прироста деформации.

Анализируя результаты расчетов и эксперимента, можно утверждать, что определяющим фактором процесса ЭГ штамповки детали «средняя боковая стойка автомобиля» является ударная волна (см. табл. 2), генерируемая высоковольтным разрядом в жидкости. В начале деформирования используется энергия ударной волны и парогазовой полости. Как показывают расчеты, при угловом радиусе детали в контролируемой точке, равном примерно $R_{кв}$ = 28 мм, квазистатического давления уже недостаточно для продолжения деформирования, и последующий процесс продолжается за счет ударной волны.

Расчетным путем также установлено, что для получения требуемого углового радиуса $R_м$ = 6 мм в контролируемой точке детали необходимо давление ударной волны, равное примерно 104 МПа, что, в свою очередь, потребует увеличения запасаемой энергии пресса до 92 кДж.

Сравнение расчетных значений требуемого давления штамповки и давления ударной волны для полученного в эксперименте углового радиуса $R_в$ = 13,5 мм (см. табл. 2) показывает, что предложенная методика инженерных расчетов ЭГ штамповки позволяет успешно использовать ее на практике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для расчета параметров разрядного контура ЭГ пресса при штамповке деталей сложной формы можно использовать существующие математические зависимости, но при этом прежде всего нужно определить, где находятся самые сложные для формообразования участки на детали. Максимальные параметры разрядной цепи будут определяться именно этими участками.

В зависимости от формы детали, ее размеров и прочности штампуемого материала могут использоваться разрядные камеры, сильно отличающиеся по размерам, а это, в свою очередь, будет определять, какой из действующих факторов высоковольтного разряда в жидкости будет доминирующим на заключительном этапе ЭГ штамповки – ударная волна или квазистатическое давление. В зависимости от этого потребуется принять такие технические решения, которые будут направлены на усиление эффекта того или иного фактора.

Предложен алгоритм решения задачи определения параметров ЭГ штамповки детали сложной формы.

На примере конкретной автомобильной детали выполнен расчет параметров ЭГ штамповки, который показал удовлетворительную сходимость с результатом эксперимента по основному параметру – максимальному импульсному давлению жидкости в контрольной точке на детали.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тараненко М.Е. *Электрогидравлическая штамповка: теория, оборудование, техпроцессы*. Харьков: Издательский центр «ХАИ», 2011. 272 с.
2. Мазуровский Б.Я., Сизев А.Н. *Электрогидравлический эффект в листовой штамповке*. Киев: Наукова думка, 1983. 193 с.
3. Пихтовников Р.В., Завъялов В.И. *Штамповка листового материала взрывом*. М.: Машиностроение, 1964. 175 с.
4. Старков Н.В., Аврамец Д.Р., Головащенко С.Ф. *Материалы IX Международной научной школы-семинара «Импульсные процессы в механике сплошных сред»*. 15–19 августа 2011, Николаев, Украина. 2011. С. 313–316.
5. Исаченков Е.И. *Штамповка резиной и жидкостью*. М.: Машиностроение, 1967. 357 с.
6. Наугольных К.А., Рой Н.А. *Электрические разряды в воде*. М.: Наука, 1971. 155 с.

7. Мериин Б.В. *Электрогидравлическая обработка машиностроительных изделий*. Л.: Машиностроение, 1985. 119 с.

8. Кривицкий Е.В., Шамко В.В. *Переходные процессы при высоковольтном разряде в воде*. Киев: Наукова думка, 1979. 208 с.

9. Гулый Г.А., Малюшевский П.П. *Оборудование и технологические процессы с использованием электрогидравлического эффекта*. М.: Машиностроение, 1977. 320 с.

10. Старков Н.В. *ЭОМ*, 2014, **50**(1), 115–120.

11. Konieczny A. *Advanced High-Strength Steels Application Guidelines*. 2014, 2–5.

http://www.worldautosteel.org/steel-basics/steel-types/transformation-induced-plasticity-trip-steel/

Поступила 16.08.16

Summary

To determine the parameters of the discharge circuit of the electrohydraulic press for forming complex-shaped parts in a multipulse mode, it is sufficient to know the required discharge parameters at the stage of the complete formation of a part. To this end, we developed an engineering method of calculation, carried out its experimental evaluation using the example of forming the part type – a “side pillar of the car”. The algorithm to solve this problem is proposed, which involves finding the point of the blank surface – the most difficult for forming, determining the dominant factor in the process of electrohydraulic forming of such a point by calculation, comparing the calculated pressure with the experimental results and the calculation of the required energy level necessary for the full formation of the part.

Keywords: high-voltage electric discharge, liquid, shock wave, quasi-static pressure, forming, electrohydrolic press, part.