

Влияние полупроводникового наполнителя и алюминиевой наночастицы на поверхностные структуры и диэлектрические свойства композиционных материалов $PВДФ+TlInS_2 <Al>$

Э. М. Годжаев^а, А. Н. Мирзоева^б, Ш. А. Зейналов^а, С. С. Османова^а

*Азербайджанский технический университет,
пр-т Гусейн Джавида, 25, г. Баку, AZ 1148, Азербайджанская Республика, e-mail: geldar-04@mail.ru
Сумгаитский государственный университет,
43 квартал, г. Сумгаит, AZ 5008, Азербайджанская Республика*

Излагаются результаты исследования температурных и частотных зависимостей диэлектрической проницаемости и диэлектрической потери композиций $PВДФ+TlInS_2$ и $PВДФ+TlInS_2+Al$ в частотном $10-10^5$ Гц и температурном $20-150^\circ\text{C}$ интервалах, а также влияния алюминиевой наночастицы размерами 50 нм на диэлектрические свойства композиционных материалов $PВДФ+хоб.\%TlInS_2$. Выявлено, что увеличение процентного содержания наполнителя $TlInS_2$ в матрице приводит к росту диэлектрической проницаемости и диэлектрической потери этих материалов. Увеличение объема композитов $PВДФ+хоб.\%TlInS_2+уб.\%Al$ наблюдается и с ростом содержания алюминиевой наночастицы в составе композита, приводящим к изменению объемной поляризации Максвелла-Вагнера. Под влиянием алюминиевой наночастицы характер частотной дисперсии диэлектрической потери исследованных композитов существенно изменяется.

Ключевые слова: нанокompозиты $PВДФ+хоб.\%TlInS_2$ и $PВДФ+хоб.\%TlInS_2+уб.\%Al$, алюминиевые наночастицы, диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери.

УДК 538.915

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что электроактивные полимерные материалы широко применяются в различных областях техники, в частности в электретных микрофонах, дозиметрах, датчиках давления, воздушных фильтрах, электромеханических преобразователях. Постепенно расширяется сфера применения модифицированных полимерных композитов, что вызывает интерес к получению таких материалов с определенным сочетанием свойств. Для изменения свойств полимеров в объем полимера добавляются дисперсные наполнители. После чего композитный материал приобретает совсем иное электрофизическое, электретное, прочностное, теплофизическое и другие свойства [1–12].

Добавки изменяют надмолекулярную структуру, которая во многом определяет физико-химические и механические свойства полимеров и композитов на их основе. Характер влияния добавок на надмолекулярную структуру и механические свойства полимера обусловлен наличием в нем одновременно аморфной и кристаллической фаз. Известно, что характер структурообразования в полимерах и композитах на их основе зависит от свойств макромолекул и от внешних условий, в которых происходит формирование надмолекулярных структур. Наполнители в полимерах играют роль искусственных зароды-

шей кристаллизации, что приводит к изменению свойства материала. Свойства композитов во многом определяются, помимо других параметров, структурным состоянием поверхности и интенсивностью межмолекулярного взаимодействия между материалами матрицы и наполнителя, материалами и размером наночастиц. Поскольку частицы наполнителя преимущественно имеют размер менее 100 нм, то их высокая удельная поверхность по сравнению с наполнителями с более крупными частицами позволяет существенным образом снизить степень наполнителя композита. Переход к наноразмерности наполнителя при оптимизации параметров синтеза позволяет не только сократить ее удельный расход, но и создавать материалы с более высокими эксплуатационными характеристиками.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы для исследования получили в переменном электрическом поле в виде дисков диаметром 20 мм и толщиной около 170 мкм. Образцы $PВДФ+хоб.\%TlInS_2$ изучались до и после влияния алюминиевой наночастицы размером 50 нм. С помощью электронного микроскопа фирмы JEOL серии JSM-6480 в вакууме при комнатной температуре исследовался микрорельеф поверхности полученных композици-

онных материалов. Многоугольной сканирующий микроскоп JSM-6480 позволяет изучить образцы без какой-либо предварительной обработки и получить изображение с точностью до 3 нм. Микрорельеф композиций $PВДФ+xоб.\%TlInS_2$ исследован на атомно-силовом микроскопе.

Надежный электрический контакт электродов из нержавеющей стали диаметром 15 мм обеспечивали применением прессованных электродов из алюминиевой фольги толщиной 7 мкм. Значения емкости (C) и тангенса угла диэлектрических потерь ($tg\delta$) исследуемых сэндвич-структур определены с помощью прибора марки Е7-20. Образцы помещали в измерительную ячейку с прижимными электродами, которую, в свою очередь, располагали в нагревательной системе. Измерения емкости и $tg\delta$ проводились на свежеприготовленных образцах, а величину модуля комплекса диэлектрической проницаемости (ϵ) определяли по известной формуле [12]:

$$\epsilon = \frac{Cd}{\epsilon_0 S}$$

В экспериментах частота подаваемого электрического поля изменялась от 10^2 до 10^6 Гц, а диапазон температур 20–140°C. Амплитуда измерительного напряжения 1 В. Температура определялась с помощью стандартной термопары медь-константан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовано влияние алюминиевой наночастицы на морфологию композиций ПВДФ. На рис. 1 приведены АСМ-2Д изображения рельефа композиций $PВДФ+xоб.\%TlInS_2$ и $PВДФ+xоб.\%TlInS_2+yоб.\%Al$.

Из рис. 1 видно, что с увеличением объемных содержаний наполнителя $TlInS_2$ и наночастиц поверхностный рельеф композитов меняется, становится более гладким. На рис. 2 приведены АСМ-3Д изображения рельефа образцов, а на рис. 3 – микрорельеф поверхности этих же композиций.

Исследовались температурные зависимости диэлектрической проницаемости (рис. 4а) и диэлектрических потерь (рис. 4б) композиционных материалов $PВДФ+TlInS_2$ в температурном интервале 20–140°C. Как следует из рис. 4а, для композита 1 об.% $TlInS_2$ в исследованном температурном интервале ϵ монотонно увеличивается. На спектре композита 5 об.% $TlInS_2$ при 35°C на спектре $\epsilon(t)$ наблюдается минимум, а в дальнейшем до 140°C диэлектрическая проницаемость увеличивается. Для композита 10 об.% $TlInS_2$ во всем температурном интервале диэлектрическая

проницаемость увеличивается. Температурная зависимость диэлектрической потери приводится на рис. 4б, из которого следует, что в исследованном интервале происходит увеличение $tg\delta(t)$. Для композита (1) в температурном интервале (25–127°C) $tg\delta(t)$ увеличивается от -0,017 до -0,0034, для образца с $x = 5$ в интервале (25–122°C) (кривая 2) – от -0,0137 до -0,003, а для образца с $x = 10$ в интервале (25–117°C) (кривая 3) – от -0,01 до 0. При высоких температурах увеличение $tg\delta(t)$ для исследованных композитов относительно большое. С ростом содержания наполнителя температура, соответствующая началу сильного увеличения $tg\delta(t)$, смещается в область низких температур. Для образцов с $x = 1$ (кривая 1), $x = 5$ (кривая 2) и $x = 10$ (кривая 3) эти температуры оказались 128, 122, 117°C соответственно. Увеличение $tg\delta(t)$ с ростом содержания наполнителя наблюдается и для этих композитов.

Частотная зависимость диэлектрической проницаемости композитов $PВДФ+xоб.\%TlInS_2$ приводится на рис. 5а. Как следует из рис. 5а, диэлектрическая проницаемость с увеличением частоты до 10^6 Гц уменьшается.

Исключение составляет композит 10 об.% $TlInS_2$, где при частоте 100 Гц наблюдается дисперсия. В исследованном частотном диапазоне происходит уменьшение диэлектрической проницаемости для композита 1 об.% $TlInS_2$ от 3,95 до 3,65, для композита 5 об.% $TlInS_2$ – от 4,58 до 4,18, а для композита 10 об.% $TlInS_2$ – от 4,85 до 4,45. В дальнейшем в узком частотном интервале во всех исследованных композитах происходит незначительное увеличение диэлектрической проницаемости. Интересно отметить, что с ростом содержания наполнителя в составе композита происходит существенное увеличение диэлектрической проницаемости во всем исследованном частотном диапазоне.

Частотная зависимость диэлектрических потерь композитов $PВДФ+TlInS_2$ изучалась также в $10-10^5$ Гц частотном диапазоне. Результаты исследования приводятся на рис. 5б. Как следует из рис. 5б, зависимость $tg\delta$ от частоты относительно сложная, то есть для всех трех композитов в исследованном частотном диапазоне наблюдается один-единственный минимум при частоте 230 Гц и максимум около 10^3 Гц, а в остальном $tg\delta$ уменьшается с увеличением частоты и в случае диэлектрической потери с увеличением содержания наполнителя происходит рост величин $tg\delta$.

Температурные и частотные дисперсии диэлектрической проницаемости и диэлектрической потери рассматривались для композитов с алюминиевой нанодобавкой $PВДФ+xоб.\%TlInS_2+yоб.\%Al$. В частности, изучались композиты:

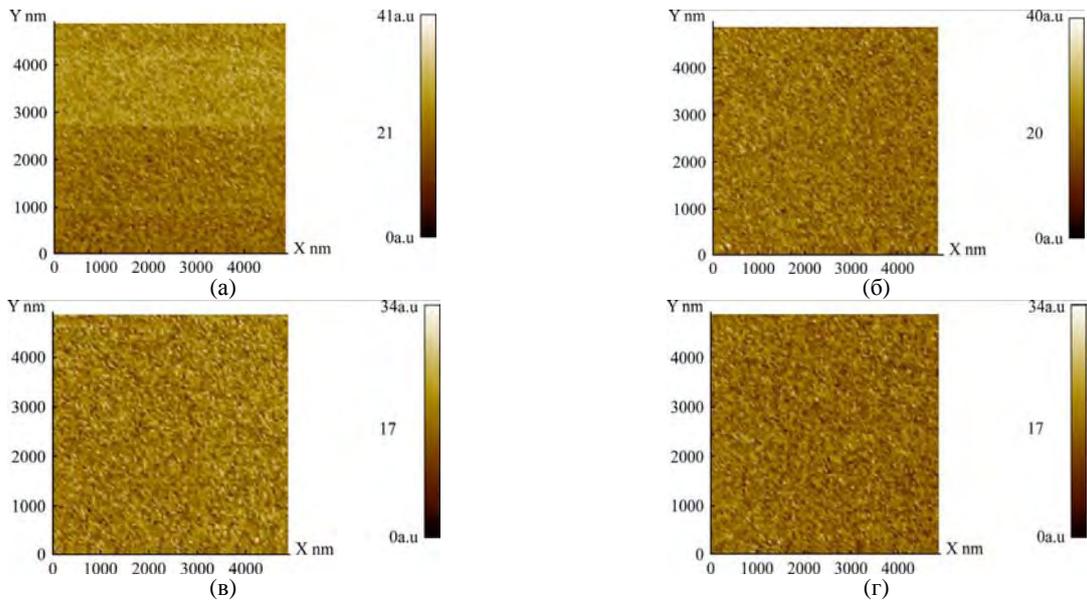


Рис. 1. АСМ-2Д изображения рельефа композиций $PVDF+xob.\%TlInS_2$ и $PVDF+xob.\%TlInS_2+yob.\%Al$, где (а) – $x = 3$; (б) – $x = 7$; (в) – $x = 7$; $y = 3$; (г) – $x = 3$; $y = 7$.

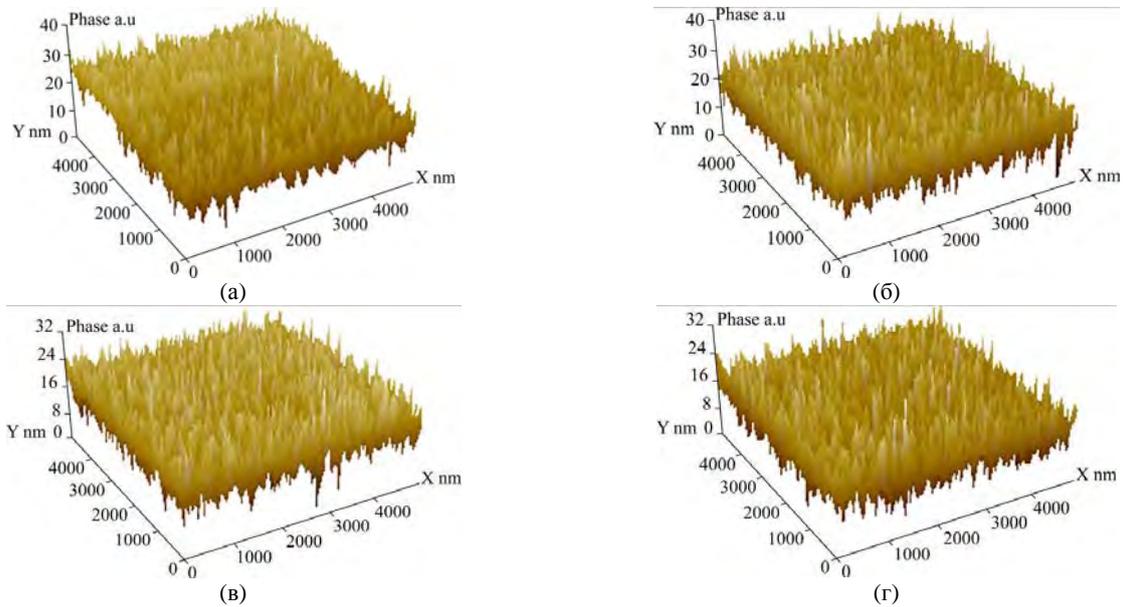


Рис. 2. АСМ-3Д изображения рельефа композиций $PVDF+xob.\%TlInS_2$ и $PVDF+xob.\%TlInS_2+yob.\%Al$, где (а) – $x = 3$; (б) – $x = 7$; (в) – $x = 7$; $y = 3$; (г) – $x = 3$; $y = 7$.

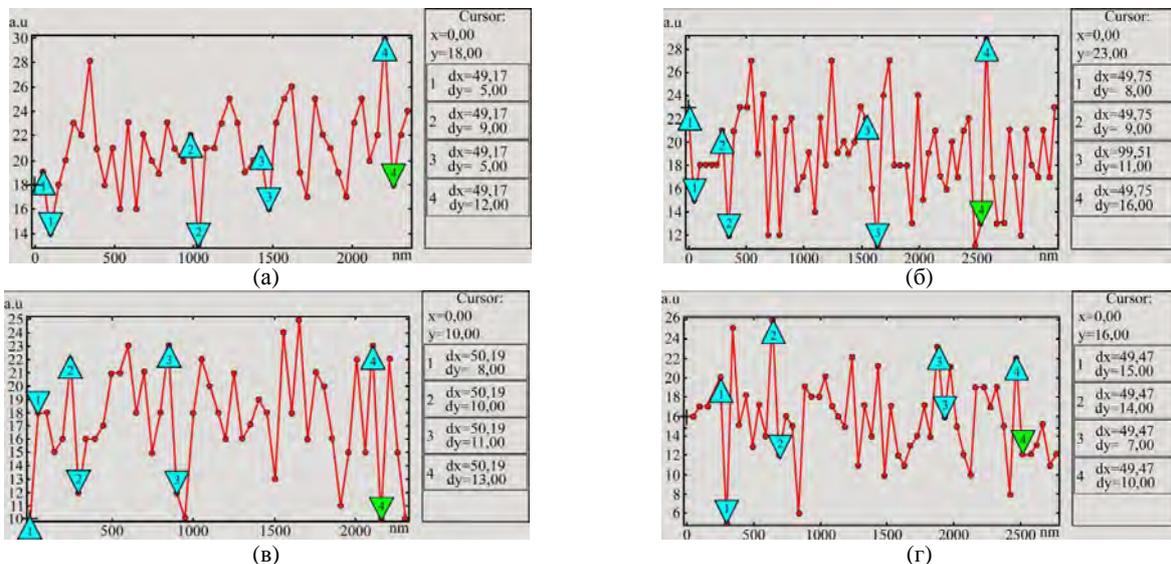


Рис. 3. Микрорельеф поверхности композиций $PVDF+xob.\%TlInS_2$ и $PVDF+xob.\%TlInS_2+yob.\%Al$, где (а) – $x = 3$; (б) – $x = 7$; (в) – $x = 7$; $y = 3$; (г) – $x = 3$; $y = 7$.

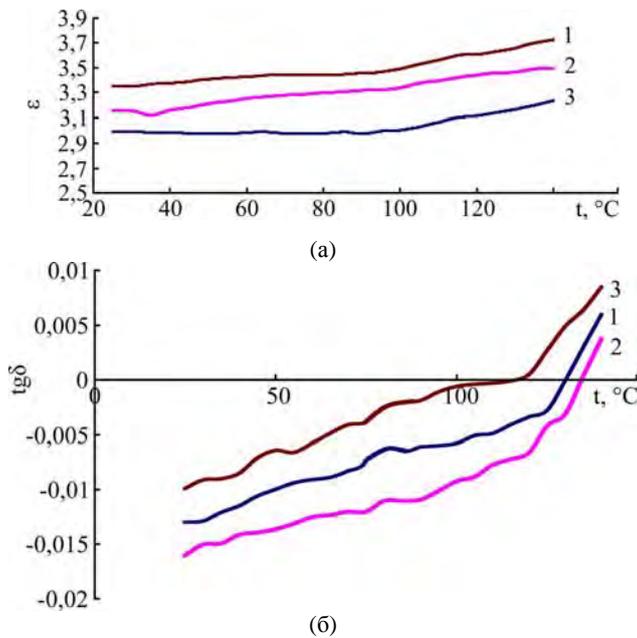


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и диэлектрической потери (б) композиционных материалов $PВДФ+xоб.\%TlInS_2$, где 1 – $x = 1$; 2 – $x = 5$; 3 – $x = 10$.

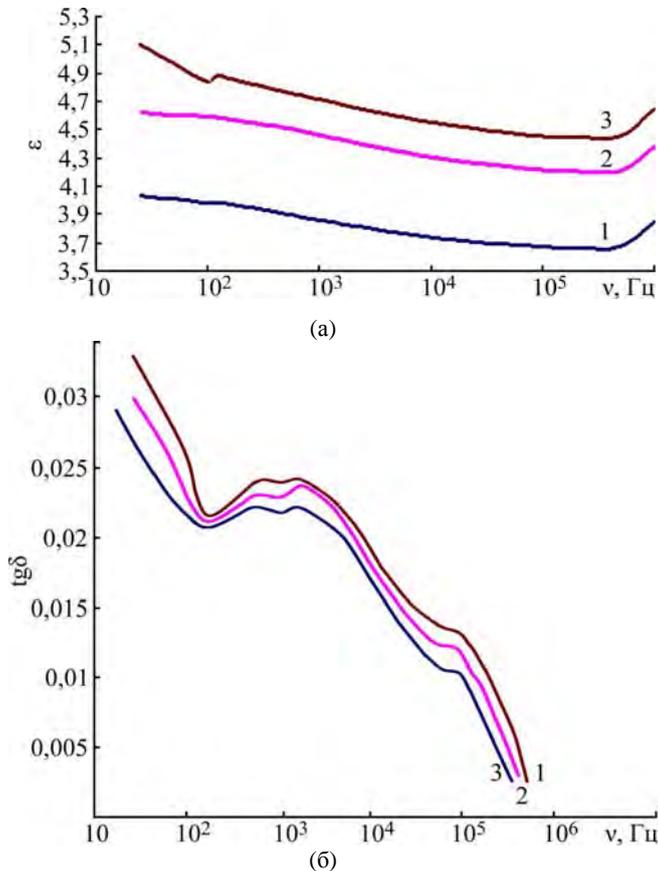


Рис. 5. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и диэлектрической потери (б) композиционных материалов $PВДФ+xоб.\%TlInS_2$, где 1 – $x = 1$; 2 – $x = 5$; 3 – $x = 10$.

- $PВДФ+1об.\%TlInS_2+9об.\%Al$; (1)
 $PВДФ+5об.\%TlInS_2+5об.\%Al$; (2)
 $PВДФ+10об.\%TlInS_2+10об.\%Al$. (3)

Исследования проводились также в температурном интервале 20–140°C. Результаты приводятся на рис. 6а, из которого следует, что для композита (1) в исследованном температурном интервале происходит незначительное увеличение ϵ , а для композита (2) в температурном

интервале 20–60°C ϵ остается постоянной, далее при 62°C происходит незначительное уменьшение ϵ , а в дальнейшем ее увеличение. Для композита (3) во всем исследованном температурном интервале происходит увеличение диэлектрической проницаемости от 3,66 до 4,46.

Результаты изучения температурной зависимости $tg\delta$ композитов с алюминиевой наночастицей приводятся на рис. 6б. Как следует из

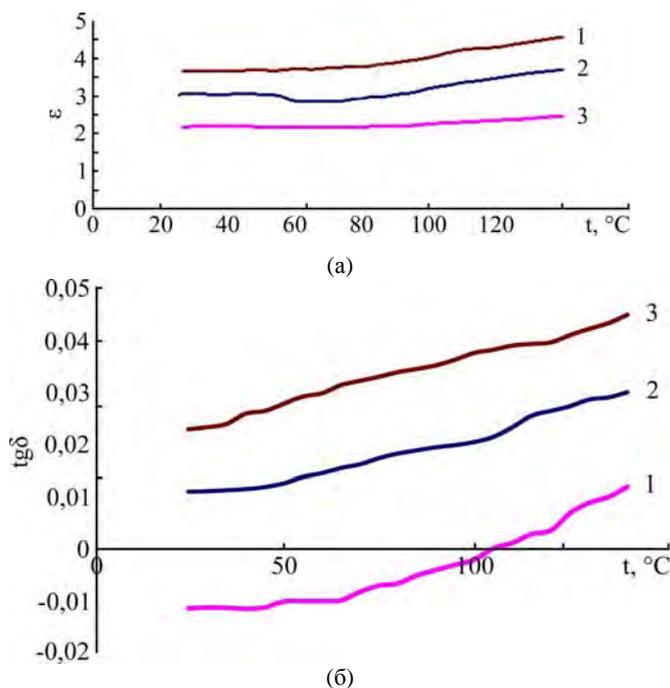


Рис. 6. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и диэлектрической потери (б) композиционных материалов $\text{ПВДФ} + \text{хоб.}\% \text{TlInS}_2 + \text{уоб.}\% \text{Al}$, где 1 – $x = 5$; $y = 5$; 2 – $x = 1$; $y = 9$; 3 – $x = 10$.

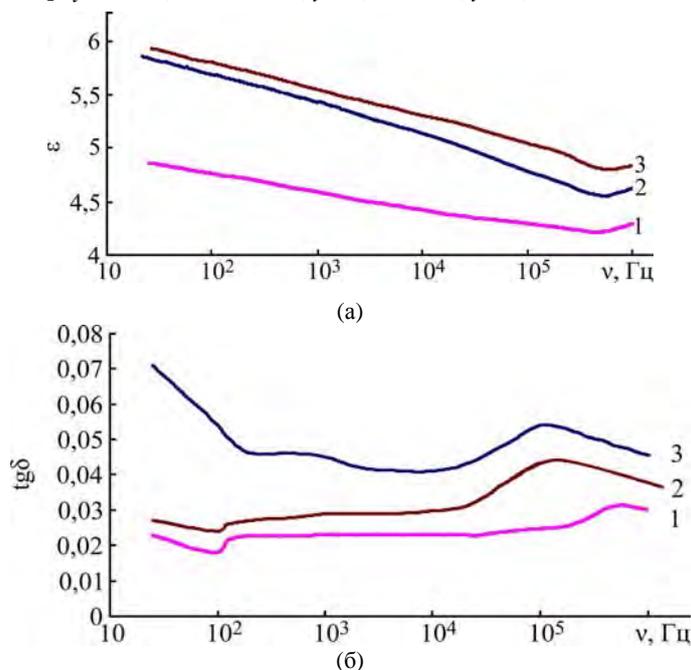


Рис. 7. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и диэлектрической потери (б) композиционных материалов $\text{ПВДФ} + \text{хоб.}\% \text{TlInS}_2 + \text{уоб.}\% \text{Al}$, где 1 – $x = 5$; $y = 5$; 2 – $x = 1$; $y = 9$; 3 – $x = 10$; $y = 10$.

рис. 6б, в исследованном температурном интервале (20–140 $^{\circ}\text{C}$) $\text{tg}\delta$ увеличивается независимо от содержания алюминиевой наночастицы. Однако с ее ростом происходит сильное увеличение величины диэлектрической потери. Для композита (1) в температурном интервале 20–104 $^{\circ}\text{C}$ $\text{tg}\delta$ оказывается отрицательной.

Результаты исследования частотной зависимости диэлектрической проницаемости композитов $\text{ПВДФ} + \text{хоб.}\% \text{TlInS}_2 + \text{уоб.}\% \text{Al}$ приводятся на рис. 7а. Как следует из рис. 7а, практически во всем исследованном частотном диапазоне 40–10 6 Гц происходит уменьшение диэлектрической

проницаемости. В частности, для композитов (1), (2) и (3) уменьшение ϵ с частотой в указанном диапазоне составляет от 4,85 до 4,3, от 5,9 до 4,62 и от 5,95 до 5,1 соответственно. Для исследованных композитов при относительно больших (10^6 Гц) частотах наблюдается незначительный рост ϵ . Отметим, что повышение диэлектрической проницаемости с увеличением содержания алюминиевой наночастицы происходит и для этих композитов.

Результаты исследования диэлектрической потери композиций $\text{ПВДФ} + \text{хоб.}\% \text{TlInS}_2 + \text{уоб.}\% \text{Al}$ в частотном интервале 10^2 – 10^6 Гц приводятся на рис. 7б.

Как следует из рис. 7б, для композита (1) на спектре $\text{tg}\delta(\nu)$ при частоте 100 Гц наблюдается минимум, в частотном интервале 10^2 – 10^4 Гц $\text{tg}\delta$ остается практически постоянной, а при частоте $8 \cdot 10^5$ Гц выявлен слабый максимум. Для композита (2) также при частоте 100 Гц в $\text{tg}\delta(\nu)$ зависимости выявлен слабый минимум, а с дальнейшим повышением частоты до 105 Гц – увеличение $\text{tg}\delta$, где обнаружен размытый максимум. Для композита (3) характер изменения $\text{tg}\delta$ с частотой несколько отличается, то есть в частотном интервале 20–350 Гц происходит сильное уменьшение $\text{tg}\delta$, в дальнейшем до частоты 10^3 – слабое уменьшение и максимум при частоте $1,5 \cdot 10^5$ Гц. Для этих композитов также выявлено повышение диэлектрической потери с увеличением содержания наполнителя.

Как видно из представленных на рис. 6а результатов, с увеличением процентного содержания TlInS_2 в матрице наблюдается заметный рост ϵ . Напомним, что для ϵ матрицы $\epsilon = 8,4$, а для TlInS_2 $\epsilon = 38$. Такое поведение диэлектрической проницаемости композита с полупроводниковым наполнителем в значительной степени определяется максвелл-вагнеровской поляризацией [13], поверхностной энергией диэлектрика и наполнителя, проводимостью системы и ее близостью к порогу перколяции [14]. При малых концентрациях наполнителя в композите ϵ растет за счет максвелл-вагнеровской поляризации. Однако с увеличением концентрации из-за разницы в поверхностной энергии компонентов структура композита становится неустойчивой и частицы TlInS_2 образуют кластеры, поверхность которых меньше, чем суммарная поверхность составляющих их частиц. Увеличение числа кластеров с ростом концентрации наполнителя сопровождается уменьшением диэлектрической прослойки между частицами и приводит к росту электрической емкости. Из рисунка также видно, что для композита с 5 об.% TlInS_2 при температуре 35°C ϵ незначительно уменьшается.

Дисперсионные кривые $\epsilon(\nu)$ и $\text{tg}\delta(\nu)$ композитов $\text{ПВДФ} + \text{хоб.}\% \text{TlInS}_2$ и $\text{ПВДФ} + \text{хоб.}\% \text{TlInS}_2 + \text{уоб.}\% \text{Al}$, приведенные на рис. 5 и 7, показывают, что диэлектрическая проницаемость композитов монотонно уменьшается с увеличением частоты. Такое поведение $\epsilon(\nu)$ свидетельствует о релаксационном характере дисперсии диэлектрической проницаемости. Для всех исследуемых композитов как с добавкой алюминиевой наночастицы, так и без характерно первоначальное уменьшение ϵ при увеличении частоты.

Диэлектрический отклик при частоте 100 Гц для композита 1 об.% TlInS_2 может быть обусловлен кинетикой отдельных элементов структуры

композитного материала, которые с повышением частоты начинают принимать участие в релаксационном процессе.

Как уже отмечалось в введении, в композитных структурах $\text{ПВДФ} + \text{TlInS}_2$ могут образовываться участки, содержащие изолированные скопления полупроводниковых частиц – проводящие кластеры, хаотически распределенные в матрице ПВДФ. Увеличение объемного содержания наполнителя приводит к росту числа частиц TlInS_2 , приходящихся на поперечное сечение композита, а это эквивалентно доле TlInS_2 в общей толщине образца. Замкнутые друг с другом кластеры по толщине образца можно рассматривать как активное сопротивление, включенное как межэлектронное, поскольку TlInS_2 обладает высокой по сравнению с ПВДФ проводимостью. Можно считать, что сопротивление композитов в основном будет определяться контактами между частицами TlInS_2 . На границах кластеров (кластеры окружены тонкими прослойками ПВДФ, имеющими малое значение ϵ) в переменном электрическом поле происходят накопление и перераспределение свободных электрических зарядов (объемная поляризация Максвелла-Вагнера), которые искажают исходное внутреннее электрическое поле. На низких частотах внутренние электрические поля распределяются соответственно проводимостям, а на высоких частотах – соответственно диэлектрическим проницаемостям. Следовательно, уменьшение ϵ при увеличении частоты измерительного поля можно объяснить возникновением сравнительно сильного внутреннего поля в полупроводниковых кластерах. Анализ дисперсионных кривых $\text{tg}\delta(\nu)$ показывает, что в спектре наблюдается один – единственный максимум, а во всем остальном исследованном частотном диапазоне происходит уменьшение $\text{tg}\delta$ с увеличением частоты. По-видимому, в частотном диапазоне поляризация не успевает устанавливаться за полупериод поля, и диэлектрические потери уменьшаются. Наблюдаемый при частоте 10^3 Гц максимум определяется, вероятно, релаксационными потерями, характерными для большинства диэлектриков. В качестве релаксаторов здесь могут выступать структурные элементы на композитном материале с различной степенью подвижности, а также ряд низкомолекулярных примесей, которые могут появляться при изготовлении и обработке этого материала. Некоторый рост диэлектрических потерь в спектре $\text{tg}\delta(\nu)$ для композитов $\text{ПВДФ} + \text{TlInS}_2 + \text{Al}$ в интервале частот 10^4 – 10^5 Гц с увеличением частоты, по-видимому, обусловлен поляризационными процессами. Отметим, что характер изменения $\text{tg}\delta$ с изменением частоты для композитов

$PVDF+TiInS_2$ и $PVDF+TiInS_2+Al$ существенно отличается. Это, скорее всего, связано с влиянием алюминиевой нанодобавки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shik A., Ruda H.E., and Sargent E.H. Photoelectric Phenomena in Polymer-based Compositers. *J Appl Phys.* 2000, **88**(6), 3448–3453.
2. Ташилков А.М., Гасанлы Ш.М., Байрамов Х.Б. Нелинейный резистор на основе композиций полимер-керамика. *ЖТФ.* 2007, **77**(8), 127–130.
3. Александров Е.Л., Лебедев Э.А., Константинова Н.Н., Алешин А.Н. Эффект переключения в композиционных пленках на основе сопряженного полимера-полифлуорена и наночастиц ZnO. *ФТТ.* 2010, **52**(2), 393–396.
4. Луццейкин Г.А. Новые полимеросодержащие пьезоэлектрические материалы. *ФТТ.* 2006, **48**(6), 963–964.
5. Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Османова С.С., Нуриев М.А. Зарядовое состояние композиций на основе полиэтилена с полупроводниковым наполнителем $TiInS_2$. *ЭОМ.* 2013, **49**(4), 1–5.
6. Годжаев Э.М., Набиев Н.С., Зейналов Ш.А., Османова С.С. Исследование спектров флуоресценции и диэлектрических свойств композитов $PЭВП+хоб.\%TiGaSe_2$. *ЭОМ.* 2013, **49**(3), 14–18.
7. Яблоков М.Ю., Кечекьян А.С., Гильман А.Б., Озерин А.Н. Электретные свойства нанопозиционных материалов на основе полипропилена. *Нанотехника.* 2011, (2), 86–88.
8. Хиппель А.Р. *Диэлектрики и волны.* М.: Иностранная литература, 1960. 439 с.
9. Мурадян В.Е., Соколов Е.А., Бабенко С.Д., Морсевский А.П. Диэлектрические свойства композитов, модифицированных углеродными наноструктурами, в микроволновом диапазоне. *ЖТФ.* 2010, **80**(26), 83–87.
10. Eubova N.A., Kuliev M.M., Ismayilova R.S., Abdullaev A.P. Derivatographic Studies of Polyethylene Containing a Dispersed Semiconductor. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2011, **47**(3), 253–255.
11. Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Сафарова С.И., Нуриев М.М., Рагимов Р.С. Диэлектрические свойства полимерных композитов с полупроводниковым наполнителем $TiInSe_2$. *ЭОМ.* 2008, **44**(6), 66–71.
12. Кулиев М.М., Исмаилова Р.С. Электрические свойства композитов, наполненных дисперсными оксидами. *ЭОМ.* 2009, **45**(4), 48–51.
13. Тупик А.Б., Гармашов С.И. Диэлектрические потери в статистических смесях. *ФТТ.* 2011, **53**(6), 1129–1132.
14. Ушаков Н.М., Ульзутыев А.Н., Кособудский И.Д. Термоэлектрические свойства полимерных композиционных наноматериалов на основе медь-оксид меди в матрице полиэтилена высокого давления. *ЖТФ.* 2008, **78**(12), 65–69.

Поступила 12.01.15

После доработки 02.02.15

Summary

The paper presents the results of a study of the temperature and frequency dependences of a dielectric constant and dielectric loss of $PVDF+TiInS_2$ and $PVDF+TiInS_2+Al$ compositions in the frequency of $10-10^5$ Hz and the temperature range $20-150^\circ\text{C}$, respectively. We investigated the effect of Al nanoparticles of 50 nm on the dielectric properties of $PVDF+xvol.\%TiInS_2$ composite materials. It was revealed that the increase in the percentage of the filler $TiInS_2$ in the matrix leads to an increase of the dielectric constant and of the dielectric loss of these materials. The increase in the dielectric constant and dielectric loss of the $PVDF+yvol.\%TiInS_2+yvol.\%Al$ composites observed with an increasing content of Al nanoparticles in the composite, resulting in a change in the Maxwell-Wagner volume polarization. It is found that under the influence of Al nanoparticles the nature of the frequency dispersion of the dielectric loss of the studied composites varies considerably.

Keywords: $PVDF+xvol.\%TiInS_2$ and $PVDF+yvol.\%TiInS_2+yvol.\%Al$ nanocomposites, Al nanoparticles, dielectric constant and dielectric loss.

Стабилизация разрядных импульсов и особенности согласования искровой нагрузки при электроэрозионном диспергировании металлических и графитовых гранул в жидкости

С. В. Петриченко, Д. И. Листовский, Н. И. Кускова

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, e-mail: iipr@iipr.com.ua*

Представлены результаты экспериментальных исследований по уменьшению нестабильности параметров искровой нагрузки на модели объемного электроискрового диспергирования для стальных и графитовых гранул путем варьирования емкости конденсаторной батареи и зарядного напряжения, определены условия стабилизации искровых процессов в слое металлических и графитовых гранул. Показано влияние емкости конденсаторной батареи и зарядного напряжения на эффективность распределения энергии в разрядной цепи.

Ключевые слова: объемное электроискровое диспергирование, параметры разрядного контура, стабилизация параметров, согласование искровой нагрузки, электроэрозионные каналы, стальные гранулы, графитовые гранулы, слой гранул.

УДК 621.3.015.3:537.528

ВВЕДЕНИЕ

Явление электрической эрозии представляет собой сложный физический и физико-химический процесс, охватывающий целый ряд явлений: взаимодействие высокотемпературного газа с поверхностью твердого тела, обеспечение быстропротекающих агрегатных превращений, создание особых состояний вещества, взрывное испарение, мгновенное плавление, локальные термические удары. Впервые процесс электрической эрозии изучался в связи с разрушением электрических контактов. В 1940-х гг. было заявлено о принципиальной возможности использования явления искровой эрозии электродов в жидкости для получения порошковых материалов. Следующий этап развития электроэрозионных способов получения порошков токопроводящих материалов связан с идеей заполнить межэлектродный промежуток (МЭП) слоем кусочков металла (слой гранул). При этом протекание одного разрядного импульса вызывает искрение на многих контактах, и производительность электроэрозионного процесса увеличивается на несколько порядков по сравнению с таковой в случае эрозии контактных пар электродов [1].

В последнее время для получения высокодисперсных, в том числе нанодисперсных, порошков все шире стали использовать метод объемного электроискрового диспергирования (ОЭИД). Реализация этого метода характеризуется простотой технологического оборудования, высокой дисперсностью получаемых порошков, экологической чистотой и безотходностью технологиче-

ских процессов, возможностью его внедрения в крупномасштабное производство. Метод ОЭИД можно использовать для получения высокодисперсных порошков многих видов материалов – чистых металлов, сплавов, компаундов, полупроводников и керамик. Структурное состояние, фазовый состав, дисперсность порошков, а также производительность процесса ОЭИД зависят от многих технологических и физико-химических факторов. Это обусловлено тем, что, несмотря на внешнюю простоту технологической реализации, искровой разряд, особенно в жидких средах, сопровождается сложными физико-химическими процессами.

Для повышения производительности метода ОЭИД металлических и графитовых гранул в жидкости с целью получения порошковых материалов необходимо стабилизировать электроразрядные процессы.

Так, в работах [2, 3] на упрощенных физических моделях реактора ОЭИД вплоть до двумерного слоя, но с малым количеством металлических гранул (4x4 гранулы), были определены условия, при которых наблюдался экстремум отношения выделившейся в электроискровой нагрузке энергии к запасенной в зависимости от электрических параметров (U_0 , C), и сформулированы соответствующие закономерности. Тем не менее данные закономерности требуют проверки применимости на модели слоя с большим, соответствующим технологическим условиям ОЭИД количеством гранул в слое между электродами (10x10, в двумерном срезе реактора вдоль межэлектродного направления). Ранее для таких условий было установлено, что с увеличе-

нием зарядного напряжения доля запасенной энергии, выделившейся в МЭП, возрастает. Однако при этом из-за ограниченного диапазона зарядных напряжений источника питания и фиксированной емкости конденсаторной батареи экстремум найден не был. Для графитовых гранул по тем же причинам не удалось достичь даже условий стабилизации электроискрового процесса в слое и соответствующего уменьшения неустойчивости электрических параметров. Поэтому необходимо найти условия, при которых:

- объемный электроискровой процесс, характеризующийся стохастическим формированием множества локальных искроэрозионных каналов между гранулами в течение одного разрядного импульса, будет протекать таким образом, чтобы электрические параметры разрядного импульса от разряда к разряду повторялись (длительность, амплитуда, форм-фактор); для данного материала и слоя этого можно достичь путем изменения зарядного напряжения (U_0) и емкости конденсаторной батареи (C), при этом важно выявить закономерности способа их комбинирования;

- отношение энергии, выделившейся в электроискровой нагрузке (в основном в виде тепла, работы над жидкостью и по перемещению гранул), к запасенной в конденсаторной батарее будет максимальным.

Такие исследования необходимо проводить в комплексе и на одних физических моделях с исследованиями электрического разряда в слое металлических гранул, для которого общие закономерности и методы стабилизации и согласования искровой нагрузки достаточно изучены и разработаны [4, 5].

Цель работы – определить условия стабилизации разрядных импульсов и согласования искровой нагрузки в процессе электроискрового диспергирования металлических и графитовых гранул в жидкости.

МЕТОДИКА ПОСТАНОВКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Ранее было показано, что на основные электрические (напряжение на МЭП, разрядный ток, импеданс МЭП) и интегральные энергетические (выделившаяся в МЭП энергия) характеристики разряда существенно влияет наличие либо отсутствие искроэрозионного порошка в рабочей жидкости. В технологических схемах реализации метода объемного электроискрового диспергирования преимущественно используется проточный режим замены/фильтрации рабочей жидкости. При этом искроэрозионный порошок выносятся из реактора вместе с рабочей жидкостью и отделяется, например, на фильтре (возможно полевое воздействие, автоседimentация). В то же время влияние электропроводности жидкой сре-

ды (водопроводная вода или органическая жидкость) на электрические и энергетические характеристики разряда незначительно. Поэтому факторы влияния на искровой процесс концентрации порошка или смены вида жидкости исключены в контексте обозначенных задач.

В данной работе был реализован двумерный симметричный слой гранул между двумя стальными пластинчатыми электродами, расположенными в ячейке вертикально (рис. 1). Electroды сориентированы рабочими плоскостями пластин параллельно. Расстояние между электродами (рабочими плоскостями) – 60 мм. Соответственно длина слоя $l = 60$ мм, высота, до которой загружались гранулы, $h = 60$ мм. Во всех экспериментах, описанных далее, использовалась чистая водопроводная вода (удельная электропроводность находилась в диапазоне от 0,15 до 0,1 См/м), которая заливалась таким образом, чтобы ее уровень по высоте на 10 мм превышал уровень загрузки гранул. Условный диаметр каждой гранулы слоя составлял около 6 мм. Гранулы изготавливались из цилиндрического прута диаметром 6 мм путем его нарезки на фрагменты длиной 6 мм.

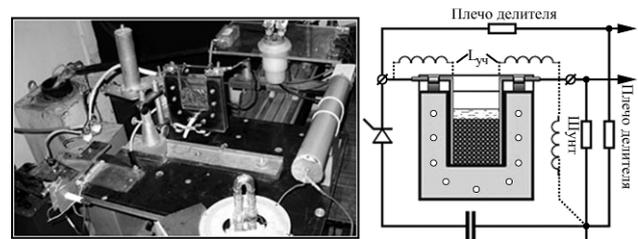


Рис. 1. Внешний вид и схема установки для исследования процессов ОЭИД.

До проведения измерений гранулы подвергались предварительной электроискровой обработке (приработке) до состояния, при котором их поверхности были полностью покрыты эрозионными кратерами, а изначально форма цилиндрических фрагментов была скругленной. Использовались два материала гранул – сталь (Ст3) и графит (чистый) (загрузка в каждом эксперименте только однотипного материала). Графитовые гранулы изготавливались из стержней, используемых в спектрографии в качестве электродов.

В экспериментальном стенде для зарядки конденсатора C применен комплект электрооборудования, состоящий из универсальных источников питания типа УИП-1 ($U = 20-600$ В) и ВС-23 ($U = 500-10000$ В) (использовались раздельно для выбранного режима); высокоомного зарядного сопротивления на базе резисторов ПЭВ-100; тиристора типа ТБ353-630; конденсаторов К41И-7 и К75-17 номиналами 100 и 50 мкФ соответственно (использовались раздельно для выбранного режима).

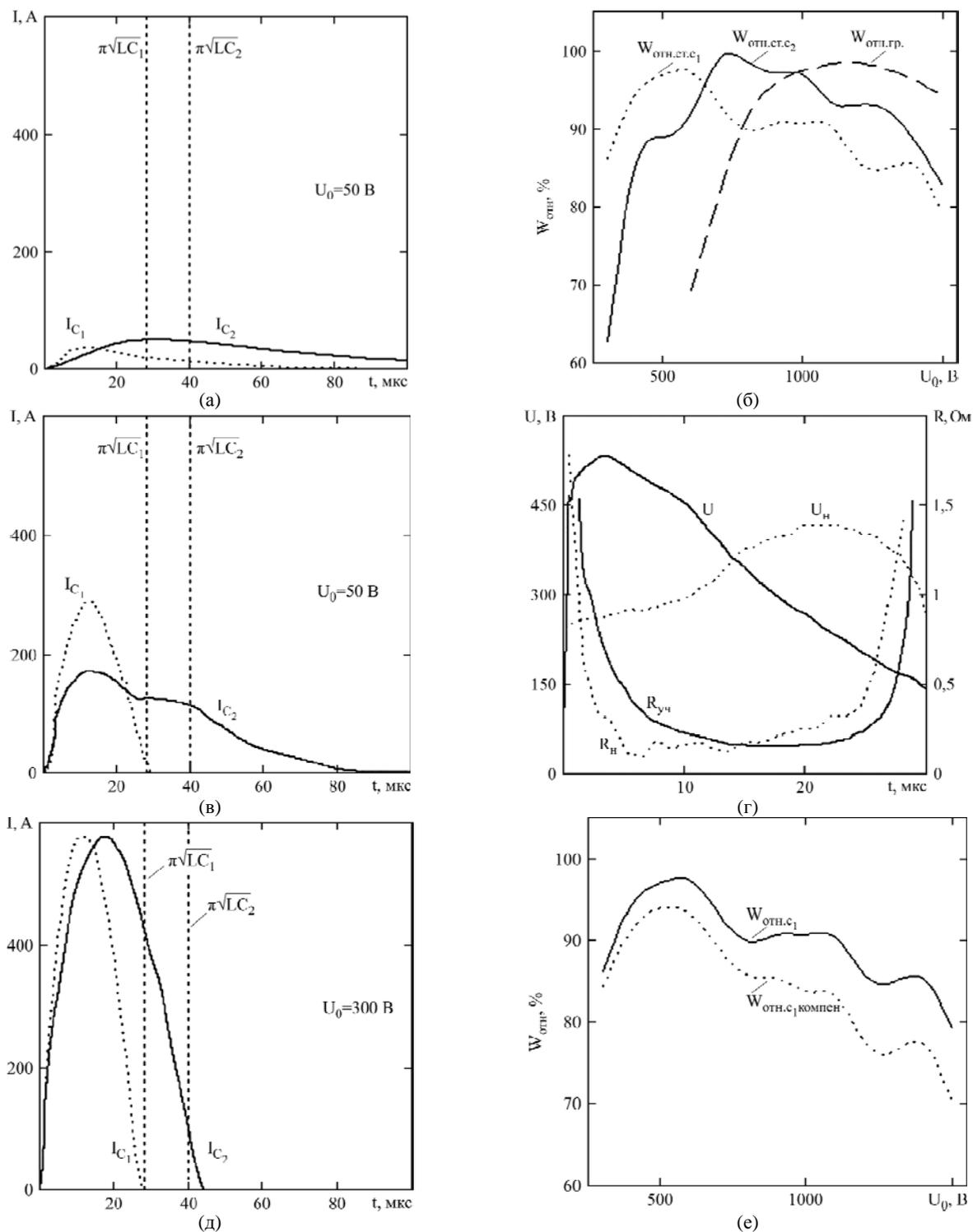


Рис. 2. Характерные временные зависимости разрядных токов при различных C и U_0 для металлических гранул (стохастические и стабильные) (а, в, д), эффективности энергоснабжения в МЭП от зарядных напряжений для разных материалов (б) и результаты компенсации методической ошибки измерений (г, е).

Управление тиристором осуществлялось с помощью генератора прямоугольных (сдвинутых) импульсов Г5-63 в режиме ручного запуска (за исключением процедуры приработки). Измерения производились с применением коаксиального низкоомного шунта и экранированного омического малоиндуктивного делителя напряжения. Сигналы регистрировались двухлучевыми запоминающими осциллографами С8-17 и W 2012 (Wittig Technologies).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из задач данной работы было доказательство общего характера положения, полученного ранее в работе [2], для электрических разрядов в элементарной цепочке металлических гранул (формирующей два последовательных контакта в воде) и в двумерном слое с малым количеством гранул (4x4). Суть его заключается

в том, что для меньших емкостей накопителя стабилизация разряда наблюдается при меньших зарядных напряжениях.

Из сравнения электрических характеристик искрового процесса (рис. 2в и 2д) следует, что для $C_1 = 50$ мкФ длительность положительного участка (полуволны) разрядного тока (I) приближается к значению $\pi\sqrt{LC}$ (полупериода короткозамкнутого контура для данных L и C) при меньших зарядных напряжениях, чем для $C_2 = 100$ мкФ. Уже при $U_0 = 150$ В для C_1 наблюдается стабилизация формы разрядного тока. В обоих случаях (C_1 и C_2) при $U_0 = 300$ В разрядный ток приобретает куполообразную форму с длительностью $\pi\sqrt{LC_{1,2}}$. Как видно из рис. 2в, для C_2 при $U_0 = 150$ В ток может иметь произвольную форму импульса на участке спада и носить «затянутый» по времени характер $((2 \div 3)\pi\sqrt{LC})$. Для C_1 такая феноменология наблюдается при меньшем U_0 (рис. 2а). Условия стабилизации разрядных токов по амплитуде принципиально аналогичны.

Важно отметить, что начальные участки фронтов разрядных токов (длительностью около 2–3 мкс) для различных емкостей при одинаковых зарядных напряжениях практически совпадают.

Можно предположить, что длительность совпадающих участков соответствует продолжительности формирования сквозных цепочек локальных искроэрозионных каналов между парами гранул от электрода к электроду. Расхождения фронтов разрядных токов сопровождаются перегибами на соответствующих кривых, что объясняется [6] фазовыми превращениями вещества, формирующего каналы проводимости.

Таким образом, отделив область стохастических разрядов, можно рассмотреть влияние емкости накопителя и зарядного напряжения на выделившуюся в электроискровой нагрузке относительную энергию $W_{отн} = (W/W_0) \cdot 100$ %. Кривая, аппроксимирующая эту зависимость для элементарной цепочки гранул [2], имеет максимум. Гипотетически максимум может присутствовать на кривой и для разряда в произвольно уложенном слое гранул. Ранее ввиду недостаточной величины зарядного напряжения экстремума на кривой зависимости W/W_0 от U_0 и C обнаружить не удалось, наблюдался монотонный рост относительной энергии. По оценкам, представленным в работе [2], экстремум может наблюдаться при условии обеспечения среднего напряжения на одном контакте порядка 60–70 В для $C = 100$ мкФ и при меньших напряжениях для меньших емкостей. Данное положение соответствует полученным новым результатам для

стальных гранул с большим их количеством в слое, чем в работах [2, 3]. Более интересным из практических соображений является наличие горизонтальных участков для зависимостей $W_{отн.см.}(U_0)$ при разных емкостях накопителя (рис. 2б). Эти участки обеспечивают возможность регулирования зарядного напряжения без снижения энергоэффективности электроискрового процесса обработки металлических гранул. Такое регулирование бывает необходимым для интенсификации миграции локальных искроэрозионных каналов в слое в течение одного разрядного импульса либо для увеличения плотностей разрядного тока в цепочках искровых каналов при нежелательном сваривании гранул. Как видно из рис. 2б, таких участков в диапазонах условий эксперимента наблюдалось несколько.

Для оценки методической ошибки, связанной с конечной собственной индуктивностью участка подключения делителя напряжения ($L_{УЧ}$) (рис. 1), и для ее учета, что особенно важно при определении интегральных энергетических характеристик, в данной работе по известной методике [3] в поступающем с соответствующего датчика сигнале $U(t)$ численно была скомпенсирована составляющая $L_{УЧ}(dI/dt)$. Как видно из рис. 2г, реальное активное динамическое сопротивление МЭП (R_H) на токовой стадии отличается от сопротивления участка ($R_{УЧ}$) по форме. С увеличением зарядного напряжения влияние указанной ошибки измерений возрастает (рис. 2е), что подтверждает необходимость ее учета при оценке энергоэффективности процессов диспергирования и использовании скомпенсированной зависимости $W_{отн.компен}(U_0)$ для более точного анализа. При этом кривая $W_{отн.компен}(U_0)$ имеет вид, подобный $W_{отн}(U_0)$. Описанные результаты по компенсации ошибки относятся к экспериментам с использованием стальных гранул.

Как и ожидалось, увеличение зарядного напряжения в 2,5 раза (до 1500 В) приводит к тому, что максимальное значение разрядного тока при реализации разряда в слое графитовых гранул ($I_{м.сп.}$) приближается к аналогичной величине для стальной металлозагрузки ($I_{м.см.}$). Так, если для начальных параметров разрядного контура, соответствующих максимальной по энергоэффективности обработке двумерного слоя стальных гранул ($U_0 \sim 600$ В при $C = 50$ мкФ), значение отношения $I_{м.см.}/I_{м.сп.}$ достигает 8, то при $U_0 = 1500$ В это значение монотонно снижается до 3,5 (рис. 3а). При этом для графитовых гранул к стабилизации формы кривых напряжения на МЭП и разрядного тока (рис. 3б) приводит увеличение U_0 до значений ~ 1200 В. Таким образом, значения зарядных напряжений, при которых происходит стабилизация разрядных

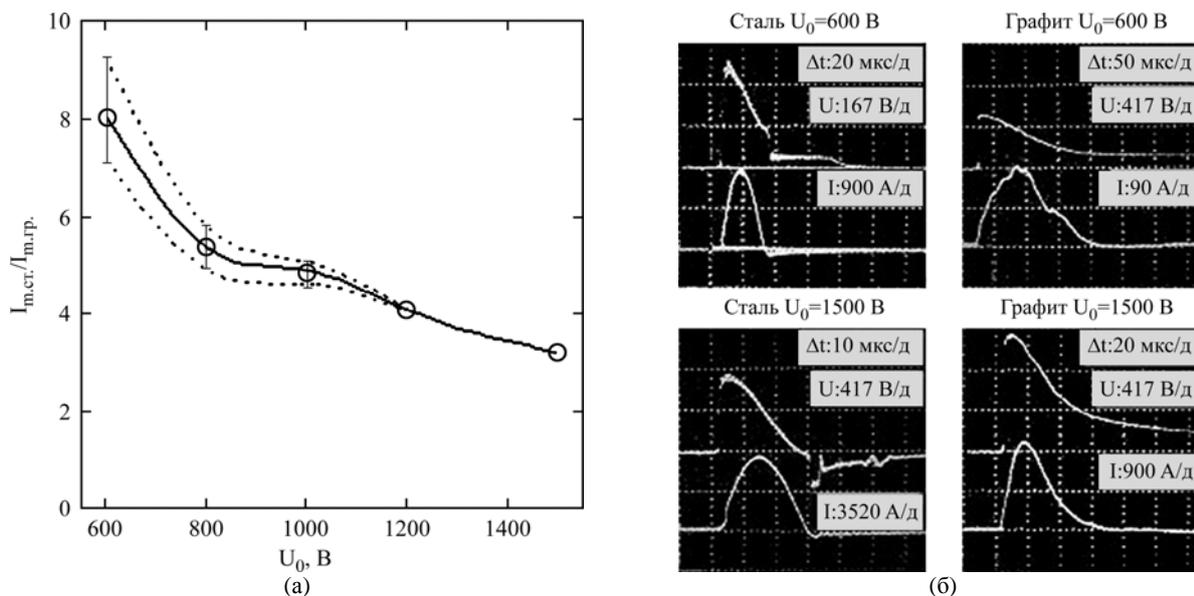


Рис. 3. Кривая зависимости амплитуд разрядного тока от зарядных напряжений для разных материалов гранул (а) и характерные осциллограммы разряда (б).

импульсов, для разных материалов гранул отличаются на порядок.

Установлено, что рост энергоэффективности процесса ОЭИД (в энергетическом отношении, если не рассматривать дисперсность продукта, распределение по фракциям и т.д.) наблюдается и для графитовых гранул (рис. 2б). Для последних при одинаковых емкостях конденсаторной батареи зависимость $W_{отн.сп.}(U_0)$ имеет максимум при зарядном напряжении, в два раза превышающем соответствующую величину U_0 для стальных гранул. Соответственно запасаемая энергия ($W_0 = CU_0^2/2$) в двух описанных экстремальных ситуациях отличается в 4 раза.

Объяснить такой феномен можно следующим образом. Электропроводность гранулированной системы в процессе электрического разряда после его зажигания определяется:

- интенсивностью фазовых превращений материала гранул и жидкости (динамическая составляющая);
- количеством (объемом) материала гранул, в котором произошли фазовые превращения (плавление и испарение в локальных контактных зонах);
- фазовыми состояниями материала гранул (на Р-Т диаграмме) с учетом долевого распределения.

В то же время электропроводность системы (на активной стадии) определяет динамическое и эквивалентное интегральное сопротивление слоя. Ранее было показано, что величина отношения эквивалентного интегрального сопротивления слоя к волновому сопротивлению разрядной цепи является условием экстремума для $W_{отн.сп.}(U_0)$. Отличие величин запасаемой энергии, необходимой для обеспечения экстремумов, объясняет-

ся существенным отличием Р-Т (давление-температура) условий фазовых превращений материалов (стали и графита). Иными словами, чтобы создать жидкогазофазные перемычки (из вещества гранул) между гранулами для графита, необходима существенно большая энергия.

ВЫВОДЫ

Подтверждены общие тенденции и для модельных задач определены условия стабилизации формы и амплитудных значений временных зависимостей электрических характеристик искровых разрядов в двумерном срезе технологического реактора объемного электроискрового диспергирования при использовании существенно различных материалов гранул (сталь и графит) за счет варьирования емкости конденсаторной батареи и зарядного напряжения путем их комбинирования.

Показано, что при прочих равных условиях:

- для стабилизации разряда в слое графитовых гранул необходимо зарядное напряжение, на порядок превышающее аналогичный параметр для стали;
 - для больших емкостей конденсаторной батареи для стабилизации нужно большее зарядное напряжение;
 - начальные участки фронтов разрядных токов в ситуациях с различными соизмеримыми емкостями совпадают, что свидетельствует о меньшем влиянии емкости на этапе формирования первичных сквозных цепочек от электрода до электрода, состоящих из локальных искр между гранулами для одного материала.
- Все полученные интегральные энергетические зависимости процесса от зарядного напряжения имеют экстремум, при этом:

– условия экстремумов для металлических гранул (сталь) совпадают с полученными ранее для малого (4 x 4) модельного слоя из алюминиевых гранул, что гипотетически можно объяснить практически равными молярными теплоемкостями для этих материалов;

– для стальных гранул присутствуют горизонтальные участки – области эффективного регулирования по напряжению;

– для графита область экстремума широкая, но без горизонтальных участков регулирования.

По результатам проведенной численной компенсации индуктивной составляющей участка измерения напряжения получена зависимость отношения выделившейся в искровой нагрузке энергии к запасенной от зарядного напряжения. Показано, что при больших скоростях нарастания тока компенсация индуктивной составляющей позволяет исключить методическую ошибку измерений, которая в диапазоне условий эксперимента составляет от 2 до 10%, что весьма важно при оценке КПД и проектировании электро-технологического комплекса объемного искрового диспергирования в целом.

Отношение амплитуды разрядного тока в слое стальных гранул к амплитуде тока в слое графитовых гранул с ростом зарядного напряжения от 600 до 1500 В уменьшается от 8 до 3,5 раза, при этом $W_{отн}$ для графитового слоя приближается к максимальным значениям $W_{отн}$ для стального.

ЛИТЕРАТУРА

1. Булгаков А.В., Булгакова Н.М., Бураков И.М. и др. *Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество*. Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2009. 462 с.
2. Petrichenko S.V. Control of the Discharge Plasma Effective Volume at the Contact Electrospark Process in Liquid. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2008, **44**(3), 169–174.

3. Щерба А.А., Петриченко С.В. Физическое моделирование и анализ динамики искроплазменных процессов при электроэрозионном диспергировании токопроводящих гранул в жидкости. *Технічна електродинаміка*. 2004, (3), 27–32.
4. Щерба А.А., Супруновская Н.И. Моделирование нелинейного сопротивления электроискровой нагрузки для синтеза цепи разряда конденсатора по временным характеристикам. *Технічна електродинаміка*. 2014, (3), 12–18.
5. Щерба А.А., Супруновская Н.И., Иващенко Д.С. Моделирование нелинейного сопротивления электроискровой нагрузки с учетом его изменения при протекании и отсутствии разрядного тока в нагрузке. *Технічна електродинаміка*. 2014, (5), 23–25.
6. Кускова Н.И., Коваль С.В. Исследование динамики нагрева жидкого проводника при однородном электрическом взрыве. *Письма в журнал технической физики*. 1995, **21**(6), 36–40.

Поступила 10.11.14
После доработки 24.12.14

Summary

The results are presented of the experimental studies of reducing the instability of the spark load parameters using the model of volume electrospark dispersion for steel and graphitic granules by varying the capacity of the capacitor battery and of the charging voltage. Stabilization conditions for the spark processes in the layer of metallic and graphitic granules are determined. Influence of the capacity of the capacitor battery and of the charging voltage on the energy distribution efficiency in the discharge circuit is shown.

Keywords: three-dimensional electrospark dispersion, parameters of the discharge circuit, stabilization of parameters, spark load matching, spark-erosion channels, steel granules, graphitic granules, granule layers.

О размерном эффекте скорости коррозии ансамбля нанопроводов меди.

Часть 2. Размерный эффект скорости коррозии меди в пирофосфатном растворе

В. Мырзак^{a,b}, А. И. Дикусар^a

^aИнститут прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: dikusar@phys.asm.md

^bИнститут химии АН Молдовы,
ул. Академическая, 3, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: vioricamirzac@mail.ru

На образцах электроосажденной меди (дисковые электроды диаметром 10–500 мкм), полученной из пирофосфатного электролита, исследована коррозия в этом же электролите (без добавления в него ионов меди) методом измерения поляризационных кривых. Установлено, что для микроэлектродов радиусом 5 мкм скорость коррозии возрастает в 8 раз по сравнению с микроэлектродом радиусом 25 мкм; в интервале радиусов микроэлектродов 25–250 мкм измеренная скорость коррозии не изменялась. Показано, что исследованный процесс – это коррозия с кислородной деполяризацией (в интервале радиусов микроэлектродов 5–25 мкм скорость восстановления (растворенного кислорода) возрастает также в 8 раз). Экспериментальные результаты подтверждены расчетами диффузионных токов для микроэлектродов, из которых следует, что размерный эффект (увеличение плотности диффузионного тока с уменьшением размеров электродной поверхности) должен наблюдаться для поверхностей с радиусом, меньшим 20–30 мкм.

Ключевые слова: коррозия, пирофосфатный электролит, размерный эффект, диффузионный ток, электроосаждение меди.

УДК 541.138.2

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимический темплатный синтез – один из распространенных методов получения наноматериалов [1–5]. Как правило, при этом осуществляется синтез ансамбля нанопроводов, диаметр каждого определяется размерами пор темплата. При больших величинах отношения глубины поры к диаметру (высоких значениях *aspect ratio*, порядка 10^3 и более) с целью выравнивания скоростей осаждения и получения однородных по высоте слоев необходимо принятие соответствующих мер, обеспечивающих равномерность осаждения нанопроводов. Одна из возможностей решения подобных задач заключается в использовании импульсных режимов электроосаждения [6]. Кроме того, при электрохимическом темплатном синтезе возникает проблема заполнения пор металлом вследствие замедленности диффузии к поверхности разряжающихся ионов. Применение импульсного электроосаждения позволяет в период паузы увеличивать концентрацию электроосаждаемых ионов вследствие их диффузии к поверхности и тем самым обеспечивать повышение скорости осаждения, увеличение выхода по току, снижение уровня возможного газовыделения, а также управление структурой наноматериала [6–8].

Однако в работах [9–11] ([11] – часть I настоящей работы) на примере электрохимического получения ансамбля нанопроводов меди (а также висмута) было показано, что возможности повышения скорости электроосаждения в импульсном режиме, вследствие дополнительной диффузии электроактивного компонента в периоды пауз импульсного тока, имеют существенные ограничения, обусловленные коррозией осажденной меди (или висмута) за период паузы. Наличие размерных эффектов скорости коррозии (повышение скорости коррозии с уменьшением размеров электроосаждаемых нанопроводов) обусловлено тем, что коррозия меди в описываемых выше случаях является коррозией с кислородной деполяризацией, а скорость диффузии (в том числе и кислорода) к микро- (нано-) размерным объектам увеличивается с уменьшением линейных размеров объекта (диаметра микро- и наноэлектрода) [12–15].

Осаждение меди из пирофосфатных электролитов изучается на протяжении последних десятилетий [16–20] как эффективный метод меднения, но проблемам коррозии, а тем более размерных эффектов коррозии, посвящено не так много работ. Так, в работах [10, 11, 21] были получены косвенные подтверждения того факта, что при импульсном электроосаждении меди из

пирофосфатного раствора в условиях электрохимического темплатного синтеза имеет место коррозия электроосажденной меди в период пауз протекающего тока, имеющая размерный характер (увеличиваясь с уменьшением размеров электроосаждаемых нанопроводов). В частности, было показано, что коррозия за период паузы отсутствовала после удаления растворенного кислорода из электролита [10].

Кроме того, наблюдалась зависимость смещения коррозионного потенциала меди в различных растворах от размеров пор темплата, косвенно свидетельствующая о наличии размерного эффекта скорости коррозии для наноразмерных объектов [11]. Методом спектроскопии электрохимического импеданса показано, что коррозия ансамбля нанопроводов меди, электроосажденной в поры темплата, зависит от диаметра пор [21]. Однако однозначного вывода о наличии размерного эффекта скорости коррозии на основе результатов этой работы сделать нельзя. Настоящая работа посвящена прямым измерениям скорости коррозии меди в пирофосфатном растворе, используемом для ее электроосаждения при различных размерах электродной поверхности, и определению характерных линейных размеров, для которых размерный эффект должен наблюдаться.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований использовали золотые дисковые электроды диаметром 10, 25, 50 и 500 мкм, впаянные в стекло. На вышеуказанные электроды осуществляли электроосаждение меди из пирофосфатного раствора состава, г/л: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 12,5; $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 100, pH = 8 при комнатной температуре. Все потенциалы осаждения (рис. 1) приведены относительно насыщенного Ag/AgCl электрода сравнения.

На рис. 1 представлены зависимости выхода по току и скорости осаждения меди на золотые электроды из пирофосфатного электролита от потенциала электрода. Электроосаждение осуществляли при потенциале – 1,0 В в течение от $1,5 \cdot 10^3$ до 10^4 с (от 0,42 до 2,8 часа). В результате на золотых электродах были получены слои меди толщиной от ~ 1 до 6 мкм (скорость осаждения меди при $E = -1,0$ В ~ 2,2 мкм/час). Скорость изменения потенциала при поляризационных измерениях, результаты которых приведены на рис. 4, была равной 5 мВ/с.

Поляризационные кривые на рис. 3–5 регистрировались из пирофосфатного раствора вышеупомянутого состава, но без соли меди. Объясняется это тем, что при импульсном электроосаждении в условиях темплатного синтеза в период паузы концентрация комплексных ионов

меди вблизи электродной поверхности близка к нулю и коррозия происходит в этом растворе.

Для определения скорости коррозии на полученных медных электродах различных размеров снимали поляризационные кривые со скоростью изменения потенциала 1 мВ/с в диапазоне от – 0,5 до + 0,2 В и на их основе рассчитывали скорости коррозии (программа GPES).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Размерный эффект скорости электрохимического процесса, контролируемого диффузией

Для оценки влияния размеров электрода на скорость электрохимического процесса, контролируемого диффузией (скоростью ионного массопереноса), и электродных поверхностей, для которых подобный эффект (увеличение плотности диффузионного тока при уменьшении размеров микроэлектрода) имеет место, предварительно по уравнению (1) [22] были рассчитаны значения плотностей диффузионных токов восстановления растворенного кислорода:

$$i_d = \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{nFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} + \frac{4nFDc}{\pi r} \quad (1)$$

Уравнение представляет собой зависимость плотности диффузионного тока i_d от времени t , получаемую в потенциостатических условиях для микроэлектрода радиуса r при условии, что миграцией можно пренебречь; D – коэффициент диффузии восстанавливающегося иона; c – его концентрация; F – константа Фарадея.

Результаты расчетов (для радиусов элементов поверхности от 5 мкм до 1 см) представлены на рис. 2 для реакции восстановления растворенного кислорода (концентрация его принималась равной $C_{\text{O}_2} = 2,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л (~ 9 мг/л)). Значение коэффициента диффузии – $5 \cdot 10^{-6}$ см²/сек. Из результатов, представленных на рис. 2, следует, что заметное превышение скорости электродной реакции наблюдается для электродов с радиусами, меньшими 20–30 мкм. Для электродов больших размеров влиянием размерного эффекта подобного рода можно пренебречь.

Полученный результат не является новым. Так, например, в [23] приведена оценка критического радиуса, равного 25 мкм, позволяющего разделить микро- и макроэлектроды. Для микроэлектродов должен наблюдаться размерный эффект, существенной особенностью которого является рост величины плотности предельного диффузионного тока с уменьшением размеров электродной поверхности. Физически подобная особенность диффузии к поверхности микро-

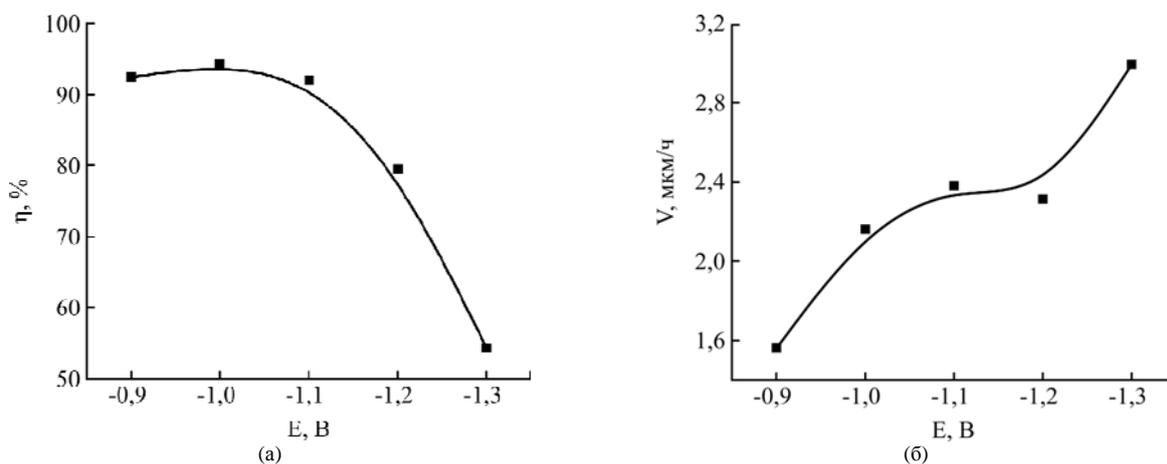


Рис. 1. Влияние потенциала на выход по току (а) и скорость электроосаждения (б) меди из пирофосфатного электролита.

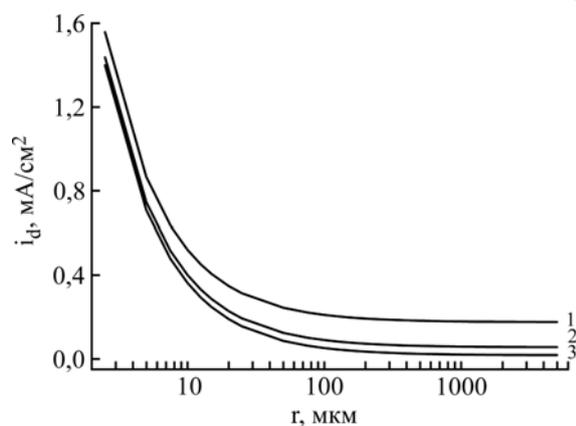


Рис. 2. Зависимости плотностей диффузионных токов от радиуса электродной поверхности для процесса восстановления растворенного кислорода и времени фиксации тока, с: 0,1 (1), 1 (2), 10 (3).

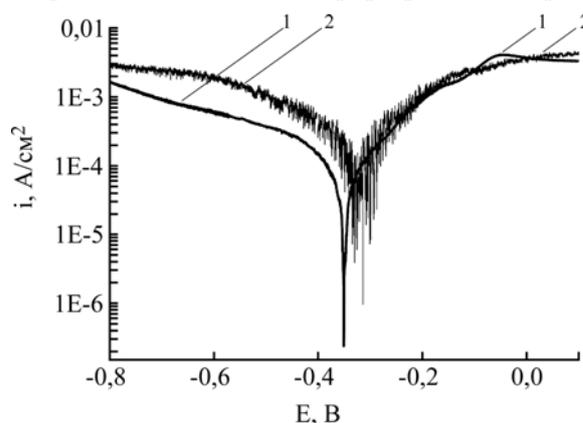


Рис. 3. Катодно-анодные поляризационные кривые, полученные на меди в пирофосфатном электролите, при отсутствии (1) и наличии (2) перемешивания.

электродов обусловлена тем фактом, что в данном случае модель планарной диффузии неприменима, поскольку диффузия при размерах электродов, меньше критических, происходит уже в двух направлениях: не только по нормали к поверхности, но и перпендикулярно оси симметрии.

Влияние размеров поверхности на скорость коррозии

Из приведенных на рис. 3 катодно-анодных поляризационных кривых электроосажденной из пирофосфатного электролита на площади поверхности $2 \cdot 10^3 \text{ cm}^2$ меди (толщина слоя – 1 μm) в пирофосфатном электролите (без ионов меди) видно, что катодный процесс восстановления контролируется диффузией (плотность тока восстановления увеличивается при наличии перемешивания). Поскольку растворенный кислород в описываемых экспериментах не удалялся из раствора, а ионы меди в растворе отсутствовали, единственной реакцией, ответственной за процесс восстановления при потенциалах, отрицательнее коррозионного (рис. 3), могла быть только реакция восстановления растворенного кислорода, а, следовательно, процесс коррозии в

этом растворе можно рассматривать как процесс с кислородной деполяризацией.

Как видно из результатов, приведенных на рис. 4, в этом процессе (восстановления на меди растворенного кислорода) наблюдается размерный эффект скорости восстановления (плотность предельного диффузионного тока возрастает с уменьшением размеров электродной поверхности).

Катодно-анодные поляризационные кривые, полученные для электролитической меди, осажденной на микроэлектроды различных размеров (толщина покрытий во всех случаях была постоянной и равной 4 μm), приведены на рис. 5. На основе приведенных кривых были определены скорости коррозионного процесса, представленные на рис. 6. Видно, что в интервале радиусов микродисковых электродов 25–5 μm скорость коррозии возрастает в 8 раз, в то время как для радиусов электродной поверхности в интервале 25–250 μm она остается постоянной (рис. 6). Необходимо подчеркнуть, что и скорость восстановления растворенного кислорода в интервале изменения радиусов микроэлектрода от 25 до 5 μm также возрастает в 8 раз (рис. 4). Таким образом, очевидно, что:

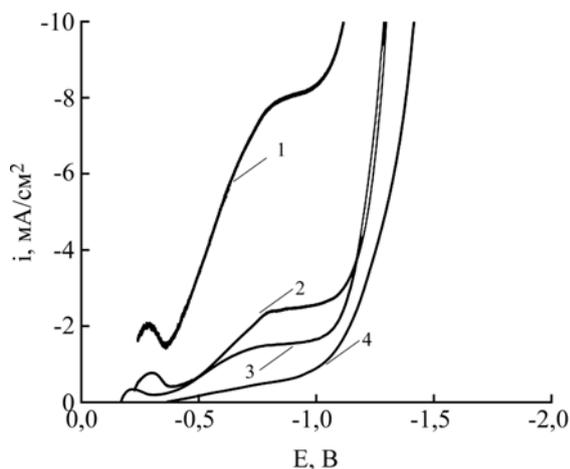


Рис. 4. Поляризационные кривые, полученные на меди, электроосажденной из пиррофосфатного электролита, в этом же электролите (без ионов меди) на электродах диаметром, мкм: 10 (1), 25 (2), 50 (3), 500 (4).

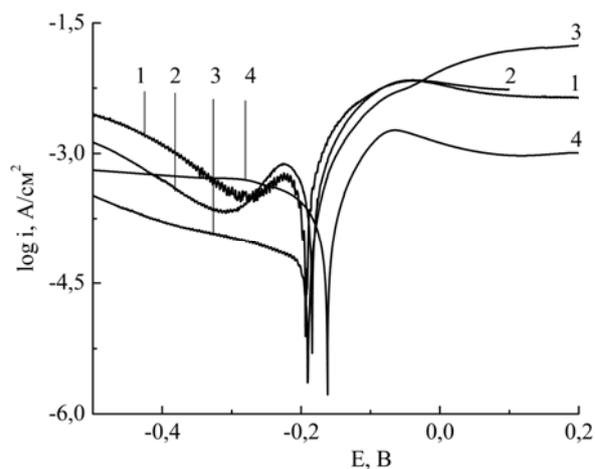


Рис. 5. Катодно-анодные поляризационные кривые, полученные для электролитической меди, осажденной из пиррофосфатного электролита, на электродах диаметром, мкм: 10 (1), 25 (2), 59 (3), 500 (4).

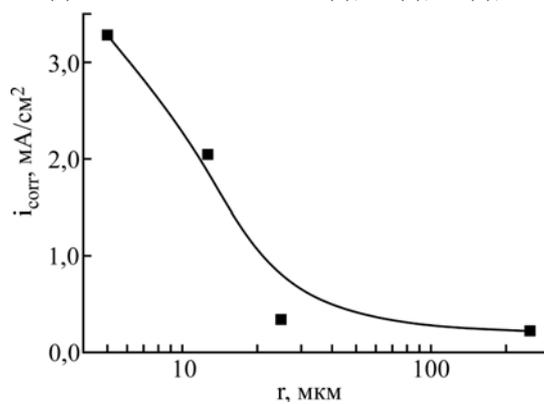


Рис. 6. Зависимость плотности тока коррозии электроосажденной меди в пиррофосфатном растворе от радиуса электрода.

а) коррозия электроосажденной из пиррофосфатного раствора меди в исследованном растворе является коррозией с кислородной деполяризацией; б) вследствие размерного эффекта возрастания плотности диффузионного тока восстановления растворенного кислорода наблюдающегося при уменьшении размеров электродной поверхности (для элементов с радиусом электрода, меньшим 25 мкм), для таких же размеров имеет место размерный эффект скорости коррозии меди в этом растворе.

Поскольку, размерный эффект скорости коррозии меди наблюдается уже на уровне микронных размеров поверхности, в условиях электрохимического темплатного синтеза, в котором происходит формирование элементов поверхности на несколько порядков меньших, он должен проявляться еще в большей степени, что и было показано в работах [10, 11].

Вышеуказанное наличие размерного эффекта скорости коррозии было продемонстрировано для коррозии меди в пиррофосфатном электролите, не содержащем соли меди в растворе. Очевидно, что это случай, достаточно близкий к реальному процессу электроосаждения в условиях темплатного синтеза, которым посвящены работы [10, 11, 21], поскольку концентрация

комплексных ионов меди на поверхности осаждения в условиях концентрационных ограничений должна быть близкой к нулю. Однако подобный эффект должен наблюдаться и при наличии в пиррофосфатном растворе ионов меди в том случае, если этот процесс будет диффузионно контролируемым.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного исследования демонстрируют наличие в пиррофосфатном электролите, используемом для электроосаждения меди, размерных эффектов скорости коррозии в микронном (и менее) диапазоне размеров электродных поверхностей. На основе расчета диффузионных токов для микроэлектродов (в интервале радиусов элементов поверхности от 5 мкм до 1 см) показано, что для процесса восстановления растворенного кислорода размерный эффект (заметное повышение плотности диффузионного тока по сравнению с макроэлектродом) наблюдается для микроэлектродов радиусом, меньшим 20–30 мкм. Экспериментальные измерения скоростей коррозии меди, полученной из пиррофосфатного электролита, в этом же электролите для микроэлектродов

радиусом от 5 до 250 мкм показали, что при переходе от микроэлектрода радиусом 25 мкм к микроэлектроду радиусом 5 мкм скорость коррозии в этом растворе возрастает в 8 раз (для микроэлектродов с радиусом 25–250 мкм скорость коррозии остается постоянной и не зависящей от размеров поверхности).

Показано, что рассматриваемый процесс является коррозией с кислородной деполаризацией. Также в 8 раз возрастает скорость процесса катодного восстановления (восстановления растворенного кислорода) в указанном диапазоне размеров электродных поверхностей. Полученные результаты являются основанием для объяснения ранее наблюдаемых особенностей скоростей осаждения из этого электролита в условиях темплатного синтеза ансамбля нанопроводов меди в импульсных условиях коррозией элементов поверхности осаждения в паузах импульсного тока.

Авторы выражают благодарность проф. Х. Цесиулису и д-ру Н. Цынцару за полезные обсуждения результатов настоящего исследования.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку европейской программе IRSES (проект Oil&Sugar № 295202), национальным проектам Республики Молдова № 15.817.02.05А и № 14.819.02.16.Г.

ЛИТЕРАТУРА

- Martin C.R. Nanomaterials – A Membrane-Based Synthetic Approach. *Science*. 1994, **266**, 1961–1966.
- Hulteen J.C., Martin C.R. A General Template-Based Method for the Preparation of Nanomaterials. *J Mater Chem*. 1997, **7**(7), 1075–1087.
- Shingubara S. Fabrication of Nanomaterials Using Porous Alumina Templates. *J Nanopart Res*. 2003, **5**, 17–30.
- Dresselhaus M., Yu-Ming Lin, Rabin O., Black M., Kong J., Dresselhaus G. Nanowires In: *Springer Handbook of Nanotechnology*. Editors: Bharat Bhushan. Berlin Heidelberg: Springer, 2007. 113–160.
- He H., Tao N.J. Electrochemical Fabrication of Metal Nanowires. *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. USA: M. Dekker. Inc. New York, 2004. 2, 755 p.
- Gerein N.J., Haber J.A. Effect of Ac Electrodeposition Conditions on the Growth of High Aspect Ratio Copper Nanowires in Porous Aluminum Oxide Templates. *J Phys Chem B*. 2005, **109**(37), 17372–17385.
- Sun M., Zangari G., Shamsuzzoha M., Metzger M. Electrodeposition of Magnetic Nanoparticle Arrays with Ultra-uniform Length in Ordered Alumite. *Appl Phys Lett*. 2001, **78**, 2964–2966.
- Benfield R.E., Grandjean D., Dore J.C., Wu Z., Kroll M., Sawitowski T., Schmid G. Structure of Metal Nanowires in Nanoporous Alumina Membranes Studied by EXAFS and X-ray Diffraction. *Eur Phys J D*. 2001, **16**, 399–402.
- Dikusar A.I., Globa P.G., Belevsky S.S., Sidelnikova S.P. About Limiting Rate of Dimensional Electrodeposition at Manufacturing of Mezo- and Nanomaterials in the Conditions of Template Synthesis. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2009, **45**(3), 171–179.
- Globa P.G., Sidelnikova S.P., Tsyntsaru N.I., Dikusar A.I. The Effect of Dissolved Oxygen on the Rate of Pulsed Electrodeposition of Copper and Bismuth under the Condition of Template Synthesis. *Russian J Electrochem*. 2011, **47**(3), 357–360.
- Myrzak V.A., Globa P.G., Sidelnikova S.P., Dikusar A.I. The Size Effect of the Corrosion Rate of a Copper Nanowire Array. Part I: The Corrosion Potential Variation. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2012, **48**, 412–417.
- Petrii O.A., Tsirlina G.A. Size Effects in Electrochemistry. *Russ Chem Rev*. 2001, **70**(4), 285–298.
- Martin R.D., Unwin P.R. Scanning Electrochemical Microscopy: Theory and Experiment for the Positive Feedback Mode with Unequal Diffusion Coefficients of the Redox Mediator Couple. *J Electroanal Chem*. 1997, **439**, 123–136.
- Koene L., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.H. Electrode Kinetics and the Nature of the Metal Electrode. Part I. Zn²⁺ Reduction from Aqueous 1M NaClO₄ Solution at Indium and Thallium Amalgams of Varied Composition. *J Electroanal Chem*. 1996, **402**, 57–72.
- Fulian Q., Fisher A.C., Denuault G. Applications of the Boundary-Element Method in Electrochemistry – Scanning Electrochemical Microscopy. *J Phys Chem. B*. 1999, **103**, 4387–4392.
- Dini J.W., Snyder D.D. Electrodeposition of Copper. In: *Modern Electroplating*. 50th Ed., John Wiley & Sons, Inc. USA, 2010, part 2, 33–78.
- Bhatgadde L.G., Mahapatra S. Preparation and Optimization of Pyrophosphate Bath for Copper Electroplating of Microwave Components. *Def Sci J*. 1988, **138**, 119–123.
- Török T.I., Orosz V., Fekete Z., Szirmai G. Direct Cathodic Deposition of Copper on Steel Wires from Pyrophosphate Baths. *Mater Sci Eng*. 2012, **37**(2), 99–110.
- Ballesteros J.C., Chainet E., Ozil P., Meas Y., Trejo G. Electrocrystallization of Copper from Non-Cyanide Alkaline Solution Containing Glycine. *Int J Electrochem Sci*. 2011, **6**, 1597–1616.
- Cerisier M., Attenborough K., Fransaeer J., Van Haendonck C., Celis J-P. Growth Mode of Copper Films Electrodeposited on Silicon from Sulfate and Pyrophosphate Solutions. *J Electrochem Soc*. 1999, **146**, 2156–2162.
- Myrzak V.A. Comparison of the Corrosion Properties of Bulk Copper Samples and an Electrodeposited Copper Nanowire Array in a Pyrophosphate Electrolyte. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2013, **49**, 457–461.

22. Galus Z. *Fundamentals of Electrochemical Analysis*, 2nd (revised) New York: Chap. 5, E. Horwood and Polish Scientific Publishers PWN. 1994, 593.
23. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Second Edition, New York: Wiley, 2001. 850 p.

Поступила в окончательном виде 24.02.15

Summary

Corrosion was investigated on the samples of the electrodeposited copper (diameters of the electrode were 10, 25, 50, and 500 μm) obtained from a pyrophosphate electrolyte. Corrosion was studied in the same electrolyte (without the addition of a copper ion) by measuring polarization curves. It was demonstrated that for microelectrodes with the radius of 5 μm the corrosion rate increa-

ses 8-fold compared to that of microelectrodes with the radius of 25 μm , while for microelectrodes with the radii in the range of 25–250 μm the measured corrosion rate did not change. It is illustrated that the investigated corrosion process is corrosion with oxygen depolarization (in the range of the radii of microelectrodes of 5–25 μm the reduction rate (dissolved oxygen) increases 8-fold). The results of measurements of the observed size effects are confirmed by calculations for the diffusion currents of microelectrodes, from which it follows that the size effect (an increasing density of the diffusion current with a decreasing size of the electrode surface) should be observed for surfaces with a radius of less than 20–30 μm .

Keywords: corrosion, pyrophosphate electrolyte, size effect, diffusion current, electrodeposition of copper.

Формирование покрытий смешанными оксидами алюминия и марганца на сплаве АЛ25

Н. Д. Сахненко^а, М. В. Ведь^а, Д. С. Андрощук^а, С. А. Корний^б

^аНациональный технический университет «Харьковский политехнический институт», ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина, e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua

^бФизико-механический институт им. Г.В. Карпенко НАН Украины, ул. Научная, 5, г. Львов, 79060, Украина, e-mail: kornii@imp.lviv.ua

Рассмотрены особенности плазменно-электролитического оксидирования литейного сложнолегированного сплава алюминия АЛ25. Показано, что варьирование природы и соотношения концентраций компонентов электролита позволяет формировать покрытия смешанными оксидами, в состав которых входит материал основной матрицы и допанта. Повышение толщины покрытия и содержания в нем оксида марганца достигается гомогенизацией обрабатываемой поверхности за счет одновременного формирования оксидов и удаления легирующих компонентов сплава из поверхностных слоев. Установлены интервалы плотности тока, обеспечивающие равномерное распределение элементов в покрытии и высокую эффективность фарадеевских и термохимических реакций. Стехиометрический индекс по кислороду в оксидах MnO_x составляет $x = 1,71-1,87$. Тестирование синтезированных оксидных систем в модельной реакции окисления оксида углерода (II) до CO_2 показало, что температура зажигания и полной конверсии находится на уровне платиновых катализаторов.

Ключевые слова: сплав АЛ25, плазменно-электролитическое оксидирование, металлоксидная система, оксиды марганца, каталитическая активность.

УДК 541.13; 621.35

Экологические и технические проблемы, возникающие при эксплуатации двигателей внутреннего сгорания (ДВС), связаны с неполным сгоранием топлива и соответственно неизбежным образованием токсичных компонентов CO , NO_x , сажи и др. [1]. Одним из возможных путей улучшения показателей ДВС может быть использование катализа непосредственно в камерах сгорания (КС) [2]. Поскольку каталитические процессы характеризуются снижением энергии активации промежуточных стадий, процесс горения и полнота сгорания топлива достигаются при меньших температурах (650–1200 К), что должно приводить к уменьшению максимального давления в КС и, следовательно, снижению жесткости работы двигателя и минимизации выбросов вредных веществ с отработавшими газами.

Существующие катализаторы горения углеводородного топлива делятся на две группы: на основе благородных металлов (чаще всего Pd и Pt) и на основе оксидов переходных металлов (Mn, Co, Fe и др.), в том числе сложного состава (шпинели, перовскиты, гексаалюминаты) [3]. Существенными преимуществами при высокой температуре обладает семейство катализаторов на основе оксидов марганца, которые проявляют различные термическую стойкость и сродство к кислороду [4]. Образование высокотемпературных форм оксидов Mn обеспечивает не только термическую стабильность катализаторов, но и существенно повышает их реакционную способность.

С позиций рационального конструирования и эффективных технологий целесообразным представляется нанесение каталитического слоя непосредственно на поверхность поршней ДВС, для изготовления которых используются литейные сложнолегированные силумины типа АЛ25 с оптимальным сочетанием физико-механических и эксплуатационных свойств [5]. Наиболее перспективным методом формирования тонких слоев на поверхности пассивных металлов, в частности силуминов, является плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО). Указанный метод обеспечивает включение каталитически активных компонентов в матрицу оксида алюминия благодаря реализации в высокоэнергетических режимах как электрохимических, так и термохимических реакций [6, 7]. Следует, однако, принять во внимание, что процессы ПЭО силуминов осложняются наличием в их составе большого числа легирующих компонентов и интерметаллидов, различающихся химическими свойствами оксидов. Исходя из сказанного, главная задача, предопределившая цель работы, – обоснование состава электролитов и режимов ПЭО для формирования на поверхности сплава АЛ25 смешанного оксидного слоя с высоким содержанием марганца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на образцах алюминия марки А99 и сплава АЛ25 (табл. 1) с рабочей поверхностью $0,5 \text{ см}^2$. Подготовка поверхности включала последовательные операции механиче-

Таблица 1. Содержание легирующих элементов в сплавах алюминия, мас%

Марка сплава	Si	Cu	Ni	Mg	Mn	Fe	Zn	Ti	Другие элементы
A99	0,5	–	–	–	–	0,5	–	–	–
АЛ25	11,0–13,0	1,5–3,0	0,8–1,3	0,8–1,3	0,3–0,6	≤0,8	≤0,5	≤0,2	Pb ≤ 0,1 Sn ≤ 0,02 Cr ≤ 0,2

ской шлифовки, травления в щелочном растворе, тщательной промывки дистиллированной водой и сушки. Растворы электролитов для предварительной подготовки и ПЭО готовили из сертифицированных реактивов марки «х.ч.» на дистиллированной воде.

Анодное поведение сплавов алюминия в растворах различного состава исследовали методом линейной вольтамперометрии при различных скоростях поляризации с использованием потенциостата IPC Pro-M. Поляризационные измерения проводили в стандартной термостатированной электрохимической ячейке при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$, в качестве катода применяли нержавеющую сталь марки X18H10T. В состав рабочих электролитов на основе водных растворов гидроксида натрия или пиррофосфата калия концентрацией 0,005–1,0 моль/дм³ вводили перманганат калия в интервале концентраций 0,05–0,20 моль/дм³, значение pH составляло 10–12. Потенциалы электродов измеряли по отношению к хлоридсеребряному электроду сравнения ЭВЛ-1М1, соединенному с рабочей ячейкой электролитическим ключом, заполненным загущенным с помощью агар-агара насыщенным раствором нитрата калия. Приведенные в статье потенциалы пересчитаны по нормальному водородному электроду (НВЭ).

Плазменно-электролитическое оксидирование образцов с рабочей поверхностью 2 см² осуществляли от стабилизированного источника питания Б5-50, позволяющего поддерживать значение напряжения до 300 В. ПЭО проводили в электролитической ячейке в условиях принудительного охлаждения электролита до температуры 25–30°C при варьировании плотности тока в пределах 5–25 А/дм².

Химический состав покрытий определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на энергодисперсионном спектрометре INCA Energy 350, возбуждение рентгеновского излучения осуществляли обработкой образцов пучком электронов с энергией 15 кэВ. Кроме того, проводили рентгенофлуоресцентный анализ с использованием портативного спектрометра «СПРУТ» с относительным стандартным отклонением 10^{-3} – 10^{-2} , погрешность определения содержания компонентов составляла $\pm 1\%$ мас. Морфологию поверхности

покрытий исследовали сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) ZEISS EVO 40XVP. Изображения получали с помощью регистрации вторичных электронов (BSE) путем сканирования электронным пучком, что позволяло исследовать топографию с высокими разрешающей способностью и контрастностью.

Каталитические свойства полученных оксидных систем тестировали в реакции окисления оксида углерода (II) до оксида углерода (IV) [8]. Исследования проводили на лабораторном стенде в трубчатом проточном реакторе из кварцевого стекла с коаксиально намотанной нагревательной спиралью. Исходную смесь воздуха с оксидом углерода (II) концентрацией 1,0 об.% подавали в реактор объемом $1,5 \cdot 10^{-2}$ дм³ со скоростью 1,5 дм³/час. Температуру в реакторе постепенно повышали от 20 до 450°C со скоростью 1°C/с. Концентрацию СО на входе и выходе из реактора фиксировали сигнализаторами-анализаторами «Дозор».

Кроме того, каталитические свойства материалов исследовали в процессе беспламенного окисления бензола воздухом, насыпной объем катализатора, предварительно измельченного на полоски размером 10×15 мм и свернутого в форме спиралей, составлял $(1-2) \cdot 10^{-2}$ дм³, видимая поверхность – 2,5–5,0 дм². Температуру в реакторе постепенно изменяли в пределах 20–650°C при постоянной удельной объемной скорости газового потока w и соотношении воздуха и бензола. Активность синтезированных оксидных систем сравнивали с характеристиками традиционного каталитического контакта на шамоте SiO₂-Al₂O₃|Pd (содержание палладия до 5 масс.%), полученного путем пропитки пористого керамического носителя солями палладия с последующим термолизом и многократным обжигом в восстановительной среде водорода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Эффективность анодного оксидирования сплавов алюминия, содержащих интерметаллиды переходных металлов Al-Cu-Ni и Al-Cu-Mn-Fe, в частности АЛ25, напрямую зависит от соотношения значений удельного электрического сопротивления оксидов основного металла и легирующих компонентов [9]. В условиях возникно-

Таблица 2. Характеристика оксидов компонентов сплава АЛ25

Металл	Оксид	Удельное электрическое сопротивление (Ом·см) при T (K)		Термическая стойкость
		293	1873	
Al	Al ₂ O ₃	3·10 ¹⁴	10–20	–
Si	SiO ₂	10 ¹⁶	0,9	–
Cu	CuO	10 ⁵		1324–1398 K 4CuO → 2Cu ₂ O + O ₂
	Cu ₂ O	(1–3)·10 ⁴		2098 K Cu ₂ O → Cu + O ₂
Mg	MgO	10 ¹⁴		–
Mn	MnO	10 ⁹ –10 ¹²		–
	Mn ₂ O ₃	10 ⁵		1238–1388 K 6Mn ₂ O ₃ → 4Mn ₃ O ₄ + O ₂
	Mn ₃ O ₄	10 ⁴ –10 ⁵		1858 K 2Mn ₃ O ₄ → 6MnO + O ₂
	MnO ₂	10 ⁻¹ – 2,8·10 ⁻³		828–883 K 4MnO ₂ → 2Mn ₂ O ₃ + O ₂
Fe	FeO	10 ⁵ –10 ⁸		858–998 K 4FeO → Fe ₃ O ₄ + Fe
	Fe ₂ O ₃	10 ⁵ –10 ⁸		1498–1688 K 6Fe ₂ O ₃ → 4Fe ₃ O ₄ + O ₂
	Fe ₃ O ₄	4·10 ⁻³		> 1835 K 2Fe ₃ O ₄ → 6FeO + O ₂
Ni	NiO	(10 ¹³ –10 ¹⁵)		> 1528 K 2NiO → 2Ni + O ₂
Zn	ZnO	(6–9)·10 ⁴		–

вения локальных градиентов температуры при ПЭО особое значение приобретают термическая стойкость и температурная зависимость электропроводности оксидов, причем близкие значения количественных показателей указанных свойств обеспечивают равномерность распределения компонентов в объеме и на поверхности оксидной матрицы, а также воспроизводимость результатов. Однако анодирование многокомпонентного сплава АЛ25 сопровождается образованием оксидов не только различной проводимости [10, 11], но и дифференцированной термической стойкости (табл. 2), что существенно ограничивает возможность получения качественных покрытий заданного состава.

Основные компоненты сплава АЛ25 – алюминий и кремний – образуют термически стойкие оксиды, однако их проводимость при высоких температурах, которые реализуются в зоне искровых разрядов, резко возрастает (табл. 2). В то же время оксиды легирующих компонентов (Cu, Ni, Mn, Fe) при повышенных температурах разлагаются с выделением кислорода и образованием либо металлической фазы (Cu, Ni, Fe), либо оксидов смешанной валентности с низким удельным сопротивлением (см. табл. 2). Перечисленные обстоятельства ведут к гетерорезистивности обрабатываемой поверхности и снижают продолжительность термохимических реакций с участием компонентов электролита в зонах искрения. В таких условиях формируются

ПЭО–покрытия толщиной не более 10–20 мкм с низким содержанием допантов [12]. Увеличить толщину покрытия либо повысить концентрацию каталитически активного компонента в матрице основного оксида можно путем гомогенизации поверхности. Такую процедуру удобно представить схемой (рис. 1), которая учитывает одновременное протекание двух процессов: формирование оксида основного компонента сплава (Al)_s, а также окисление интерметаллидов (Si, CuAl₂)_s и легирующих компонентов сплава (Fe, Cu, Ni) с образованием растворимых анионов и комплексов.

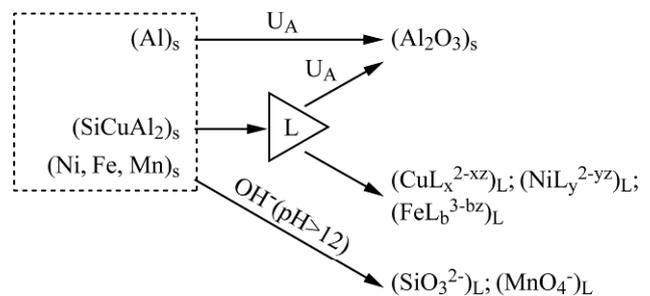
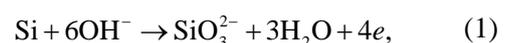


Рис. 1. Схема параллельных реакций при анодном оксидировании сплава АЛ25 при напряжении U_A в щелочном растворе ($\text{pH} > 12$) в присутствии лиганда L .

И если способность кремния к окислению в щелочной среде при анодной поляризации в интервале потенциалов $-0,3 \dots 0,0$ В [13, 14] не вызывает сомнений:



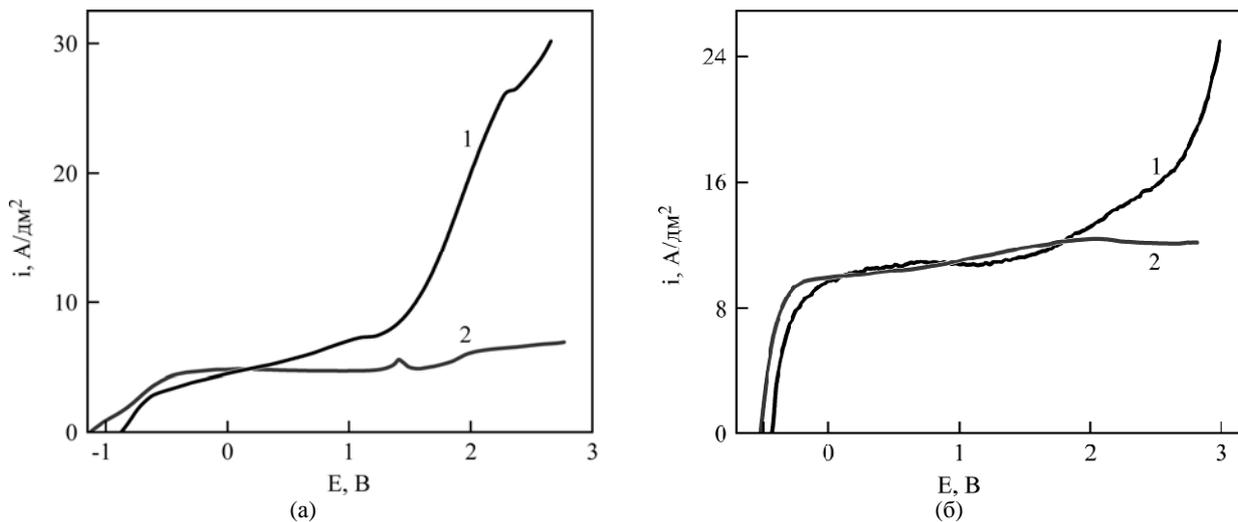
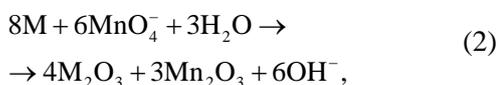


Рис. 2. Анодные вольтамперограммы сплава АЛ25 (1) и алюминия А99 (2) в растворах состава, моль/дм³: К₄Р₂О₇ – 0,5; К₄Р₂О₇ – 0,5 и КМnО₄ – 0,1; скорость поляризации 10 мВ/с; потенциалы приведены по НВЭ.

то образование растворимых оксоанионов железа и марганца, в которых переходные металлы проявляют высшую степень окисления, затруднено, а для меди и никеля в принципе исключено. Поэтому для гомогенизации состава поверхности обрабатываемого сплава в качестве лиганда в электролит вводили пирофосфат-ион, степень протонирования которого снижается с ростом рН, а устойчивость комплексов с основными компонентами сплава достаточно высока [15]. Кроме того, при гидролизе растворов пирофосфатов рН возрастает до 9–10, что способствует окислению Si и Mn с образованием растворимых оксоанионов.

Анализ анодного поведения сплава АЛ25 и алюминия А99 в растворе пирофосфата калия позволяет заключить, что активное растворение интерметаллидов и легирующих компонентов сплава начинается при достижении потенциала 1,2 В, тогда как на поверхности чистого алюминия в исследованном интервале потенциалов формируется оксидная пленка и какого-либо активного процесса не наблюдается (рис. 2а).

При введении перманганата калия в базовый раствор пирофосфата наблюдается повышение плотности тока окислительного алюминия (рис. 2б), а вот процесс окисления легирующих компонентов сплава АЛ25 существенно замедляется. Такой характер вольтамперограмм можно объяснить, если учесть, что перманганат калия является сильным окислителем, обеспечивающим формирование на поверхности металлов оксидных пленок за счет химической реакции:

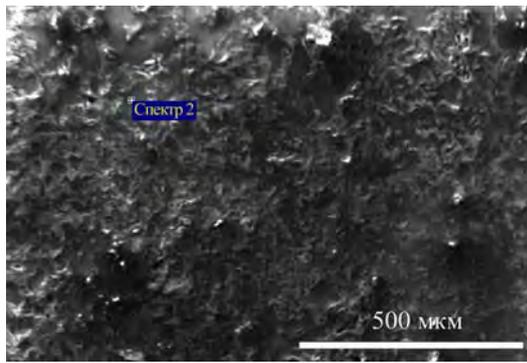


где М – компонент сплава.

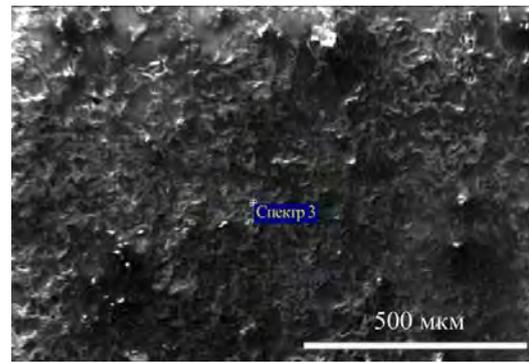
Плазменно-электролитическое окислительное сплава АЛ25 в растворе 0,5 К₄Р₂О₇ и 0,1 КМnО₄

оказалось возможным осуществить только в ступенчатом режиме: на первом этапе при плотности тока $i_1 = 2 \text{ А/дм}^2$ в течение 30 мин и затем за это же время на втором – при $i_2 = 20 \text{ А/дм}^2$. Устойчивое искрение, обеспечивающее одновременное протекание электрохимического формирования оксидов и термохимических реакций с участием воды и перманганата [6], наблюдали по достижении напряжения U_{ii} 80–90 В, конечное напряжение формовки U_k не превышало 140–180 В. Учитывая тот факт, что для чистого алюминия параметры ПЭО больше на 50–70 В, можно полагать, что на поверхности сплава образуются смешанные оксиды меньшей, в сравнении с Al₂O₃, электрической проводимости. Действительно, результаты микрорентгеноспектрального анализа свидетельствуют о доминировании оксидов алюминия и кремния в поверхностных слоях (рис. 3), практическом отсутствии либо наличии следовых количеств легирующих компонентов (медь, никель, железо и др.). Кроме того, отмечено возрастание содержания марганца в покрытии в сравнении с материалом подложки, однако его количества (12,4 масс.% или 5 ат.%) явно недостаточно для обеспечения высокой каталитической активности. Негативными факторами являются также существенное отличие состава оксидных слоев на разных участках поверхности и неравномерное распределение компонентов (рис. 3а,б).

Таким образом, в отличие от ПЭО сплава Д16 с аналогичным содержанием меди [16] эффективное окислительное сплава АЛ25 в электролитах на основе пирофосфата калия не обеспечивается. Очевидно, причиной тому являются достаточно высокое содержание кремния и нестабильная температурная зависимость электрического сопротивления его оксида (табл. 2). Снижение удельного электрического сопротивления SiO₂ на



(a)



(б)

Состав, ат%: O – 55,44; Mg – 0,31; Al – 41,04; Si – 1,39
Mn – 1,72; Fe – 0,09; Cu – 0,00

Состав, ат%: O – 61,24; Mg – 0,32; Al – 19,95; Si – 13,41;
Mn – 5,04; Fe – 0,05; Cu – 0,00

Рис. 3. Микрофотографии и состав оксидных покрытий после ПЭО АЛ25 в пирофосфатно-перманганатном электролите в течение 60 мин.

16 порядков в зоне локального пробоя оксидов и соответствующего разогрева приводит к прекращению искрения, снижению напряжения формовки и замедлению термохимических реакций. Исходя из этого, для снижения содержания оксида кремния в поверхностных слоях процесс ПЭО проводили в растворе на основе гидроксида натрия.

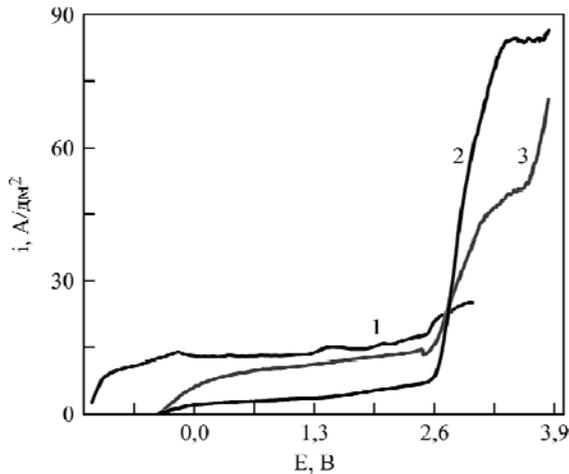
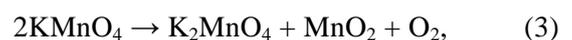


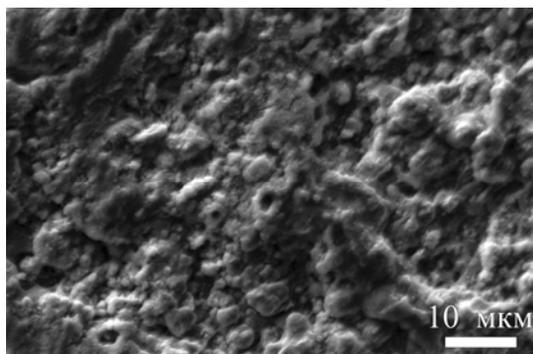
Рис. 4. Анодные вольтамперограммы сплава АЛ25 в растворах, моль/дм³: 0,005 NaOH (1); 0,005 NaOH, 0,05 KMnO₄ (2); 0,005 NaOH, 0,2 KMnO₄ (3).

Анализ вольтамперограмм сплава АЛ25 в растворе гидроксида натрия свидетельствует об увеличении плотности тока, а следовательно, и скорости оксидирования по сравнению с пирофосфатным электролитом, особенно в присутствии перманганата калия (рис. 4). Однако с ростом концентрации как щелочи, так и KMnO₄ плотность тока оксидирования снижается. Такое поведение сплава можно объяснить конкуренцией процессов электрохимического и химического (2) окисления подложки, причем с увеличением концентрации щелочи становится возможным растворение амфотерного оксида алюминия, что снижает эффективность оксидирования. Подтверждением высказанного предположения является факт уменьшения массы образцов, оксиди-

рованных при концентрации NaOH более 0,005 моль/дм³. Исходя из вышеизложенного, для ПЭО рекомендован электролит состава, моль/дм³: 0,005 NaOH и 0,05 KMnO₄. Следует отметить также, что напряжение устойчивого искрения при ПЭО сплава АЛ25 в щелочно-перманганатном электролите возрастает до 140–150 В, а конечное напряжение оксидирования составляет 220–240 В, что является свидетельством формирования более совершенных и стойких к локальному перегреву оксидных покрытий. Возможность использования более высоких плотностей тока, которая следует из вольтамперограмм (рис. 4), позволяет практически вдвое сократить время плазменно-электролитической обработки по сравнению с пирофосфатно-перманганатным электролитом для получения покрытий идентичной толщины.

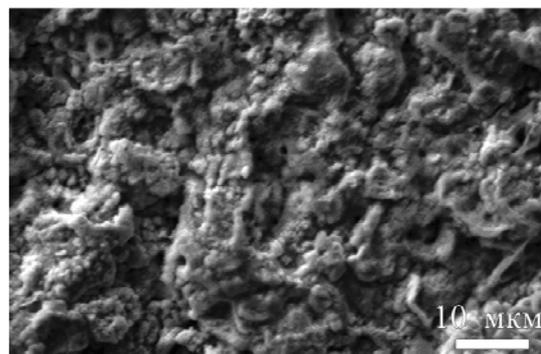
Состав и морфология поверхности оксидных покрытий, сформированных в щелочно-перманганатном электролите, существенно отличаются от полученных в пирофосфатно-перманганатном (рис. 5). Следует, в первую очередь, отметить более равномерное распределение элементов в покрытии, что, очевидно, связано с высокой скоростью оксидирования. Кроме того, в поверхностных слоях не только отсутствуют следы легирующих металлов, но и значительно снижено содержание алюминия и кремния, тогда как концентрация марганца возрастает практически на порядок, причем с ростом плотности тока содержание марганца увеличивается. Полученные результаты позволяют предположить, что оксиды марганца MnO_x, для которых стехиометрический индекс по кислороду составляет $x = 1,71–1,87$, встраиваются в матрицу оксида алюминия и формируют внешний слой покрытия. За счет одновременного протекания процесса оксидирования и термохимических реакций в зоне искрения с участием перманганата:





Состав, ат%: O – 62,06; Al – 3,82; Si – 0,87; Mn – 33,25

(a)



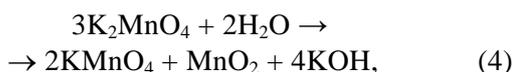
Состав, ат%: O – 61,04; Al – 2,75; Si – 0,41; Mn – 35,80

(б)

Рис. 5. Микрофотографии и состав покрытий после ПЭО AL25 в щелочно-перманганатном электролите при плотности тока 15 (а) и 20 (б) А/дм² в течение 30 мин.

Таблица 3. Характеристики процесса окисления бензола при скорости потока $w = 20000 \text{ ч}^{-1}$

Материал	Содержание активного металла, масс.%	Температура зажигания T_3 , °C	$T = 500^\circ\text{C}$	
			Выход CO_2 , об.%	Содержание NO_x , мг/м ³
$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}$	5	400	72	6,7
$\text{Al} \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$	95	157	85	–
$\text{Al} \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_x\text{O}_y$	75	170	81	–
$\text{Al} \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_x\text{O}_y$	55	180	78	–



обеспечиваются как высокая адгезия, так и концентрация марганца на уровне 60–70 масс. %.

Толщина оксидного слоя зависит от состава электролита, плотности тока и времени ПЭО и для исследованных образцов составляет 15–30 мкм.

Учитывая микроглобулярный характер поверхности и состав оксидных покрытий (рис. 5), можно ожидать наличие у полученных материалов каталитической активности в окислительно-восстановительных реакциях с участием кислорода [17]. Тестирование синтезированных оксидных систем в модельной реакции окисления оксида углерода (II) до CO_2 показало, что температура зажигания составляет 495 К, а полная конверсия достигается при 570 К. Аналогичные характеристики для платиновых катализаторов составляют 490 и 570 К соответственно. Как видно из табл. 3, значение температуры зажигания реакции на $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_x$ ниже в сравнении с T_3 на контакте $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}$, а глубина окисления бензола, определяемая количеством образующегося CO_2 , при температуре, например, 300°C в 5,5 раза выше. Следует отметить, что в отсутствие катализаторов температура зажигания составляет 500–600°C, причем процесс окисления в воздушной среде сопровождается образованием токсичных оксидов азота. При повышении температуры в зоне реакции разница

в эффективности исследованных материалов уменьшается, однако даже при $T = 500^\circ\text{C}$ показатели покрытия смешанными оксидами $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_x\text{O}_y$ превышают характеристики $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}$.

ВЫВОДЫ

1. Процесс анодного окисления литейного сплава алюминия AL25 как основного конструкционного материала поршневой группы ДВС осложнен наличием значительного количества легирующих элементов, таких как кремний, медь, металлы подгруппы железа, поэтому удовлетворительные по качеству покрытия значительной толщины могут быть получены только в режиме плазменно-электролитического окисления. Дополнительное введение перманганат-ионов в состав щелочного электролита позволяет наносить покрытия смешанными оксидами с высоким содержанием марганца.

2. В режиме плазменно-электролитического окисления при варьировании соотношения гидроксид- и перманганат-ионов изменяется напряжение искрения и формовки оксида, что позволяет управлять процессом и получать стойкие к локальному перегреву оксидные покрытия более совершенной структуры.

3. Повышение толщины покрытия и содержания в нем оксида марганца достигается гомогенизацией обрабатываемой поверхности за счет распараллеливания анодного процесса, когда одновременно с формированием смешанных

оксидов в присутствии гидроксид-ионов происходит растворение легирующих компонентов сплава.

4. Микроглобулярный характер поверхности оксидных покрытий является предпосылкой их высокой каталитической активности в окислительно-восстановительных реакциях с участием кислорода, подтверждением чего служат результаты тестирования в реакциях окисления бензола и оксида углерода (II) до CO_2 , согласно которым температура зажигания и полной конверсии находится на уровне характеристик платиновых катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гардинер У., Диксон-Льюис Г., Целнер Р., Трое Ю., Варнатц Ю., Хэнсон Р., Салимьян С., Френк-лах М., Буркат А. *Химия горения*. Пер. с англ. Под ред. У. Гардинера. М.: Мир, 1988. 464 с.
2. Пармон В.Н., Исмагилов З.Р., Фаворский О.Н., Белоконов А.А., Захаров В.М. Применение каталитических камер сгорания в газотурбинных установках децентрализованного энергоснабжения. *Вестник Российской Академии наук*. 2007, **77**(9), 819–830.
3. Стайлз Э.Б. *Носители и нанесенные катализаторы: теория и практика*. Под ред. А.А. Слинкина. М.: Химия, 1991. 240 с.
4. Sakhnenko N.D., Ved M.V., Vestfrid Yu.V., Stepanova I.I. Predicting the Catalytic Activity of Metal Oxide Systems in Treatment of Exhaust Gases to Remove Nitrogen Oxides. *Russ J Appl Chem*. 1996, **69**(9), 1346–1350.
5. Лоза К.Н., Митяев А.А., Волчок И.П. Высококачественный сплав для поршней. *Вестник двигателестроения*. 2012, (1), 135–137.
6. Ведь М.В., Сахненко Н.Д. Формирование покрытий оксидами марганца и кобальта на сплавах алюминия. *Коррозия: материалы, защита*. 2007, (10), 36–40.
7. Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Богоявленская Е.В. Моделирование процесса формирования покрытий смешанными оксидами на алюминии. *Коррозия: материалы, защита*. 2011, (8), 42–47.
8. Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Глушкова М.А. и др. Каталитическая активность покрытий на основе переходных металлов. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2012, (3), 38–43.
9. Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Shtefan V.V. et al. Computer Modeling of the Nonchromate Treatment of Aluminum Alloys by Neural Networks. *Mater Sci*. 2008, **44**(2), 216–221.
10. Лазарев В.Б., Красов В.Г., Шаплыгин И.С. *Электропроводность окисных систем и пленочных структур*. М.: Наука, 1979, 168 с.
11. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. *Химические и физические свойства простых оксидов металлов*. М.: Наука, 1983, 239 с.
12. Кондриков Н.Б., Руднев В.С., Васильева М.С и др. Перспективы применения в автомобилях оксидных пленочных катализаторов, сформированных плазменно-электролитическим оксидированием. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2005, **13**, 851–853.
13. *Electrochemistry of Semiconductors and Electronics: Processes and Devices*. Edited by J. Mchardy and F. Ludwig. N.J.: Noyes Publications. 1992, 375 p.
14. Мямлин В.А., Плесков Ю.В. *Электрохимия полупроводников*. М.: Наука, 1965, 388 с.
15. Sillen L.G., Martell A.E. Stability Constants of Metal-Ion Complexes. London: *Chem. Soc., Special. Publ.*, 1971, (25). 1198 p.
16. Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Зинь И.Н. и др. Принципы повышения коррозионной стойкости сплавов алюминия: гомогенизация поверхности. *Украинский химический журнал*. 2010, **76**(9), 55–60.
17. Ivanova N.D., Ivanov S.V., Boldyrev E.I. et al. High-Performance Manganese Oxide Catalysts for CO Oxidation. *Russ J Appl Chem*. 2002, **75**(9), 1452–1455.

Поступила 10.12.14

Summary

The features of the cast aluminum alloy AL25 plasma electrolytic oxidation are investigated. It is shown that the variation in the nature as well as in the ratio of the electrolyte components concentrations allows forming mixed oxides, which include both the main matrix material and the dopant. An increase in the cover thickness and manganese oxide content is achieved by homogenizing the processed surface due to the simultaneous formation of mixed oxides and removal of the alloying component from the surface layers. The current density intervals are determined to ensure a uniform distribution of elements in the coating and a high efficiency of the Faraday and thermochemical reactions. It was established that the stoichiometric oxygen index in oxides MnO_x is in the interval $x = 1.71\text{--}1.87$. Testing of the synthesized oxide systems in model reactions of the carbon oxide (II) oxidation to CO_2 showed that the temperature of ignition and complete conversion is as for the platinum catalysts.

Keywords: AL25 alloy, plasma electrolytic oxidation, metal oxide system, manganese oxides, catalytic activity.

Электроосаждение сплавов олово-никель из оксалатно-сульфатного и фторид-хлоридного электролитов

Р. Ф. Шеханов, С. Н. Гридчин, А. В. Балмасов

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр-т Шереметевский, 7, г. Иваново, 153000, Россия, e-mail: ruslanfelix@yandex.ru*

Исследованы процессы электролитического осаждения сплавов олово-никель из сульфатно-оксалатных и фторид-хлоридного электролитов. Показано, что оксалатные электролиты осаждения сплава олово-никель обладают более высокой рассеивающей способностью по сравнению с фторид-хлоридным электролитом. Повышение поляризации при электроосаждении сплавов из оксалатных электролитов обеспечивает увеличение микротвердости и коррозионной устойчивости покрытий.

Ключевые слова: электроосаждение сплавов, оксалатные электролиты, рассеивающая способность, микротвердость, коррозионная стойкость.

УДК 621.359.3

Для защиты черных металлов от коррозии традиционно применяются гальванические покрытия изделий цинком, кадмием, оловом. При этом введение в состав антикоррозионных покрытий металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni) позволяет существенно увеличить срок их защитного действия против коррозии, поскольку соответствующие бинарные сплавы характеризуются более высокой коррозионной стойкостью, чем указанные индивидуальные металлы. Перспективным направлением при разработке новых составов растворов для электроосаждения металлов и сплавов является использование соединений, образующих устойчивые растворимые комплексы. Ранее [1] нами была показана возможность использования сульфатно-оксалатных электролитов для получения защитных покрытий сплавами цинк-никель.

Для улучшения качества олово-никелевых покрытий использовали добавку ОС-20 [2, 3].

Актуальность получения и различного применения олово-никелевых сплавов подтверждает рост публикаций по этой тематике за последние годы [4–7].

Цель настоящей работы – исследование возможности использования сульфатно-оксалатных электролитов для электролитического осаждения сплавов никеля с оловом.

Осаждение сплава олово-никель может применяться вместо лужения, когда требуются более высокие механические свойства, чем у оловянного покрытия. Олово-никелевые покрытия можно получать при электролизе растворов простых хлористых солей, однако для формирования удовлетворительных по структуре покрытий рекомендуется добавлять в электролит фториды [2]. В работе [8] для нанесения таких покрытий рекомендован кислый фторид-хлоридный

электролит, существенным недостатком которого является агрессивность, что приводит к химическому растравливанию никелевых анодов. В состав электролита входит фтористый аммоний, способствующий выделению из электролита газообразного HF и не позволяющий измерять pH электролита стеклянным электродом. Еще одним недостатком фторид-хлоридного электролита является высокая концентрация хлорида никеля.

Растворы электролитов готовили из реактивов марки «ч.д.а» и «х.ч» на дистиллированной воде путем растворения каждого компонента электролита в отдельном объеме с последующей фильтрацией и сливом растворов в общую емкость. Поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата IPC-Pro при скорости развертки потенциала 5 мВ/с. Рассеивающую способность электролитов определяли с использованием целевой ячейки согласно [9]. Внутренние напряжения покрытий оценивали методом гибкого катода [10]. Суммарный коррозионный ток исследуемых двухэлектродных систем определяли по методу Розенфельда [11].

Атомно-абсорбционным методом установлен химический состав сплавов олово-никель. При осаждении из оксалатно-сульфатного электролита № 1 (табл. 1) при катодной плотности тока 1 А/дм² содержание никеля составило 23%, а из фторид-хлоридного – 30%. Микрорельеф поверхности исследовали с помощью атомно-силового микроскопа Solver 47 Pro.

Электроосаждение олова и никеля в сплав из оксалатных электролитов (рис. 1, кривая 1 и 2) происходит со значительно большей поляризацией по сравнению с фторид-хлоридным электролитом, что объясняется более высокой устойчивостью комплексов олова и никеля с

Таблица 1. Составы электролитов осаждения сплавов олово-никель

Компоненты и режим работы	Концентрация, г/л		
	1	2	3[3]
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	100	100	–
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	30	30	–
SnSO_4	5	10	–
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	–	–	45
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	–	–	250
NH_4F	–	–	60
OC-20	1	1	–
pH	5–6	5–6	2–3
температура, °C	40–50	40–50	40–50
плотность тока, $\text{A}/\text{дм}^2$	1–5	1–5	0,5–3

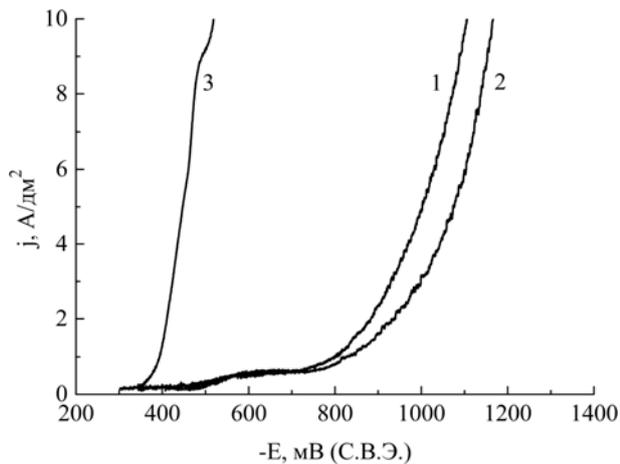


Рис. 1. Поляризационные кривые осаждения сплавов олово-никель при температуре 45°C: 1 – оксалатно-сульфатный электролит с содержанием SnSO_4 5 г/л; 2 – оксалатный электролит с содержанием SnSO_4 10 г/л; 3 – фторид-хлоридный электролит (ГОСТ 9.305-84).

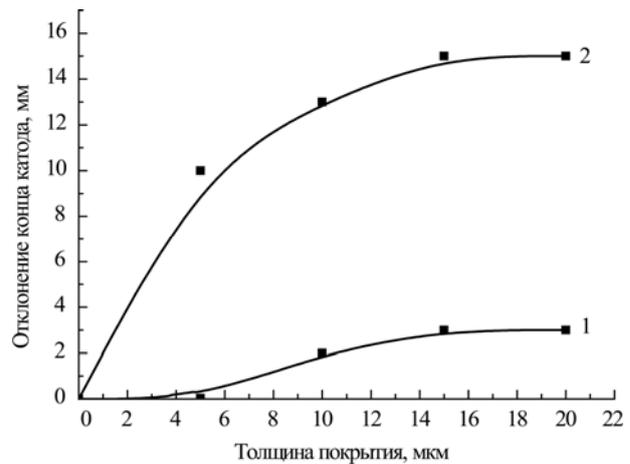


Рис. 2. Зависимость отклонения конца гибкого катода от толщины олово-никелевого покрытия, полученного при катодной плотности тока 1 $\text{A}/\text{дм}^2$: 1 – из оксалатного электролита; 2 – из фторид-хлоридного электролита.

органическими лигандами. При нулевой ионной силе справочные значения констант устойчивости оксалатных комплексов соответственно равны: никеля (II) $\lg k_1 = 5,3$; $\lg k_2 = 6,51$; $\lg k_3 = 14$ [12], а олова (II) $\lg k_1 = 8,18$; $\lg k_2 = 12,19$ [13]. Фторидные комплексы олова (II) имеют следующие значения: $\lg k_1 = 4,85$; $\lg k_3 \approx 10$ [12].

Оксалатно-сульфатные электролиты для получения сплавов олово-никель отличает также высокая поляризуемость в рабочем интервале плотностей тока, которая наряду с высокой поляризацией способствует образованию мелкокристаллических осадков сплава олово-никель. Максимальный наклон поляризационных кривых, полученных в оксалатных электролитах, соответствует интервалу катодной плотности тока 0,12–1,0 $\text{A}/\text{дм}^2$. При дальнейшем повышении плотности тока наклон кривых несколько уменьшается, но все равно остается значительным по сравнению с фторид-хлоридным электролитом. Отмеченные выше поляризационные характеристики оксалатных электролитов с добавкой OC-20 способствуют сближению потенциалов олова и никеля и получению каче-

ственных мелкокристаллических блестящих покрытий без использования специальных блескообразующих добавок.

Исследование рассеивающей способности при катодной плотности тока 1 $\text{A}/\text{дм}^2$ показало, что у фторид-хлоридного электролита она достаточно низкая и составляет 9,9%, тогда как для оксалатных электролитов осаждения сплавов олово-никель эта величина возрастает почти в четыре раза и достигает 37,2%. Кроме того, при использовании фторид-хлоридного электролита наблюдалось растрескивание покрытия в процессе электролиза с увеличением его толщины, свидетельствующее о высоких внутренних напряжениях.

Результаты исследований внутренних напряжений представлены на рис. 2.

С ростом толщины покрытия внутренние напряжения в осадках, полученных из оксалатно-сульфатных электролитов, увеличиваются незначительно по сравнению с покрытиями, осажденными из фторид-хлоридного электролита. Так, при толщине 10 мкм внутренние напряжения в покрытии, полученном из фторид-хлоридного

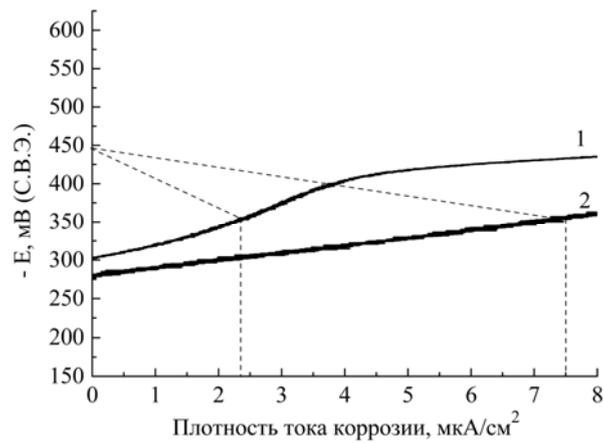


Рис. 3. Коррозионная диаграмма двухэлектродной системы, в которой один электрод – сталь 0,8кп, а второй – гальваническое покрытие сплавами олово-никель, полученное при катодной плотности тока 1 А/дм² из: 1 – оксалатно-сульфатного электролита (электролит № 1 табл. 1); 2 – фторид-хлоридного электролита. Электролит – 3% раствор NaCl, температура 25°C.

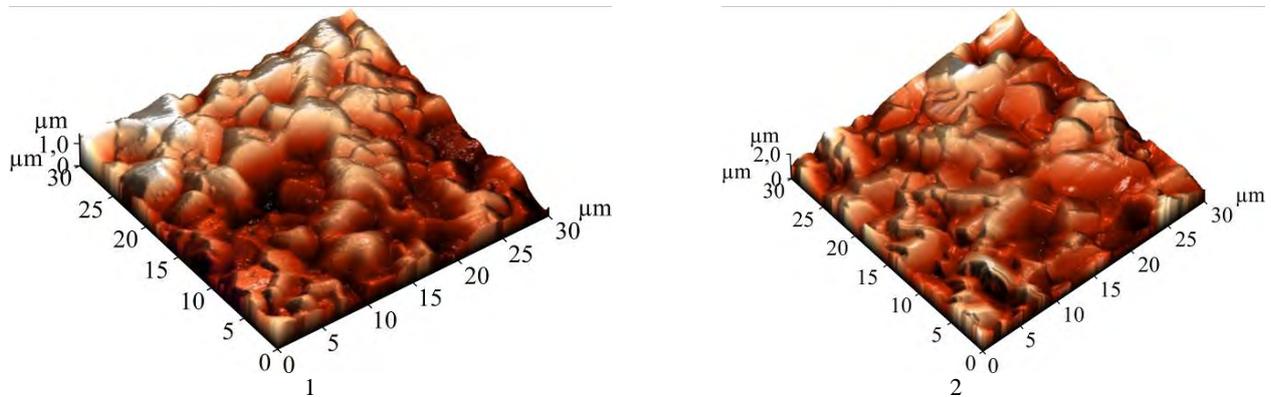


Рис. 4. Микрорельеф поверхности сплава олово-никель, полученного при катодной плотности тока 1 А/дм²: 1 – из сульфатно-оксалатного электролита; 2 – фторид-хлоридного электролита.

Таблица 2. Результаты кристаллографических расчетов

Электролит	S , мкм ²	V , мкм ³	Max Z , мкм	Z_{cp} , мкм	P , мкм	D , мкм	l , мкм	b , мкм
Оксалатно-сульфатный	18,516	14,219	0,808	0,680	22,235	3,588	6,353	1,588
Фторид-хлоридный	32,258	49,484	1,470	1,244	28,706	4,000	6,510	1,961

Примечание. Параметры зерен кристаллов электролитического сплава олово-никель: S – площадь; V – объем; Max Z – максимальный размер по высоте; Z_{cp} – средний размер по высоте; P – периметр; D – диаметр; l – длина; b – ширина.

электролита, в 6,5 раза выше, чем из оксалатно-сульфатного раствора. Это обстоятельство приводит к растрескиванию олово-никелевых покрытий, полученных из фторид-хлоридного электролита уже при плотностях тока 1,5–2 А/дм². Отклонений в качестве олово-никелевых осадков, полученных из оксалатных электролитов, не наблюдалось при плотностях тока до 5 А/дм².

Расчет коррозионного тока в системе сталь – гальваническое покрытие позволяет оценить защитные свойства и пористость олово-никелевых покрытий. Коррозионные диаграммы для олово-никелевых покрытий, полученных на стали из оксалатных и фторид-хлоридного электролитов при катодной плотности тока 1 А/дм², представлены на рис. 3.

Измеренные в 3% растворе NaCl потенциалы стального электрода, покрытого сплавом олово-никель толщиной 5, 10, 15 мкм, имеют значения соответственно, мВ: -277, -314, -355, а потенциал стали 0,8кп – 440 мВ относительно стандартного водородного электрода. При толщине 15 мкм и указанном потенциале плотность тока коррозии системы сталь – покрытие олово-никель из оксалатного электролита составляет 2,3 мкА/см², а для покрытия из фторид-хлоридного электролита – 7,5 мкА/см². Поэтому защитная способность олово-никелевых покрытий, полученных из оксалатно-сульфатных электролитов, в 3 раза выше аналогичных покрытий из фторид-хлоридного электролита.

Микрорельеф поверхности олово-никелевых осадков исследовали с помощью сканирующего

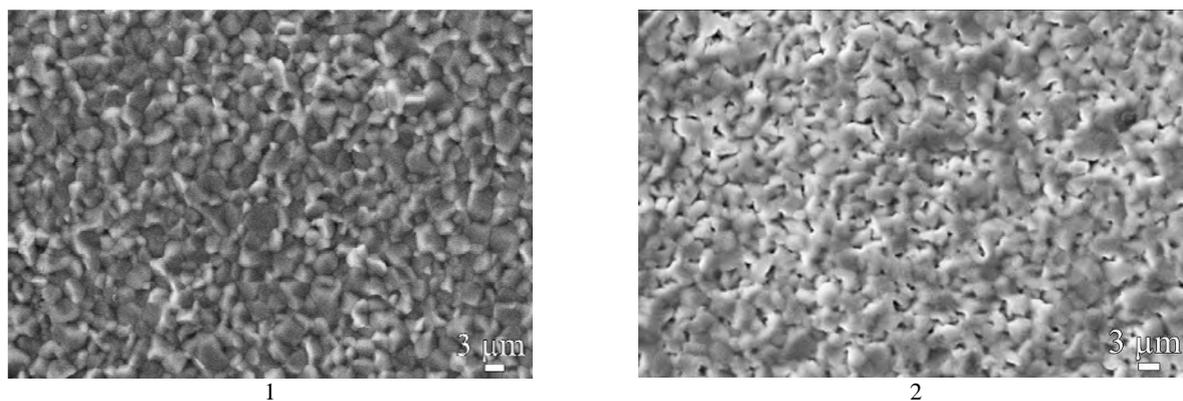


Рис. 5. Микрофотографии поверхности олово-никелевых покрытий при увеличении в 4000 раз, полученных при плотности тока 1 A/дм^2 из электролитов: 1 – оксалатно-сульфатный; 2 – фторид-хлоридный.

атомно-силового микроскопа. Покрытия, полученные из оксалатных электролитов, отличались малым размером зерен в сравнении с покрытиями, осажденными из фторид-хлоридного электролита (рис. 4).

Испытание образцов на микротвердость показало, что образцы, полученные из оксалатно-сульфатных электролитов, являются немного более твердыми (255 МПа), чем образцы из фторид-хлоридного электролита (245 МПа). Повышению микротвердости покрытий способствует более микрокристаллический рельеф поверхности сплавов олово-никель, осажденных из оксалатно-сульфатных электролитов, что подтверждается результатами кристаллографических расчетов (табл. 2). Размеры зерен кристаллов значительно меньше в покрытиях, полученных из оксалатно-сульфатных растворов (площадь поверхности зерна кристалла в 1,7 раза меньше по сравнению с кристаллами из фторид-хлоридного электролита).

Исследование структуры покрытий, проведенное с помощью сканирующего электронного микроскопа, показало, что в покрытии из фторид-хлоридного электролита присутствуют поры, а из оксалатно-сульфатных – их практически нет. Именно поэтому, на наш взгляд, олово-никелевое покрытие, полученное из оксалатно-сульфатного раствора, лучше противостоит коррозии в сравнении с аналогичным покрытием из фторид-хлоридного раствора.

Таким образом, установлено, что покрытия, полученные из сульфатно-оксалатных электролитов, за счет повышенной поляризации при электроосаждении являются более мелкокристаллическими, коррозионно-стойкими по сравнению с покрытиями, полученными из фторид-хлоридных электролитов (рис. 5). Высокая рассеивающая способность сульфатно-оксалатных электролитов дает возможность нанесения покрытий олово-никель на сложнопрофильные изделия.

Работа выполнена в рамках НИИ ТуК ИГХТУ в соответствии с госзаданием Минобрнауки России.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В. Электроосаждение сплава цинк-никель из оксалатных и пирофосфатных электролитов. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2013, **56**(10), 95–97.
2. Вячеславов П.М. *Электролитическое осаждение сплавов*. Л.: Машиностроение, 1986. 112 с.
3. Spiridonov B.A., Berezina N.N. Electroplating and Structure of Tin–Nickel Coatings. *Prot Met+*. 2004, **40**(1), 85.
4. Rudnik Ewa. The Influence of Sulfate Ions on the Electrodeposition of Ni–Sn Alloys from Acidic Chloride-gluconate Baths. *J Electroanal Chem*. 2014, **726**, 97–106.
5. Lačnjevac U., Jović B.M., and Jović V.D. Electrodeposition of Ni, Sn and Ni–Sn Alloy Coatings from Pyrophosphate-Glycine Bath. *J Electrochem Soc*. 2012, **159**(5) D310–D318.
6. Jović B.M., Lačnjevac U., Krstajić N.V., Jović V.D. Ni–Sn Coatings as Cathodes for Hydrogen Evolution in Alkaline solutions. *Electrochim Acta*. 2013, **114**, 813–818.
7. Zhijia Du, Shichao Zhang, Jianfeng Zhao, Tao Jiang, Zhiming Bai. Improved Electrochemical Performance of Sn–Ni Nanorods Array for Li-ion Battery. *Int J Electrochem Sci*. 2012, **7**, 1180–1186.
8. Зенин В.В., Спиридонов Б.А., Березина Н.Н., Кочергин А.В. Исследование процесса электроосаждения и структуры покрытий сплавом олово-никель. *Технологии в электронной промышленности*. 2007, (7), 32–34.
9. Начинов Г.Н., Кудрявцев Н.Т. Рассеивающая способность электролитов и равномерность распределения гальванических покрытий. *Итоги науки и техники. Электрохимия*. 1979, **15**, 179–226.
10. Вячеславов П.М., Шмелева Н.М. *Контроль электролитов и покрытий*. Л.: Машиностроение, 1985. 96 с.
11. Розенфельд И.Л. *Коррозия и защита металлов*. М.: Металлургия, 1969. 448 с.

12. Лурье Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии*. М.: Химия, 1965. 390 с.
13. Ciavatta L., De Tommaso G., Iuliano M. A Potentiometric Study on Oxalate and Citrate Complexes of Tin (II). *Annali di Chimica*. 2001, **91**, 285–293.

Поступила 16.01.15

Summary

The processes of electrodeposition of alloys of tin and nickel from the sulfate-oxalate and fluoride-chloride electrolytes are investigated. Oxalate electrolytes for the

deposition of alloy of tin and nickel have a high throwing power in comparison with that of the fluoride-chloride electrolyte. By increasing the polarization in the electrodeposition of alloys from an oxalate electrolyte provides an increase in the microhardness and corrosion resistance of coatings.

Keywords: electrodeposition of Sn-Ni alloys, oxalate electrolytes, throwing power, microhardness, corrosion resistance.

Изменение состава и свойств электрода-инструмента в условиях электроискрового легирования сплавом Al-Sn

Е. В. Юрченко^а, В. И. Юрченко^а, И. В. Яковец^а, А. И. Дикусар^{а,б}

^аПриднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь

^бИнститут прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: dikusar@phys.asm.md

Показано, что в условиях электроискрового легирования алюминиевого сплава (Д1) электродом-инструментом из сплава Al-Sn поверхностный слой электрода обогащается оксидами и элементами катода. Оксиды вызывают повышение электрического сопротивления и дополнительный нагрев электрода, снижая эффективность легирования, что обуславливает необходимость периодической модификации рабочей поверхности электрода.

Ключевые слова: электроискровое легирование, алюминий, наноструктурирование, износостойкость, оксиды олова.

УДК 621.9.048.4

ВВЕДЕНИЕ

Одним из решений проблемы повышения эксплуатационных характеристик деталей машин является использование алюминиевых сплавов. Дальнейшее расширение применения алюминиевых сплавов сдерживается низкой износостойкостью рабочих поверхностей деталей машин, что не позволяет обеспечить их требуемую долговечность. Для повышения их долговечности необходимо на изнашивающихся поверхностях создавать упрочненные слои с улучшенными физико-механическими свойствами.

Наиболее распространенными способами повышения износостойкости и восстановления изношенных поверхностей алюминиевых деталей в настоящее время являются различные виды сварки и наплавки. Однако при наплавке и сварке к детали подводится большое количество тепла, что ведет к ее короблению и необходимости последующей обработки. Кроме того, при этих видах ремонта износостойкость восстановленных поверхностей практически не изменяется и остается на невысоком уровне.

В последнее время все большее распространение при восстановлении размеров изношенных деталей получает электроискровое легирование (ЭИЛ), позволяющее получить покрытия с высокой износостойкостью [1–6].

Установлено, что на алюминиевых сплавах с помощью электроискрового легирования электродами из сплава Al-Sn можно получить износостойкое покрытие, которое в 5–6 раз превышает износостойкость закаленной стали [7–11]. Особенностью такого покрытия является наличие в его структуре микро- и нановолокон оксида олова (рис. 1), которые обладают высокой микротвердостью. Например, микротвердость кри-

сталлического SnO₂ достигает 1200 кг/мм² [12]). По существу, формирование нанонитей в условиях ЭИЛ электродом-инструментом (ЭИ) из сплава Al-Sn является аналогом электроспиннингового изготовления нанонитей [13] или метода их получения из расплавов под давлением через мембрану [14].

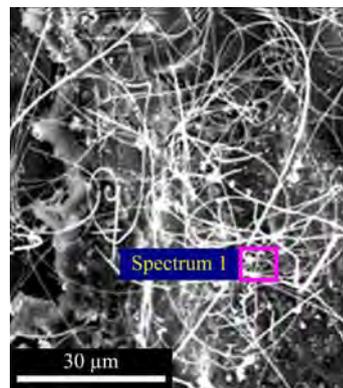


Рис. 1. Морфология поверхности покрытия после обработки алюминиевого сплава Д1 электродом-инструментом из сплава Al-Sn.

Изучение механизма образования микро- и нанонитей в покрытии показало, что на процесс большое влияние оказывают как химический состав ЭИ, так и его структура. Диаграмма состава системы алюминий – олово показывает (рис. 2 [15]), что сплав, из которого сделан электрод-инструмент, представляет собой механическую смесь элементов Al и Sn, а структура – зерна алюминия, окруженные тонкой сеткой чистого олова (рис. 3).

Поскольку при температуре поверхности электрода-инструмента, превышающей 232°C, двухфазная система Al-Sn будет представлять собой расплавленные частицы олова в твердой матрице алюминия, то именно эти частицы под

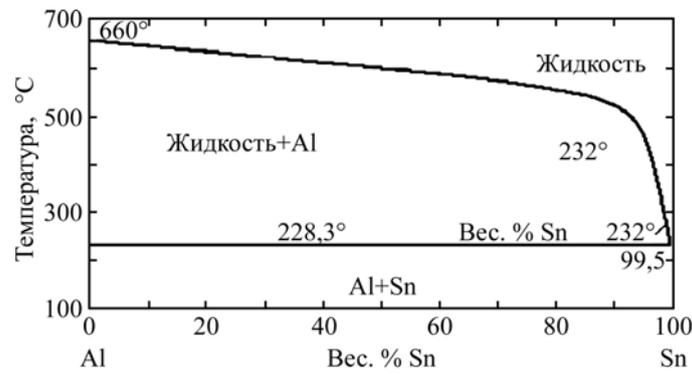


Рис. 2. Диаграмма состояния системы алюминий – олово [15].

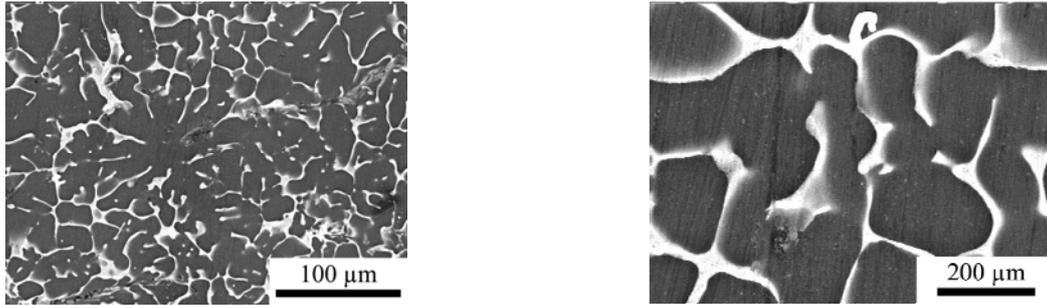


Рис. 3. Микрофотографии структуры электрода из сплава Al-Sn при различном увеличении (светлая сетка – олово, темные зерна – алюминий).

Таблица 1. Химический состав сплава Д1 по ГОСТу 4784-97

Массовая доля элементов, %									
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Ti+Zr	Остальное – Al
0,20–0,8	0,7	3,5–4,5	0,4–1,0	0,4–0,8	0,10	0,25	0,15	0,20	91,5–94,1

воздействием пондеромоторных сил будут вытягиваться в нити, чему способствует расположение олова в матрице алюминия в виде тонкой сетки. Вследствие того, что процесс происходит на воздухе, эти нити за счет окисления олова будут покрываться слоем SnO_2 , который имеет повышенную твердость.

Однако в процессе ЭИЛ электродом-инструментом из сплава Al-Sn могут происходить существенные изменения их состава и структуры, что должно приводить к изменению работоспособности электрода-инструмента.

Настоящая работа посвящена исследованию изменений состава, а также условий эксплуатации и работоспособности электрода-инструмента из сплава Al-Sn в процессе ЭИЛ. Очевидно, что изменение условий ЭИЛ может привести к невозможности получения наноструктурированных покрытий и к полной потере работоспособности ЭИ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Процесс обработки осуществлялся на установке для автоматического нанесения ЭИЛ покрытий, подробно описанной в [7]. Параллельно производились измерения температуры электрода-инструмента из сплава Al-Sn (процесс получения электрода-инструмента описан в [7]).

Температура измерялась хромель-копелевой термопарой, конец которой был зачеканен в отверстие, расположенное на расстоянии 5 мм от рабочего конца электрода-инструмента. Измерения температуры проводили в процессе постоянной работы установки ALIER-31 при ЭИЛ алюминиевого сплава Д1 (состав приведен в табл. 1) электродом инструментом из сплава Al-Sn (рис. 4).

Элементный состав сплава определялся с использованием сканирующего электронного микроскопа (Tabltop TM-3000 / Хитачи, Япония) и EDX-приставки к этому микроскопу. Элементный анализ осуществляли на исходной поверхности электрода-инструмента, а также после различных условий его работы. Использовали следующие режимы работы установки ALIER-31, Дж: 5 режим энергии ~ 0,79; 6 режим энергии ~ 1,58; 7 режим энергии ~ 3,15.

Во всех случаях использовали значения коэффициента энергии 0,8 при амплитуде 0,5. Исследование элементного состава поверхности проводили при скорости перемещения электрода-инструмента относительно образца 0,5 мм/с. При этом наносилось от 4 до 20 слоев покрытия. Измерение элементного состава электрода-инструмента осуществляли после окончания ЭИЛ, то есть после нанесения 4 или 20 слоев.

Очевидно, что время нанесения 20 слоев существенно (в 5 раз) превышало время нанесения 4 слоев. Таким образом, исследовали изменение элементного состава электрода-инструмента Al-Sn в зависимости как от интенсивности процесса ЭИЛ, так и от времени обработки. Параллельно с измерением элементного состава образцы электрода-инструмента исследовали, используя XRD-анализ (рентгенофазовый анализ).

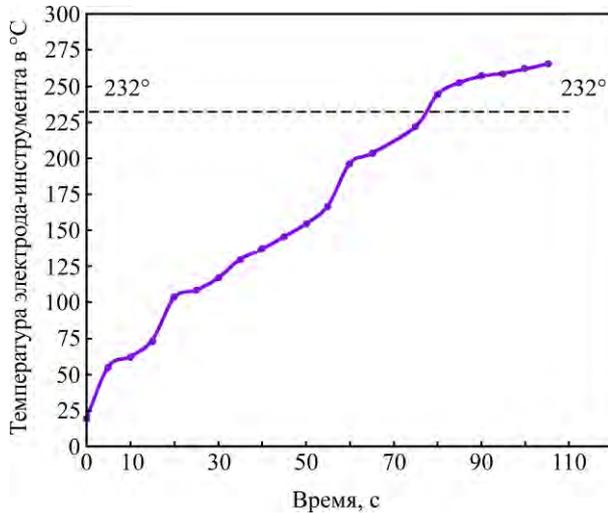


Рис. 4. Изменение температуры ЭИ из сплава Al-Sn в процессе нанесения покрытия на алюминиевый сплав Д1 на установке ALIER-31 (режим 5, скорость движения электрода $V = 1$ мм/с).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 приведен график изменения температуры ЭИ в зависимости от времени работы. Непрерывный рост температуры можно объяснить постоянным подводом теплоты к ЭИ в результате действия искрового разряда, а также следствием изменения химического состава поверхности ЭИ из-за образования оксидов олова, имеющих повышенные теплоемкость и удельное электрическое сопротивление. Очевидно, что нагрев ЭИ вызывает повышение электросопротивления, что в свою очередь приводит к еще большему нагреву ЭИ. Важно отметить, что в процессе ЭИЛ ЭИ из сплава Al-Sn могут достигаться такие условия, что средняя температура ЭИ превышает температуру плавления олова. Известно, что в основе ЭИЛ лежат локальное плавление и его перенос. Достижение же в процессе обработки на поверхности детали локальной температуры, превышающей температуру плавления Sn, может приводить к образованию нанонитей. Как следует из результатов, показанных на рис. 4, окисление поверхности, вызывающее значительное повышение средней температуры ЭИ, должно затруднять процесс ЭИЛ, сопровождающийся образованием нанонитей.

Усредненный химический состав ЭИ в зависимости от режимов ЭИЛ и времени наработки

приведен в табл. 2 (коэффициент энергии – 0,8; амплитуда – 0,5, скорость перемещения электрода – 0,5 мм/сек). Важно подчеркнуть, что представленные данные EDX-анализа соответствуют содержанию элементов в поверхностном слое ЭИ.

Результаты элементного (EDX) и рентгенофазового анализов показали следующее:

1. В исходных образцах электродов-инструментов содержание Al и Sn находится в пределах, допускаемых ГОСТом, то есть Al ~ 68%, Sn ~ 20%.

2. Рентгенофазовый анализ показал, что в исходном ЭИ, еще не использованном при ЭИЛ с вероятностью $\eta > 0,8$, содержатся: Al ($\eta = 0,85$), Sn ($\eta = 0,83$), Fe ($\eta = 0,86$) и небольшие примеси Cu с вероятностью $0,8 > \eta > 0,7$. Окислы Al, Sn, Cu не обнаружены, хотя согласно элементному анализу они в этом образце присутствуют (количество кислорода в исходном материале ЭИ в среднем 9%, см. табл. 2). Это говорит о том, что в материале электрода оксиды находятся в аморфном, некристаллическом состоянии.

3. Во время процесса ЭИЛ происходит интенсивное окисление поверхности ЭИ. Если в исходном образце содержание кислорода составляло $\sim 7 \div 11\%$, то после непродолжительного времени работы оно возросло до $\sim 29 \div 45\%$, то есть почти в 4 раза. При этом следует отметить некоторые особенности изменения количества кислорода в электроде: с увеличением энергии искрового разряда, при переходе с 6 режима работы на 7, содержание кислорода, а соответственно и оксидов возросло в 1,5 раза, а по сравнению с исходным содержанием – в 5 раз. Логично предположить, что образовавшиеся на поверхности электрода оксиды из сплава Al-Sn (наряду с теми, которые образуются в межэлектродном промежутке) в таком мелкодисперсном виде также переносятся на катод, образуя износостойкое покрытие.

При низкой энергии импульсного разряда (5 режим, образец 3, табл. 2) окисление элементов электрода происходит, но с меньшей интенсивностью. При большой длительности процесса ЭИЛ содержание кислорода достигает такой же величины (29%), как и при высокой интенсивности энергии импульсного разряда, но при гораздо меньшей длительности процесса. Таким образом, процесс образования оксидов на электроде можно регулировать либо увеличением интенсивности режима обработки, либо его длительностью при снижении интенсивности.

4. При проведении процесса ЭИЛ с электрода переносится как Al, так и Sn, но в разной степени, причем унос зависит от режимов обработки. При невысокой энергии импульсного разряда (режим 5, образец 3, табл. 2) олово практически

Таблица 2. Химический состав ЭИ до и после использования в зависимости от режимов ЭИЛ на установке ALIER-31

Номер образца	Массовая доля элементов, %					Примечание
	Al	Sn	Fe	O	Zn	
1	67,8	19,6	1,10	11,5	0,2	Исходный образец электрода (верх)
2	68,4	23,0	1,00	7,3	0,25	Исходный образец электрода (низ)
3	32,0	38,2	0,25	28,6	0,8	5 режим; 20 слоев
4	56,3	13,6	0,40	29,2	0,0	6 режим; 4 слоя
5	39,6	12,0	0,50	45,1	2,8	7 режим; 4 слоя

не уносится (на электроде остается 38%), но уносится больше алюминия (было 68%, стало 32%). В результате такой обработки содержание Al и Sn на электродной поверхности выравнивается. При повышении интенсивности искровых разрядов (режим 6, образец 4, табл. 2) соотношение уноса Al и Sn меняется – больше уносится Sn. Можно предположить, что при более интенсивных режимах обработки происходит больший нагрев ЭИ и, как следствие, в большей степени окисляется Sn.

5. В процессе ЭИЛ происходит взаимное обогащение элементами электрода-инструмента и электрода-образца, то есть часть элементов переносится не только с ЭИ на образец, образуя покрытие, но и с образца на электрод-инструмент, образуя вторичные структуры. Характерным индикатором такого процесса является наличие Zn в ЭИ после обработки. В исходном образце электрода-инструмента цинка содержится всего 0,2%. При интенсивном режиме работы (образец 5, табл. 2) его содержание возрастает на порядок 2,8%, что, очевидно, связано с избирательным переносом его с образца из сплава Д1 (в котором содержание Zn составляет ~ 1%) на электрод.

Как следует из приведенных результатов, рабочая поверхность ЭИ в процессе обработки ЭИЛ покрывается слоем окислов, в результате чего рост толщины покрытия при дальнейшей обработке снижается и возобновляется только после модификации рабочей поверхности ЭИ. Опыт показывает, что такая модификация необходима после нанесения не более четырех–пяти слоев покрытия при 5÷7 режимах работы установки «ALIER-31».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При ЭИЛ ЭИ из сплава Al-Sn вследствие повышения температуры анода происходит локальное плавление фазы олова, находящейся в межзеренном пространстве в виде тонкой сетки, что, благодаря наличию электромагнитного поля, способствует образованию наноразмерных волокон в процессе переноса на катод и получению на нем наноструктурированного покрытия.

2. В процессе ЭИЛ элементы, входящие в состав электрода-инструмента, частично окисляются еще до выхода в межэлектродное пространство и в таком виде также могут переноситься на образец.

3. Образование оксидов на поверхности ЭИ в процессе обработки приводит к постоянному росту средней температуры ЭИ, то есть это процесс с положительной обратной связью: образование оксидов – рост температуры – дополнительное образование оксидов и т.д., что в итоге приводит к потере работоспособности ЭИ.

4. Оксиды на поверхности электрода-инструмента и покрытия находятся в аморфном состоянии и рентгенофазовым анализом не определяются.

5. В процессе ЭИЛ происходит взаимодействие электрода-инструмента и образца, в результате чего материал электрода-инструмента (анода) частично обогащается материалом катода.

6. Для повышения эффективности нанесения покрытия необходимо периодически модифицировать рабочую поверхность электрода-инструмента с целью удаления поверхностного слоя, обогащенного элементами образца (катода) и оксидами.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования АН Молдовы (проект № 15.817.02.05А), а также Приднестровского госуниверситета им. Т.Г. Шевченко и европейского проекта Oil@Sugar (IRSES, GA-2011-295202).

ЛИТЕРАТУРА

1. Lazarenko B.R., Lazarenko N.I. *Electrospark Machining of Metals*. Lazarenko B.R., Ed. Consulting Bureau, New York, USA, 1964. 75 p.
2. Самсонов Г.В., Верхотуров А.Д., Бовкун Г.А., Сычев В.С. *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. Киев: Наукова думка, 1976. 220 с.
3. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. Кишинев: Штиинца, 1985. 196 с.

4. Parkansky N.Y., Boxman R.L., Goldsmith S. Development and Application of Pulsed – Air-Arc Deposition. *Surf Coat Tech.* 1993, **6**, 268–273.
5. Бурумкулов Ф.Х., Лезин П.П., Сенин П.В., Иванов В.И., Величко С.А., Ионов П.А. *Электроискровые технологии восстановления и упрочнения деталей машин и инструмента (Теория и практика)*. Саранск: Красный Октябрь, 2003, 504 с.
6. Paustovskii A.V., Tkachenko Yu.G., Alfintseva R.A., Kirilenko S.N., Yurchenko D.Z. Optimization of the Composition, Structure and Properties of Electrode Materials and Electrospark Coatings for Strengthening and Reconditioning of Metal Surfaces. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2013, **49**(1), 4–12.
7. Yurchenko V.I., Yurchenko E.V., Fomichev V.M., Baranov S.A., Dikumar A.I. Obtaining of Nanowires in Conditions of Electrodischarge Treatment with Al-Sn Alloy. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2009, **45**(4), 259–264.
8. Dikumar A.I. Obtaining Nanowires under Conditions of Electrodischarge Treatment In: *Nanowires: Implementations and Applications*. Abbas Hashim Ed. IntechOrg, 2011. 357–374.
9. Agafii V.I., Yurchenko V.A., Yurchenko V.I., Fomichev V.M., Petrenko V.I., Dikumar A.I. Wear Resistance of Coatings Manufacturing by Electric Spark Plating with Al-Sn Electrodes. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2011, **47**(6), 488–492.
10. Agafii V.I., Petrenko V.I., Fomichev V.M., Yurchenko V.I., Yurchenko E.V., Dikumar A.I. Deposition of Al-Sn coatings on Aluminum Surface Using Electrospark Alloying and Their Wear Resistance under Dry Friction. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2013, **49**(3), 181–188.
11. Agafii V.I., Yurchenko E.V., Yurchenko V.I., Petrenko V.I., Dikumar A.I. Deposition of Al-Sn Nanostructured Coatings on Aluminum Surface Using Electrospark Alloying and Their wear resistance under Labricated Friction. *Proceedings «2nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, German-Moldovan Workshop on Novel Nanomaterials and Biomedical Applications»*. Chisinau, Moldova, April 18-20, 2013, p. 227–230.
12. Лебедева С.И. Определение микротвердости минералов. М.: Изд-во. АН СССР, 1963. 104 с.
13. Bhardwaj N., Kundu S.C. Electrospinning: A Fascinating Fiber Fabrication Technique. *Biotechnol Adv.* 2010, **28**, 325–347.
14. Dresselhaus M., Yu-Ming Lin, Rabin O., Black M., Kong J., Dresselhaus G. Nanowires In: *Springer Handbook of Nanotechnology*. B. Bhushau, Ed. Springer. 2007, p. 113–160.
15. Вол А.Е. *Строение и свойства двойных металлических систем*. М.: Физматгиз. 1959. 755 с.

Поступила 26.01.15

После доработки 12.03.15

Summary

It is shown that at an electrodischarge treatment of Al (alloy D1) by a tool-electrode from the Al-Sn, the surface layer of the electrode is enriched with oxides and elements of the cathode. The oxides cause an increase in the electrical resistance as well as an additional heating of the electrode, thus decreasing the efficiency of doping. This necessitates periodic modifications of the working electrode surface.

Keywords: electrospark alloying, aluminum, nanostructuring, wear resistance, tin oxides.

К расчету напряженности электростатического поля осциллирующей незаряженной капли

С. О. Ширяева, А. И. Григорьев, Н. Ю. Колбнева

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

Найдено аналитическое выражение для напряженности электрического поля осциллирующей незаряженной капли невязкой электропроводной жидкости, помещенной в электростатическое поле в линейном по амплитуде возмущения приближении. Проведены оценки величины напряженности поля в волновом приближении (на больших расстояниях от капли) и в квазистационарном приближении (у поверхности капли).

Ключевые слова: сфероидальная капля, однородное электростатическое поле, осцилляции, волновое и квазистационарное приближения.

УДК 532.62: 541.24

ВВЕДЕНИЕ

Незаряженная сферическая капля радиуса R с коэффициентом поверхностного натяжения σ , помещенная в электростатическое поле напряженностью \vec{E}_0 , поляризуется в нем и с точки зрения электродинамики превращается в электрический диполь, вокруг которого возникает собственное электростатическое поле дипольного типа. Равновесная форма капли при этом меняется со сферической на близкую к сфероидальной [1–3]. Во всяком случае в линейном по квадрату эксцентриситета приближении она может считаться таковой, причем эксцентриситет определяется выражением [1]:

$$e \equiv \frac{3E_0}{4\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{R}{\sigma}}.$$

В жидкости всегда существует капиллярное волновое движение, поэтому имеет место искажение равновесной поверхности раздела весьма малой (тепловой) амплитуды с характерной высотой гребней $\xi \sim \sqrt{\kappa T / \sigma}$, где κ – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура [4]. Эти волны порождаются тепловым движением молекул жидкости. Волновое искажение поверхности капли сказывается и на создаваемом электрическом поле капли, воздействуя на дипольную структуру поля и приводя к появлению зависимости напряженности поля от времени.

Расчет напряженности электрического поля такой капли представляет интерес в связи с исследованиями ее устойчивости во внешнем электростатическом поле [5–7] и ее нелинейных осцилляций [8]. Эта проблема вызывает интерес и при исследовании возможности зажигания коронного разряда в окрестности поляризованной капли [9] при напряженностях полного поля,

далеких от предельных (в смысле реализации неустойчивости по отношению к поляризованному заряду). Она и является предметом исследования данной работы.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Пусть незаряженная сферическая капля идеальной несжимаемой идеально проводящей жидкости плотностью ρ_1 находится в идеальной несжимаемой среде с проницаемостью ε_{ex} и плотностью ρ_2 в однородном электростатическом поле, в котором она принимает вытянутую (вдоль вектора напряженности) сфероидальную форму. Требуется определить напряженность электрического поля индуцированного в капле заряда.

Будем решать задачу в сферической системе координат с началом в центре масс капли. Уравнение возмущенной волновым движением поверхности капли можно записать в виде:

$$r(\theta, t) = r(\theta) + \xi(\theta, t),$$

где $r(\theta)$ – равновесная форма капли, которую согласно сказанному выше будем считать сфероидальной; $\xi(\theta, t)$ – капиллярное волновое возмущение поверхности капли: $\max |\xi| \ll \min r(\theta)$.

Ограничимся рассмотрением осесимметричных осцилляций, что существенно упростит выкладки.

Математическая формулировка задачи имеет вид:

$$\frac{d\vec{V}_j(\vec{r}, t)}{dt} = -\frac{1}{\rho_j} \vec{\nabla} P_j(\vec{r}, t); \quad \text{div} \vec{V}_j(\vec{r}, t) = 0; \quad j = 1; 2;$$

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2}; \quad \text{div} \vec{E}(\vec{r}, t) = 0;$$

$$r \rightarrow 0: \quad \vec{V}_1(\vec{r}, t) \rightarrow 0;$$

$$\begin{aligned}
r \rightarrow \infty: \vec{V}_2(\vec{r}, t) \rightarrow 0; \vec{E}(\vec{r}, t) \rightarrow \vec{E}_0 \equiv E_0 \vec{e}_z; \\
r = r(\theta) + \xi: \frac{\partial F}{\partial t} + (\vec{V}, \vec{\nabla})F = 0; \\
F(r, \theta, t) \equiv r - r(\theta) - \xi(\theta, t); \\
P_1 - P_2 + P_E - P_\sigma = 0; (\vec{\tau}, \vec{E}(\vec{r}, t)) = 0.
\end{aligned}$$

Здесь $\vec{V}_j(\vec{r}, t)$ – скорость движения жидкости в капле ($j = 1$) и среде ($j = 2$). Аналогично $P_j(\vec{r}, t)$ – гидродинамическое давление в капле ($j = 1$) и среде ($j = 2$); $\vec{E}(\vec{r}, t)$ – напряженность электрического поля; $\vec{\tau}$ – орт касательной к возмущенной поверхности капли; $P_E = \varepsilon_{ex} \vec{E}^2 / 8\pi$ – давление электрического поля; $P_\sigma = \sigma \operatorname{div} \vec{n}$ – капиллярное давление. Орт нормали к поверхности капли \vec{n} определяется выражением:

$$\vec{n} = \frac{\vec{\nabla} F}{|\vec{\nabla} F|} \Big|_{F=0}.$$

Для замыкания выписанной системы уравнений введем условия неизменности полного объема (следствие несжимаемости жидкости), неподвижности центра масс, а также незаряженности капли соответственно:

$$\begin{aligned}
\int_V dV = \frac{4}{3} \pi R^3; \quad \int_V \vec{r} dV = 0; \\
V = [0 \leq r \leq r(\theta) + \xi(\theta, t); 0 \leq \theta \leq \pi; 0 \leq \varphi \leq 2\pi]; \\
\oint_S (\vec{n}, \vec{E}) dS = 0, \\
S = [r = r(\theta) + \xi(\theta, t), 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \varphi \leq 2\pi].
\end{aligned}$$

Решения этой задачи будем искать, полагая эксцентриситет капли малым, в виде разложений по полиномам Лежандра:

$$\begin{aligned}
\xi(\theta, t) = \sum_{n=2}^{\infty} \alpha_n(t) P_n(\mu); \\
\alpha_n(t) = \alpha_n \exp(-i\omega_n t),
\end{aligned}$$

где ω_n – частота капиллярных колебаний поверхности, в общем случае комплексная; α_n – амплитуда, $P_n(\mu)$ – полином Лежандра, $\mu \equiv \cos \theta$.

Нижеследующие расчеты будем проводить с точностью до произведения двух малых параметров, включая задачи: квадрата эксцентриситета и малого возмущения ($e^2 \cdot \xi$).

НАПРЯЖЕННОСТЬ ПОЛЯ У ПОВЕРХНОСТИ ОСЦИЛЛИРУЮЩЕЙ ВО ВНЕШНЕМ ОДНОРОДНОМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМ ПОЛЕ НЕЗАРЯЖЕННОЙ КАПЛИ

Поле вне капли удовлетворяет уравнениям:

$$\begin{cases} \operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0; \\ \operatorname{div} \vec{E} = 0. \end{cases}$$

Представим напряженность электрического поля в виде:

$$\vec{E} = \vec{E}^{(0)} + \vec{E}^{(1)}, \quad (1)$$

где $\vec{E}^{(0)}$ – напряженности поля нулевого порядка малости по e^2 и ξ ; $\vec{E}^{(1)}$ – добавка к напряженности первого порядка по e^2 и ξ .

Для отыскания напряженности поля в первом приближении $\vec{E}^{(1)}$ следует решить систему уравнений неразрывности электрического поля и волнового:

$$\operatorname{div} \vec{E}^{(1)} = 0; \quad \Delta \vec{E}^{(1)} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}^{(1)}}{\partial t^2}; \quad (2)$$

с граничными условиями:

$$\begin{aligned}
r \rightarrow \infty: \vec{E}^{(1)} \rightarrow 0, \\
r = r(\theta): (\vec{\tau}, \vec{E}^{(1)}(\vec{r}, t)) = 0; \quad \oint_S (\vec{n}, \vec{E}^{(1)}) dS = 0.
\end{aligned}$$

Представим вектор $\vec{E}^{(1)}(\vec{r}, t)$ в виде разложения на три ортогональных вектора [10]:

$$\vec{E}^{(1)}(\vec{r}, t) = \vec{N}_1 \Phi_1(\vec{r}, t) + \vec{N}_2 \Phi_2(\vec{r}, t) + \vec{N}_3 \Phi_3(\vec{r}, t), \quad (3)$$

где $\Phi_j(\vec{r}, t)$ – неизвестные скалярные функции, а векторные операторы-проекторы \vec{N}_j имеют вид:

$$\begin{aligned}
\vec{N}_1 \equiv \vec{\nabla}, \quad \vec{N}_2 \equiv \vec{\nabla} \times \vec{r}, \quad \vec{N}_3 \equiv \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{r}), \\
\vec{N}_1^+ \equiv -\vec{\nabla}, \quad \vec{N}_2^+ \equiv \vec{r} \times \vec{\nabla}, \quad \vec{N}_3^+ \equiv (\vec{r} \times \vec{\nabla}) \times \vec{\nabla}
\end{aligned}$$

и удовлетворяют условиям ортогональности:

$$\vec{N}_j^+ \cdot \vec{N}_m = 0, \quad \text{при } m \neq j,$$

где символ “+” означает эрмитово сопряжение; а жирная точка между векторными величинами здесь и далее – скалярное умножение.

С учетом приведенного свойства ортогональности операторов первое из уравнений системы (2) преобразуется в уравнение Лапласа для функции $\Phi_1(\vec{r}, t)$:

$$\begin{aligned}
\vec{\nabla} \cdot \vec{E}^{(1)} = -\vec{N}_1^+ \cdot \vec{E}^{(1)} = \\
= -\vec{N}_1^+ \cdot (\vec{N}_1 \Phi_1 + \vec{N}_2 \Phi_2 + \vec{N}_3 \Phi_3) = \\
= -\vec{N}_1^+ \cdot \vec{N}_1 \Phi_1 \equiv \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \Phi_1 \equiv \Delta \Phi_1 = 0.
\end{aligned} \quad (4)$$

Несложно убедиться, что операторы \vec{N}_j коммутируют с оператором Лапласа, то есть

$\vec{N}_j \Delta = \Delta \vec{N}_j$, благодаря чему второе уравнение системы (2) преобразуется в систему трех скалярных уравнений. Подставим разложение (3) в волновое уравнение из системы (2) и, пользуясь свойством коммутативности, приведем его к виду:

$$\sum_{j=1}^3 \vec{N}_j \left[\Delta \Phi_j(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Phi_j(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \right] = 0.$$

Умножая слева полученное выражение последовательно на \vec{N}_j^+ и учитывая, что $\vec{N}_j^+ \cdot \vec{N}_j \neq 0$, получим три скалярных уравнения:

$$\Delta \Phi_j(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Phi_j(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = 0, \quad j=1, 2, 3. \quad (5)$$

Поскольку решается задача об излучении капель электромагнитных волн, естественно принять $\Phi \sim \exp(-i\omega_n t)$, при этом уравнения (5) сведутся к уравнениям Гельмгольца.

Из уравнения (5) при значении индекса $j = 1$ и уравнения (4) получим $(\omega_n^2 / n^2) \Phi_1(\vec{r}, t) = 0$, и поскольку частота колебаний отлична от нуля, то, следовательно, скалярная функция $\Phi_1(\vec{r}, t) = 0$. Таким образом, напряженность электрического поля $\vec{E}^{(1)}(\vec{r}, t)$, создаваемого колебаниями поверхности незаряженной капли, будет описываться следующим выражением:

$$\vec{E}^{(1)}(\vec{r}, t) = \vec{N}_2 \Phi_2(\vec{r}, t) + \vec{N}_3 \Phi_3(\vec{r}, t).$$

В сферической системе координат компоненты $\vec{E}^{(1)}(\vec{r}, t)$ имеют вид:

$$\begin{aligned} & \vec{N}_2 \Phi_2(\vec{r}, t) = \\ & = 0 \cdot \vec{e}_r + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \Phi_2(\vec{r}, t)}{\partial \varphi} \cdot \vec{e}_\theta - \frac{\partial \Phi_2(\vec{r}, t)}{\partial \theta} \cdot \vec{e}_\varphi, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} & \vec{N}_3 \Phi_3(\vec{r}, t) = -\frac{1}{r} \hat{L} \Phi_3(\vec{r}, t) \vec{e}_r + \\ & + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial \Phi_3(\vec{r}, t)}{\partial \theta} \vec{e}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial \Phi_3(\vec{r}, t)}{\partial \varphi} \vec{e}_\varphi, \end{aligned} \quad (7)$$

где $\hat{L} \equiv \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$ – угловая часть оператора Лапласа в сферических координатах.

В силу того что рассматривается осесимметричная задача, в выражениях (6) и (7) следует отбросить слагаемые, содержащие производные по φ , тогда получим:

$$\vec{N}_2 \Phi_2(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \Phi_2(\vec{r}, t)}{\partial \theta} \vec{e}_\theta,$$

$$\begin{aligned} \vec{N}_3 \Phi_3(\vec{r}, t) &= -\frac{1}{r} \hat{L} \Phi_3(\vec{r}, t) \vec{e}_r + \\ &+ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial \Phi_3(\vec{r}, t)}{\partial \theta} \vec{e}_\theta. \end{aligned} \quad (8)$$

Функции $\Phi_2(\vec{r}, t)$ и $\Phi_3(\vec{r}, t)$ являются решениями уравнений Гельмгольца, имеющих вид:

$$\Delta \Phi_q(\vec{r}, t) - \frac{\omega_n^2}{c^2} \Phi_q(\vec{r}, t) = 0, \quad q=2, 3. \quad (9)$$

Решение уравнений (9) для функций $\Phi_q(\vec{r}, t)$ запишется в виде:

$$\Phi_q = \sum_n D_n^{(q)} h_n^{(2)}(kr) \exp(-i\omega_n t) P_n(\mu), \quad q=2, 3, \quad (10)$$

где $h_n^{(2)}(kr)$ – сферическая функция Бесселя третьего рода, выбираемая из тех соображений, чтобы на асимптотике ($r \rightarrow \infty$) электромагнитная волна расходилась; $k = (\omega_n / c)$ – волновое число.

Неизвестные константы $D_n^{(q)}$ в решениях (10) определяются из граничных условий эквипотенциальности поверхности капли и её незаряженности. Заметим, что для тороидальной компоненты поля $\vec{E}^{(1)}(\vec{r}, t)$, определяемой функцией $\Phi_2(\vec{r}, t)$, эти граничные условия приведут к следующим соотношениям:

$$r(\theta, t) = r(\theta) + \xi(\theta, t): \vec{N}_2 \Phi_2(\vec{r}, t) \cdot \vec{\tau} = 0, \quad (11)$$

$$\oint_S \vec{N}_2 \Phi_2(\vec{r}, t) \cdot \vec{n} \cdot dS = 0, \quad (12)$$

где $\vec{\tau}$ и \vec{n} – единичные векторы касательной и нормали к поверхности капли.

Поскольку величина $\vec{E}^{(1)}(\vec{r}, t)$, а, следовательно, согласно (3), и функции $\Phi_j(\vec{r}, t)$ имеют порядок малости $\sim e\xi$ (или $\sim e^2\xi$), то выражения (11) и (12) для слабых полей можно использовать, исходя из сферической поверхности капли, то есть при $r = R$. При этом вектором $\vec{\tau}$ могут служить орты сферической системы координат \vec{e}_θ и \vec{e}_φ , а вектор нормали \vec{n} будет совпадать с ортом \vec{e}_r (в используемом приближении слагаемыми $\sim e^2\xi$ пренебрегаем).

Согласно (9) тороидальная компонента поля $\left(\vec{N}_2 \Phi_2(\vec{r}, t) \right)$ имеет лишь составляющую $\sim \vec{e}_\theta$, и, значит, соотношения (11) и (12) при $\vec{\tau} = \vec{e}_\theta$ удовлетворяются тождественно при любых константах $D_n^{(2)}$ в решении (10). Исходя из условия (11) при $\vec{\tau} = \vec{e}_\theta$ получим

$$r=R: \frac{\partial \Phi_2(\vec{r}, t)}{\partial \theta} = 0.$$

Поскольку это соотношение должно быть справедливым при любом значении угла θ , то необходимо потребовать обращения в нуль всех констант $D_n^{(2)}$ в решении для $\Phi_2(\vec{r}, t)$. Таким образом, поле $\vec{E}^{(1)}(\vec{r}, t)$ полностью определяется скалярной функцией Φ_3 :

$$\vec{E}^{(1)}(\vec{r}, t) = \vec{\nabla}_3 \Phi_3(\vec{r}, t) \equiv \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{r}) \Phi_3(\vec{r}, t)$$

или с учетом (10) получим:

$$\begin{aligned} & \vec{E}^{(1)}(\vec{r}, t) = \\ & = \sum_n \exp(-i\omega_n t) \left\{ D_n^{(3)} r^{-1} h_n^{(2)}(kr) n(n+1) P_n(\mu) \vec{e}_r + \right. \\ & \left. + \left(D_n^{(3)} r^{-1} h_n^{(2)}(kr) + D_n^{(3)} \frac{\partial h_n^{(2)}(kr)}{\partial r} \right) \frac{\partial P_n(\mu)}{\partial \theta} \vec{e}_\theta \right\}. \end{aligned} \quad (13)$$

Сферическую функцию Бесселя третьего рода при целых значениях индекса выразим через элементарные функции [11]:

$$h_n^{(2)}(z) = \frac{1}{z} e^{-iz} \sum_{m=0}^l i^{m+1} \frac{(2n-m)!}{(n-m)! m!} \frac{1}{(2z)^{n-m}}. \quad (14)$$

Для определения неизвестной константы $D_n^{(3)}$ в (13) учтем, что поверхность проводящей капли эквипотенциальна, то есть проекция вектора на орт касательной к поверхности $\vec{\tau}$ есть нуль:

$$(\vec{\tau}, \vec{E}(\vec{r}, t)) = 0.$$

Чтобы найти орт $\vec{\tau}$, сначала запишем орт нормали к возмущенной поверхности капли:

$$\begin{aligned} \vec{n} &= \left(1 - \frac{1}{r^2} \frac{\partial r(\theta)}{\partial \theta} \frac{\partial \xi(\theta, t)}{\partial \theta} \right) \vec{e}_r - \\ & - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} (r(\theta) + \xi(\theta, t)) \vec{e}_\theta. \end{aligned} \quad (15)$$

В силу осевой симметрии задачи орт касательной к параллелям совпадает с соответствующим ортом сферической системы координат $\vec{\tau}_\phi = \vec{e}_\phi$.

Орт касательной в меридиональном направлении найдем, воспользовавшись векторным соотношением

$$\vec{\tau}_\theta = \vec{n} \times \vec{\tau}_\phi.$$

С учетом (15) выражение для орта касательной запишется в виде:

$$\begin{aligned} \vec{\tau}_\theta &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} (r(\theta) + \xi(\theta, t)) \vec{e}_r + \\ & + \left(1 - \frac{1}{r^2} \frac{\partial r(\theta)}{\partial \theta} \frac{\partial \xi(\theta, t)}{\partial \theta} \right) \vec{e}_\theta. \end{aligned} \quad (16)$$

Подставляя (16) и (1) в условие эквипотенциальности проводящей капли и раскладывая полученное выражение в окрестностях сферы, перепишем условие эквипотенциальности капли в виде:

$$E_\theta^{(1)} + \frac{\partial E_\theta^{(0)}}{\partial r} \xi(\theta, t) + \frac{1}{r} \frac{\partial \xi(\theta, t)}{\partial \theta} E_r^{(0)} \Big|_{r=R} = 0, \quad (17)$$

где $E_r^{(0)}$ и $E_\theta^{(0)}$ – соответствующие компоненты вектора напряженности поля нулевого порядка малости по e^2 и ξ :

$$\vec{E}^{(0)} = E_0 \cos \theta \left(1 + 2 \frac{R^3}{r^3} \right) \vec{e}_r - E_0 \sin \theta \left(1 - \frac{R^3}{r^3} \right) \vec{e}_\theta. \quad (18)$$

Подстановка выражений для $E_\theta^{(1)}$ из (13), $E_r^{(0)}$ и $E_\theta^{(0)}$ из (18) и возмущения поверхности капли $\xi(\theta, t)$ в виде ряда по полиномам Лежандра в выражение (17) позволяют определить выражение для константы $D_n^{(3)}$ через амплитуды α_n :

$$D_n^{(3)} = - \frac{3E_0 \gamma_0 \gamma_1 \gamma_2 \alpha_{n-1} \eta_{n-1}^+ + \gamma_0 \alpha_{n+1} \eta_{n+1}^-}{\partial_r (r h_n^{(2)}(kr)) \Big|_{r=R}}; \quad (19)$$

$$\eta_n^+ \equiv \frac{n+1}{\sqrt{(2n+1)(2n+3)}}, \quad \eta_n^- \equiv \frac{n}{\sqrt{(2n-1)(2n+1)}}.$$

Подставляя (19) в (13), получим выражение для напряженности электрического поля $\vec{E}^{(1)}$:

$$\begin{aligned} \vec{E}^{(1)}(\vec{r}, t) &= - \frac{3E_0}{r} \sum_{n=0}^{\infty} M_n(t) \left\{ \frac{h_n^{(2)}(kr)}{\partial_r (r h_n^{(2)}(kr)) \Big|_{r=R}} \times \right. \\ & \left. \times n(n+1) P_n(\mu) \vec{e}_r + \frac{\partial_r (r h_n^{(2)}(kr))}{\partial_r (r h_n^{(2)}(kr)) \Big|_{r=R}} \frac{\partial P_n(\mu)}{\partial \theta} \vec{e}_\theta \right\}, \end{aligned} \quad (20)$$

$$M_n(t) = \gamma_0 \gamma_1 \gamma_2 \alpha_{n-1} \exp(i\omega_{n-1} t) \mu_{n-1}^+ +$$

$$+ \gamma_0 \alpha_{n+1} \exp(i\omega_{n+1} t) \mu_{n+1}^-;$$

$$\mu_n^+ = \frac{n+1}{(2n+1)}; \quad \mu_n^- = \frac{n}{(2n+1)}.$$

Электрическое поле, создаваемое каплей, колеблющейся во внешнем электрическом поле E_0 , при выполнении условия $R/r \ll 1$ принимает вид волнового поля при $kr = r\omega_n/c \gg 1$ и квазистатического поля при $kr = r\omega_n/c \ll 1$, где r – расстояние от капли до точки наблюдения; $k = \frac{\omega_n}{c}$ – волновое число.

Сферические функции Бесселя третьего рода (сферические функции Ханкеля) при целых зна-

чениях индекса выражаются через элементарные функции [11]:

$$h_n^{(2)}(z) = \frac{1}{z} \exp(iz) \sum_{m=0}^n i^{m+1} \frac{(2n-m)!}{(n-m)!m!} \frac{1}{(2z)^{n-m}},$$

$$z = kr. \quad (21)$$

Подставляя (21) и выражение для производной $\partial_r (rh_n^{(2)}(kr))$

$$\partial_r (rh_n^{(2)}(kr)) = \partial_z (zh_n^{(2)}(z)) =$$

$$= -\exp(-iz) \sum_{m=0}^n i^{m+1} \frac{(2n-m)!}{(n-m)!m!} \frac{1}{(2z)^{n-m}} \left(i + \frac{(n-m)}{z} \right)$$

в (20), получим напряженность электрического поля первого порядка малости:

$$\bar{E}^{(1)}(\bar{r}, t) = \frac{3E_0}{r} \sum_{n=0}^{\infty} M_n(t) \left(\frac{z_0}{z} \right)^n \exp[-i(z - z_0)] \times$$

$$\times \left\{ \frac{1}{z} \sum_{m=0}^n \frac{(2n-m)!}{(n-m)!m!} (2iz)^m \frac{n(n+1)P_n(\mu)\bar{e}_r - \sum_{m=0}^n \frac{(2n-m)!}{(n-m)!m!} (2iz)^m \left(i + \frac{(n-m)}{z} \right) \frac{\partial P_n(\mu)}{\partial \theta} \bar{e}_\theta}{\sum_{m=0}^n \frac{(2n-m)!}{(n-m)!m!} (2iz_0)^m \left(i + \frac{(n-m)}{z_0} \right) \frac{\partial P_n(\mu)}{\partial \theta} \bar{e}_\theta} \right\}, \quad (22)$$

где $z_0 = kR$. Учитывая, что $z_0 \ll 1$, и сохраняя в суммах, стоящих в знаменателях, лишь старшее слагаемое ($m = 0$), выражение (22) представим в виде:

$$\bar{E}^{(1)}(\bar{r}, t) \approx \frac{3E_0}{r} \sum_{n=0}^{\infty} M_n(t) \frac{(n-1)!}{(2n)!} \frac{z_0^{n+1}}{z^n} \exp[-i(z - z_0)] \times$$

$$\times \left\{ \frac{1}{z} \sum_{m=0}^n \frac{(2n-m)!}{(n-m)!m!} (2iz)^m n(n+1)P_n(\mu)\bar{e}_r - \sum_{m=0}^n \frac{(2n-m)!}{(n-m)!m!} (2iz)^m \left(i + \frac{(n-m)}{z} \right) \frac{\partial P_n(\mu)}{\partial \theta} \bar{e}_\theta \right\}. \quad (23)$$

Подставим в (23) явный вид коэффициентов $M_n(t)$ и перегруппируем слагаемые в суммах по индексу n :

$$\bar{E}^{(1)}(\bar{r}, t) \approx \frac{3E_0}{r} \sum_{n=2}^{\infty} \alpha_n \exp(i\omega_n t) \left(\frac{z_0}{z} \right)^n$$

$$\exp[-i(z - z_0)] \left[\mu_n^+ \frac{n!}{(2(n+1))!} \left(\frac{z_0}{z} \right)^2 \times \sum_{m=0}^{n+1} \frac{(2(n+1)-m)!}{(n+1-m)!m!} (2iz)^m \left\{ (n+1)(n+2)P_{n+1}(\mu)\bar{e}_r - (iz + (n+1-m)) \frac{\partial P_{n+1}(\mu)}{\partial \theta} \bar{e}_\theta \right\} + \right.$$

$$\left. + \mu_n^- \frac{(n-2)!}{(2(n-1))!} \sum_{m=0}^{n-1} \frac{(2(n-1)-m)!}{(n-1-m)!m!} (2iz)^m \left\{ n(n-1)P_{n-1}(\mu)\bar{e}_r - (iz + (n-1-m)) \frac{\partial P_{n-1}(\mu)}{\partial \theta} \bar{e}_\theta \right\} \right]. \quad (24)$$

Представляет интерес рассмотрение асимптотики этого выражения на больших и малых расстояниях от капли.

Рассмотрим случай волнового поля, то есть поля излучения на больших расстояниях от излучающей капли. При $z \gg 1$ ($kr = r\omega_n/c \gg 1$), сохраняя в выражении (24) в суммах по m старшие слагаемые (с наибольшей степенью z), для напряженности электрического поля запишем:

$$\bar{E}_{wave}^{(1)}(\bar{r}, t) \approx \frac{3E_0}{r} \sum_{n=2}^{\infty} \alpha_n \exp(i\omega_n t) \left(\frac{z_0}{z} \right)^n$$

$$\exp[-i(z - z_0)] \left[\mu_n^+ \frac{n!}{(2(n+1))!} \left(\frac{z_0}{z} \right)^2 \times \right.$$

$$\times (2iz)^{n+1} \left\{ (n+1)(n+2)P_{n+1}(\mu)\bar{e}_r - iz \frac{\partial P_{n+1}(\mu)}{\partial \theta} \bar{e}_\theta \right\} +$$

$$\left. + \mu_n^- \frac{(n-2)!}{(2(n-1))!} (2iz)^{n-1} \left\{ n(n-1)P_{n-1}(\mu)\bar{e}_r - iz \frac{\partial P_{n-1}(\mu)}{\partial \theta} \bar{e}_\theta \right\} \right].$$

Несложно заметить, что в рассматриваемом случае радиальной составляющей поля можно пренебречь по сравнению с его угловой и, учитывая, что $z_0 \ll z$, записать для напряженности поля в волновом приближении следующее выражение:

$$\bar{E}_{wave}^{(1)}(\bar{r}, t) \approx -\frac{3E_0}{2r} \sum_{n=2}^{\infty} \alpha_n \exp[i(\omega_n t - z)] (2iz_0)^n \times$$

$$\times \left[(2iz_0)^2 \mu_n^+ \frac{n!}{(2(n+1))!} \frac{\partial P_{n+1}(\mu)}{\partial \theta} + \right. \quad (25)$$

$$\left. + \mu_n^- \frac{(n-2)!}{(2(n-1))!} \frac{\partial P_{n-1}(\mu)}{\partial \theta} \right] \bar{e}_\theta.$$

Рассмотрим случай квазистатического поля или поля в ближайшей окрестности капли. При $z \ll 1$ ($kr = r\omega_n/c \ll 1$), сохраняя в выражении (24) в суммах по m слагаемые с наименьшей степенью z ($m = 0$) и принимая во внимание, что $z_0 \ll z$, для напряженности электрического поля запишем:

$$\bar{E}_{stat}^{(1)}(\bar{r}, t) \approx \frac{3E_0}{r} \sum_{n=2}^{\infty} \alpha_n \exp[i(\omega_n t - z)] \left(\frac{z_0}{z} \right)^n \times$$

$$\times \left[\frac{\mu_n^+}{(n+1)} \left(\frac{z_0}{z} \right)^2 \left\{ (n+2)(n+1)P_{n+1}(\mu)\bar{e}_r - (iz + (n+1)) \frac{\partial P_{n+1}(\mu)}{\partial \theta} \bar{e}_\theta \right\} + \right.$$

$$\left. + \frac{\mu_n^-}{(n-1)} \left\{ n(n-1)P_{n-1}(\mu)\bar{e}_r - (iz + (n-1)) \frac{\partial P_{n-1}(\mu)}{\partial \theta} \bar{e}_\theta \right\} \right].$$

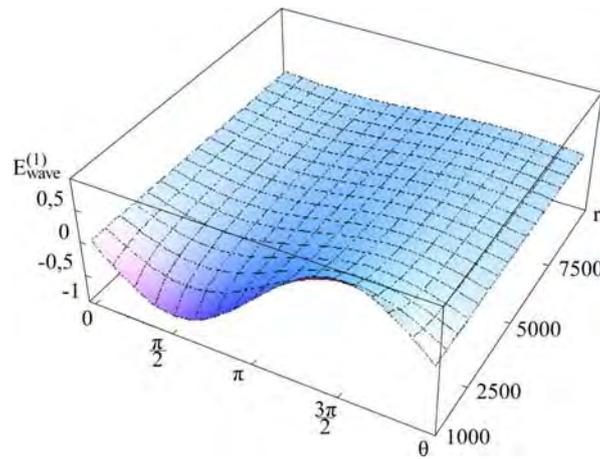


Рис. 1. Зависимость амплитуды напряженности волнового поля (единицы измерения – 10^{-22} CGSE) от угла наблюдения и расстояния (единицы измерения – см), рассчитанная при $n = 2$, $\sigma = 73$ дин/см, $\rho_1 = 1$ г/см³, $\rho_2 = 1,3 \cdot 10^{-3}$ г/см³, $\alpha_n = 0,1R$, $R = 30 \cdot 10^{-4}$ см, $E_0 = 0,1$ CGSE.

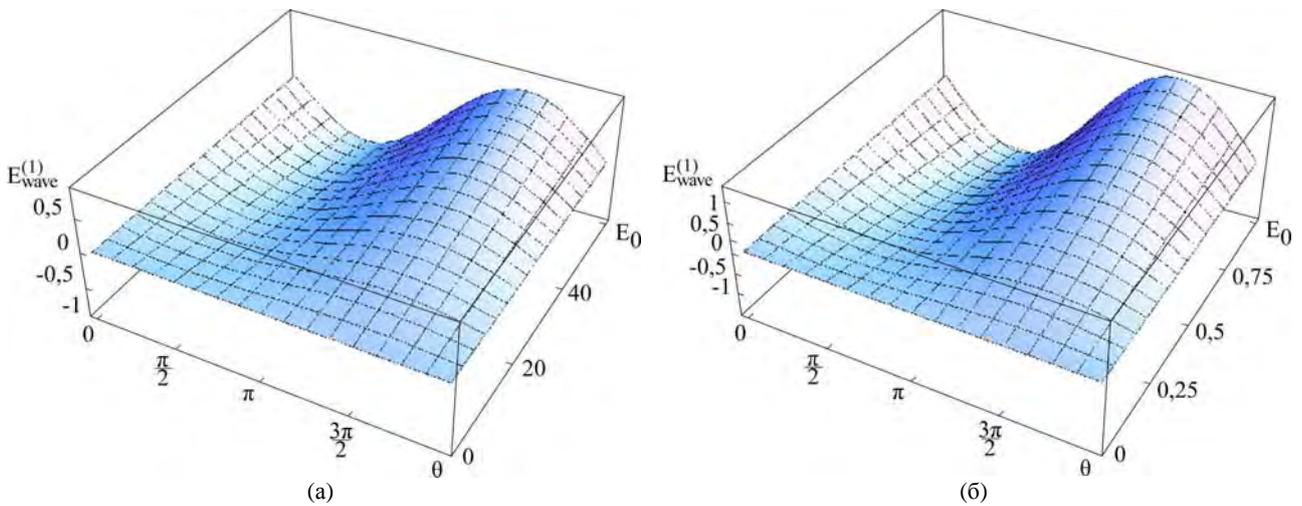


Рис. 2. Зависимость амплитуды напряженности волнового поля от угла наблюдения и напряженности внешнего электрического поля E_0 (единицы измерения – CGSE): (а) – рассчитанная при тех же прочих значениях физических величин, что и на рис. 1, и $r = 5000$ см (единицы измерения – 10^{-22} CGSE); (б) – рассчитанная при тех же прочих значениях физических величин, что и на рис. 1 (единицы измерения – 10^{-23} CGSE).

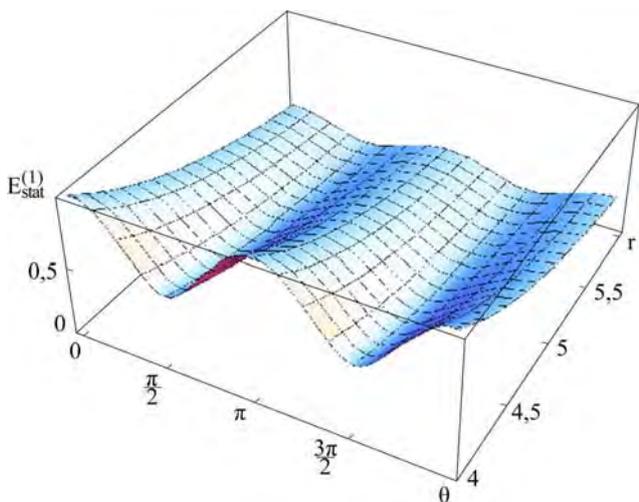


Рис. 3. Зависимость амплитуды напряженности квазистатического поля (единицы измерения – 10^{-11} CGSE) от угла наблюдения и расстояния (единицы измерения – см), рассчитанная при тех же прочих значениях физических величин, что и на рис. 1.

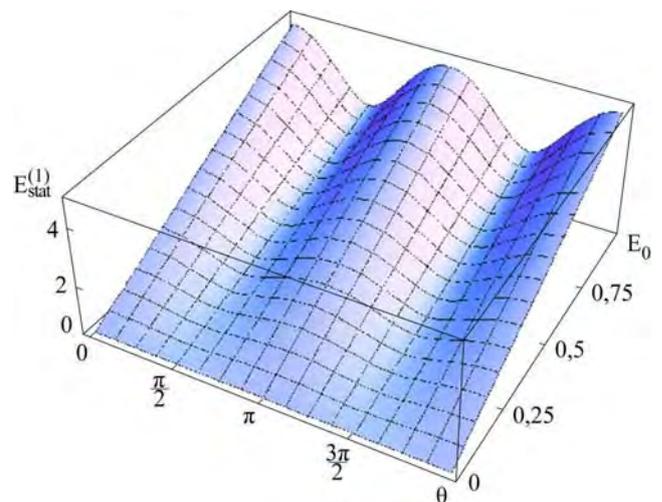


Рис. 4. Зависимость амплитуды напряженности квазистатического поля (единицы измерения – 10^{-11} CGSE) от угла наблюдения и напряженности внешнего электрического поля E_0 , рассчитанная при тех же прочих значениях физических величин, что и на рис. 1, и $r = 5$ см.

В рамках рассматриваемого приближения, пренебрегая в слагаемых, содержащих производные от полиномов Лежандра, компонентами iz и проводя очевидные сокращения, получим для напряженности поля в квазистатическом приближении:

$$\begin{aligned} \vec{E}_{stat}^{(1)}(\vec{r}, t) \approx & \frac{3E_0}{r} \sum_{n=2}^{\infty} \alpha_n \exp(i\omega_n t) \left(\frac{z_0}{z}\right)^n \exp[-i(z-z_0)] \times \\ & \times \left[\left(\frac{z_0}{z}\right)^2 \mu_n^+ \left\{ (n+2)P_{n+1}(\mu) \vec{e}_r - \frac{\partial P_{n+1}(\mu)}{\partial \theta} \vec{e}_\theta \right\} + \right. \\ & \left. + \mu_n^- \left\{ nP_{n-1}(\mu) \vec{e}_r - \frac{\partial P_{n-1}(\mu)}{\partial \theta} \vec{e}_\theta \right\} \right]. \end{aligned} \quad (26)$$

Перегруппируя слагаемые, полученное выражение можно записать в несколько ином виде:

$$\begin{aligned} \vec{E}_{stat}^{(1)}(\vec{r}, t) \approx & \frac{3E_0}{r} \exp[-i(z-z_0)] \times \\ & \times \sum_{n=2}^{\infty} \left(\mu_{n-1}^+ \alpha_{n-1} \exp(i\omega_{n-1} t) + \mu_{n+1}^- \alpha_{n+1} \exp(i\omega_{n+1} t) \right) \left(\frac{z_0}{z}\right)^{n+1} \times \\ & \times \left\{ (n+1)P_n(\mu) \vec{e}_r - \frac{\partial P_n(\mu)}{\partial \theta} \vec{e}_\theta \right\}, \end{aligned}$$

в котором оно полностью совпадает с полученным ранее выражением для электрического поля в окрестности незаряженной капли во внешнем однородном поле другим, электростатическим методом расчета.

Учитывая явный вид коэффициентов μ_n^\pm и заменяя $z \rightarrow kr$ и $z_0 \rightarrow kR$, запишем напряженность электрического поля в волновом и квазистатическом приближениях для случая возбуждения основной моды ($n = 2$). Волновое приближение (см. (25)):

$$\begin{aligned} \vec{E}_{wave}^{(1)}(\vec{r}, t) \approx & \frac{6E_0}{5r} \alpha_2 \exp[i(\omega_2 t - kr)] (kR)^2 \\ & \left[\frac{\partial P_1(\mu)}{\partial \theta} - \frac{(kR)^2}{30} \frac{\partial P_3(\mu)}{\partial \theta} \right] \vec{e}_\theta. \end{aligned}$$

Поскольку $z_0 = kR \ll 1$, очевидно, что основной вклад в напряженность электрического поля в волновом приближении определяется первым слагаемым:

$$\vec{E}_{wave}^{(1)}(\vec{r}, t) \approx -\frac{6E_0}{5r} \alpha_2 \exp[i(\omega_2 t - kr)] (kR)^2 \sin(\theta) \vec{e}_\theta.$$

Подставив сюда явный вид частоты собственных колебаний капли

$$\omega_n^2 = \frac{n(n-1)(n+1)(n+2)}{(\rho_2 n + (n+1)\rho_1)} \frac{\sigma}{R^3},$$

амплитуду напряженности электрического поля в волновом приближении для основной моды запишем как

$$E_{wave}^{(1)} = -\frac{144}{5} E_0 \frac{\alpha_2}{R} \frac{\sigma}{rc^2} \frac{1}{(2\rho_2 + 3\rho_1)} \sin \theta.$$

Зависимости амплитуды напряженности волнового поля $E_{wave}^{(1)}$ для основной моды от угла наблюдения, расстояния от капли до точки наблюдения r и напряженности внешнего электрического поля E_0 (при разных величинах последнего) представлены на рис. 1 и 2. Видно, что периодичность по углу θ с увеличением расстояния до точки наблюдения сглаживается, а с увеличением напряженности внешнего поля становится более очевидной.

Квазистатическое приближение (см. (26)):

$$\begin{aligned} \vec{E}_{stat}^{(1)}(\vec{r}, t) \approx & \frac{3E_0}{R} \left(\frac{R}{r}\right)^3 \alpha_2 \exp[i(\omega_2 t - kr)] \times \\ & \times \left[\frac{2}{5} \left\{ 2P_1(\mu) \vec{e}_r - \frac{\partial P_1(\mu)}{\partial \theta} \vec{e}_\theta \right\} + \left(\frac{R}{r}\right)^2 \frac{3}{5} \left\{ 4P_3(\mu) \vec{e}_r - \frac{\partial P_3(\mu)}{\partial \theta} \vec{e}_\theta \right\} \right]. \end{aligned}$$

Поскольку $R \ll r$, понятно, что основной вклад в напряженность электрического поля в квазистатическом приближении определяется первой фигурной скобкой:

$$\begin{aligned} \vec{E}_{stat}^{(1)}(\vec{r}, t) \approx & \frac{6E_0}{5R} \left(\frac{R}{r}\right)^3 \alpha_2 \exp[i(\omega_2 t - kr)] \\ & \{ 2 \cos(\theta) \vec{e}_r + \sin(\theta) \vec{e}_\theta \}. \end{aligned}$$

Амплитуда такого поля определена как

$$E_{stat}^{(1)} \approx \frac{6}{5} E_0 \left(\frac{R}{r}\right)^3 \frac{\alpha_2}{R} (1 + 3 \cos^2(\theta))^{\frac{1}{2}}.$$

Зависимости амплитуды напряженности квазистатического поля $E_{stat}^{(1)}$ для основной моды от расстояния от капли до точки наблюдения r , угла θ и напряженности внешнего электрического поля E_0 представлены на рис. 3 и 4. Качественно зависимости такие же, как на рис. 1 и 2, но степень периодичности меняется.

Квазистатическое электрическое поле определяет электрическое давление на поверхность капли, которое ранее неоднократно рассчитывалось для различных геометрий заряженной поверхности жидкости исходя из других соображений (см., например, [4–6, 9]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен расчет напряженности электрического поля капли, осциллирующей во внешнем электростатическом поле. Получены асимптотики этого выражения на больших и малых расстояниях от капли. Выяснено, что волновое электрическое поле излучения капли (при $kr \gg 1$) существенно отличается от квазистатического (при $kr \ll 1$) и качественно, и количественно: так, амплитудные значения напряженности волнового поля на много порядков меньше квазистатического.

Авторы выражают благодарность Н.А. Богатову.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 14-01-00170-а и 14-08-00240-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. O' Konski C.J., Thacher H.C. The Distortion of Aerosol Droplets by an Electric Field. *J Phys Chem.* 1953, **57**, 955–958.
2. Taylor G.I. Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proc R Soc Lond A.* 1964, **280**, 383–397.
3. Cheng K.J., Chaddock J.V. Deformation and Stability of Drops and Bubbles in an Electric Field. *Phys Lett A.* 1984, **106**(1–2), 51–54.
4. Френкель Я.И. К теории Тонкса о разрыве поверхности жидкости постоянным электрическим полем в вакууме. *ЖЭТФ.* 1936, **6**(4), 348–350.
5. Григорьев А.И., Синкевич О.А. К механизму развития неустойчивости капли жидкости в электростатическом поле. *Изв. АН СССР. МЖГ.* 1985, (6), 10–15.
6. Cheng K.J. Capillary Oscillations of Drop in an Electric Field. *Phys Lett A.* 1985, **112**(8), 392–396.
7. Inculet I.I. Breakup of Large Water Droplets by Electric Fields. *IEEE Transactions on Industry Applications.* 1989, **25**(5), 945–948.
8. Grimm R.L., Beauchamp J.L. Dynamics of Field-induced Droplet Ionization: Time-resolved Studies of Distortion, Jetting, and Progeny Formation from Charged and Neutral Methanol Droplet Exposed to Strong Electric Fields. *J Phys Chem B.* 2005, **109**, 8244–8250.
9. Ширяева С.О., Григорьев А.И., Волкова М.В. О возможности зажигания коронного разряда в окрестности нелинейно-осциллирующей во внешнем электростатическом поле электропроводной капли. *ЖТФ.* 2005, **75**(7), 40–47.
10. Ширяева С.О., Григорьев А.И. *Скаляризация векторных краевых задач гидродинамики.* Ярославль: Изд. ЯрГУ им. П.Г. Демидова, 2010. 180 с.
11. Абрамовиц М., Стиган И. *Справочник по специальным функциям.* М.: Наука, 1979. 830 с.

Поступила 10.07.14

Summary

The carried-out calculations afforded an analytical expression, in the linear approach on indignation amplitude, for the intensity of an electric field of an oscillating uncharged drop of a nonviscous conductive liquid, placed in an electrostatic field. Estimates of the field intensity values, both in the wave approach (at long distances from a drop) and in the quasistationary approach (at a drop surface) are carried out.

Keywords: spheroidal drop, uniform electrostatic field, oscillation, wave and quasistationary approximations.

Роль рекомбинации в формировании зарядового состава ионов в лазерной плазме при масс-спектрометрическом анализе твердых тел

З. К. Нурубейли, К. З. Нуриев, Т. К. Нурубейли, К. Б. Гурбанов

Институт физики НАН Азербайджана,

пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, AZ1143, Азербайджанская Республика, e-mail: nurubeyli@ab.az

Методом численного эксперимента исследован процесс разлета в вакуум плазменного сгустка сложного состава. В предположении, что плотность и температура лазерной плазмы остаются однородными по сгустку, система дифференциальных уравнений, описывающих разлет плазменного сгустка с учетом неупругих процессов, сведена к системе обыкновенных дифференциальных уравнений для ионов 5 различных элементов (Fe, Mn, Cr, Ni, Mo) с зарядностью $z = 1, 2, 3, 4$. Определены скорость движения границы плазменного сгустка и его температура в зависимости от времени разлета. Показано, что после прекращения рекомбинации в результате «закалки» создается термодинамически неравновесная плазма, в которой остаточная степень ионизации и распределение ионов по зарядности зависят от начальных параметров плазмы T_0, N_0, R_0 . В процессе рекомбинации зависимость распределения ионов по зарядностям от потенциала ионизации ослабляется.

Ключевые слова: лазерная плазма, плазменный сгусток, разлет плазмы, масс-спектр, рекомбинация ионов, одно- и двухзарядные ионы, длина рекомбинации.

УДК 543.51+53.08

ВВЕДЕНИЕ

Для понимания процессов ионообразования, а также для обеспечения возможности количественного масс-спектрометрического анализа значительный интерес представляет изучение основных физических процессов, протекающих при формировании и разлете плазмы в вакуум: ионизация, ускорение образовавшихся ионов и их последующая рекомбинация. Необходимость такого рода исследований обусловлена тем, что, независимо от метода ионизации (лазерной, искрового разряда или вторичной ионной эмиссии), зарядовый состав ионов, регистрируемый масс-спектром, в значительной степени отличается от зарядового состава начальной плазмы вследствие рекомбинации заряженных частиц при разлете плазменного сгустка в вакуум.

Поэтому в ряде работ [1–3], посвященных плазменной масс-спектрометрии, учитываются неупругие процессы в разлетающемся плазменном сгустке: ионизация атомов электронным ударом и обратный процесс – тройная рекомбинация $A^{+z} + 2e \rightarrow A^{z-1} + e$, когда энергия, выделившаяся при рекомбинации, уносится вторым электроном, и излучательная рекомбинация $((A)^{+z} + e \rightarrow A^{z-1} + h\nu)$.

В этих работах показано, что влияние рекомбинации на окончательный состав масс-спектра зависит от двух факторов: начальной степени ионизации плазмы и соотношения между начальным радиусом плазмы и характерной дли-

ной рекомбинации l_z (то есть среднее расстояние, которое ион пролетает от своего образования до рекомбинации) для ионов с зарядом z [4]. Если $l_z < R_0$, то значительная часть многозарядных ионов превратится в ионы с зарядом z , а рекомбинация последних будет идти слабо. Величина l_z в большой мере зависит от заряда иона ($l \approx z^{-3}$).

Процесс рекомбинации в плазменном сгустке простого химического состава изучался в ряде работ [5, 6]. В реальности в плазме содержатся ионы многих элементов. Цель настоящей работы – исследование кинетики рекомбинации в свободно разлетающейся плазме. Для этого решается система уравнений, учитывающих неупругие процессы в плазме сложного элементного состава. В качестве объекта была выбрана нержавеющей сталь, содержащая примесные элементы Mn, Cr, Ni, Mo, C.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

При рассмотрении процесса генерации лазерной плазмы использованы значения параметров, типичные для лазерной масс-спектрометрии: $q = 10^8\text{--}10^{10}$ Вт/см², диаметр пятна фокусировки $d = 0,05\text{--}0,3$ мм, длина волны излучения лазера $\lambda = 1,06$ мкм. При этом зависимость плотности мощности излучения лазера от времени выбрана на основе экспериментальных измерений [4]:

$$q = q_0 t^4 \exp(0,65t), \quad (1)$$

где t – текущее время при излучении лазера $q_0 = 2 \cdot 10^9$ Вт/см².

Учет зависимости плотности мощности излучения от времени в значительной степени влияет на характер лазерной плазмы. Дело в том, что, как отмечено в [6], испаряемая проба покидает облучаемую мишень практически в виде атомного пара. Далее начинается процесс образования плазмы в течение 10^{-10} с, за это время плазма успевает разлететься на расстояние 10^{-7} м.

При установлении локального (временного и пространственного) термодинамического равновесия исходные температуры ионов (T_i) и электронов (T_e) равны, и ионизированное состояние плазмы можно рассчитывать по уравнению Саха. В таком разлетающемся плазменном сгустке непрерывно происходят такие неупругие процессы, как ионизация атомов электронным ударом и обратный процесс – рекомбинация, сопровождаемая излучением $h\nu$. При этом нагреванием плазмы путем излучения можно пренебречь, поскольку из-за малых начальных размеров плазменного сгустка ($R_0 \leq 3 \cdot 10^{-2}$ см) с плотностью электронов $n_e \leq 10^{20}$ см $^{-3}$ его можно считать оптически прозрачным.

Действительно, минимальный размер плазмы, излучающей, как черное тело (то есть в объеме которого излучение находится в равновесии с веществом), определяется [6]:

$$R_{min} = \frac{1,2 \cdot 10^{24} T_e^{7/2}}{z^2 N_e N_k}. \quad (2)$$

Для $T_e = 10^5$ К, $z \leq 4$; $R_{min} = 0,3$ мм, что больше размеров исследуемых сгустков.

Поскольку расстояние l_z , на которое прогревается плазма за время электронно-ионной релаксации, значительно меньше R_0 , то электронной и ионной теплопроводимостями также можно пренебречь. Тогда, согласно [7]:

$$l_z = (\eta_e \cdot \tau_{ei} / C_v)^{1/2}, \quad (3)$$

где $\eta_e = 1,3 \cdot 10^{-5} (T_e^{5/2} / z \ln \Lambda)$ эрг·с·град – коэффициент электронной теплопроводности; $\ln \Lambda$ – кулоновский логарифм, характерное значение которого равно 10, $C_v = 2(n_e + n_i) \cdot 10^{-16}$ эрг/см 3 – удельная теплоемкость; $\tau_{ei} = 6,1 \cdot 10^{29} (T_e^{5/2} / z^2 n_e)$ с – время обмена энергией между электронами и ионами.

Таким образом, при $n_e \approx 10^{18}$ см $^{-3}$; $T_e = 10^5$ К получаем $l_z = 3,5 \cdot 10^{-5}$ см, при этом выполняется условие $l_z \ll R_0$. Физически это означает, что за время, необходимое для прогрева плазменного сгустка за счет теплопроводности, электронная и ионная компоненты многократно (в течение длительности импульса лазерного излучения или искрового разряда) обмениваются энергией, и вклад теплопроводности в процесс выравнивания температур действительно ничтожно мал.

Одной из особенностей образовавшейся плотной плазмы является уменьшение потенциала ионизации частиц за счет кулоновского взаимодействия, что ограничивает применение уравнения Саха для оценки ионизации плазмы без соответствующей поправки. Формула для поправки имеет вид [4, 8]:

$$\Delta \phi_k = 0,97 \cdot 10^{-2} \cdot z \sqrt{\frac{\sum (z-1)^2 n_k^{(z)}}{T_e}} \text{ эВ},$$

где $n_k^{(z)}$ – концентрация ионов k -го элемента смеси с зарядом z .

Расчеты показывают, что при значительном уменьшении потенциалов ионизации эти поправки по порядку величины могут быть равными самим потенциалам. Поэтому в настоящей работе выбран режим, при котором $\Delta \phi_k$ пренебрежимо мал, $n_e < 10^{18}$ см $^{-3}$, $T_e \geq 5-7 \cdot 10^4$ К. Отметим, что при значении плотности лазерного излучения $q = 10^8 \div 10^9$ Вт/см 2 и длительности $\tau = 10^{-8}$ с у поверхности образца формируется плазма со следующими начальными параметрами: $R_0 = 10^{-3} \div 10^{-2}$ см, $n_e \approx 10^{18}$ см $^{-3}$, $T_e \leq 10^5$ К. Эксперименты показывают, что плазменные сгустки, описываемые такими параметрами, возникают также при взаимодействии слаботокового (до 100 А) и короткого (100 нс) вакуумного искровых разрядов.

МОДЕЛЬ РАЗЛЕТА ПЛАЗМЫ, СОСТОЯЩЕЙ ИЗ МНОГИХ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ

Система дифференциальных уравнений, описывающих процесс разлета плазменного сгустка в вакуум и его нагрев, в результате неупругих процессов дана в [3, 7]. Для упрощения системы дифференциальных уравнений предположим, что во время разлета плазмы ее плотность и температура остаются однородными (это предположение удовлетворительно выполняется в процессе разлета [8]).

Закон изменения скорости границы плазменного сгустка $v(r, t)$ и его плотности выражается в виде:

$$v(r, t) = R_0 \cdot \xi, \quad \sum_{k,z} n_k = N_0 [R_0 / R(t)]^3 e^{-\xi^2}, \quad (4)$$

где $\xi = r/R(t)$ – дополнительная переменная; $R(t)$ – текущее значение координаты границы сгустка.

Нормируя время на время разлета $t_p = R_0 \sqrt{MT_e}$, концентрации N_k и N_e на усредненные по объему концентрации $N_e/N_0 = n_e$ и $N_k/N_0 = n_k$ и T_k, T_e на T_0 , а также усреднив систему гидродинамических уравнений в частных производных по объему сгустка, получим систему

обыкновенных дифференциальных уравнений, характеризующих состояние разлетающейся плазмы для скорости изменения концентрации электронов:

$$\frac{dn_e}{dt} = \sum_{k,z} (n_{k,z} G_1 - n_{k,z+1} G_2) n_e$$

– скорости изменения концентрации ионов k -го элемента:

$$\frac{dn_{k,z}}{dt} = n_e \left[n_{k,z+1} G_{4,k,z+1} + n_{k,z-1} G_{1,k,z-1} - n_{k,z} (G_{1,k,z} + G_{2,k,z}) \right] \quad (5)$$

– скорости изменения температуры ионов, элементов примесей:

$$\frac{d(n_e T_e)}{dt} = \frac{2}{3} Q_i - 5 \frac{n_e T_e}{R} \frac{dR}{dt}$$

– скорости изменения радиуса границы сгустка:

$$\frac{d^2 R}{dt^2} = \frac{1}{R(T_k + n_e T_e)} \cdot \gamma_5^2,$$

здесь и далее границы плазменного сгустка нормированы на R_0 (значение γ_5 дано ниже).

При этом

$$G_{1,k,z} = t_1 \left(t_3 \frac{z^2}{T_e^{3/4} \cdot n_e \cdot R^3} + t_4 \frac{z^3}{T_e^{9/2} \cdot R^6} \right) \exp(-\varphi_{k,z}/T_e)$$

– скорость ионизации ионов k -го элемента с зарядом z ,

$$G_{2,k,z} = t_3 \frac{(z-1)^2}{T_e^{3/4} \cdot R^3} + t_4 \frac{(z-1)^3}{T_e^{3/2} \cdot R^6}$$

– скорость рекомбинации ионов k -го элемента с зарядом z ,

$$G_{3,k,z} = t_3 \left[\frac{(z-1)^2}{T_e^{3/4} \cdot R^3} \right]$$

– скорость фоторекомбинации.

В этом случае скорость изменения энергии электронного газа определяется передачей энергии ионному газу $E_{k,z}^*$ и энергией, приобретаемой электронами в актах рекомбинации $\Delta\varphi_k$, и вследствие ионизации и рекомбинации:

$$Q_e = n_e \sum_k n_{k,z} \{ -(T_e - T_k) \cdot n_k G_{5k,z} + \sum_z n_{k,z} \left[G_{4k,z} E_{k,z}^* - \Delta\varphi_k \cdot G_{1,k,z} - \frac{3}{2} T_e G_3 \right] \}, \quad (6)$$

а скорость изменения энергии ионного газа – в результате обмена с электронами:

$$Q_i = n \sum_k G_k (T_e - T_k) \sum_k n_k G_{5k,z},$$

где $G_4 = t_4 \left[\frac{(z-1)^3}{T_e^{3/2} \cdot R^6} \right]$ – скорость тройной реком-

бинации; $G_5 = t_5 \left[\frac{(z-1)^2}{T_e^{3/2} \cdot R^3} \right]$ – скорость обмена энер-

гией между электронной и ионной составляющими.

Здесь текущие времена определяются следующим образом:

$$t_1 = \frac{\gamma_1 T_e^{3/2}}{N_0 t_p}; \quad t_2 = \frac{1}{t_3} + \frac{1}{t_4}; \quad t_3 = \frac{\gamma_3 N_0}{T_e^{3/4} t_p};$$

$$t_4 = \frac{\gamma_4 N_0^2}{T_e^{9/2} t_p}; \quad t_5 = \frac{\gamma_5 N_0}{T_e^{3/2} t_p}, \quad (7)$$

где

$$\gamma_1 = 2 \left(\frac{2\pi m R}{h^2} \right)^{3/2}; \quad \gamma_3 = 2,7 \cdot 10^{-13}; \quad \gamma_4 = \frac{4\pi}{9} \sqrt{2\pi} \frac{\ln \Lambda}{m^{1/2}},$$

$\gamma_5 = \frac{8\sqrt{2\pi} m^{1/2}}{3M} e^4 \ln \Lambda$ – коэффициенты теплопро-

водности ионов матрицы и элементов примеси с зарядом z . Текущие размеры $R(t)$ нормированы на R_0 (радиус лазерного излучения).

Начальные условия для безразмерной системы дифференциальных уравнений (4) выбирались следующим образом: при $t = 0$, $R = 1$, $T_e = 1$, $T_i = 1$, $dR/dt = 0$.

Начальные концентрации электронов и ионов различных зарядностей основной компоненты ($k = 1$) с различными z были определены уравнением Саха. Особенность системы уравнений (4) – ее «жесткость», то есть отличие на много порядков минимального и максимального значений матриц системы дифференциальных уравнений. Например, при расчете пятикомпонентной плазмы (Fe, Ni, Mo, Mn, Cr) с $z = 1 \div 5$ собственные значения матриц оказываются в диапазоне от $3 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^5$.

Физическая жесткость связана с существованием значительно различающихся характерных времен в рассматриваемом процессе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе полученных уравнений изучался разлет плазмы в вакуум со следующими параметрами: $R_0 = (3 \cdot 10^{-3} \div 10^{-2})$ см, $N_e = N_k = (10^{17} \div 10^{19})$ см $^{-3}$, $T_i = T_e = (10 - 25) \cdot 10^4$ К. Общее число просчитанных вариантов – не менее 50.

Расчеты показали, что во время разлета плазмы температуры ионов и электронов падают, при этом температура электронов T_e уменьшается медленнее, чем ионов $T_{k,z}$ (рис. 1). Это, по видимому, связано с тем, что в процессе рекомбинации энергия ионизации (φ_k) сначала перекачивается в электронный газ, а потом ионам путем упругих столкновений. Это в конечном счете приводит к увеличению направленного движения.

В результате охлаждения плазмы скорость движения ее границы стремится к некоторой величине (рис. 2), а концентрация экспоненциально

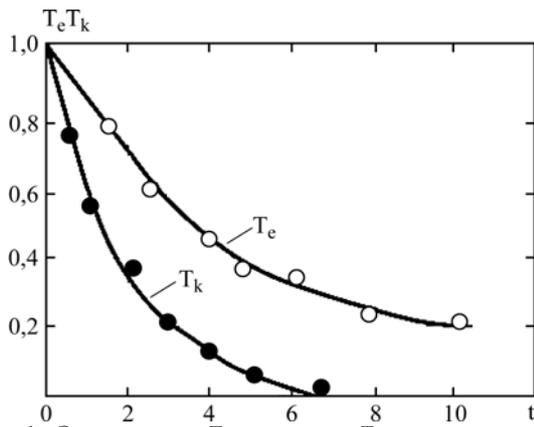


Рис. 1. Электронная T_e и ионная T_i температуры при расширении сгустка. $N_0 = 10^{19} \text{ см}^{-3}$; $R_0 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ см}$; $T_0 = 10^5 \text{ К}$.

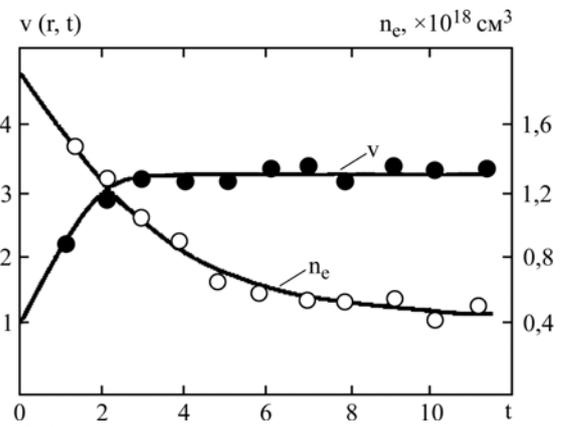


Рис. 2. Изменение скорости v и концентрации электронов n_e при разлете плазмы в вакуум. $n = 10^{19} \text{ см}^{-3}$; $R_0 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ см}$; $T_0 = 10^5 \text{ К}$.

Зарядовый состав ионов железа до и после разлета плазмы

z	Время рекомбинации t_p , с	Длина рекомбинации l_n , см	$l_r(z)/R_0$	Начальное содержание ионов в плазме	Остаточное содержание ионов в плазме
$n_0 = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $R_0 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ см}$, $T_0 = 5 \cdot 10^4 \text{ К}$, $v_0 = 3 \cdot 10^5 \text{ см/с}$					
0	—	—	—	Менее 10^{-8}	0,05
1	$1,72 \cdot 10^{-7}$	$6,15 \cdot 10^{-2}$	12,05	$1,35 \cdot 10^{-6}$	0,56
2	$2,15 \cdot 10^{-8}$	$6,57 \cdot 10^{-3}$	2,2	$2,92 \cdot 10^{-3}$	0,36
3	$6,37 \cdot 10^{-9}$	$2,17 \cdot 10^{-3}$	0,72	$4,93 \cdot 10^{-1}$	$\langle 10^{-8}$
4	$3,14 \cdot 10^{-9}$	$8,47 \cdot 10^{-4}$	0,28	$4,70 \cdot 10^{-3}$	$\langle 10^{-8}$
$n_0 = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $R_0 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ см}$, $T_0 = 10^5 \text{ К}$, $v_0 = 4,14 \cdot 10^5 \text{ см/с}$					
1	$3,88 \cdot 10^{-6}$	1,61	536,6	$9,2 \cdot 10^{-11}$	$1,88 \cdot 10^{-2}$
2	$4,85 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	66,60	$1,97 \cdot 10^{-7}$	2,42
3	$1,44 \cdot 10^{-7}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	19,66	$1,01 \cdot 10^{-4}$	—
4	$6,06 \cdot 10^{-8}$	$2,51 \cdot 10^{-2}$	8,36	$4,13 \cdot 10^{-2}$	—

уменьшается. Конечная скорость разлета в рассматриваемом нами случае составляет $v_{k,z} = 3 \cdot 10^6 \text{ см/с}$, что соответствует кинетической энергии ионов железа $E_k = \frac{mv^2}{2} = 25 \text{ эВ}$. Эта вели-

чина, по-видимому, представляет собой нижнюю границу энергетического разброса. Отметим, что в рассматриваемом случае начальная энергия электронов W_0 , приходящаяся на одну частицу, была около 250 эВ. Это значит, что при заданных параметрах плазма не успевает рекомбинировать, поэтому значительная часть вложенной энергии лазерного излучения не переходит в кинетическую энергию частиц ($mv_{k,z}^2/2$), а сохраняется в виде потенциальной.

Как было установлено, в конце разлета плазмы ионы и электроны рекомбинируют. Скорость рекомбинации со временем уменьшается вследствие резкого падения плотности заряженных частиц и из-за уменьшения заряда ионов. Начи-

ная с некоторого $t = 4 \div 5$, неупругие процессы прекращаются, а температура сгустка продолжает падать (рис. 1). В конце разлета в плазме создается термодинамически неравновесное состояние плазмы, в которой концентрации заряженных частиц значительно превосходят их значения, будучи в равновесном состоянии, по которым оценивается степень ионизации по формуле Саха [9].

Из проведенных расчетов [2] следует, что если $l_p^{(z)} \ll R_0$, то ионы данной зарядности (z) практически полностью рекомбинируют во время разлета. Для примера, на рис. 3 приведены зарядовые составы ионов Fe^z плазменного сгустка до и после разлета плазмы, полученные расчетным путем. Результаты расчета начального и остаточного содержания ионов в сгустке, приведенные для ионов различной длины рекомбинации $l_{p,z}$, которые находятся в различных соотношениях с R_0 , даны в таблице.

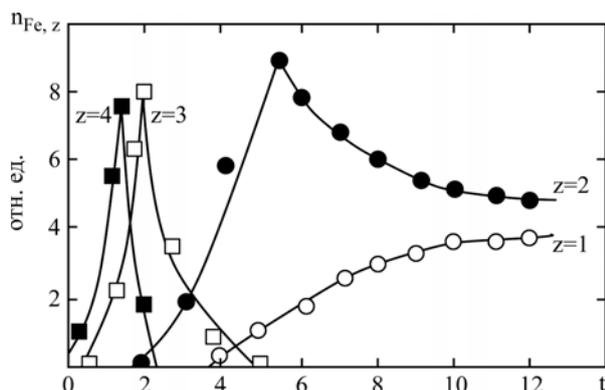


Рис. 3. Изменение расчетных значений зарядового состава ионов плазмы (Fe^z) в процессе ее разлета. $n = 10^{19} \text{ см}^{-3}$; $R_0 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ см}$; $T_0 = 10^5 \text{ К}$.

Видно, что ионы с $z = 6; 7$ эффективно рекомбинируют при увеличении отношения $l_p(z)/R_0$ до 5. Численные эксперименты позволяют, таким образом, уточнить применимость условия для описания процессов рекомбинации:

$$l_p(z) = t_p(z) \sqrt{T_0/M}. \quad (8)$$

Эксперименты показывают, что в начальный момент времени распределение ионов по зарядностям определяется величиной потенциалов ионизации $\phi_{k,z}$. В процессе рекомбинации зависимость зарядового состава от $\phi_{k,z}$ ослабляется, поскольку условия рекомбинации не зависят от сорта ионов (зависят только от их заряда), но не исчезает полностью, так как одновременно происходит ионизация, скорость которой обусловлена от ϕ_k экспоненциально $[\sim \exp(-\phi_k/T_e)]$.

Зависимость расчетного отношения остаточного числа двухзарядных ионов к однозарядным от времени разлета (рис. 4) показывает, что при начальной температуре 5 эВ отношение n_k^{+2}/n_k^{+1} нелинейно зависит от второго потенциала ионизации частиц, если $l_p(z=0) \ll R_0$. Причина этого заключается в том, что с увеличением t скорость перехода однозарядных ионов в двухзарядные резко уменьшается и начиная с определенного момента времени для одних ионов (Ni^{++} , Cr^{++}) происходят процессы рекомбинации, в то время как для других (Mn^{++} , Mo^{++} , Fe^{++} , Sr^{++}) еще заметен вклад ионизации.

Результаты расчета показывают, что отношение n_k^{+2}/n_k^{+1} сильно зависит от второго потенциала ионизации, если $l_{рек}(z=2) \ll R_0$. В случае, когда $l_{рек}(z=2) \gg R_0$, эта зависимость ослабляется. Действительно, как видно из рис. 4, с увеличением начальной температуры сгустка наклон прямых уменьшается.

Таким образом, расчет рекомбинации в плазменном сгустке позволяет качественно объяс-

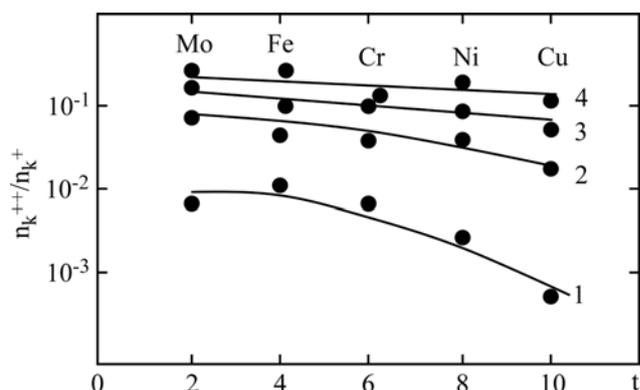


Рис. 4. Отношение остаточного содержания двухзарядных ионов к однозарядным при разлете сгустка с $R_0 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}$; $N_0 = 10^{19} \text{ см}^{-3}$. 1 – $T_0 = 5 \cdot 10^4 \text{ К}$; 2 – $15 \cdot 10^4 \text{ К}$; 3 – $20 \cdot 10^4 \text{ К}$; 4 – $25 \cdot 10^4 \text{ К}$. Экспериментальные точки (слева направо) относятся к элементам Mo^z , Fe^z , Cr^z , Ni^z , Cu^z .

нить экспериментально наблюдающуюся слабую зависимость относительного выхода двухзарядных ионов ряда элементов [2] от второго потенциала ионизации. Экспериментальные точки, полученные при длительности искрового разряда $30 \div 60 \text{ нс}$ и полной энергии 10^{-3} Дж , приведены на рис. 4. Близость расчетных кривых к экспериментально полученным значениям подтверждает влияние рекомбинации в разлетающейся плазме на окончательное распределение ионов по зарядам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты, приведенные на рис. 4 и в таблице, свидетельствуют о том, что предложенная модель разлета удовлетворительно описывает распределение ионов одно-, двух- и иногда трехзарядных ионов, созданное в результате рекомбинации. Остаточное содержание ионов в плазме с зарядом $z > 3$ по этой модели определяется неверно. Это связано с тем, что исходное уравнение гидродинамики усредняется по объему разлетающегося плазменного сгустка. Более строгий подход, то есть решение системы уравнений в частных производных, по-видимому, более точно опишет процесс разлета плазмы в вакуум. Но для многокомпонентной плазмы провести такой расчет затруднительно. Таким образом, надо либо рассчитывать сложные математические модели разлета сгустка, либо дать упрощенную модель разлета плазмы. Здесь могут быть два пути: первый – по регистрируемому масс-спектрометрическому отношению одно- и двухзарядных ионов можно судить о начальной плотности и температуре (если известен R_0), второй – примесный состав (по масс-спектрометрическому анализу) образца определяют из содержания ионов с $z = 1, 2$.

В работе объясняется влияние процессов рекомбинации при разлете плазмы на остаточное содержание сгустка и найдены условия, при

которых содержание однозарядных ионов примерно соответствует полному числу частиц каждого элемента в начальном плазменном сгустке.

Полученные результаты показывают, что в процессе рекомбинации различие в плотностях ионов разных элементов компенсируется. В результате отношение числа однозарядных ионов для разных элементов в конце разлета сгустка приближается к отношению полного числа этих же элементов в начале разлета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нуриев К.З. Угловое и энергетическое распределение ионов, эмитируемых с поверхности твердого тела при лазерном масс-спектрометрическом анализе. *ЭОМ*. 2007, (2), 27–31.
2. Рамендик Г.И., Севостьянов В.С., Фатюшенко Е.Б. Погрешности измерений изотопных отношений на лазерном масс-спектрометре с фоторегистрацией. *ЖТФ*. 2000, **55**(1), 13–17.
3. Салман Манучар А., Нуриев К.З., Нурубейли Т.К. Физическая картина атомизации, ионизации и рекомбинации в лазерной масс-спектрометрии твердых тел. *Fizika*. 2007, **13**(4), 118–150.
4. Гашимов А.М., Нуриев К.З., Салман Манучар А., Гурбанов К.Б., Нурубейли З.К. Коэффициенты относительных чувствительностей для безэталонового анализа твердых веществ методом МСВИ. *ЭОМ*. 2008, **44**(2), 98–104.
5. Сильников Е.Е., Конькова Г.Д., Волошко А.С., Сысоев А.А., Сысоев А.А. Разлет многокомпонентного лазерного плазменного сгустка. *Масс-спектрометрия*. 2010, **7**(4), 291–302.
6. Конькова Г.Д., Сысоев А.А., Сысоев А.А. Модель импульсного испарения и генерации ионов в лазерной плазме. *Письма в ЖТФ*. 2009, (3), 96–102.
7. Быковский Ю.А., Дегтяренко Н.И., Елесин В.Ф., Кондрашов Н.И., Ловецкий Е.Е., Поляничев А.Н. Рекомбинация в разлетающемся лазерном сгустке. *ЖТФ*. 1994, **64**, 73–78.
8. *Физика высокотемпературной плазмы*. Под ред. А. Саймана и У. Томпсона. Третье издание. М.: Атомиздат, 1997. 276 с.
9. Гашимов А.М., Нуриев К.З., Гурбанов К.Б., Нурубейли З.К. Зависимость зарядового состава ионов металлов от плотности лазерного излучения при лазерной масс-спектрометрии. *ЖТФ*. 2009, **79**(8), 99–104.
10. Ганеев А.А., Кузьменко М.А., Потапов С.В., Добрышев А.И., Воронов М.В. Времяпролетная масс-спектрометрия с ионизацией пробы в импульсном разряде в полом катоде для анализа твердотельных проводящих образцов. *Масс-спектрометрия*. 2006, **3**(3), 297–304.

Поступила 17.11.14

После доработки 02.12.14

Summary

Numerical experiment was carried out so as to investigate the process of expansion of a plasma clot of a complex composition into a vacuum. Assuming that the density and the temperature of the laser plasma are homogeneous for clot, the system of differential equations describing the expansion of the plasma clot considering inelastic processes was reduced to a system of ordinary differential equations for the ions of 5 different elements: Fe, Mn, Cr, Ni, Mo, with the charge $z = 1, 2, 3, 4$. The speed of motion of the boundary the plasma clot and its temperature depending on the time of expansion were determined. It is shown that when the recombination stops as a result of "quenching", the nonequilibrium plasma is created thermodynamically in which the residual degree of ionization and ion distribution at charge states depends on the initial parameters of the plasma T_0, N_0, R_0 . In the process of recombination, the dependence of ion distribution at the charge from the ionization potential is reduced.

Keywords: laser plasma, plasma clot, plasma expansion, mass spectrum, recombination of ions, singly or doubly charged ions, length of recombination.

Влияние геометрии замкнутого цилиндра на гидродинамические процессы, происходящие в нем при высоковольтном электрохимическом взрыве

Г. А. Барбашова, А. И. Вовченко

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, e-mail: dpte@ipt.com.ua*

Рассматриваются характеристики канала разряда и окружающей его жидкости при высоковольтном электрохимическом взрыве в цилиндрическом замкнутом объеме с толстыми стенками; оценена их зависимость от размеров цилиндра.

Ключевые слова: высоковольтный электрохимический взрыв, давление в канале разряда и жидкости, замкнутый объем, математическое моделирование.

УДК 532:537

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время во многих отраслях промышленности применяются технологии, основанные на использовании эффектов, которые сопровождают электрический разряд в конденсированных и газообразных средах [1–3]. В разрядно-импульсных технологиях основными силовыми характеристиками являются волны сжатия и гидротоки, возникающие при пульсации парогазовой полости [4]. Для увеличения удельной энергетики применяют электрический разряд в химически активных конденсированных средах – высоковольтный электрохимический взрыв (ВЭХВ). В этом случае в межэлектродный промежуток вводятся вещества, способные к экзотермическим химическим превращениям под действием высоких температур и давлений в образующемся плазменном канале. В результате таких превращений энергия, выделяющаяся при химических реакциях, суммируется с тепловой, получаемой при протекании электрического тока. ВЭХВ успешно используется, например, при разрушении негабаритов и сейсмоакустическом профилировании морского дна [5], а также в геотехническом строительстве (технология для устройства свай и анкеров [6]).

В ИИПТ НАН Украины был выполнен большой объем работ по экспериментальному исследованию процессов ВЭХВ в воде. Результаты обобщены в монографии [7]. При выполнении экспериментов экзотермическая смесь (ЭС), состоящая из порошка алюминия (диаметром $(1-3) \cdot 10^{-5}$ м), алюминиевой пудры (размер частиц около 1 мкм) и водного раствора окислителя, помещалась в промежуток между электродами. После подачи высокого напряжения происходит пробой ЭС, в результате чего образуются каналы (их может быть несколько) сквозной проводимости, форма которых стохастически изменяется от

разряда к разряду. Продолжительность прогрева алюминиевой пудры составляет порядка 10^{-8} с [8], то есть экзотермическая реакция начинается еще в процессе протекания электрического тока и, следовательно, влияет на характеристики жидкости в рабочей среде. Горение алюминиевого порошка составляет несколько миллисекунд [8], поэтому энергия, получаемая при окислении порошка, расходуется в основном на увеличение энергии парогазовой полости [7].

В работе [7] рассмотрено несколько вариантов состава ЭС и определено, что больше всего тепловой энергии выделяется в том случае, когда смесь состоит из 60% порошка алюминия (из них 15% составляет пудра) и 40% окислителя. Там же приводятся результаты работы сотрудников РХТУ им. Д.И. Менделеева по определению минимального давления (в зависимости от процентного содержания алюминия в ЭС), необходимого для самоподдерживающейся экзотермической реакции. В случае 60% содержания алюминия это давление должно быть равным не менее 22,5 МПа.

Приводимые в [7] результаты получены при электрическом разряде в камере больших размеров. Но интенсивное использование в настоящее время, как было отмечено выше, ВЭХВ, в частности в гидротехническом строительстве, предусматривает его выполнение в ограниченных, причем часто малых объемах. Поэтому актуален вопрос исследования гидродинамических процессов, сопровождающих ВЭХВ в таких объемах.

Цель настоящей работы – численное изучение влияния радиуса и длины цилиндрического замкнутого объема с толстыми стенками на гидродинамические процессы, происходящие в нем в начальный период ВЭХВ (до момента времени, равного 150 мкс) при вводе энергии в канал раз-

ряда в течение первого полупериода ВЭХВ, что соответствует времени, примерно равному 10^{-5} с.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОД ЕЕ РЕШЕНИЯ

При построении математической модели были приняты следующие допущения:

– цилиндрический замкнутый объем (разрядная камера) имеет жесткие неподвижные стенки и заполнен идеальной сжимаемой жидкостью;

– образующийся при ВЭХВ канал разряда находится на оси симметрии (в центре) цилиндрической камеры и в начальный момент времени имеет форму прямого кругового цилиндра, объем которого равен объему ЭС; канал заполнен идеальной низкотемпературной плазмой в период ввода энергии и идеальным газом после окончания ее ввода;

– алюминиевая пудра сгорает во время протекания электрического тока;

– пульсация парогазовой полости [4] и энергия, получаемая при сгорании порошка алюминия, не учитываются.

Соответствующая принятым допущениям математическая модель включает в себя:

– систему двумерных нелинейных уравнений газовой динамики [9]:

$$\begin{cases} \frac{\partial(r \cdot \rho)}{\partial t} + \frac{\partial(r \cdot \rho \cdot v_z)}{\partial z} + \frac{\partial(r \cdot \rho \cdot v_r)}{\partial r} = 0, \\ \frac{\partial(r \cdot \rho \cdot v_r)}{\partial t} + \frac{\partial(r \cdot \rho \cdot v_z \cdot v_r)}{\partial z} + \frac{\partial[r \cdot (\rho \cdot v_r^2 + p)]}{\partial r} = p, \\ \frac{\partial(r \cdot \rho \cdot v_z)}{\partial t} + \frac{\partial[r \cdot (\rho \cdot v_z^2 + p)]}{\partial z} + \frac{\partial(r \cdot \rho \cdot v_z \cdot v_r)}{\partial r} = 0, \\ \frac{\partial(r \cdot e)}{\partial t} + \frac{\partial[r \cdot (e + p) \cdot v_z]}{\partial z} + \frac{\partial[r \cdot (e + p) \cdot v_r]}{\partial r} = 0; \end{cases}$$

– двучленное уравнение состояния [9]:

$$\varepsilon = [p - c_0^2(\rho - \rho_0)] / [\rho(\kappa - 1)];$$

– уравнение баланса энергии в канале разряда [4]:

$$1/(\gamma - 1) d(p_a(t) \cdot V(t)) / dt + p_a(t) \cdot dV(t) / dt = N(t);$$

– условия динамической совместности на ударной волне [9]:

$$[\rho]D - [\rho v_n] = 0,$$

$$[\rho v_n]D - [\rho v_n^2 + p] = 0,$$

$$[\rho(\varepsilon + v_n^2/2)]D - [\rho v_n(\varepsilon + v_n^2/2) + p v_n] = 0;$$

– условие непротекания на неподвижной жесткой поверхности [9]:

$$v_n = 0.$$

Здесь t – время; r, z – цилиндрические координаты; v_r, v_z, v_n – радиальная, осевая и нормальная компоненты вектора скорости жидкости; p – давление; ρ – плотность; $e = \rho[\varepsilon + (v_r^2 + v_z^2)/2]$,

ε – удельная внутренняя энергия; $\kappa = 7,15$; ρ_0, c_0 – плотность и скорость звука в покоящейся жидкости; $\gamma = 1,26$, когда канал заполнен плазмой, $\gamma = 1,4$, если канал содержит газ; $p_a(t), V(t)$ – давление в канале разряда и его объем; $N(t)$ – вводимая в разрядный канал мощность; D – скорость ударной волны; $[f] = f_1 - f_2$; f_1, f_2 – значения функции слева и справа от ударной волны.

Начальные значения гидродинамических параметров равны своим значениям в невозмущенной среде при нормальных условиях. Задача решается конечноразностным методом Годунова [9]. Внутренней границей расчетной области является стенка канала разряда, а внешней границей – сначала ударная волна, а после достижения волной поверхности цилиндра – жесткая неподвижная стенка.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ

Схема разрядной камеры показана на рис. 1. Здесь 1 – поверхность цилиндра; 2 – разрядный канал ВЭХВ в начальный момент времени.

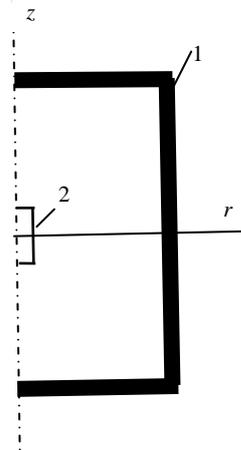


Рис. 1. Схема разрядной камеры: 1 – поверхность цилиндра; 2 – ЭС, помещаемая в межэлектродный промежуток.

В настоящей работе полагали, что вся запасаемая в емкостном накопителе энергия вводится в канал разряда в течение первого полупериода разряда. Мощность, выделяющуюся в канале разряда, моделировали равнобедренным треугольником [4]:

$$N(t) = \begin{cases} \frac{4 \cdot t}{\tau^2} \cdot E, & 0 \leq t \leq 0,5 \cdot \tau, \\ \frac{4 \cdot (\tau - t)}{\tau^2} \cdot E, & 0,5 \cdot \tau \leq t \leq \tau, \\ 0, & t > \tau, \end{cases}$$

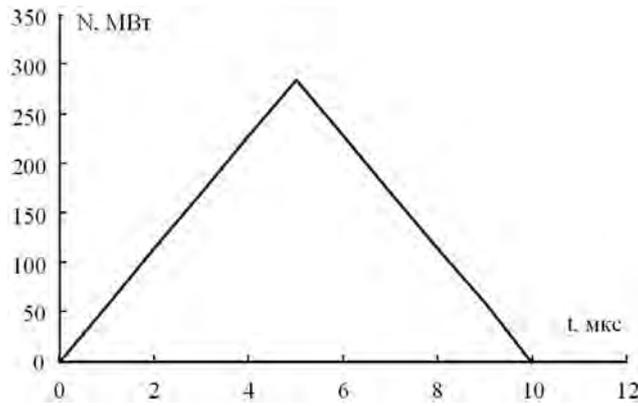


Рис. 2. Закон ввода энергии в канал разряда

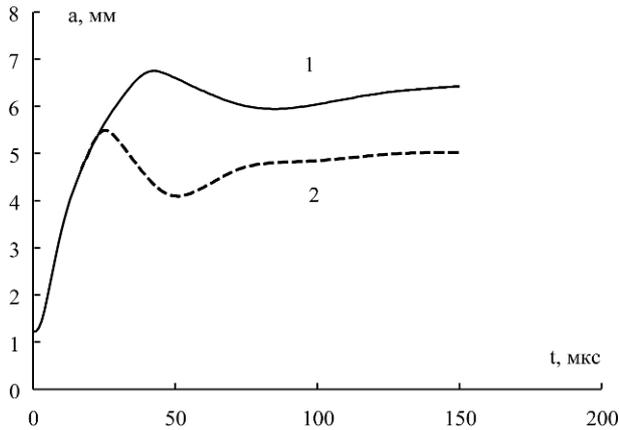


Рис. 3. Радиус канала разряда в плоскости срединного сечения канала при $L_K = 0,3$ м: 1 – $D_K = 0,07$ м; 2 – $D_K = 0,045$ м.

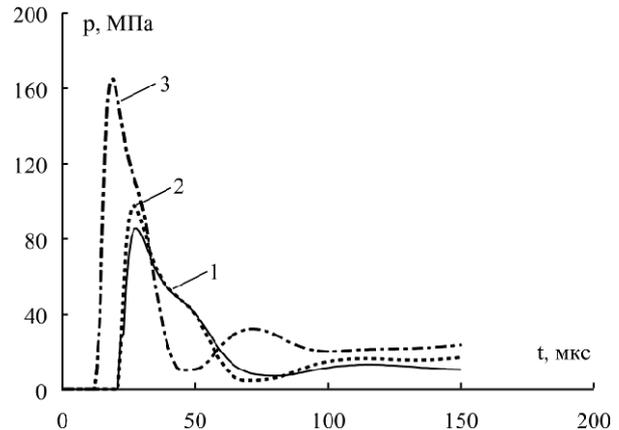


Рис. 4. Давление жидкости на стенку цилиндра в плоскости срединного сечения канала разряда, м: 1 – $L_K = 0,5$ и $D_K = 0,07$; 2 – $L_K = 0,3$ и $D_K = 0,07$; 3 – $L_K = 0,3$ и $D_K = 0,045$.

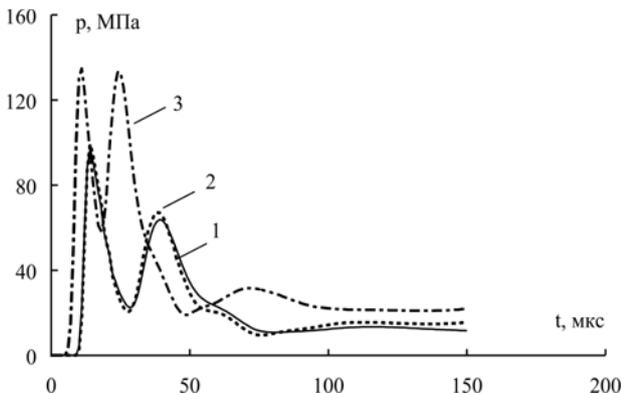


Рис. 5. Давление жидкости на расстоянии $D_K/4$ от оси симметрии цилиндра в плоскости срединного сечения канала разряда, м: 1 – $L_K = 0,5$ и $D_K = 0,07$; 2 – $L_K = 0,3$ и $D_K = 0,07$; 3 – $L_K = 0,3$ и $D_K = 0,045$.

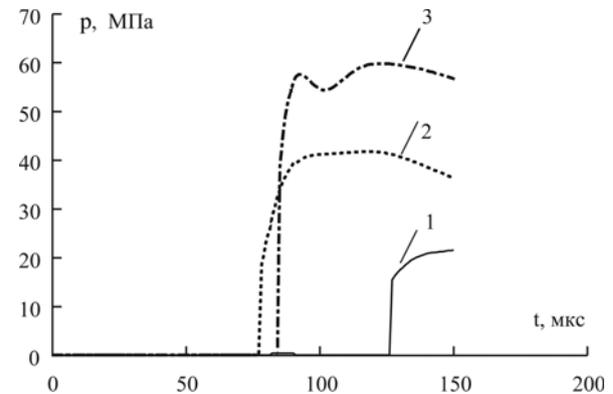


Рис. 6. Давление жидкости на торец цилиндра, м: 1 – $L_K = 0,5$ и $D_K = 0,07$; 2 – $L_K = 0,3$ и $D_K = 0,07$; 3 – $L_K = 0,3$ и $D_K = 0,045$.

где

$$E = E_0 + E_{\sigma},$$

$$\tau = \pi \cdot \sqrt{L \cdot C},$$

E – вводимая в канал энергия; $E_0 = C \cdot U_0^2 / 2$ – энергия емкостного накопителя; E_{σ} – энергия, получаемая при сгорании алюминиевой пудры; τ – длительность ввода энергии; U_0 – начальное напряжение; C – емкость конденсаторной батареи; L – индуктивность разрядной цепи.

В данном случае такое выполнение закона ввода мощности допустимо, поскольку при ВЭХВ, как было установлено в работе [7], форма

зависимости мощности от времени близка к равнобедренному треугольнику.

Вводимая энергия вычислялась при следующих параметрах электрической цепи [7]: $U_0 = 20$ кВ, $C = 3$ мкФ, $L = 3,4$ мкГн, длина межэлектродного промежутка $l = 0,04$ м. Величина энергии емкостного накопителя при этом равна $E_0 = 600$ Дж, время ее ввода $\tau = 10$ мкс. Энергия, получаемая при сгорании алюминиевой пудры, определялась следующим образом. Известно, что при сгорании 1 г алюминия выделяется примерно 31 кДж энергии, а масса используемой ЭС равна 0,3 г [7] и содержит 0,027 г пудры, поэтому

при сгорании пудры выделяется 837 Дж. Эту тепловую энергию суммируем с энергией емкостного накопителя. Получаемая при этом энергия возрастает в 2,4 раза по сравнению с энергией емкостного накопителя. Закон ввода мощности в канал разряда приведен на рис. 2.

Были выполнены расчеты в следующих цилиндрических разрядных камерах, м: длина цилиндра $L_K = 0,5$, диаметр $D_K = 0,07$; $L_K = 0,3$, $D_K = 0,07$ и $L_K = 0,3$, $D_K = 0,045$. Диаметр цилиндра с ЭС равнялся 1,2 мм.

После замыкания межэлектродного промежутка образуется заполненная плазмой полость – канал разряда. Давление в нем значительно выше давления в окружающей жидкости. Канал начинает расширяться. Образовавшаяся при этом волна сжатия и следующий за ней поток жидкости распространяются по всему объему разрядной камеры. Повышается давление в жидкости. После отражения от поверхности цилиндра волны давления приходят к каналу и сжимают его, повышая давление вещества в канале. Как только это давление превысит давление в окружающей среде, начинается новое расширение канала. И так далее.

Приведем некоторые полученные результаты.

Уменьшение длины разрядной камеры при $D_K = 0,07$ м ($L_K = 0,5$ м и $L_K = 0,3$ м) практически не влияет на гидродинамические и кинематические характеристики канала разряда в плоскости его срединного сечения. Разница между соответствующими величинами возрастает по мере удаления от этой плоскости. В частности, амплитуда давления жидкости на торец цилиндра возрастает почти в два раза.

Как и следовало ожидать, наиболее существенное изменение гидродинамических процессов в цилиндре происходит при уменьшении его диаметра (в частности, с $D_K = 0,07$ м на $D_K = 0,045$ м при $L_K = 0,3$ м). В этом случае в связи с более быстрым приходом к каналу разряда отраженных от боковой поверхности цилиндра волн давления уменьшается радиус канала разряда (амплитуда в плоскости срединного сечения меньше примерно на 20%). Скорость расширения канала и давление в нем совпадают до прихода отраженных волн, но существенно разнятся после этого (например, величины второго максимума давления разнятся в два раза). Существенно изменяется соответственно и картина течения жидкости.

Уменьшение диаметра цилиндра приводит к росту давления во всем замкнутом объеме. Давление жидкости, примыкающей к каналу, возрастает в 1,5–2 (при $z = 0$) раза, давление на стенку цилиндра в плоскости срединного сечения

канала – в 1,7 раза, а амплитуда давления на торец цилиндра – в 1,4 раза.

Сказанное выше иллюстрируют рис. 3–6.

На рис. 3 показана зависимость радиуса канала разряда в плоскости срединного сечения канала от времени при $L_K = 0,3$ м, а $D_K = 0,07$ м (кривая 1) и $D_K = 0,045$ м (кривая 2).

Давление жидкости на стенку цилиндра в плоскости срединного сечения канала разряда, на расстоянии $D_K/4$ в этой же плоскости и на торец цилиндра приведено на рис. 4, 5 и 6 соответственно. На всех рисунках кривая 1 получена при $L_K = 0,5$ м и $D_K = 0,07$ м, кривая 2 – при $L_K = 0,3$ м и $D_K = 0,07$ м, кривая 3 – при $L_K = 0,3$ м и $D_K = 0,045$ м.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты свидетельствуют о том, что размеры разрядных камер существенно влияют на процессы, происходящие в них. Это необходимо учитывать при численном и физическом моделировании процессов ВЭХВ (особенно в разрядных камерах малых размеров).

В частности, при уменьшении длины цилиндра с $L_K = 0,5$ м на $L_K = 0,3$ м характер течения в плоскости срединного сечения канала разряда не меняется на протяжении рассматриваемого периода времени. Но амплитуда давления на торец цилиндра возрастает вдвое.

В заполненной водой цилиндрической разрядной камере, длина которой равна 0,3 м, при уменьшении диаметра с 0,07 до 0,045 м давление жидкости в зависимости от области течения возрастает в 1,4–2 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sizonenko O., Vovchenko A. Pulsed Discharge Technologies of Processing and Obtainment of Materials (review). *International virtual journal for science, technical and innovations for the industry*. 2014, (12), 41–44.
2. Grosu F.P., Bologa M.K. Thermoelectrohydrodynamic Methods of Energy Conversion. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2010, **46**(6), 582–588.
3. Electric Discharge Techniques for Synthesizing Carbon Nanomaterials and Features of their Structural State / A.D. Rud, N.I. Kuskova, V.Yu. Baklar, L.I. Ivaschuk, L.Z. Boguslavskii, I.M. Kiryan. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2011, **75**(11), 1435–1441.
4. Наугольных К.А., Рой Н.А. *Электрические разряды в воде*. М.: Наука, 1971. 155 с.
5. Rizun A.R., Posdeev V.A., Golen Yu.V. One-Shot Electrode Systems for High-Voltage Electrochemical Destruction of Natural and Artificial Lumps. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2010, **46** (3), 263–266.

6. Рытов С.А. Эффективность применения электро-разрядных технологий для устройства геотехнических конструкций. *Жилищное строительство*. 2010, (5),47–50.
7. Вовченко А.И., Посохов А.А. *Управляемые электровзрывные процессы преобразования энергии в конденсированных средах*. Киев: Наукова думка, 1992. 168 с.
8. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В., Логачёв В.С. *Горение порошкообразных металлов в активных средах*. М.: Наука, 1972. 294 с.
9. *Численное решение многомерных задач газовой динамики*. Под ред. С.К. Годунова. М.: Наука, 1976. 400 с.

*Поступила 17.12.14
После доработки 29.12.14*

Summary

Pressure and other characteristics of the discharge channel and its surrounding liquid at a high-voltage electrochemical explosion in a cylindrical closed volume with thick walls are numerically investigated. The cylinder size influence on these characteristics is evaluated.

Keywords: high-voltage electrochemical explosion, pressure in the discharge channel and liquid, closed volume, mathematical modeling.

Сравнительный анализ функциональных возможностей методов импульсной обработки расплава

В. Н. Цуркин, А. В. Иванов, С. С. Череповский, Н. А. Васянович

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, e-mail: dpta@ipt.com.ua*

Рассмотрены общие признаки функциональных возможностей методов электрогидроимпульсной, импульсной электротокковой и магнитоимпульсной обработок расплава позитивно изменять его кристаллизационную способность.

Ключевые слова: расплав, импульсная обработка, кристаллизационная способность, энергетические факторы.

УДК 621.74.02:621.3.014.33

ВВЕДЕНИЕ

Переход металлической системы из жидкого состояния в твердое сопровождается двумя последовательными стадиями: кристаллизацией и твердением. На первой стадии по механизмам гомогенной и гетерогенной кристаллизации образуются так называемые отдельные первичные кристаллы и кристаллизующиеся зоны. На второй стадии происходит активный рост кристаллов, увеличивающий количество твердой зоны [1, 2]. При этом кристаллизационная способность расплава в значительной степени определяет структуру и свойства твердого состояния, а значит, и уровень качества литых изделий. По технологиям литейного производства за многие десятилетия накоплен огромный эмпирический материал о переходе жидкой металлической системы в твердое состояние в естественных условиях без искусственного изменения хода процессов кристаллизации и твердения, а также с учетом внешних воздействий на расплав, направленных на улучшение его кристаллизационной способности [3–5]. Заметим, что любое внешнее воздействие, кроме этой задачи, решает еще и проблемы удаления неметаллических включений, дегазации и гомогенизации сплава в макрообъеме, а также является основным методом получения из жидкого состояния новых материалов, таких как металлокерамика, наноматериалы, материалы с недендритной структурой и т.п. [6].

Методы внешнего воздействия основаны на разных физических принципах нагружения расплава, среди которых можно выделить импульсные. Но, как показал анализ публикаций и патентной информации по проблемам импульсной обработки расплава (ИОР), в технологиях литейного производства эти исследования находятся только на начальном этапе. Дальнейшее развитие ИОР можно увязать с их потенциальной способностью непосредственно влиять на ато-

марную структуру расплава, на уровне которой и происходят элементарные акты активационных процессов зарождения центров кристаллизации [7, 8]. Поэтому актуальной является задача, цель которой может быть сформулирована следующим образом:

определение общих и индивидуальных признаков методов импульсной обработки расплава применительно к их функциональной возможности изменять кристаллизационную способность расплава.

Такие признаки в первую очередь позволят в дальнейших исследованиях прагматично подойти к постановке задач, направленных на развитие научных представлений о физических принципах и технологических методах ИОР.

ОПИСАНИЕ ОБЩИХ ПРИЗНАКОВ МЕТОДОВ ИОР

Введем дефиницию понятий. Анализируемый в данной работе принцип ИОР осуществляется генерированием в объекте обработки одиночных конечных возмущающих импульсов, которые могут повторяться с определенной частотой следования f . При этом между импульсами, как правило, должна быть пауза, временной интервал которой, а также частота f и длительность импульса являются важными параметрами ИОР. Длительность импульса, как принято в технических приложениях, определяется величинами нано-, микро- или миллисекундного диапазонов [9–12]. Амплитудно-временная характеристика нагружающего импульса может быть как моно-, так и биполярной, а его спектр является поличастотным [11, 12]. За счет кратковременной длительности импульса вводимая в объект обработки мощность возмущения лежит в пределах мега- или гигаваттного диапазонов. Хотя с каждым импульсом в объект обработки передается энергия, ограниченная диапазоном от 10 до 10^4 Дж.

Заметим, что характер нагружения, схожий с импульсным, но без паузы нагрузки, логичнее классифицировать как пульсирующий.

При выборе метода внешнего воздействия нужно учесть характеристики и параметры объекта обработки и ее цель [7].

Объектом обработки в рассматриваемом нами случае является металлический расплав – сложная по строению гетерогенная система, описания которой основаны на результатах экспериментальных исследований, рассматривающая естественное состояние расплава с учетом его микронеоднородности, обозначаемой как кластерная система. Ее полное описание должно учитывать структурную, химическую и электронную микронеоднородность [13, 14]. Но все еще нерешенной остается проблема выбора и описания критериев, объединяющих эти три понятия и лежащих в основе закономерностей формирования свойств расплава, в том числе и в условиях ИОР.

Обработку расплава можно проводить в широком температурном интервале его значений в надликвидусной зоне вплоть до окончания процесса формирования эвтектики. Многие авторы склонны придерживаться гипотезы, поясняющей дополнительное формирование центров кристаллизации за счет дробления кластеров в понимании их структурной неоднородности. При этом необходимо отметить, что измельчение образованных в расплаве кристаллов за счет внешнего воздействия является более энергозатратным процессом, чем измельчение кластеров жидкости. Это объясняется тем, что твердое состояние имеет более устойчивую структуру, которая обладает наличием как дальнего, так и ближнего порядка. Для его разрушения требуется больший уровень энергии внешнего воздействия, которая растрачивается на деформирование до разрушения и преодоление поверхностной энергии. Поэтому энергетические параметры внешнего нагружения должны характеризоваться достаточным для дробления или кластеров, или кристаллов уровнем плотности энергии, сопоставимым с энергией связи атомов в жидком состоянии или с пределом прочности кристалла. Длительность сохранения эффектов перестройки структуры обеспечивается относительной устойчивостью новых сформированных химических связей [15].

ОПИСАНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПРИЗНАКОВ МЕТОДОВ ИОР

Рассмотрим три принципа ИОР: электрогидроимпульсная (ЭГИО), импульсная электротоквая (ИЭО) и магнитоимпульсная (МИО). Одним из общих признаков является то, что возмущение

в объекте обработки генерируется непосредственно или опосредованно электрическим разрядом, источником которого является генератор импульсных токов (ГИТ). Его потребляемая мощность (важнейший показатель эксплуатационных расходов на обработку) в большинстве технологических приложений находится в пределах от единиц до десятков киловатт [16].

Физические принципы ЭГИО расплава и ее технологические аспекты подробно изложены в работе [17]. Воздействие на расплав повторяющимися с частотой f импульсами осуществляется погружаемым в расплав торцом волновода, механические импульсы перемещения реализуются с помощью электрических разрядов в специальном устройстве, рабочим органом которого является волновод. ИЭО расплава стала развиваться в последние годы [11, 12, 18, 19]. Нагружение расплава этим методом осуществляется прямыми разрядами тока в расплаве между погружаемыми электродами. МИО расплава через его зеркало в литейных технологиях стала использоваться благодаря успешному применению в технологиях штамповки. Пионерные работы в этом направлении обоснованно показали перспективы развития этого метода (см., например, [20, 21]). Так же как и в МИО, при штамповке возмущение в объекте обработки генерируется разрядом на индуктор с помощью ГИТ. Отметим, что параметры разряда ГИТ определяют амплитудные значения тока, а геометрия волновода при ЭГИО, тип и расположение электродной системы при ИЭО и индуктора при МИО влияют на конфигурацию генерируемых в объекте обработки полей концентрированных энергетических потоков, от характеристик которых в значительной мере зависит конечный эффект обработки.

На рисунке представлены схемы нагружения расплава анализируемыми методами. Общим здесь является то, что возмущение в расплав (от торца волновода, от электродов, от индуктора) передается непосредственно только в локальные зоны. При этом необходимо ввести понятия области первоначального воздействия, объем которой составляет величину $V_{нс}$, и области обрабатываемого объема, величина которого $V_{об}$ равна объему расплава. При ЭГИО энергия электрического разряда преобразуется в акустическую энергию и энергию гидродинамических течений. Первоначальные возмущения сосредоточиваются в объеме $V_{нс}$, имеющем в идеализированном представлении форму усеченного конуса с углом образующей порядка 60° [15, 17]. Меньшее основание конуса практически равно диаметру торца волновода ($2r$), а высота конуса может быть оценена величиной $\approx 4r$. Возникаю-

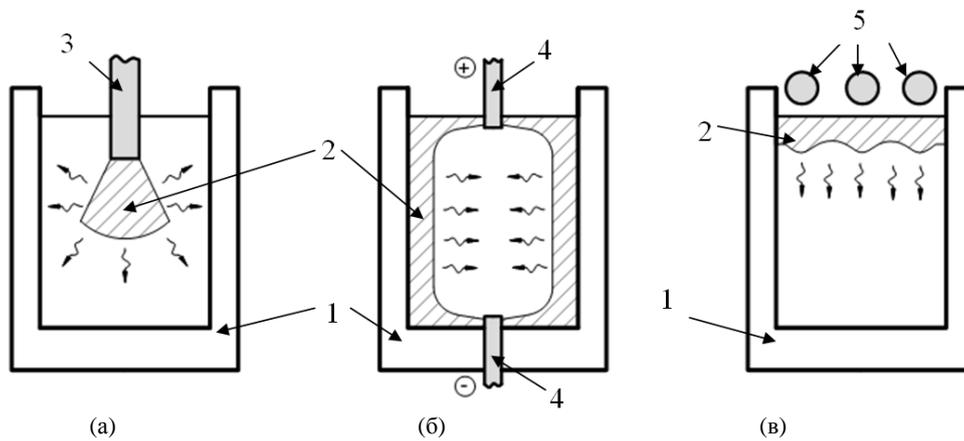


Схема нагружения расплава при ЭГИО (а), ИЭО (б) и МИО (в):

1 – емкость с расплавом; 2 – область прямого воздействия; 3 – волновод; 4 – электроды; 5 – индуктор.

щие при этом течения переносят возмущенную зону в объем $V_{об}$ со скоростью порядка 0,2 м/с.

При МИО и ИЭО область первоначального воздействия определяется скин-эффектом, при котором переменный ток вытесняется на поверхность проводника. Толщина скин-слоя зависит от проводимости расплава и частотной характеристики тока. В случае МИО и ИЭО можно в реальных пределах параметров разряда для оценок принять толщину скин-слоя порядка 1–2 мм. Возникающие при этом гидродинамические течения распространяются со скоростью порядка единиц мм/с [21, 22].

Таким образом, при всех трех рассматриваемых вариантах обработки реализуется возможность перемешивания объема $V_{не}$ с объемом $V_{об}$. Учитывая то, что $V_{не} < V_{об}$, ИОР следует проводить с частотой следования импульсов f , при этом рациональное время обработки $\tau = n/f$, где n – число импульсов. В работе [15] предложена простая процедура оценки предельного значения величины n , в соответствии с которой концентрацию обработанного металла C_n можно определить по формуле:

$$C_n = 1 - (1 - C)^n, \quad (1)$$

где $C = V_{не}/V_{об}$ – концентрация обработанного металла при первом импульсе.

Оценку значения n при $C_n = 1$ для ЭГИО, ИЭО и МИО расплава сделаем при следующих условиях. На практике в случае высоковольтных параметров ГИТ значение f используют в пределах от 1 до 10 Гц [12, 18, 21]. Диаметр волновода ($2r$) выбирают с учетом массы обрабатываемого металла, которая для Al сплавов, как правило, лежит в пределах от 1 до 10^3 кг, что соответствует величинам $V_{об}$ от $4,2 \cdot 10^{-4}$ до $4,2 \cdot 10^{-1}$ м³. В этом случае $2r$ выбирают соответственно в пределах от 20 до 30 мм.

В табл. 1 представлены значения n при $f = 1$ Гц для ЭГИО, в табл. 2 – для ИЭО, а

в табл. 3 – для МИО. Здесь для трех вариантов соотношений $2r$ и $V_{об}$ значения n не рассчитаны, так как они на практике не используются.

Таблица 1. Предельные значения количества импульсов при ЭГИО, обеспечивающие полное перемешивание расплава

$V_{об}, \text{м}^3$ \ $V_{не}, 10^{-4} \text{м}^3$	0,48	3,8	12,8
$4,2 \cdot 10^{-4}$	9		
$4,2 \cdot 10^{-3}$	100	10	
$4,2 \cdot 10^{-2}$	330	110	33
$4,2 \cdot 10^1$	1000	1100	330

Таблица 2. Предельные значения количества импульсов при ИЭО, обеспечивающие полное перемешивание расплава

$V_{не}/V_{об}$	0,06	0,03	0,015	0,007
n	16	33	67	145

Таблица 3. Предельные значения количества импульсов при МИО, обеспечивающие полное перемешивание расплава

$V_{не}/V_{об}$	0,015	0,0075	0,00375	0,00175
n	66	133	266	570

Эти табличные значения n являются оценочными, так как получены при расчетах идеализированного случая, поэтому для практических рекомендаций можно использовать удвоенные или даже утроенные значения рационального числа импульсов. Кроме того, полученные значения n могут быть использованы для оценок удельной потребляемой мощности ГИТ:

$$N = \frac{W_0 \cdot \tau}{n \cdot M_{об}}, \quad (2)$$

где W_0 – запасаемая энергия; $M_{об}$ – масса обрабатываемого металла; τ – время обработки.

ОПИСАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ АСПЕКТОВ ЭГИО, ИЭО И МИО

В методах ИОР каналы внешнего воздействия имеют энергетическую природу, поэтому целесообразно акцентировать внимание именно на энергетических аспектах каждого из рассматриваемых в данной статье методов.

В зависимости от решаемых задач методом ЭГИО используют ГИТ с запасаемой энергией от 0,5 до 5 кДж. В работе [12] для сплавов на основе Al рассчитаны величины максимального значения давлений на торце волновода для этого диапазона энергий. Они лежат в пределах от 2 до 10 МПа, что соответствует плотностям вводимой энергии от 2 до 10 МДж/м³. При ИЭО сплавов на основе Al эффекты измельчения структуры и повышения механических свойств проявляются при значениях разрядного тока от 10 до 30 кА, что соответствует величине запасаемой энергии ГИТ от 0,2 до 1 кДж [11, 18]. Учитывая КПД преобразования энергии порядка 0,7, оценим величину энергии, поступающей в расплав, в пределах от 0,14 до 0,7 кДж. Тогда плотность энергии, сосредоточенной в объеме $V_{не}$, может быть оценена в пределах от $4 \cdot 10^4$ до $35 \cdot 10^8$ Дж/м³.

Применительно к МИО количество экспериментальных данных пока не позволяет относительно точно определить диапазон величин разрядных токов и величин запасаемой энергии ГИТ. Поэтому соответствующие оценки сделаем по энергетическим параметрам ГИТ для ИЭО, тогда плотность энергии, сосредоточенной в объеме $V_{не}$, примем в пределах от $8 \cdot 10^5$ до $10 \cdot 10^{10}$ Дж/м³.

Сравним полученные значения плотностей энергии ω , вводимой в объем $V_{не}$, с энергетическими характеристиками свойств расплава на основе Al.

Энергию связи атомов можно оценить величиной энергии испарения. Для алюминия $E_u = 4 \cdot 10^{10}$ Дж/м³ [23]. Значения ω для ЭГИО на три порядка меньше этого, но, как установлено экспериментальными данными, при ЭГИО, как и при ультразвуковой обработке расплава, проявляются эффекты ультразвуковой кавитации [15, 17]. Здесь при схлопывании кавитационного пузырька уровень плотности энергии доходит до величины порядка $4 \cdot 10^{10}$ Дж/м³ [24]. Значения ω для ИЭО на два порядка меньше E_u , а значения ω при МИО соответствуют уровню величины E_u . Технически возможно обеспечить значение ω для ИЭО порядка 10^{10} Дж/м³ за счет увеличения напряжения разряда, но при этом существенно возрастут габариты и потребляемая мощность ГИТ.

Важной функциональной задачей ИОР является активация процессов переноса (диффузии и вязкого течения). Для металлов энергия активации диффузии лежит в пределах от $0,055 \cdot 10^{10}$ до $0,55 \cdot 10^{10}$ Дж/м³, а энергия активации процессов вязкого течения – от $0,028 \cdot 10^{10}$ до $0,68 \cdot 10^{10}$ Дж/м³ [23, 25]. То есть энергетические показатели импульсов при ЭГИО, ИЭО и МИО потенциально способны значительно снижать уровень энергии активации процессов переноса. Здесь необходимо отметить данные работы [26], где показано, что при формировании электрического поля в расплаве реализуются эффекты, названные электро-магнито-акустическими. То есть от скин-слоя с каждым разрядным импульсом излучается акустический фронт. Такой же фронт формируется и при ЭГИО [17], но если здесь он распространяется, рассеиваясь к днищу емкости с расплавом, то в случае ИЭО он концентрируется в определенной зоне в центре емкости, где и могут возникать в том числе и эффекты акустической кавитации.

В работе [27] методами термодинамики определены затраты энергии внешнего воздействия на процессы кристаллообразования, которые рассмотрены с точки зрения влияния объемной плотности энергии внешнего воздействия $E_{вн}$ на изменение свободной энергии, соответствующего образованию зародыша в равном ему объеме расплава. При этом для большой группы металлов рассчитаны значения $E_{вн}$. Для Al в случае гомогенной кристаллизации $E_{вн} \approx 8,5$ МДж/м³, в случае гетерогенной – на плоском зародыше $E_{вн} \approx 5,7$ МДж/м³, на зародыше с развитой поверхностью $E_{вн} \approx 0,3$ МДж/м³. Как видим, полученные нами оценки ω соответствуют этим условиям. То есть ЭГИО, ЭИО и МИО в надликвидусной зоне могут обеспечить активное увеличение количества центров кристаллизации во всем объеме расплава, что является залогом получения мелкодисперсной структуры литого металла.

Импульсные процессы имеют волновую природу, а, как было отмечено выше, импульсы возмущений при ИОР имеют поличастотный спектр. В этом случае возможно проявление эффектов резонанса в расплаве [28], генерируемого на какой-то из возмущающих частот спектра. В работе [26] показано, что структура металлической жидкости может быть представлена в виде флуктуирующих малых частиц – первой координатной сферы, больших образований – кластеров. Для них в [26] вычислены различные характерные частоты вибраций вблизи температуры начала кристаллизации. Они лежат в пределах:

- для коэрцитивных вращательных движений – от 10 до 10^3 кГц;
- для собственных вращательных движений – от 1 до 10^4 кГц;
- для вращательных движений малой структурной единицы – от 1 до 10^5 кГц.

Кроме того, в работе [29] показано, что физико-химические процессы кристаллизации сопровождаются интенсивной акустической эмиссией, основные гармоники которой укладываются в спектр от 10^2 до 10^5 Гц.

Энергетически насыщенные частотные диапазоны спектров импульсов при ИОР (до десятков кГц) [11, 12] соответствуют отмеченным диапазонам частот. Но здесь необходимо акцентировать внимание на том, что для возникновения резонанса нужно не только обеспечить равенство частот возмущающей силы с собственной частотой элемента, но и показать величину добротности потенциального колебательного контура.

ВЫВОДЫ

1. Ни один метод внешнего воздействия на расплав не является универсальным, его выбор определяется целью обработки. Но каждый из рассмотренных методов ИОР, обладая широкими функциональными возможностями, может быть успешно использован в технологических процессах для позитивного изменения кристаллизационной способности расплава – ключевого фактора в формировании свойств литого металла.

2. Значения энергетических параметров импульсов при ЭГИО, ИЭО и МИО потенциально способны напрямую влиять на атомарный и субатомарный уровни в иерархии структуры жидкого металла, на которых и происходят элементарные акты ее перестройки [8].

3. На основе полученных в данной работе данных на стадии выбора метода внешнего воздействия на расплав [7] можно оценить его технологические возможности в решении поставленных задач обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Валуев Д.В. *Разливка и кристаллизация стали и сплавов*. Учебное пособие. Томск.: ЮТИ ТПУ, 2009. 235 с.
2. Салли И.В. *Кристаллизация сплавов*. К.: Наукова думка, 1974. 238 с.
3. Ефимов В.А., Эльдарханов А.С. *Технологии современной металлургии*. М.: Новые технологии, 2004. 784 с.
4. Найдек В.А. Процессы внеагрегатной обработки металлических расплавов массового использования. *Сучасне матеріалознавство XXI сторіччя*. К.: Наукова думка, 1998. 133–155.
5. Ефимов В.А. *Влияние внешних воздействий на процессы формирования отливок. Специальные способы литья*. Справочник. М.: Машиностроение, 1991. 734 с.
6. Wanqi Jie. Progress of Solidification Researches and the Applications in Materials Processing. *Mater Sci Tech Ser.* 2001, **17**(05), 575–576.
7. Цуркин В.Н. Принципы системного подхода к выбору метода внепечной обработки расплава. *Металл и литье на Украине*. 2009, (7), 12–16.
8. Цуркин В.Н. Влияние системы структуры металлического расплава на его физические свойства. *Вісник Українського матеріалознавчого товариства*. 2011, (4), 11–19.
9. Степанов Г.В., Бабуцкий А.И. *Влияние импульсного электрического тока высокой мощности на прочность металлических материалов и напряженно-деформированное состояние элементов конструкций*. Киев: Наукова думка, 2014. 277 с.
10. Петушков В.Г. Кудинов В.М., Фадеенко Ю.И. *Обработка взрывом сварных соединений металлоконструкций*. М.: Металлургия, 1993. 161 с.
11. Ivanov A.V., Sinchuk A.V., Bogoslavskaya A.S. A Study of the Electromagnetic and Hydrodynamic Processes in a Liquid-metal Conductor Exposed to Current Pulses. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2011, **47**(1), 28–34.
12. Tian W., Zhang G. Electro-pulse Modification and Reheating Process for Production of Thixotropic Microstructure in AlSi₇Mg Alloy. *Trans Nonferrous Met Soc China*. 2010, (20), 943–947.
13. Баум Б.А. *Металлические жидкости – проблемы и гипотезы*. М.: Наука, 1979. 120 с.
14. Приходько Э.В., Петров А.Ф. Физико-химические критерии оценки степени микронеоднородности металлических расплавов. *Металлофизика и новейшие технологии*. 1998, **20**(7), 64–74.
15. Дубоделов В.И., Середенко В.А., Фикссен В.Н., Слажнев Н.А., Цуркин В.Н., Грабовый В.М., Крептюк Я.В. Оценка технологической эффективности режимов комплексной магнитогидродинамической и электрогидроимпульсной обработки алюминиевых сплавов. *Процессы литья*. 2006, (3), 81–86.
16. Щерба А.А., Дубовенко К.В. *Высоковольтные электроразрядные компактные системы*. Киев: Наукова думка, 2008. 269 с.
17. Kim K. H., Tsurkin V. M., Sinchuk A. V., Trojanová, Z. The Microstructure Changes in the Grain Refined Al-Si-Mg Alloy with the Electro Hydro Pulse Treatment. *Metallic Materials*. 2012, **50**, 373–377.
18. Tsurkin V.N., Sinchuk A.V., Ivanov A.V. Electric Current Treatment of Liquid and Crystallizing Alloys in Casting Technologies. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2011, **46**(5), 456–464.
19. Chunyan Ban, Han Yi, Qixian Ba, Cui Jianzhong. Influence of Pulse Electric Current on Solidification Structure of Al-Sn Alloy. *EPM*. 2007, (8), 34–37.

20. Чугунный Е.Г. Магнитоимпульсная обработка кристаллизующихся расплавов. *Литейное производство*. 1996, (1), 12–14.
21. Черников Д.Г., Глушников В.А., Никитин В.И., Никитин К.В. Совершенствование способа магнитно-импульсной обработки алюминиевых расплавов. *Известия Самарского научного центра РАН*. 2014, **16**(6), 256–262.
22. Ivanov A.V., Sinchuk A.V., Ruban H.S. Effect of the Technological Parameters of the Melt Treatment by Electric Pulse Current on the Mixing Process. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2012, **48**(2), 180–186.
23. Смитлз К.Дж. *Металлы*. М.: Металлургия, 1980. 447 с.
24. Абрамов О.В., Добаткин В.И., Казанцев В.Ф., Кулевин А.В., Некрасова С.З., Панов А.П., Пугачев С.И., Семенова Н.Г., Статников Е.Ш., Эскин Г.И. *Воздействие мощного ультразвука на межфазную поверхность металлов*. М.: Наука, 1986. 277 с.
25. Еланский Г.Н. *Строение и свойства металлических расплавов: учеб. пособие для вузов*. М.: Металлургия, 1991. 160 с.
26. Зарембо В.И. Влияние импульсов тока на процессы плавления и кристаллизации металлов. *Металлургия машиностроения*. 2003, (1), 11–15.
27. Балакин Ю.А., Гладков М.М. О взаимосвязи расхода энергии внешнего воздействия и структуры затвердевающего металла. *Металлы*. 2001, (3), 20–25.
28. Цуркин В.Н. К вопросу о резонансных процессах при обработке расплава в технологиях литейного производства. *Процессы литья*. 2012, (5), 30–35.
29. Арсентьев П.П., Коледов Л. А. *Металлические расплавы и их свойства*. М.: Металлургия, 1976. 375 с.

Поступила 24.12.14

Summary

General signs of functional possibilities of methods of electrohydropulse, pulse electro-current, and magnetic pulse treatments of fusion to positively change its crystallization ability are considered.

Keywords: fusion, pulse treatment, crystallization ability, energy factors.

Особенности перколяционного поведения систем на основе полиэфиров и углеродных нанотрубок с добавлением LiClO_4

Э. А. Лысенков^{a,b}, В. В. Клепко^b, Ю. В. Яковлев^b

^aНиколаевский национальный университет им. В.А. Сухомлинского, ул. Никольская, 24, г. Николаев, 54030, Украина, e-mail: ealisenkov@mail.ru

^bИнститут химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Харьковское шоссе, 48, г. Киев, 02160, Украина

На основе метода спектроскопии импеданса исследованы электрические свойства систем на основе полиэфиров и углеродных нанотрубок (УНТ) с добавлением неорганической соли LiClO_4 . При применении стандартной теории перколяции определены ее пороги для наноуплотненных систем на основе полиэтиленгликоля и полипропиленгликоля, которые составляют 0,45 и 0,5% соответственно. Установлено, что для систем простой полиэфир-УНТ- LiClO_4 наблюдаются два порога перколяции. Предложена комбинированная перколяционная модель, учитывающая существование двух перколяционных переходов.

Ключевые слова: перколяционное поведение, углеродные нанотрубки, электропроводность, полимерные композиты, полиэферы.

УДК 539.2:537.31

ВВЕДЕНИЕ

Использование полимерных композитов является важным для таких областей применения, где нужны высокие удельные значения электрических и механических характеристик материалов. Диспергированные в непроводящую полимерную матрицу углеродные нанотрубки (УНТ) значительно повышают электропроводность таких материалов. Электропроводность композита в большой степени зависит от содержания нанотрубок, морфологии электропроводящей сетки и числа контактов между УНТ. Другие факторы, такие как размер, геометрическая форма и твердость электропроводящих наполнителей, свойства полимерной матрицы и методы приготовления композитов, также влияют на электропроводность и процессы перколяции [1–5].

Основной проблемой, которая стоит на пути создания электропроводящих полимерных материалов с малым содержанием УНТ, является необходимость обеспечения равномерного распределения нанотрубок в объеме материала. Эта проблема обусловлена известной тенденцией нанотрубок к образованию жгутов, в которых УНТ слипаются между собой вследствие ван-дер-ваальсового взаимодействия. Нанотрубки, объединенные в жгуты, не принимают участия в образовании электропроводящих цепей, что, в свою очередь, повышает порог перколяции. Для решения этой проблемы поверхность УНТ химически модифицируют для улучшения диспергирования в полимерной матрице, а также для уменьшения сил притяжения и предотвращения агломерации [6]. Однако этот метод приводит к нарушению идеальности атомной структуры

нанотрубок и препятствует образованию прямых контактов между нанотрубками, поэтому электропроводность УНТ значительно снижается [7]. Одним из перспективных методов улучшения свойств систем, которые содержат УНТ, есть введение в их состав неорганических наполнителей, таких как оксиды металлов и слоистые силикаты (органомодифицированные глины). Эти наполнители предотвращают агломерацию УНТ, которая приводит к снижению порога перколяции. При введении таких наполнителей удается улучшить не только электрические, но и механические свойства композитов [3, 4]. Другим подходом к снижению порога перколяции является модификация полимерной матрицы. Для реализации данного подхода перспективным является введение неорганических солей в состав полиэфирных матриц, которые, диссоциируя, образуют сольватные слои вокруг наполнителей и повышают их электропроводность [8, 9].

Однако подавляющее большинство работ направлено на получение материалов с улучшенными функциональными характеристиками и почти отсутствуют работы, которые раскрывают фундаментальные закономерности влияния наполнителей и неорганических солей на процессы перколяции. Поэтому цель данной работы – исследование влияния неорганической соли LiClO_4 на перколяционное поведение модельных систем на основе полиэфиров и УНТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовали модельные системы на основе полиэфиров и углеродных нанотрубок.

Полиэтиленгликоль (ПЭГ) $M_w = 400$ и полипропиленгликоль (ППГ) $M_w = 425$ (Aldrich) избраны в качестве полимерных матриц. Многослойные УНТ производства ОАО «Спецмаш» (Украина) изготовлены методом CVD при содержании минеральных примесей 0,1% [10]. Удельная поверхность – 190 м²/г, внешний диаметр 20 нм, длина (5±10) мкм. Удельная электропроводность σ спрессованных УНТ (при давлении 15 ТПа) вдоль оси сжатия составляет 10 См/см. В качестве третьего компонента использовали перхлорат лития (LiClO₄) производства компании Aldrich. Перед растворением соль сушили в вакууме на протяжении 6 часов при температуре 80°C. После высушивания соль растворяли в полимере при комнатной температуре.

Перед использованием полиэфир обезвоживали нагреванием в вакууме в течение 4 часов при температуре 80°C и остаточном давлении 300 Па. Образцы изготовлены методом ультразвукового смешивания при нормальных условиях с помощью ультразвукового диспергатора УЗН 22/44. Содержание наполнителя составляло (0,1±1,5) масс.% (далее %). Содержание соли для систем полиэфир-УНТ-LiClO₄ – 2%.

Исследования электрических свойств проводили, используя метод спектроскопии импеданса, реализованный на базе импедансметра Z-2000 (Россия). Образец помещали между электродами ячейки, при этом измеряли его действительную (Z') и мнимую (Z'') части импеданса. Постоянный зазор между электродами составлял 0,11 мм. Из зависимостей импеданса определяли электропроводность при постоянном токе $\sigma_{dc} = \frac{d}{SR_{dc}}$, где S – площадь образца; d – толщина образца, используя методику, описанную в [11]. Измерения проводили при комнатной температуре в частотном диапазоне 1 Гц – 2 МГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Добавление углеродных нанотрубок к полимерному материалу существенно изменяет его электрические характеристики. При введении небольшого количества УНТ электропроводность материала резко возрастает, что приводит к переходу композитного полимерного материала из состояния диэлектрика в состояние проводника [12].

Такое резкое изменение электрических свойств материала объясняется механизмом перколяционной электропроводности, согласно которому при превышении некоторой пороговой концентрации нанотрубки вступают между собой в электрический контакт, образуя в мате-

риале проводящие каналы [12]. Согласно данной теории, электропроводность композита вблизи порога перколяции описывается следующими скейлинговыми законами [13, 14]:

$$\sigma \propto (p - p_c)^t \text{ при } p > p_c, \quad (1)$$

$$\sigma \propto (p_c - p)^{-s} \text{ при } p < p_c, \quad (2)$$

где σ – электропроводность системы; p – массовая доля электропроводного наполнителя; p_c – критическая массовая доля наполнителя при перколяционном переходе (порог перколяции); t – показатель степени, критический индекс электропроводности, который зависит в основном от топологической размерности системы и не зависит от структуры частиц, которые образуют кластеры, и их взаимодействия; s – критический индекс, который характеризует число частиц в кластере.

На рис. 1 изображена зависимость электропроводности при постоянном токе от содержания наполнителя для исследуемых систем на основе полиэфиров и УНТ. Скачкообразное изменение электропроводности, связанное с явлением перколяции, наблюдается в концентрационном диапазоне 0,4–0,8%. При содержании 1% УНТ электропроводность систем на полтора порядка больше, чем до порога перколяции. Из рисунка видно, что значение электропроводности до и после порога перколяции для систем на основе полиэфиров значительно отличается, что связано с разным уровнем собственной электропроводности для ненаполненных ПЭГ и ППГ [5, 15].

Применив метод наименьших квадратов и уравнение (1) для описания экспериментальных данных (рис. 1), определили значение порога перколяции p_c и критического индекса t , который характеризует структурную организацию нанонаполнителя в композите и структуру кластеров. Результаты аппроксимации представлены на рис. 2а. Значения порога перколяции и критического индекса электропроводности для системы полиэфир-УНТ приведены в табл. 1. Низкое значение p_c для данных систем объясняется большим значением отношения длины к диаметру УНТ, которое составляет приблизительно 250–500. Значения индекса t свидетельствуют об образовании дефектной трехмерной пространственной сетки из кластеров нанотрубок, которые не заполняют весь объем материала [16].

Значение критического индекса t значительно ниже теоретического значения $t \approx 2$. Согласно [17], значение $t \approx 2$ предусматривает статистическое распределение электропроводящих частиц в диэлектрической среде. Такие низкие значения t для систем полиэфир-УНТ (табл. 1) очень близки к значениям, полученным для систем полиэпок-

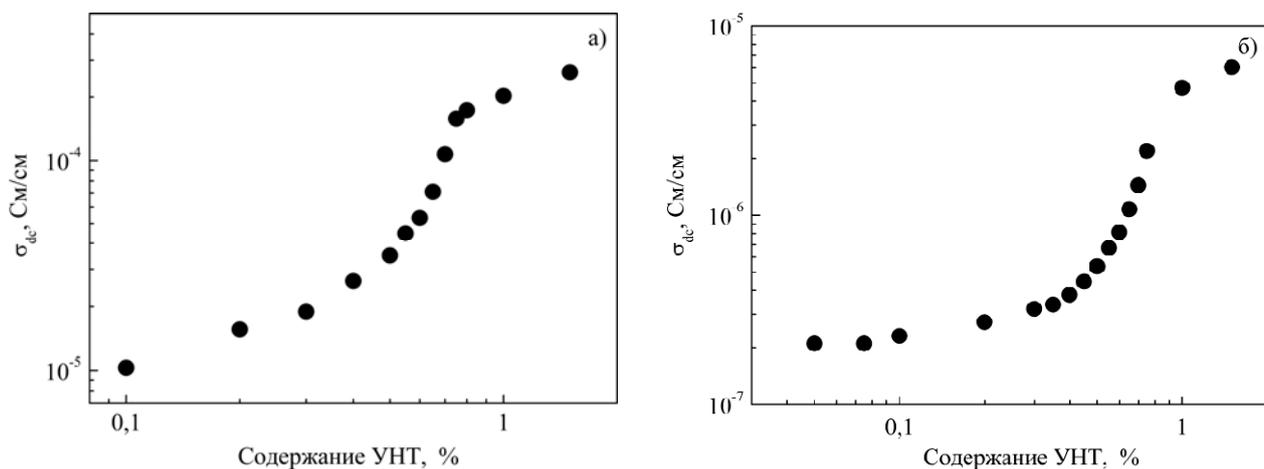


Рис. 1. Зависимость электропроводности при постоянном токе от содержания нанотрубок для систем: (а) ПЭГ-УНТ и (б) ППГ-УНТ.

сид-УНТ ($t = 1,2$) [18] и поливиниловый спирт-УНТ ($t = 1,36$) [16]. В данном случае низкое значение критического индекса t не указывает на уменьшение размерности системы, а, очевидно, объясняется процессами агрегации УНТ после приготовления данных систем. По нашему мнению, формирование электропроводящей сетки благодаря сильному притяжению между индивидуальными УНТ не является статистическим процессом, который предусматривает равномерное распределение частиц наполнителя.

Таблица 1. Значение порога перколяции и критических индексов, рассчитанных согласно уравнениям (1) и (2)

Название систем	$p_c, \%$	t	s
ПЭГ-УНТ	0,45	1,25	0,78
ППГ-УНТ	0,50	1,41	0,44

Согласно теории перколяции, используя экспериментальные данные для электропроводности исследуемых систем до порога перколяции и уравнение (2), можно определить критический индекс s . На рис. 2б изображена зависимость электропроводности при постоянном токе для систем на основе полиэфиров и УНТ в координатах уравнения (2). Методом наименьших квадратов были получены значения s , которые приведены в табл. 1. Значение s очень близко к тому, которое было получено для систем поливиниловый спирт-УНТ [16]. Значения критического индекса s для системы ПЭГ-УНТ очень близки к теоретическому значению $s = 0,73$ для трехмерной системы [17], однако значение s для системы ППГ-УНТ оказалось значительно ниже теоретического. В теории перколяции s связано с размерами проводящих зон, которые состоят из УНТ и их кластеров. Согласно [17, 19], s характеризует среднее число УНТ в любом кластере. Наиболее вероятная причина отличия в значениях s для систем на основе полиэфиров – разница во взаи-

модействии нанотрубок с исследуемыми полимерами, что приводит к образованию в системе ПЭГ-УНТ кластеров с большим количеством УНТ, чем в системе ППГ-УНТ.

На рис. 3 приведены зависимости электропроводности при постоянном токе от содержания наполнителя для систем на основе полиэфиров и УНТ с добавлением неорганической соли LiClO_4 . Подобно данным, изображенным на рис. 1, для этих систем наблюдается скачкообразное изменение электропроводности, связанное с явлением перколяции. Однако в отличие от систем полиэфир-УНТ, которые не содержат LiClO_4 , поведение электропроводности для систем с солью имеет свои особенности. На рис. 3 в области концентраций нанотрубок 0,3–0,4% наблюдается незначительный рост электропроводности системы. Это может быть связано с существованием дополнительного перколяционного перехода. Также следует отметить, что для систем, которые содержат неорганическую соль, общий уровень электропроводности значительно выше уровня для систем, не модифицированных солью (рис. 1). Это связано с тем, что LiClO_4 , диссоциируя в полярных полиэфирах, значительно повышает уровень собственной электропроводности ненаполненных ПЭГ и ППГ [9].

На вставках рис. 3 приведена зависимость электропроводности от содержания УНТ в координатах уравнений (1) и (2). Из рис. 3 видно, что уравнения (1) и (2) лишь частично описывают экспериментальные данные. Это свидетельствует о том, что с помощью стандартной перколяционной модели нельзя с высокой степенью точности отобразить концентрационную зависимость электропроводности систем полиэфир- LiClO_4 -УНТ.

Согласно результатам ИК-спектроскопии, на поверхности нанотрубок, которые использовались в данной работе, находится небольшое количество гидроксильных и карбоксильных

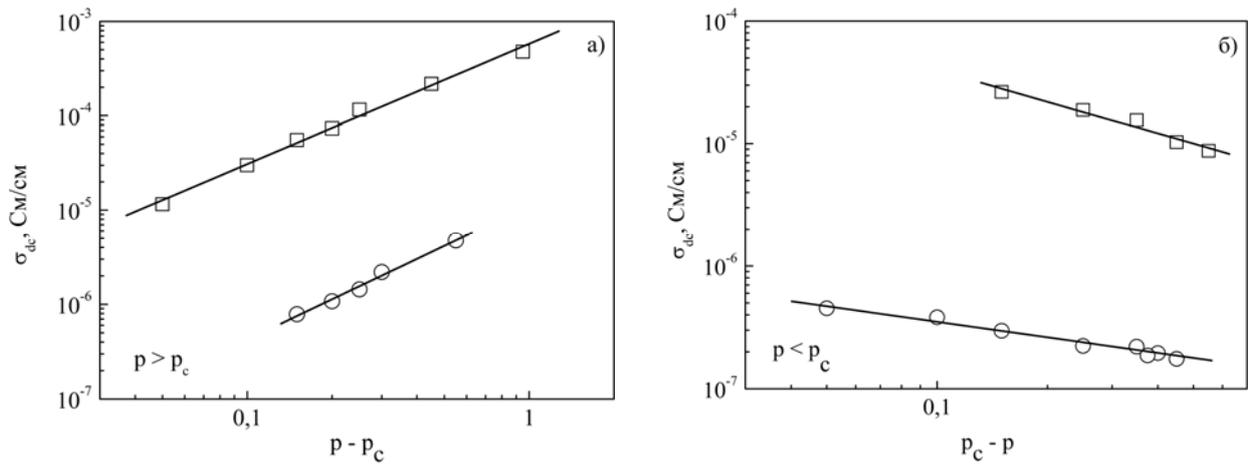


Рис. 2. Зависимость электропроводности систем на основе полиэфира от (а) $p - p_c$ и (б) $p_c - p$ в логарифмических координатах. Пустые квадраты – система ПЭГ-УНТ, пустые круги – система ППГ-УНТ. Сплошная линия – аппроксимация уравнений (1) (а) и (2) (б).

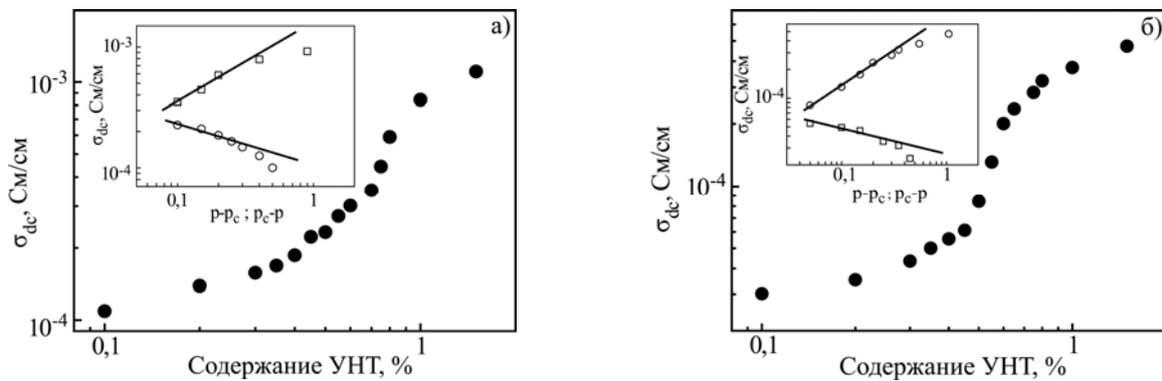


Рис. 3. Зависимость электропроводности при постоянном токе от содержания нанотрубок для систем: (а) ПЭГ-ВНТ- LiClO_4 и (б) ППГ-ВНТ- LiClO_4 . На вкладках: пустые круги – экспериментальные данные, сплошная линия – аппроксимация уравнений (1) и (2).

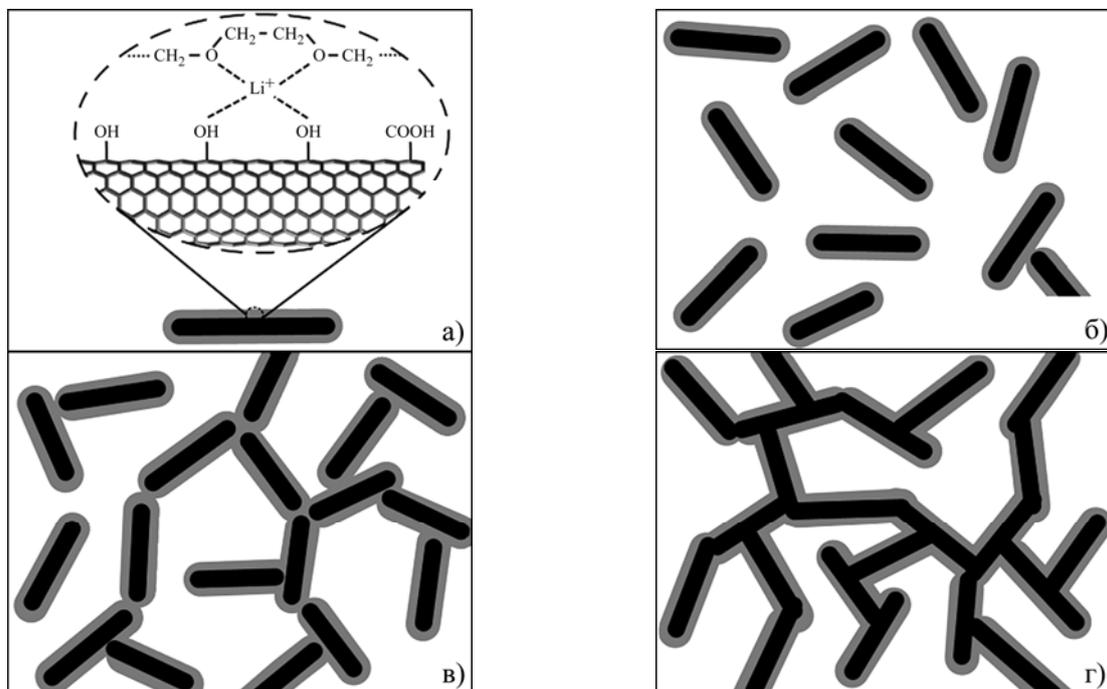


Рис. 4. Схематическое изображение пространственного распределения нанотрубок в системе полиэфир- LiClO_4 -УНТ.

групп [20]. Такие функциональные группы могут появляться на поверхности УНТ во время их очистки от катализатора. Существование функциональных групп в структуре УНТ свидетельствует об отрицательном заряде поверхности

нанотрубок. В системах полиэфир- LiClO_4 -УНТ вокруг негативно заряженной нанотрубки образуется сольватный слой, состоящий из макромолекул полиэфира и диссоциированных ионов Li^+ (рис. 4а). В работе [21] авторы наблюдали обра-

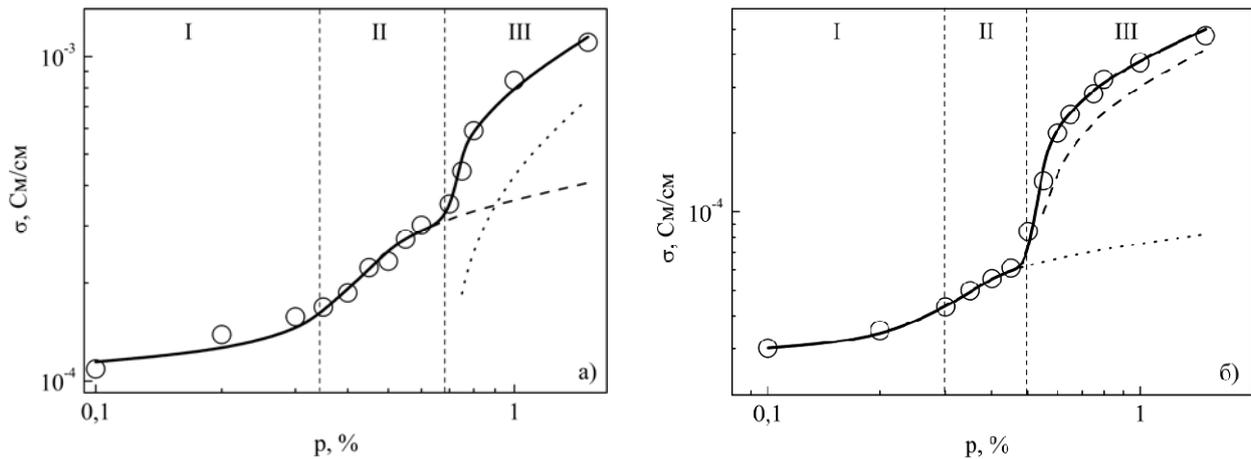


Рис. 5. Зависимость электропроводности при постоянном токе от содержания нанотрубок для систем: (а) ПЭГ-УНТ- LiClO_4 и (б) ППГ-УНТ- LiClO_4 . Сплошная линия – модифицированная перколяционная модель (уравнение 3). Пунктирные линии – вклады стандартных перколяционных моделей.

зование подобного сольватного слоя вокруг наноразмерных пластинок монтмориллонита с отрицательно заряженной поверхностью, который вводили в систему ПЭГ- LiCF_3SO_3 . Следовательно, основными частицами, образующими электропроводящие кластеры, выступают не чистые ВНТ, а нанотрубки, вокруг которых создается сольватный слой.

Учитывая вышесказанное, процесс перколяции в системах полиэфир- LiClO_4 -УНТ можно представить следующим образом. При небольшом количестве нанотрубок (до 0,3%) в системе содержатся равномерно распределенные частицы наполнителя, которые не контактируют между собой (рис. 4б). При концентрации нанотрубок 0,3–0,4% частицы, контактируя между собой, создают перколяционный кластер. Однако особенность этого кластера в том, что нанотрубки не образуют прямых контактов между собой, а соединяются лишь за счет сольватного слоя (рис. 4в). Именно это и приводит к незначительному росту электропроводности в данном концентрационном диапазоне, поскольку электропроводность такого сольватного слоя составляет приблизительно 10^{-4} – 10^{-3} См/см [9]. При последующем увеличении содержания УНТ в системе нанотрубки начинают контактировать между собой или приближаются к механизму туннелирования (рис. 4г). При этом электропроводность систем значительно возрастает, что связано с образованием основного перколяционного кластера из УНТ.

Такое поведение электропроводности в системе полиэфир- LiClO_4 -УНТ связано с особенностями механизма переноса заряда. В исследуемой системе полиэлектролит-УНТ реализуются два типа электропроводности – ионный и электронный. В системе полиэфир- LiClO_4 -УНТ до основного порога перколяции (прямой контакт между УНТ отсутствует) движение ионов

осуществляется с помощью механизма, реализуемого сегментальной подвижностью полимерных макромолекул, которые переносят катионы Li^+ [22]. Когда УНТ начинают образовывать прямые контакты или находятся на расстоянии, достаточном для туннелирования электронов, наряду с ионным появляется электронный тип электропроводности. Электронная проводимость реализуется при движении свободных электронов по УНТ, которые соединяются в кластер.

Для теоретического анализа экспериментальных результатов зависимости электропроводности систем полиэфир- LiClO_4 -УНТ от содержания нанотрубок можно использовать комбинированную перколяционную модель. Поскольку в системах полиэфир- LiClO_4 -УНТ наблюдаются два перколяционных перехода, то график зависимости можно разделить на три области (рис. 5). Концентрационную зависимость электропроводности в области I (до первого порога перколяции) можно описать с помощью уравнения (1). Области II и III, в которых наблюдаются образование электропроводящих кластеров и немонотонный рост электропроводности, можно воспроизвести, воспользовавшись уравнением (2) (для каждой области). Следовательно, комбинированную перколяционную модель можно представить в виде комбинации вкладов стандартной перколяционной модели. Тогда электропроводность σ систем полиэфир- LiClO_4 -ВНТ можно описать с помощью следующей зависимости:

$$\sigma = \sigma_1(p - p_c)^{-s} + \sigma_2(p - p_{c_1})^4 + \sigma_3(p - p_{c_2})^2, \quad (3)$$

где σ_1 , σ_2 , σ_3 – константы; p – массовая доля наполнителя; p_{c_1} и p_{c_2} – пороги перколяции; t_1 и t_2 – критические индексы электропроводности; s – критический индекс.

На рис. 5 приведены концентрационные зависимости электропроводности систем полиэфир-

LiClO₄-УНТ, промоделированные с помощью комбинированной перколяционной модели – уравнение (3). Из рис. 5 видно, что для исследуемых систем на основе полиэфиров предложенная модель с высокой степенью точности описывает экспериментальные данные. Параметры уравнения (3) приведены в табл. 2.

Таблица 2. Значение порогов перколяции и критических индексов, рассчитанных согласно уравнению (3)

Название систем	p_{c1} , %	p_{c2} , %	t_1	t_2	s
ПЭГ–УНТ–LiClO ₄	0,40	0,70	0,20	0,50	0,20
ППГ–УНТ–LiClO ₄	0,31	0,51	0,15	0,45	0,12

Сравнивая значение порогов перколяции для наполненных систем, которые не содержат неорганическую соль, и систем с солью (табл. 1 и табл. 2), можно сделать вывод, что введение в систему LiClO₄ значительно влияет на их перколяционное поведение. Добавление неорганической соли приводит к процессу перколяции сольватного слоя вокруг нанотрубок, который характеризуется более низким порогом перколяции по сравнению с порогом для систем без соли. Однако введение LiClO₄ благодаря наличию в ней сольватных слоев препятствует образованию прямых контактов между нанотрубками, что приводит к увеличению порога перколяции по сравнению с системами, которые не содержат неорганическую соль.

ВЫВОДЫ

Исследовано влияние неорганической соли (сильного электролита) LiClO₄ на перколяционное поведение систем на основе полиэфиров и УНТ. Экспериментальные данные проанализированы в рамках теории перколяции и скейлингового подхода. В результате проведенных исследований электропроводности определены пороги перколяции для наполненных систем на основе ПЭГ и ППГ, составляющих 0,45 и 0,5% соответственно. В рамках теории перколяции определены критические индексы электропроводности, которые свидетельствуют об образовании дефектной трехмерной пространственной сетки из кластеров нанотрубок и значительной агрегации УНТ после приготовления образцов. Показано, что введение неорганической соли в состав системы полиэфир-УНТ значительно влияет как на общий уровень электропроводности материалов, так и на характер перколяционного поведения данных систем. В исследованных системах реализуется ионно-электронный тип электропроводности. Установлено, что для систем полиэфир-УНТ-LiClO₄ наблюдаются два порога перколяции, поэтому концентрационные зависимости электропроводности плохо описы-

ваются в рамках стандартной перколяционной модели. Предложена комбинированная перколяционная модель, которая учитывает существование двух перколяционных переходов, один из которых связан с соединением сольватных слоев, образующихся вокруг нанотрубок, а другой – с формированием перколяционной сетки УНТ за счет прямых контактов между ними. Показано, что предложенная модель хорошо описывает экспериментальные данные для систем полиэфир-УНТ-LiClO₄. Обнаружено, что введение LiClO₄ благодаря наличию в ней сольватных слоев препятствует образованию прямых контактов между нанотрубками, что приводит к увеличению порога перколяции по сравнению с системами, которые не содержат неорганическую соль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Silva J., Lanceros-Mendez S., Simoes R. Effect of Cylindrical Filler Aggregation on the Electrical Conductivity of Composites. *Phys Lett A*. 2014, **378**(40), 2985–2988.
2. Tang C., Long G., Hu X., Wong K., Lau W.-M., Fan M., Mei J., Xu T., Wang B., Hui D. Conductive Polymer Nanocomposites with Hierarchical Multiscale Structures via Self-assembly of Carbon nanotubes on Graphene or Polymer-microspheres. *Nanoscale*. 2014, **6**, 7877–7888.
3. Lebovka N.I., Lysenkov E.A., Goncharuk A.I., Gomza Yu.P., Klepko V.V., Boiko Yu.P. Phase Behavior, Microstructure and Percolation of PEG-1000 Filled by Multiwalled Carbon Nanotubes and Organophilic Montmorillonite. *J Compos Mater*. 2011, **45**(24), 2555–2566.
4. Lysenkov E.A., Lebovka N.I., Yakovlev Y.V., Klepko V.V., Pivovarova N.S. Percolation Behaviour of Polypropylene Glycol Filled with Multiwalled Carbon Nanotubes and Laponite. *Compos Sci and Technol*. 2012, **72**, 1191–1195.
5. Lysenkov E.A., Yakovlev Y.V., Klepko V.V. Percolative Properties of Systems Based on Polypropylene Glycol and Carbon Nanotubes. *Ukr Phys J*. 2013, **58**(4), 378–384.
6. Nie M., Kalyon D.M., Fisher F.T. Interfacial Load Transfer in Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites with a Nanohybrid Shish Kebab Modification. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2014, **6**(17), 14886–14893.
7. Park H., Zhao J., Lu J.P. Effects of Sidewall Functionalization on Conducting Properties of Single Wall Carbon Nanotubes. *Nano Lett*. 2006, **6**, 916–919.
8. Wei J., Su B., Xing H., Bao Z., Yang Y., Ren Q. Effect of Ionic Liquids on Temperature-induced Percolation Behavior of AOT Microemulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2012, **396**, 213–218.
9. Lysenkov E.A., Yakovlev Y.V., Klepko V.V. The Influence of the LiClO₄ Salt on the Percolation

- Behavior of the Systems Based on the Polypropylene Glycol and Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Studies*. 2013, **17**(1), 1703–1709.
10. Мележик А.В., Семенов Ю.И., Янченко В.В. Синтез тонких углеродных нанотрубок на соосаженных металлоксидных катализаторах. *Журнал прикладной химии*. 2005, **78**(6), 938–944.
 11. Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. Dielectric Relaxation Spectroscopy in Poly(hydroxyethyl acrylates)/Water Hydrogels. *J Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics*. 1995, **33**, 1737–1750.
 12. Zeng X., Xu X., Shenai P.M., Kovalev E., Baudot C., Mathews N., Zhao Y. Characteristics of the Electrical Percolation in Carbon Nanotubes/Polymer Nanocomposites. *J Phys Chem C*, 2011, **115**(44), 21685–21690.
 13. Kirkpatrick S. Classical Transport in Disordered Media: Scaling and Effective-medium Theories. *Phys Rev Lett*. 1971, **27**(25), 1722–1725.
 14. Webman I., Jortner J., Cohen M.H. Critical Exponents for Percolation Conductivity in Resistor Networks. *Phys Rev B*. 1977, **16**(6), 2593–2596.
 15. Lysenkov E.A., Klepko V.V. Features of Charge Transfer in the Polyethylene Glycol/Carbon Nanotubes System. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2013, **5**(3), 03052 (6pp).
 16. Zhang J., Mine M., Zhu D., Matsuo M. Electrical and Dielectric Behaviors and their Origins in the Three-dimensional Polyvinyl Alcohol/MWCNT Composites with Low Percolation Threshold. *Carbon*. 2009, **47**(5), 1311–1320.
 17. Stauffer D., Aharony A. *Introduction to percolation theory*. London: Taylor and Francis, 1994. 318 p.
 18. Sandler J.K.W., Kirk J.E., Kinloch I.A., Shaffer M.S.P., Windle A.H. Ultra-low Electrical Percolation Threshold in Carbon-nanotube-epoxy Composites. *Polymer*. 2003, **44**, 5893–5899.
 19. Gefen Y., Aharony A., Alexander S. Anomalous Diffusion on Percolating Clusters. *Phys Rev Lett*. 1983, **50**(1), 77–80.
 20. Manilo M., Lebovka N., Barany S. Characterization of the Electric Double Layers of Multi-walled Carbon Nanotubes, Laponite and Nanotube+laponite Hybrids in Aqueous Suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2014, **462**, 211–216.
 21. Chen H.W., Chang F.C. The Novel Polymer Electrolyte Nanocomposite Composed of Poly(ethylene oxide), Lithium Triflate and Mineral Clay. *Polymer*. 2001, **42**, 9763–9769.
 22. Gray F.M. *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications*. New York: VCH, 1991. 473 p.

Поступила 28.01.15

После доработки 16.02.15

Summary

The research of electric properties of the systems based on polyethers and carbon nanotubes (CNT) with the addition of an inorganic salt of LiClO_4 is conducted using the method of impedance spectroscopy. The percolation thresholds are determined by the standard percolation theory for the nanofilled systems based on polyethylene glycol and polypropylene glycol, which were 0.45% and 0.5%, respectively. It is found that for the polyether-CNT- LiClO_4 systems two percolation thresholds are observed. The modified percolation model, which takes into account the existence of two percolation transitions, is offered.

Keywords: percolation behavior, carbon nanotubes, conductivity, polymer nanocomposites, polyethers.

Comparative Studies of Solvent Bonding and Adhesive Bonding for Fabrication of Transparent Polymers

S. Ahmed^a, D. Chakrabarty^a, S. Bhowmik^{b,c}, S. Mukherjee^d

^aDepartment of Polymer Science and Technology, University of Calcutta, 92, APC Road, Kolkata-700009

^bDepartment of Aerospace Engineering, Amrita University, Coimbatore 641112, Tamil Nadu, India

^cFaculty of Aerospace Engineering, Delft University of Technology, Kluyverweg 1, 2629 HS Delft, The Netherlands,

^dFacilitation Centre for Industrial Plasma Technologies, IPR, A 10-B, G.I.D.C, Sector 25, Gandhinagar-382044, India

e-mail: b_shantanu@cb.amrita.edu ; s.bhowmik@tudelft.nl

This investigation highlights rationale of solvent bonding and adhesive bonding for fabrication of a transparent polymer such as polycarbonate with a high-throughput process. Studies under ultra violet spectra and visible spectra reveal that in comparison with adhesive bonding of a polymer, solvent diffusion bonding is more transparent. Polycarbonate is hydrophilic in nature resulting in a low contact angle of water as well as the presence of polar functional groups on the polymer surface. It is observed that a lap shear tensile strength of a solvent bonding polymer is significantly higher than that of an acrylic adhesive bonded polycarbonate, and fabrication of polycarbonate by solvent bonding merely takes few seconds. Solvent bonding of a polymer results in a cohesive failure from polymer as analyzed under the scanning electron microscopy, this is why solvent bonding shows a significantly higher bond strength.

Keywords: adhesion, wetting, polycarbonate, solvent bonding, mechanical properties, industrial applications.

УДК 674.213:624.011.14

1. INTRODUCTION

Amorphous-polymer-based microfluidic chips have generated significant interest in not only medical research due to some key advantages such as fast response time, low cost, easy disposal, excellent optical properties and suitability for mass production [1, 2]. Joining plastic composites in medical devices is becoming more complex and more sophisticated both in performance specifications and structural complexity [3, 4]. Most widely used methods for joining plastic in microfluidic devices are thermal bonding, adhesive bonding, and solvent bonding [5]. Chen et al [6] and Ogonczyk et al. [7] have emphasized that thermal bonding of a polymer at higher temperatures would result in the deformation and collapse of micro-channels. Micro-channels are most essential elements in microfluidic systems and, therefore, fabrication of polymeric channels is of great interest for biomedical application [8].

The ambient temperature bonding, such as adhesive bonding, is generally favoured for fabrication of polymeric microfluidic devices [9], however, this method introduces another material to the interface, which can cause compatibility problems with the fluid flowing through micro-channels [10]. Recent articles published on solvent bonding in terms of fabrication of a polymer show that solvent bonding is a more effective method for joining a transparent polymer [11]. Moreover, this method results in aesthetic and homogenous joints with low weight and relatively strong bonding without introducing a foreign adhesive material [12]. However, selection

of an appropriate solvent, optimization of various parameters of solvent bonding and durability of a solvent bonded transparent polymer under aggressive environment is yet to be established.

Based on these considerations, the objective of this work is to optimise performance of the solvent bonding of polycarbonate in comparison with the acrylic adhesive bonding of polycarbonate in respect of dimensional stability, manufacturing time, strength, and finally its durability under aggressive chemical environments.

1.1. Fundamental aspects of solvent bonding

Thermodynamically, a polymer can be dissolved in a liquid spontaneously subject to the free energy of mixing, i.e., when ΔG_{MIX} , is less than 0 [13]:

$$\Delta G_{MIX} = \Delta H_{MIX} - T\Delta S_{MIX}, \quad (1)$$

where ΔH_{MIX} is the heat of mixing, T is the absolute temperature, and ΔS_{MIX} is the entropy change in the mixing process. Hence, an increase in the temperature affects lowering of free energy of mixing; thereby promoting dissolution. Therefore, for effective solvent bonding, the solvent should have a solubility parameter very close to that of the polymer. The Hildebrand solubility parameter, δ , is the square root of the cohesive energy density (CED):

$$\delta = (\text{CED})^{1/2} = (\Delta E_V/V)^{1/2}, \quad (2)$$

where ΔE_V is the cohesive energy (or energy of vaporization) and V is the molar volume. The cohesive energy represents the energy required to break

all cohesive bonds to convert a liquid into a gas. The following relation also relates the cohesive energy to the absolute temperature:

$$\Delta E_{vap} = \Delta H_{vap} - RT, \quad (3)$$

where ΔH_{vap} is the molar heat of vaporization and R is the gas constant. Hence, an increase in the temperature leads to a decrease in the solubility parameter of liquids.

1.2. Fundamental aspects of adhesive bonding

Adhesion is a mechanism due to an action of molecular forces and can be attributed to thermodynamic work of adhesion (W_a). It is described by the Dupre equation as:

$$W_a = \Upsilon_1 + \Upsilon_2 - \Upsilon_{12}, \quad (4)$$

where Υ_1 and Υ_2 are the surface free energies of contacting materials and Υ_{12} is the interfacial free energy. The surface free energy is primarily based on wetting on the solid surfaces by liquids and is commonly defined as work of adhesion, which is calculated by the Dupre-Young equation as below:

$$W_a = \Upsilon_1 (1 + \cos\theta). \quad (5)$$

Ideal wetting, i.e., when θ is 0° , is the work of adhesion attained to maximum [14].

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

The materials used were: bisphenol-A-based polycarbonate sheet (dimensions 125 mm x 25 mm x 2 mm); the solvent dichloromethane, and the transparent acrylic adhesive

2.2. Preparation of solvent bonding of polycarbonate

The solvent used in this experiment shows a solubility parameter near to the solubility parameter of polycarbonate ($\delta = 21$) [15], e.g., dichloromethane [$\delta = (20.2 \text{ MJ/m}^3)^{1/2}$]. Firstly, two-polymer sheets were dipped into 1 ml solvent to initiate the procedure of solvent bonding of polycarbonate, then the two sheets were pressed together under pressure. The bonding time varied from 4 to 10 seconds.

2.3. Preparation of acrylic adhesive bonding of polycarbonate

The acrylic adhesives are generally used in medical industry due to their fast curing and optical transparency. The two polycarbonate sheets were fabricated by using a calculated amount of adhesive in both sides and joined under pressure. The adhesively bonded polycarbonate was cured at room

temperature for 24hr according to the time mentioned by supplier.

2.4. Performance of solvent bonding and acrylic adhesive bonding in Ringer's solution

The performance of the adhesive bonding of polycarbonate and of the solvent bonding of polycarbonate were investigated by exposing the bonding under Ringer's solution. The experiment was performed at 40°C for 1 and 2 weeks without applying any pressure. The composition of aggressive Ringer's solution used in experiments is shown in Table 1.

Table 1. Composition of Ringer's solution

Name of Salts	Weight (in gm) of salt (in 1 lt. water)
Sodium Chloride	6.5
Potassium Chloride	0.14
Calcium Chloride	0.129
Sodium Bicarbonate	0.2
Dextrose	2

2.5. Measurement of contact angle

The contact angle was measured by a sessile drop technique using deionized water. The Modular "CAM 200-Optical contact angle and surface tension meter" was used to perform contact angle measurements. The dimensions of the test samples were 125 mm x 25 mm x 2 mm.

2.6. Measurement of adhesion strength

In order to find the adhesion strength of polycarbonate, the tests were carried out with the lap-shear tensile configuration. The lap-shear tensile test was performed according to the recommendations of the American Society for Testing Material (ASTM D5656-10) under a load cell of 5 kN at a test speed of 5 mm/min at room temperature. The test samples with dimensions of 125 mm x 25 mm x 2 mm were prepared for both the solvent bonding and the acrylic adhesive bonding of polycarbonate sheets. For each condition, five samples were tested and the mean value is reported in the Results.

2.7. Spectroscopic measurements of neat, solvent-bonded and acrylic-adhesive-bonded polycarbonates

A neat polycarbonate, a solvent-bonded polycarbonate, and an acrylic-adhesive-bonded polycarbonate were characterized by using the Fourier transform infrared spectra (FTIR), ultra violet (UV) and visible spectra.

2.8. Optical microscopic and scanning electron microscopic study of solvent-bonded and acrylic-adhesive-bonded polycarbonate

The morphology of a solvent-bonded polycarbonate was characterized by optical microscopy; a

fractographic analysis of a solvent-bonded polycarbonate and an acrylic-adhesive-bonded polycarbonate were carried out using JEOL JSM 7500F emission scanning electron microscope.

3. RESULTS

3.1. UV-visible spectroscopic study of solvent bonding and acrylic adhesive bonding of polycarbonate

UV-visible spectra of a neat polycarbonate, a solvent-bonded polycarbonate, and an acrylic-adhesive-bonded polycarbonate sheets are shown in Figure 1a and b. The UV-visible spectra revealed that the UV light does not pass through the neat polycarbonate sheet but visible light is transmitted through that sheet. The visible light is transmitted in 72% through the neat polycarbonate sheet whereas it is transmitted in 44% through the solvent-bonded polycarbonate sheet, and in 33% through the acrylic-adhesive-bonded polycarbonate sheet. Therefore, it is concluded that the solvent-bonded polycarbonate sheet shows more transparency than the acrylic-adhesive-bonded polycarbonate.

3.2. Optical microscopic studies of dichloromethane (DCM) solvent bonding of polycarbonate

Figure 2a and b shows the solvent molecules that appear to be entrapped into the matrix of the polycarbonate sheet. The images were taken in two different magnifications. The solvent molecules are uniformly distributed into the polycarbonate sheet, which is identified by the images shown below.

3.3. FTIR study of neat and dichloromethane (DCM)-solvent-adsorbed polycarbonate

The FTIR spectra of the polycarbonate is shown in Fig. 3 and listed in Table 2. The principal absorption bands are at 2926 cm^{-1} (ring C-H bending), 1765 cm^{-1} (C=O stretching), 1502 cm^{-1} (skeletal ring vibration), 1225 and 1152 cm^{-1} (C-O stretching). These absorption bands are almost identical in the case of the solvent bonding of polycarbonate as evident from Figure 3.

3.4. FTIR study of acrylic-adhesive-bonded polycarbonate

The data of the FTIR analysis of the acrylic-adhesive-bonded polycarbonate is shown in Fig. 4 and listed in Table 3. The principal absorption bands are at 2918 cm^{-1} (ring C-H bending), 1732 cm^{-1} (C=O stretching), 1371 , 1221 and 1121 cm^{-1} (C-O stretching). A new peak is observed at 3452 cm^{-1} . Thus, it may be concluded that there is a possibility of hydrogen bonding in between the acrylic adhesive and the polymer surface.

3.5. Studies on lap-shear tensile strength of solvent bonding of polycarbonate with bonding time

The lap-shear tensile strength of the DCM-solvent-bonded polycarbonate with bonding time intervals is shown in Figure 5. As is observed there, the lap-shear tensile strength is directly proportional to the bonding time. The lap-shear tensile strength of 13.65 MPa is obtained when the bonding time is 4 seconds and it increases with increasing the bonding time and reaches the maximum when the bonding time is 10 seconds.

3.6. Studies of lap-shear tensile test with dimensional stability of polycarbonate laminate by DCM solvent

Figure 6 shows that the dimensional stability of polycarbonate is directly proportional to the applied bonding pressure. It is evident there that due to the increase in the bonding pressure, the lap-shear tensile strength increases considerably, however, this happened with the sacrifice of the dimensional stability of the polycarbonate sheet. When the maximal pressing load of 4 N was applied, the lap-shear tensile strength went to 32 MPa , while the, thickness of overlap went down from 4 mm to 3.25 mm . Therefore, in conclusion, for specific applications for biomedical, it is essential to compromise the applied load in respect of its lap-shear tensile strength and the dimensional stability of polycarbonate.

3.7. Contact angle of water on polycarbonate surfaces

Contact angles of water on the polycarbonate surface are shown in Figure 7. Water is a polar solvent while polycarbonate is, up to a certain extent, hydrophilic in nature. It clearly indicates that the contact angle merely decreases from 82.97° to 82.92° with increase in time, but, the work of adhesion does not increase as such, however, this extent of the surface wetting strongly supports strong solvent bonding which may not be sufficient for an adhesive bonding. Contact angles vs. time and work of adhesion are shown in Table 4.

3.8. Studies of lap-shear tensile strength of acrylic-adhesive-bonded polycarbonate

The lap-shear tensile strength of an acrylic adhesive joint of a polycarbonate sheet is shown in Figure 8. The lap-shear tensile strength of polycarbonate depends on its wetting characteristics and quantity of acrylic adhesive dispersed on the polycarbonate surface. The findings show that the lap-shear tensile strength of the adhesive-bonded polycarbonate is significantly lower than that of the solvent-bonded polycarbonate. However, due to an

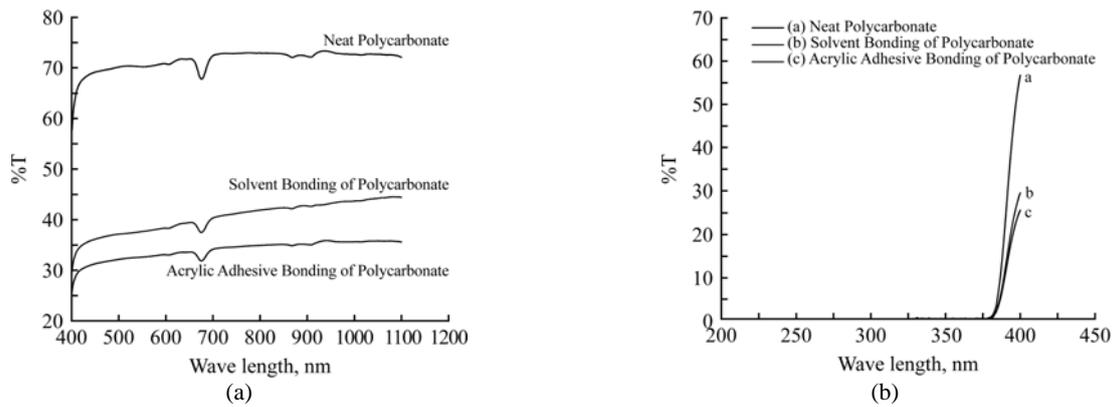


Fig. 1. Visible-spectra (a) and UV spectra (b) of neat polycarbonate, solvent-bonded polycarbonate, and acrylic-adhesive-bonded polycarbonate.



Fig. 2. Optical microscopy images of DCM solvent bonding of polycarbonate at (a) 10X and (b) 5X magnification.

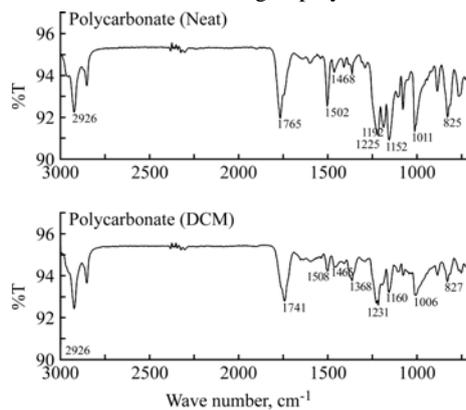


Fig. 3. FTIR spectra of neat polycarbonate and DCM-solvent-absorbed polycarbonate.

Table 2. FTIR data of neat and solvent-bonded polycarbonate sheets

	*Observed peak (cm ⁻¹)	Reference peaks (cm ⁻¹)	Present functional group
Neat polycarbonate	2926s	3000–2850	C-H stretch (alkane)
	1765s	1820–1670	C=O group (carbonyl)
	1502s	1600–1400	C=C group (aromatic)
	1468m	1480–1350	C-H bend (alkane)
	1225s	1320–1210	C-O stretch (carbonyl)
	1192m	1300–1000	C-O stretch (ester)
	1152s		
	1011s		
	2926s	3000–2850	C-H stretch (alkane)
	1741s	1820–1670	C=O group (carbonyl)

Polycarbonate in DCM solvent	1508m	1600–1400	C=C group (aromatic)
	1465w	1480–1350	C-H bend (alkane)
	1368m	1320–1210	C-O stretch (carbonyl)
	1231s		
	1160m	1300–1000	C-O stretch (ester)
1006m			

* Note: Peak intensity: br=broad, s=strong, m=medium, w=weak.

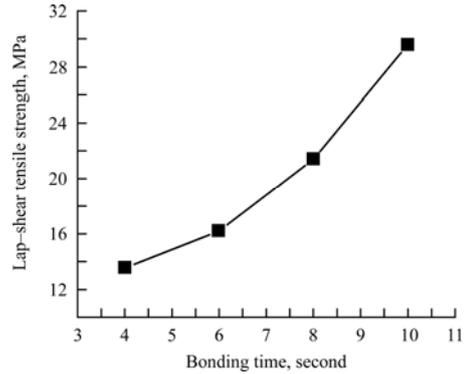
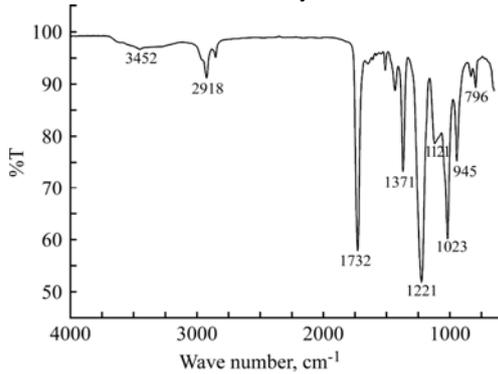


Fig. 4. FTIR spectra of acrylic-adhesive-bonded polycarbonate. **Fig. 5.** Lap-shear tensile strength of polycarbonate in DCM solvent vs. bonding time.

Table 3. FTIR data of acrylic adhesive bonded polycarbonate

*Observed peaks (cm ⁻¹)	Reference peaks (cm ⁻¹)	Present functional group
3452br	3600–3200	OH broad (for H-bonding)
2918m	3000–2850	CH stretch (alkane)
1732s	1725–1700	C=O group present (acid)
1371s, 1221s	1320–1210	C-O group present (acid)
1121w, 1023s	1150–1070	C-O group present (ether)

*Note: Peak intensity: br=broad, s=strong, m=medium, w=weak.

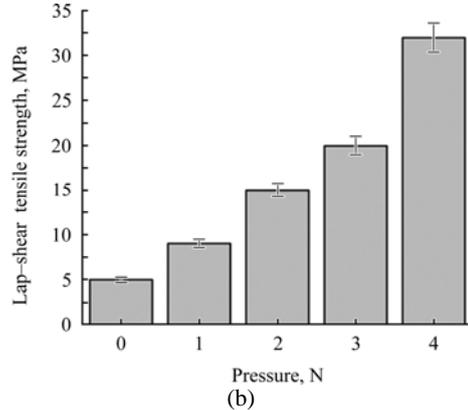
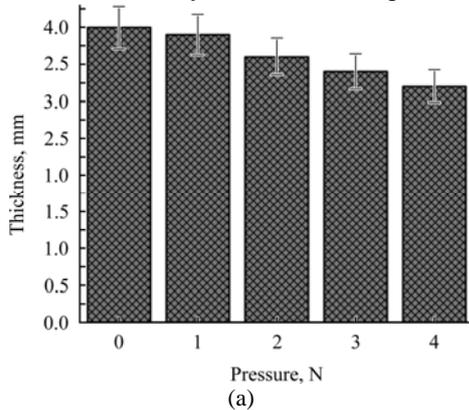


Fig. 6. Dimensional stability and lap-shear tensile strength of solvent-bonded polycarbonate vs. pressure.

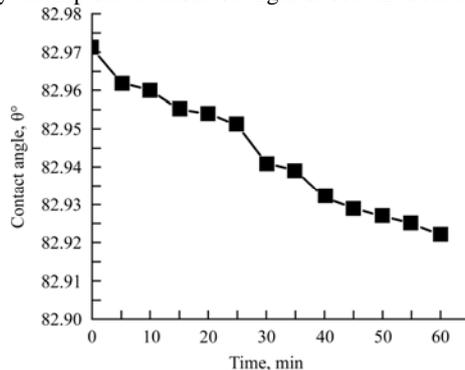
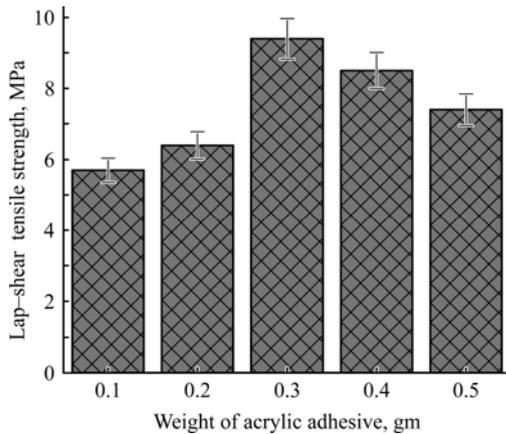
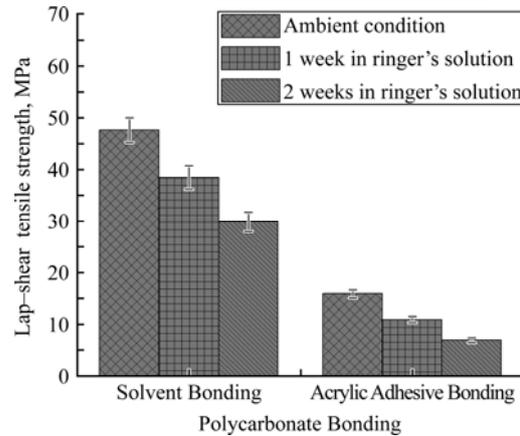


Fig. 7. Contact angle data of polycarbonate surface by water droplet vs. time.

Table 4. Contact angle and work of adhesion results vs. time

Time (min)	Contact angle (θ°)	Work of adhesion (N/m^2)
0	82.971	92.236
5	82.962	92.859
10	82.960	92.998
15	82.955	93.343
20	82.954	93.412
25	82.951	93.619
30	82.941	94.308
35	82.939	94.445
40	82.932	94.925
45	82.929	95.131
50	82.927	95.268
55	82.925	95.404
60	82.922	95.609

**Fig. 8.** Lap-shear tensile results of acrylic-adhesive bonded polycarbonate vs. weight.**Fig. 9.** Lap-shear tensile strengths of solvent bonding and acrylic adhesive bonding of polycarbonate after immersion in Ringer's solution for 1 and 2 weeks at 40°C.**Table 5.** Bond strength deteriorated (%) into Ringer's solution at 40°C after 1 and 2 weeks

Polycarbonate bonding	Bond strength in ambient condition (MPa)	Bond strength in Ringer's solution (MPa)		Bond strength deteriorated in Ringer's solution (%)	
		1 week	2 week	1 week	2 week
Solvent bonding	46.45	38.46	29.8	20.77	55.87
Acrylic adhesive bonding	16.7	12.7	8.7	31.49	91.95

increase in the quantity of acrylic adhesive, there is an increase in the lap-shear tensile strength. The lap-shear tensile strength reaches the maximum when polycarbonate is fabricated with 0.3 gm of an acrylic adhesive. Any further increase in quantity of adhesive lowers the lap-shear tensile strength as evident in Figure 8.

3.9. Performance study of solvent bonding and acrylic adhesive bonding of polycarbonate in Ringer's solution

Performance of the solvent bonding and the acrylic adhesive bonding of polycarbonate into Ringer's solution is shown in Figure 9. Due to exposure under Ringer's solution, lap-shear tensile strength of solvent bonding and acrylic adhesive

bonding of polycarbonate deteriorates. The result revealed that in the case of acrylic adhesive bonding, lap shear tensile strength decreases significantly in comparison with solvent bonding of polycarbonate. Therefore, it can be concluded that solvent bonding of polycarbonate is not only stronger but also more durable in respect of adhesive bonding. The retention of bond strength in ambient condition and in Ringer's solution is shown in Table 5.

3.10. Fracture surface analysis of the solvent bonding and the acrylic adhesive bonding of polycarbonate by scanning electron microscope (SEM)

The fracture surfaces of the DCM-solvent-bonded and the acrylic-adhesive-bonded polycar-

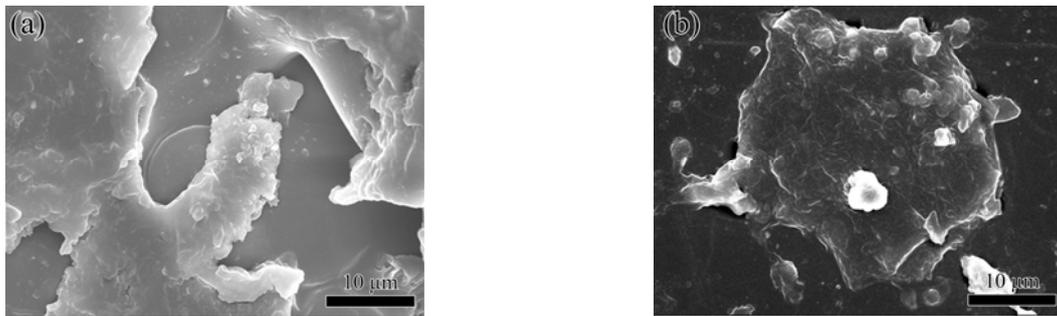


Fig. 10. Fracture surfaces of (a) solvent-bonded polycarbonate and (b) acrylic-adhesive-bonded polycarbonate.

bonate are shown in Figure 10a and b. It may be supposed that the adhesive joints for polycarbonate fail from polycarbonate-adhesive interface as shown in Fig. 10b resulting in a low joint strength. However, the fractography of the solvent bonding of the polycarbonate sample shows a cohesive failure from the adherent as depicted in Fig. 10a, thus resulting in a higher strength.

4. DISCUSSION

This investigation demonstrates the advantages of the solvent bonding over the adhesive bonding for fabrication of polycarbonate and its durability under aggressive surrounding conditions. The basic mechanism of the solvent bonding of a polymer is essentially governed by its solubility in a selected solvent in order to meet the entanglement of polymer chains across the interface and joining two polymer surfaces. Rimdusit et al. [16] have revealed that once solvated, the polymer molecules become mobile and can diffuse across the solvated layer, leading to the entanglement with other similarly dissolved molecules from another polymer piece and, consequently, the mechanical strength depends on polymer solvent interactions.

The mechanical load is homogeneously distributed when the solvent molecules are uniformly dispersed into the matrix of the polymer. Optical microscopic images (Fig. 2) show that the solvent molecules are uniformly distributed into the polycarbonate matrix. This uniformity helps to increase the joining strength of the DCM solvent polycarbonate sheets. When two different phases (gas/liquid, liquid/liquid, gas/solid or liquid/solid) are in contact with each other, the molecules at the interface show imbalance forces. Major cohesive interactions happen in organic materials due to the van der Waals forces, dipole-dipole interaction and hydrogen bonding. Chlorine shows more electronegativity than carbon, and therefore, the chlorine atoms pull out more electrons than the carbon atoms. In addition, carbon is more electronegative than hydrogen; consequently, the central carbon atom has pulled out an electron towards the hydrogen atom. Therefore, chlorine shows partially negative (δ^-) ions and hydrogen partially positive (δ^+) ions,

resulting in the formation of a permanent dipole. Apparently, there is a number of polar groups in polycarbonate chains and consequently, polycarbonate is compatible with polar solvent.

Rios et al. [17] demonstrate that when the contact angle is less than 90° , the substrate has a hydrophilic nature and has polar functional groups. Subedi et al. [18] consider that the contact angle of water on polycarbonate is 70° . Findings of our investigation are in line of those of Rios et al [17] and Subedi et al. [18]. However, due to partial wetting, as evident from Fig. 7, an intimate contact cannot occur when the adhesive spreads over the surface of polycarbonate resulting in a low adhesive bond strength compared to the solvent bonding strength.

The peak at 3452 cm^{-1} may be attributed to the presence of the $-\text{OH}$ group formed *in-situ* by the interaction between the polycarbonate and the acrylic adhesive. When polycarbonate sheets are joined by an acrylic adhesive, there is a possibility of formation of hydrogen bonding between the $-\text{OH}$ group and oxygen atom of the $\text{C}=\text{O}$ group of polycarbonate, resulting in the blue shift of the corresponding $\text{C}=\text{O}$ peak from 1765 to 1732 cm^{-1} . This is clearly supported by the FTIR spectra and shown in Figure 4. The lap-shear tensile strength shown in Figure 8 indicates that even after applying a sufficient quantity of adhesive, the adhesive bond strength is still relatively weak. This is because an increase in quantity of an adhesive increases the stress concentration at the overlap, resulting in deterioration of the adhesive bond strength. However, in the case of the solvent bonding, the solubility parameter of the solvent matches with the substrate, and, therefore, failure changes from an interfacial failure to a cohesive failure as revealed by Ng et al [19]. In our experiments, the solubility parameter is nearly between that of polycarbonate ($\delta = 21$) and dichloromethane [$\delta = (20.2\text{ MJ/m}^3)^{1/2}$], and, consequently, the solvent bonding of polycarbonate shows cohesive failure within the substrate as shown in Fig. 10a and an interfacial failure in the case of the adhesive bonding of polycarbonate as shown in Figure 10b. Therefore, it can be concluded with a high note that the solvent bonding is not only a high-throughput process for fabrication of polycarbonate but also shows much stronger and durable bonding

in comparison to that of the adhesive bonding of polycarbonate.

5. CONCLUSIONS

The solvent bonding is more prominent than the adhesive bonding due to the formations of a strong bond with the shortest curing time under elevated temperature. The solvent bonding of polycarbonate shows dipole-dipole interaction whereas a hydrogen bond is formed in the case of the acrylic adhesive bonding of polycarbonate. The fracture surfaces of the solvent bonding of polycarbonate indicate a cohesive failure from polycarbonate whereas an interfacial failure is observed when polycarbonate is joined by an acrylic adhesive. The solvent bonding is a more durable and high-throughput process than the adhesive bonding. Therefore, solvent bonding will have significant application not only for biomedical but also for joining of transparent polymers for automotive and transportation.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors hereby acknowledge the Department of Polymer science and Technology, University of Calcutta, Kolkata, India for providing the research facilities.

REFERENCES

- Brown L., Koerner T., Horton J.H., Oleschuk R.D. Fabrication and Characterization of Poly (methylmethacrylate) Microfluidic Devices Bonded using Surface Modifications and Solvents. *Lab Chip*. 2006, **6**, 66–73.
- Shah J.J., Geist J., Locascio L.E., Gaiten M., Rao M.V., Vreeland W.N. Capillarity Induced Solvent-Actuated Bonding of Polymeric Microfluidic Devices. *Anal Chem*. 2006, **78**, 3348–3353.
- Ye M.Y., Yin X.F., Fang Z.L. DNA Separation with Low-viscosity Sieving Matrix on Microfabricated Polycarbonate Microfluidic Chips. *Anal Bioanal Chem*. 2005, **381**, 820–827.
- Roberts M.A., Rossier J.S., Bercier P., Girault H. UV Laser Machined Polymer Substrates for the Development of Microdiagnostic Systems. *Anal Chem*. 1997, **69**, 2035–2042.
- Liu Y., Ganser D., Schneider A., Liu R., Grodzinski P., Kroutchinina N. Microfabricated Polycarbonate CE Devices for DNA Analysis. *Anal Chem*. 2001, **73**, 4196–4202.
- Chen J., Wabuyele M., Chen H., Patterson D., Hupert M., Shadpour H., Nikitopoulos D., Soper S.A. Electrokinetically Synchronized Polymerase Chain Reaction Microchip Fabricated in Polycarbonate. *Anal Chem*. 2005, **77**, 658–666.
- Ogonczyk D., Wegrzyn J., Jankowski P., Dabrowski B., Garstecki P. Bonding of Microfluidic Devices Fabricated in Polycarbonate. *Lab Chip*. 2010, **10**, 1324–1327.
- Chen Z., Gao Y., Lin J., Su R., Xie Y. Vacuum-assisted Thermal Bonding of Plastic Capillary Electrophoresis Microchip Imprinted with Stainless Steel Template. *J Chromatogr A*. 2004, **1038**, 239–245.
- Pan C.T., Yang H., Shen S.C., Chou M.C., Chou H.P. A Low-temperature Wafer Bonding Technique using Patternable Materials. *J Micromech Microeng*. 2002, **12**, 611–615.
- Igata E., Arundell M., Morgan H., Cooper J.M. Interconnected Reversible Lab-on-a-chip Technology. *Lab Chip*. 2002, **2**, 65–69.
- Abgrall P., Low L.N., Nguyen N.T. Fabrication of Planar Nanofluidic Channels in a Thermoplastic by Hot-embossing and Thermal Bonding. *Lab Chip*. 2007, **7**, 520–522.
- Lee G.B., Chen S.H., Huang G.R., Sung W.C., Lin Y.H. Microfabricated Plastic Chips by Hot Embossing Methods and their Applications for DNA Separation and Detection. *Sensor Actuat B-Chem*. 2001, **75**, 142–148.
- Bilenberg B., Nielsen T., Clausen B., Kristensen A. PMMA to SU-8 Bonding for Polymer Based Lab-on-a-chip Systems with Integrated Optics. *J Micromech Microeng*. 2004, **14**, 814–818.
- Zhu X., Liu G., Guo Y., Tian Y. Study of PMMA Thermal Bonding. *Microsyst Technol*. 2007, **13**, 403–407.
- Koesdjojo M.T., Koch C.R., Remcho V.T. Technique for Microfabrication of Polymeric-Based Microchips from an SU-8 Master with Temperature-Assisted Vaporized Organic Solvent Bonding. *Anal Chem*. 2009, **81**, 1652–1659.
- Rimdisut S., Lorjia P., Sujirete K., Tiptipakorn S. Physical and Mechanical Characteristics of Kevlar Fiber-reinforced PC/ABS Composites. *Eng J*. 2012, **16**, 57–66.
- Rios S.P.F., Dodiuk H., Kenig S., McCarthy S., Dotan A. The Effects of Nanostructure and Composition on the Hydrophobic Properties of Solid Surfaces. *J Adhesion Sci Tech*. 2006, **20**, 563–587.
- Subedi D.P., Tyata R.B., Rimal D. Effect of UV-treatment on the Wettability of Polycarbonate. *Kathmandu Univ. J. sci. Eng Tech*. 2009, **5**, 37–41.
- Ng S.H., Tjeung R.T., Wang Z.F., Lu A.C.W., Rodriguez I., de Rooij N.F. Thermally Activated Solvent Bonding of Polymers. *Microsyst Technol*. 2008, **14**, 753–759.

Received 08.04.15

Реферат

Это исследование способствует обоснованию выбора высокопроизводительного процесса склеивания с использованием растворителя или клея для изготовления изделий из прозрачного полимера, такого как поликарбонат. Исследования с облучением в ультрафиолетовом спектре и в спектре видимого света показывают, что по сравнению с клеевым соединением полимера, диффузионное склеивание с применением растворителя дает более прозрачное соединение. Поликарбонат по своей природе гидрофильный и имеет малый краевой угол в воде, а также обладает полярными функциональными группами на поверхности полимера. Отмечено, что прочность на разрыв при соединении внахлест полимера, склеенного с использованием растворителя, значительно выше, чем у поликарбоната соединенного акриловым клеем, причем склеивание поликарбоната растворителем занимает лишь несколько секунд. По результатам сканирующей электронной микроскопии, разрушение полимера при склеивании с применением растворителя происходит по когезионному механизму и поэтому склеивание растворителем показывает значительно более высокую прочность соединения.

Ключевые слова: адгезия, смачивание, поликарбонат, склеивание растворителем, механические свойства, промышленное применение.

Синтез бис(салицилато)боратов щелочных металлов микроволновым методом

В. А. Диамант^a, Е. Д. Першина^{ab}, В. В. Трачевский^c, К. А. Каздобин^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,
пр. Паладина, 32/34, г. Киев, 03142, Украина, e-mail: kazdobin@ionc.kiev.ua

^bМежведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины,
бул. Вернадского, 38 а, г. Киев, 03142, Украина

^cИнститут металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,
бул. Вернадского, 36, г. Киев, 03142, Украина

Выполнен синтез бис(салицилато)боратов лития, натрия, калия (LiBSB, NaBSB, KBSB) микроволновым методом, применение которого позволяет сократить время синтеза в 8–10 раз и получить выход продукта, близкий к количественному. Чистота продуктов и характер примесей определены термогравиметрическим анализом. Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии дополнительно доказана структура соединений. Обнаружен эффект комплексообразования солей с амидными растворителями.

Ключевые слова: неводный электролит, микроволновой синтез, бис(салицилато)борат.

УДК 546.05 + 546.05

ВВЕДЕНИЕ

Бис(салицилато)бораты щелочных металлов являются перспективными добавками к электролитам вторичных источников тока. В настоящее время наиболее распространенными методами получения подобных соединений являются: 1 – синтез бис(салицилато)бората лития (LiBSB) из водного раствора при отгонке азеротропной смеси воды с толуолом [1]; 2 – синтез LiBSB и бис(салицилато)бората натрия (NaBSB) с отгонкой воды ротационным методом [2, 3], где образование NaBSB и LiBSB является промежуточной стадией получения ионных жидкостей; 3 – твердофазный синтез [4]. Образующиеся бис(салицилато)бораты лития и натрия применяются в качестве компонентов электролитов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Однако использование всех известных методов имеет ограничения по количеству и чистоте образующихся бис(салицилато)боратов, что отражается на их физико-химических и электрохимических свойствах. Повышения чистоты и выхода заданного продукта можно достичь применением микроволнового метода, достаточно широко распространенного в синтезе оксидных систем и борсодержащих соединений [5]. Учет недостатков и достоинств известных методов сформулировал цель настоящего исследования – оптимизация условий синтеза бис(салицилато)боратов щелочных металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез заданных солей проводили методом сушки водного раствора компонентов в

сушильном шкафу и в микроволновой печи Saturn ST-MW7153 (мощность 350 Вт) по методике, примененной для синтеза бис(оксала)бората лития согласно Украинскому патенту [6].

Очистка NaBSB и KBSB велась методом высаливания, а для LiBSB – перекристаллизацией из изопропилового спирта. Для повышения чистоты конечного продукта салициловую и борную кислоты перекристаллизовывали дважды из водного раствора по стандартной методике. Чистота реактивов проверялась кислотнo-основным титрованием. Содержание карбонатов и щелочей определялось по расходу фиксаля соляной кислоты, а кислот – по стандартизованному относительно фиксаля HCl раствору NaOH. Синтезированные соли хранили в эксикаторе в атмосфере сухого бокса.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Термогравиметрические исследования осуществляли на приборе системы Паулик–Паулик–Эрдей Q-1500D. Навеска образца составляла 200 мг, а скорость нагрева – 5°С/мин. Чувствительность весов (ТГ) – 1 мг/дел, атмосфера печи – воздух. Тигель – открытый корундовый. Термоинертное вещество – прокаленный Al₂O₃. Расчет содержания компонента в пробе проводили, исходя из потери массы летучего компонента по реакциям термического разложения:



$$100 \times \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{LiBC}_{14}\text{H}_8\text{O}_6 \times \text{H}_2\text{O})} = \\ = 100 \times \frac{18}{297} = 6,1\%$$

$$\begin{aligned} \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{LiB}_3\text{O}_5 &\rightarrow 3\text{LiBO}_2 + \text{CO}_2\uparrow \quad (2) \\ 100 \times \text{M}(\text{LiBO}_2) / \text{M}(\text{LiBC}_{14}\text{H}_8\text{O}_6 \times \text{H}_2\text{O}) &= \\ = 100 \times 49,75 / 297 &= 16,15\% \\ 100 \times \text{M}(\text{NaBO}_2) / \text{M}(\text{NaC}_{14}\text{H}_8\text{O}_6) &= \\ = 100 \times 65,8 / 306 &= 21,5\% \\ 100 \times \text{M}(\text{KBO}_2) / \text{M}(\text{KBC}_{14}\text{H}_8\text{O}_6) &= \\ = 100 \times 81,91 / 322,12 &= 25,4\%. \quad (3) \end{aligned}$$

Для уточнения структурных особенностей полученных солей ЯМР-исследования концентрированных растворов LiBSB, NaBSB, KBSB в диметилсульфоксиде (ДМСО) проведены на ядрах ^{13}C и ^{11}B с использованием прибора Bruker Ewans ANANCE 400 (MHz) Ultra Shield. Сигнал ЯМР ^{13}C измеряли относительно CH_3COOH , ЯМР ^{11}B – относительно H_3BO_3 .

ИК-спектры солей, имеющих в составе катионы калия и лития, исследовали на приборе Spectrum ВХ-II в среде KBr при массовом соотношении 1:7. Давление прессования таблеток – 150 атм. Образцы солей, имеющие в составе катион натрия, исследовали в среде NaBr квалификации х.ч. (просушен 5 ч при 220°C) в массовом соотношении 1:7.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГА) установлено, что термическая стойкость бис(салицилато)боратов монотонно возрастает в ряду: LiBSB (325°C) < NaBSB (330°C) < KBSB (340°C), что не противоречит исследованиям механизма образования $\text{NaBSB} \times 2\text{H}_2\text{O}$ в работе [7]. В соответствии с [7] в начале термической реакции отщепляется кристаллизационная вода, а сама реакция активно проходит в температурном диапазоне $100\text{--}200^\circ\text{C}$. В интервале от 375 до 600°C идет разложение соли с отщеплением салициловой кислоты и ее частичным выгоранием (рис. 1).

При использовании СВЧ-синтеза по методике [6] образец LiBSB содержит в своем составе значительное количество кристаллизационной воды, потеря которой активно происходит в температурном интервале $130\text{--}170^\circ\text{C}$ и составляет 6,5% (рис. 1), что вполне совпадает с теоретическим расчетом для моногидрата. Термическое разложение LiBSB имеет многостадийный характер: сначала образуются карбонат лития Li_2CO_3 и комплексная соль пентаоксоборат лития (LiB_3O_5), которые при дальнейшем повышении температуры реагируют с получением метабората лития (LiBO_2).

Экспериментально полученная при 600°C масса остатка превышает теоретически рассчитанную на 16,15% и составляет 19,1%, что в соответствии с работой [6] объясняется присут-

ствием небольшого количества недоокисленного до CO_2 , согласно уравнению (2) углерода, образующегося в результате выгорания салициловой кислоты.

Момент загорания продуктов пиролиза бис(салицилато)боратного аниона идентифицируется по термогравиметрической кривой NaBSB: в области 400°C (рис. 1) и соответствует экзотермическому процессу загорания продуктов термодеструкции салициловой кислоты [8, с. 41–45]. Данные ДТГА подтверждают отсутствие кристаллизационной воды в составе образца NaBSB, термическое разложение которого проходит более гладко, и остаток составляет 22,3%, что очень близко к теоретически рассчитанному значению 21,5%. При учете ошибки измерений 1,5–2,0% масса соответствует теоретически рассчитанной в уравнении (3).

В соли калия количество остатка после деструкции составляет 30,77% (рис. 1), то есть это существенно больше теоретически рассчитанного 25,4%, что также вызвано возможностью не полного сгорания углерода.

Наличие дополнительного экзопика на кривых ДТГА для солей натрия в температурном диапазоне $450\text{--}500^\circ\text{C}$ значительно превышает максимальные температуры разложения известных бис(салицилато)боратов, характеризует отличия синтезированных солей и может быть связано с возникновением новой фазы, не образующейся при термическом синтезе.

Наблюдаемое снижение температуры термической стойкости бис(салицилато)бората натрия, которое возникло между полученной экспериментально (330°C) и указанной в литературе (375°C) [7] и (353°C) [4], связано с различиями в скорости нагрева, при возрастании которой в одном и том же образце регистрируются более высокие значения температуры разложения [8, с. 17–21].

ИК-спектры бис(салицилато)боратов щелочных металлов сравнивались с известными данными для дисольвата (дигидрата) $\text{NaBSB} \times 2\text{H}_2\text{O}$ [7] и базой данных по ИК-спектроскопии [9]. Результаты соотношения значений волновых чисел, позволяющих идентифицировать полученные в результате синтеза соединения, приведены в табл. 1.

Анализ значений волновых чисел показал, что в условиях приготовления образца возможна обменная реакция катиона матрицы на катион образца. Это может стать причиной для весьма заметного смещения пиков в спектре. Для учета влияния обменного катиона на состав конечного продукта проведено ИК-спектроскопическое исследование индивидуальных образцов в матрице галогенидной соли с таким же катионом, как у соли изучаемого образца. Для

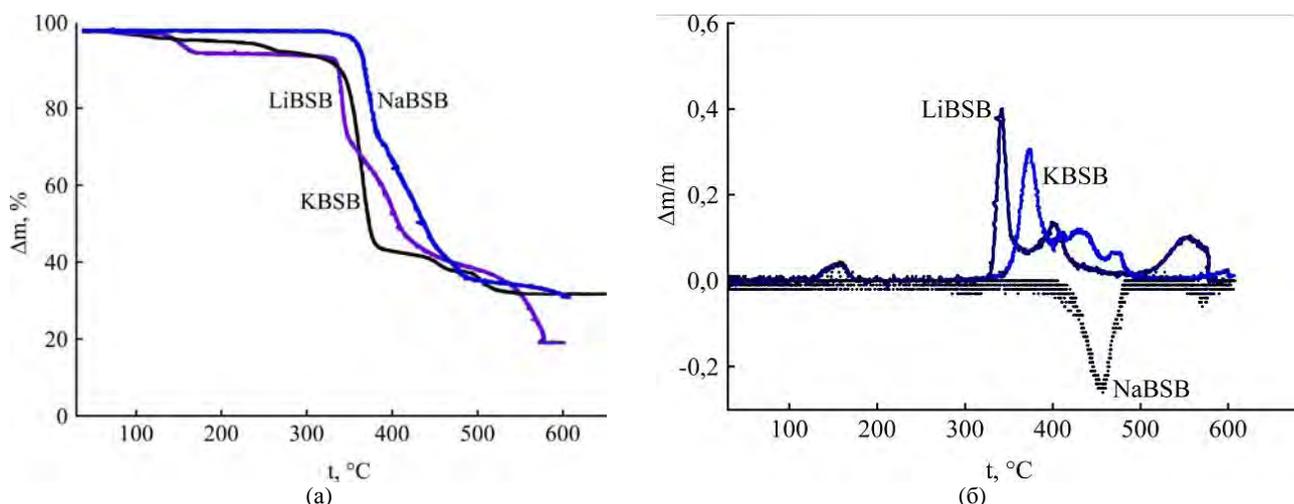


Рис. 1. Термогравиметрический анализ ТГА (а) и ДТГА (б) LiBSB, NaBSB, KBSB, полученных СВЧ – синтезом.

Таблица 1. ИК-спектры бис(салицило)боратов щелочных металлов

Компонент	ν (CO) и ν (CC)	ν_a (COO) и ν_s (COO)	ν (C–O–) и ν_a (B–O)/BO ₄	ν_s (B–O)/BO ₄
Салициловая кислота [6]	1685s, 1613	–	–	–
Салицилат натрия [7]	1597	1583, 1376	1250w	–
Борная кислота [7]	–	–	1220s	(834+815)m
NaBSB*2H ₂ O [7]	1672vs	1613 s, 1346s	1260 m, d	750s
NaBSB [7]	1690	–	1146	756s
NaBSB [9]	1680	1330	–	–
NaBSB (NaBr)	1712s	1607s, 1354s	1257s	755s
NaBSB (KBr)	1689s	1613s, 1351s	1251s	753s
KBSB	1682s	1614s, 1324s	1243s	746m
LiBSB(LiF)	1679s	1613s, 1353s	1246s	751m
LiBSB(KBr)	1673s	1614s, 1327s	1244s	758m
LiBSB*5AA	1667s	1612s, 1328s	1245s	763m
LiBSBx3N-MAA	1663s	1611s, 1328s	1245s	763m
AA	(1682) 1643 [9] 1672 [10]	–	–	–
N-MAA	1685	–	–	–

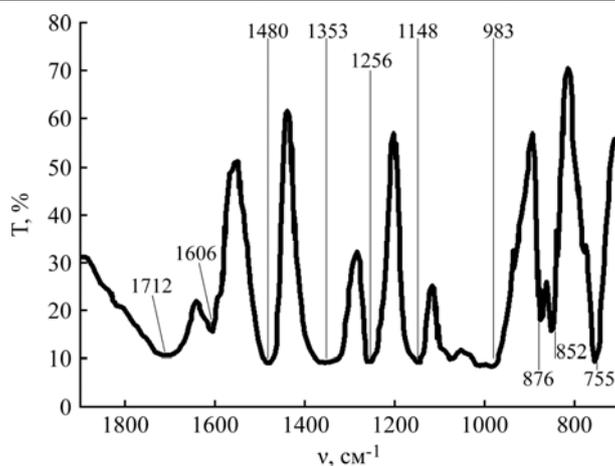


Рис. 2. ИК-спектр NaBSB в NaBr.

подтверждения этого явления сняты ИК-спектры NaBSB в NaBr и KBr, LiBSB в LiF и KBr (табл. 1). Особенно заметен сдвиг частоты ν (CO) 1712 (NaBSB в NaBr) (рис. 2) до 1689 см⁻¹ (NaBSB в KBr) и ν_s (COO) с 1353 (LiBSB в LiF) до 1327 см⁻¹ (LiBSB в KBr). Наличие подобных эффектов может указывать на образование

комплексов. Для подтверждения этого проведены ИК-исследования координационных соединений LiBSB с ацетамидом и N-метилацетамидом. Как и в случае LiClO₄ и LiBOB, вследствие координации LiBSB с ацетамидом происходит смещение частоты ν (C=O) с 1682(1672) до 1667 см⁻¹ [10, 11].

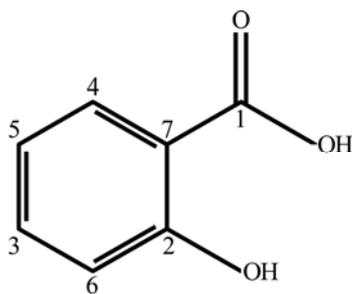


Рис. 3. Отнесение пиков в ^{13}C -ЯМР салициловой кислоты.

В случае координации с N-метилацетамидом смещение $\nu(\text{C}=\text{O})$ еще более существенно: с 1685 до 1663 cm^{-1} (это также может быть связано с большей концентрационной зависимостью частоты сдвига LiBSB).

ЯМР-исследования полученных соединений на ядрах ^{13}C и ^{11}B подтвердили наличие комплексообразования при применении микроволнового синтеза в системах с бис(салицилато)боратами щелочных металлов. Анализ спектров позволил отнести к аниону бис(салицило)бората один пик BSB $^-$ (-16 м.д.). Обнаружено отсутствие влияния радиуса катиона в ряду от лития к калию на положение линий спектра ЯМР ^{13}C и ^{11}B бис(салицило)боратного аниона, что позволяет предположить наличие бороцентрированного комплекса хелатного типа (рис. 3). Для аниона BSB $^-$ в спектре ^{13}C -ЯМР наблюдаются семь пиков. При 40,8 м. д. находится пик растворителя (ДМСО) (рис. 3 и 4, табл. 2). Вследствие комплексообразования пики сигнала углерода остатка салициловой кислоты смещаются в сторону более сильного поля, откуда имеем дополнительное доказательство получения бороцентрированного комплексного соединения. Примесей в спектрах как на ядре ^{13}C , так и на ядре ^{11}B не обнаружено, что с учетом погрешности метода говорит об их содержании менее 3%.

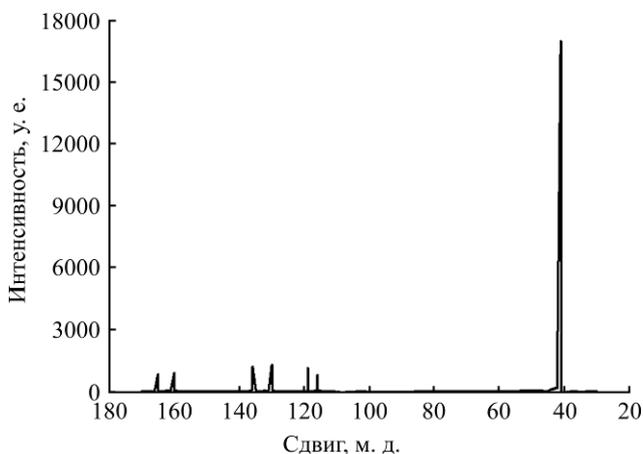


Рис. 4. Спектр ЯМР NaBSB на ядрах ^{13}C .

Таблица 2. Отнесение пиков в ^{13}C -ЯМР NaBSB

Сдвиг BSB $^-$ м. д.	№ атома	Сдвиг салициловой кислоты м. д.
165	1	172
160	2	162,5
136	3	135,22
130,5	4	129,72
120	5	120
119	6	117,7
116,5	7	109,5

ВЫВОДЫ

Синтезирован ряд бис(салицилато)боратов: лития, натрия, калия микроволновым и термическим способами нагревания. Микроволновым способом получен выход продукта, близкий к количественному, с малым содержанием примесей. Идентификация соединений и их чистота доказаны методами ИК- и ЯМР-спектроскопии и термогравиметрии. С помощью метода ИК- и ЯМР-спектроскопии установлена возможность образования бороцентрированного комплексного соединения хелатного типа с амидными растворителями.

ЛИТЕРАТУРА

- Zhao-Ming Xuea, Ke-Neng Wu, Bing Liu, Chun-Hua Chen. New Lithium Salts with Croconato-complexes of Boron for Lithium Battery Electrolytes. *J Power Sources*. 2007, **171**, 944–947.
- Xu Wu, Wang Li-Min, Nieman R.A., Angell C.A. Ionic Liquids of Chelated Orthoborates as Model Ionic Glassformers. *J Phys Chem B*. 2003, **107**(42), 11749–11756.
- Kaymaksiz S., Wilhelm F., Wachtler M., Wohlfahrt-Mehrens M., Hartnig Ch., Tschernych I., Wietelmann U. Electrochemical Stability of Lithium Salicylatoborates as Electrolyte Additives in Li-ion Batteries. *J Power Sources*. 2013, **239**, 659–669.
- Chunhua Ge, Lixia Wang, Lili Xue, Zhong-Shuai Wu, Hehe Li, Zailin Gong, Xiang-Dong Zhang. Synthesis of Novel Organic-ligand-doped Sodium bis(oxalate)borate Complexes with Tailored Thermal Stability and Enhanced Ion Conductivity for Sodium Ion Batteries. *J Power Sources*. 2014, **248**, 77–82.
- Taherzadeh Mousaviana R., Sharafia S., Shariat M.H. Microwave-assisted Combustion Synthesis in a Mechanically Activated Al-TiO $_2$ -H $_3$ BO $_3$ System. *Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials*. 2011, **29**(2), 281–288.
- Глоба Н.І., Присяжний В.Д., Діамант В.А., Потапенко О.В. Синтез бис(оксалато)борату літію. Пат. України № 90234, вид. 12.04.2010 р.
- Dursun A.K., Birgul Zumreoglu-Karan, Tuncer Hokelek. A Comparative Examination of Mono- and bis-chelate Salicylatoborate Complexes and the Crystal Structure of Layered Magnesium bis-salicylatoborate. *Inorg Chim Acta*. 2011, **375**, 236–241.

8. Уэдландт У. *Термические методы анализа*. М.: Мир, 1978. 527 с.
9. Накамото К. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. М.: Мир, 1991. 536 с.
10. Feng Wu, Renjie Chena, FanWu, Li Li, Bin Xu, Shi Chen, Guoqing Wang. Binary Room-temperature Complex Electrolytes Based on LiClO₄ and Organic Compounds with Acylamino Group and its Characterization for Electric Double Layer Capacitors. *J Power Sources*. 2008, **184**, 402–407.
11. Bin Xie, Lifei Li, Hong Li., Liquan Chen. A Preliminary Study on a New LiBOB/Acetamide Solid Phase Transition Electrolyte. *Solid State Ionics*. 2009, **180**, 688–692.

Поступила 26.01.15

Summary

The synthesis of Li-, Na-, K-, Rb- bis(salicylate) borates (LiBSB, NaBSB, and KBSB) was carried out by a microwave method. Application of the method allowed to shorten the synthesis duration 8–10 times and to obtain the product with the yield near the quantitative one. The purity of the product and the nature of impurities were checked by the thermogravimetric analysis. Additionally, the structure of compounds was confirmed by the IR and NMR spectroscopy. The IR spectroscopy has shown the effect of a complex formation of obtained salts with amide solvents. Through the IR- and NMR-spectroscopy, a possibility of the complexation of the boron-centered chelate compounds with amide type solvents is shown.

Keywords: nonaqueous solution, microwave-assisted synthesis, bis(salicylate)borates.

Моделирование воздействия внешнего неоднородного электрического поля на массообмен в конических капиллярах

И. Н. Карпович

*Национальный университет водного хозяйства и природопользования,
ул. Соборная, 11, г. Ровно, UA – 33028, Украина, e-mail: karpivan@ukr.net*

Выполнены расчеты потоков пара и пленочной жидкости под влиянием градиентов напряженности неоднородного электрического поля и давления в зависимости от радиуса и конусности капилляров для воды и этиленгликоля.

Ключевые слова: конический капилляр, жидкая пленка, неоднородное электрическое поле, массоперенос, пористое тело.

УДК 532.685:537.228

ВВЕДЕНИЕ

Перемещение жидкостей и газов внутри многих дисперсных природных и искусственных материалов происходит в пространстве сообщающихся пор. Тепло- и массообмен в капиллярно-пористых системах определяет кинетику многих технологических процессов. При этом важное место занимает межфазный перенос массы в пористых материалах, который сопровождается явлениями смачивания, растекания, сорбции и перемещения границы раздела фаз, обусловленными действием поверхностных сил. Для исследования механизма массообмена в пористой среде используют капиллярные модели различной сложности, которые позволяют получить надежные значения параметров тепло- и массообмена.

В теоретических исследованиях [1–4] неоднородное электрическое поле (НЭП) рассматривается как эффективный метод управления тепло-массопереносными процессами при взаимодействии различных поверхностей с жидкостями и газами. Особая роль отводится внешним полям высокой напряженности и неоднородности, в частности, полю коронного разряда (ПКР), способного заметно интенсифицировать процессы массообмена в дисперсных системах. Основные выводы развитой теории находятся в согласии с экспериментальными исследованиями влияния ПКР на испарение жидкостей из кварцевых капилляров, которые являются моделью пористых структур. Так, в работе [5] показано, что применение ПКР позволяет повысить скорость испарения воды из капилляров в 3–5 раз. Это объясняется тем, что внутри капилляра, помещенного в ПКР, неоднородность поля способствует добавлению к диффузионному потоку молекул пара электроконвективного потока. Вне капилляра разрядное поле действует как осушитель, понижая давление пара над устьем капилляра. Этот

эффект может быть вызван как экранированием капилляра в зоне коронного разряда избыточным пространственным зарядом большой плотности, так и сорбцией молекул пара на ядрах (ионах), возникающих в коронном разряде. Конвективное действие поля ведет к интенсивному перемешиванию парогазовой смеси, что улучшает отвод пара от устья капилляра.

Влияние ПКР на процесс испарения полярных жидкостей проявляется особенно заметно при высоких значениях относительного давления пара ($p/p_s \geq 0,80$). В этих условиях на стенках капилляра за отступающим мениском жидкости образуется полимолекулярная пленка. Если градиент напряженности поля совпадает с потоком испарения, под воздействием силового поля [3, 6] эффективная толщина смачивающей пленки увеличивается за счет подпитки ее из основного столбика капиллярной жидкости. Вытягиваемая толстая пленка в сильно неоднородном поле становится неравновесной. Это может быть вызвано адсорбцией ионов на поверхности капиллярной жидкости в ПКР, которая способна существенно изменять свойства поверхности раздела фаз [4]. Возникающие флуктуации толщины пленки приводят к ее смыканию и образованию перемычек, которые защемляют пузырьки паровоздушной смеси. После образования пузырьков наблюдается их продвижение в глубь капилляра, заполненного жидкостью, то есть жидкость по смачивающей пленке, которая покрывает участок капилляра между менисками пузырька, перемещается в область большей неоднородности поля ближе к устью капилляра. Таким образом, эффект диспергирования жидкого столбика с последующей электромиграцией полярной жидкости по стенкам капилляра к поверхности испарения обеспечивает высокую степень интенсификации процесса испарения.

В сложной и разнообразной геометрии порового пространства реальных капиллярно-пористых материалов преобладающую часть занимают конические и тупиковые поры [7]. Заслуживают внимания явления массообмена в условиях, когда поры заполнены жидкостью частично. Такие процессы имеют место, например, при увлажнении и осушении почвы, изготовлении и эксплуатации керамических изделий, пористых электродов, элементов тепловых труб, строительных материалов и конструкций. Механизм явлений, определяющих закономерности массообмена, с учетом как основных особенностей пористой среды, так и внешних воздействий, которые, в частности, могут создаваться силовым полем, изучен недостаточно. Поэтому цель настоящей работы – расчет потоков пара и пленочной жидкости под влиянием градиента напряженности внешнего НЭП и градиентов расклинивающего и капиллярного давлений в коническом капилляре.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Для анализа массопереноса рассмотрим модель элемента порового пространства в виде конического капилляра, частично заполненного жидкостью (рис. 1а). Мениски смачивающей жидкости имеют различную кривизну и разделены пузырьком воздуха. Поверхность капилляра на участке переноса между менисками покрыта смачивающими пленками, толщина которых $h(x)$ зависит от координаты x : $h_1 = h(0)$ и $h_2 = h(l)$, где $l \gg r$ – длина пузырька. НЭП высокой неоднородности может создаваться системой электродов «игла–пластина» (рис. 1б). Вычисления двухфазных потоков под действием внешнего НЭП проведем с учетом условия локального равновесия, которое обеспечивается равенством химических потенциалов молекул в пленке и паре в каждом сечении капилляра [8]:

$$P = \frac{RT}{v} \ln \frac{p}{p_s}, \quad (1)$$

где P – давление в пленке жидкости; T , p_s , $p = p(x)$ – температура, давление насыщенного пара и давление пара соответственно; R – газовая постоянная; v – молярный объем жидкости.

Как известно, кинетика переноса массы в дисперсных материалах определяется градиентами соответствующих потенциалов переноса. Уравнение Онзагера для плотности потока жидкости и пара во влагонасыщенном теле при наличии постоянного НЭП в изотермических условиях при отсутствии электроосмоса может иметь вид:

$$\vec{J} = -\lambda_m \nabla U - \lambda_e \nabla E, \quad (2)$$

где U – влагосодержание материала; E – напряженность электрического поля; λ_m , λ_e – коэффициенты изотермической и электровлагодиффузионной массопроводности соответственно.

Если поры заполнены жидкостью частично, перенос вещества происходит в виде пара и жидкости. Движущей силой диффузионного переноса пара является градиент парциального давления пара ∇p . Вязкое течение в пленке происходит под действием градиента капиллярного и расклинивающего давления ∇P . Используя уравнение Фика для диффузионного потока и уравнение гидродинамики тонких пленок [9] для пленочного потока, получим плотность потока массы в коническом капилляре без наложения поля:

$$\vec{J}_m = \vec{J}_1 + \vec{J}_2 = -\frac{Dvc}{RT} \nabla p - \frac{2\rho_1 h^3}{3\eta r} \nabla P, \quad (3)$$

где D – коэффициент диффузии пара; c – концентрация молекул пара; ρ_1 – плотность жидкости; η – ее вязкость.

Для описания электроконвективных явлений используют приведенную ниже систему уравнений (4), предложенную в монографии [3]:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \vec{v}}{\partial \tau} + (\vec{v} \nabla) \vec{v} &= \vec{g} - \frac{\nabla p}{\rho_1} - \frac{\eta}{\rho_1} \nabla^2 \vec{v} + \\ &+ \frac{\rho_e \vec{E}}{\rho_1} - \frac{\varepsilon_0 E^2}{2\rho_1} \cdot \nabla \varepsilon_1 + \frac{1}{2\rho_1} \varepsilon_0 \nabla \left(E^2 \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \rho_1} \right); \\ \nabla \vec{v} &= 0; \\ \nabla \vec{A} &= \frac{\rho_a}{\varepsilon_0 \varepsilon}; \\ \nabla \vec{i} + \frac{\partial \rho_e}{\partial \tau} &= 0; \\ \vec{i} &= \rho_e b \vec{E} + \rho_e \vec{v} - D \nabla \rho_e; \\ \nabla \times \vec{A} &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

где \vec{v} – средняя скорость движения жидкости; τ – время; g – ускорение свободного падения тела; ρ_e – объемная плотность заряда; ε_0 – диэлектрическая постоянная; ε_1 – диэлектрическая проницаемость жидкости; \vec{i} – плотность тока; b – коэффициент подвижности ионов в жидкости (газе).

Уравнение Навье-Стокса системы (4), кроме обычных факторов (давление, гравитация, вязкость), содержит и плотность электрических сил:

$$\vec{f}_e = \rho_e \vec{E} - 0,5 \varepsilon_0 E^2 \nabla \varepsilon_1 + 0,5 \varepsilon_0 \nabla \left(E^2 \rho_1 \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \rho_1} \right), \quad (5)$$

посредством которых электрическое поле воздействует на гидродинамику жидкостей. При

неполном насыщении (капилляр заполнен жидкостью частично) наложение НЭП вызывает электродиффузию пара в свободной от жидкости части капилляра и электромиграцию жидкости в пленке, которая покрывает стенки капилляра между менисками капиллярной жидкости. Плотность потока массы, вызванного действием НЭП, учитывая [2, 3], можно записать:

$$\vec{J}_e = \vec{J}_3 + \vec{J}_4 = \frac{Dp_e c}{kT} \nabla E + \frac{2\rho_1 h^3 \vec{f}_e}{3\eta r}, \quad (6)$$

где p_e – дипольный момент молекулы; k – постоянная Больцмана.

Дифференцирование соотношения (1) по координате x позволяет найти зависимость ∇P от ∇p и подставить в (3) вместо ∇P его значение, выраженное через ∇p .

Тогда плотность общего потока массы в коническом капилляре при наличии внешнего НЭП в выбранной системе координат (рис. 1) запишется в виде:

$$\vec{J} = -\frac{Dvc}{RT} \nabla p - \frac{2\rho_1 RT h^3}{3\eta vr} \frac{\nabla p}{p} + \frac{Dp_e c}{kT} \nabla E + \frac{2\rho_1 h^3 \vec{f}_e}{3\eta r} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2 + \vec{J}_3 + \vec{J}_4. \quad (7)$$

В дальнейших расчетах и рассуждениях будем использовать модули векторных величин. Давление в пленке складывается из капиллярного $P_k = -\sigma/r$, обусловленного ее кривизной, и расклинивающего Π , обусловленного действием поверхностных сил [8]. Толщину жидкой пленки определяем на основании экспериментальных изотерм расклинивающего давления $\Pi(h)$, полученных в работе [10] для пленок воды и этиленгликоля на поверхности цилиндрических кварцевых капилляров. Применяя аппроксимацию [11] $\Pi(h) = A/h^3$ ($A = \text{const}$), удовлетворительно описывающую известные экспериментальные данные, для давления в пленке получим:

$$P = -\frac{\sigma}{r} - \Pi = -\frac{\sigma}{r} - \frac{A}{h^3}. \quad (8)$$

Задавая радиус капилляра

$$r(x) = r_1 + \alpha x, \quad (9)$$

где $\alpha = (r_2 - r_1)/l$ – конусность капилляра, можно выразить $h(x)$ через $P(x)$. Замена $P(x)$ на $p(x)$ позволит найти решение уравнения (7) в виде $p=p(x)$.

Краевые условия уравнения (7) с учетом [12] имеют вид:

$$\begin{aligned} p_1 &= p(0) = p_s \exp(-2\sigma v / (r_1 RT)), \\ p_2 &= p(l) = p_s \exp(-2\sigma v / (r_2 RT)). \end{aligned} \quad (10)$$

При использовании условия локального равновесия, как было показано в работе [9], посто-

янной остается только сумма слагаемых в уравнении (7), в то время как величина каждого из них меняется по длине капилляра. Продифференцированное по координате x уравнение (7) решалось на ПК методом итераций. Для этого проводилась квазилинеаризация уравнения согласно [13] и находилось численное решение краевой задачи, то есть распределение $p = p(x)$. Точность решения контролировалась путем проверки условия

$$|(J_{n+1} - J_n) / J_n| < \delta, \quad (11)$$

где n – номер итерации и $\delta = 0,01$ – заданная относительная погрешность.

Из-за различной кривизны менисков ($r_1 < r_2$), ограничивающих пузырек паровоздушной смеси в капилляре, градиент давления пара будет положительным ($p_1 < p_2$). Поэтому первый и второй члены уравнения (5) отрицательны: первый определяет диффузионный поток молекул пара, а второй – обратный поток жидкости в пленке под действием градиента давления, обусловленного конусностью капилляра. Третье слагаемое, которое соответствует электродиффузионному потоку дипольных молекул пара, и четвертое, характеризующее электромиграцию жидкости под действием НЭП, при $\nabla E > 0$ будут положительными.

В проведенных вычислениях использованы табличные значения физических констант, которые отвечали заданной температуре. На участке l зависимость $E(x)$ принималась линейной, то есть $\nabla E = \text{const}$. При линейной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_1 от плотности диэлектрика ρ_1 в изотермических условиях выражение (5) преобразуется к виду $\vec{f}_e = \rho_e \vec{E} + 0,5\epsilon_0(\epsilon_1 - 1)\nabla E^2$. В связи с отсутствием корректных значений объемной плотности заряда ρ_e в капиллярной жидкости расчеты выполнены при $\rho_e = 0$. Учитывая эти условия, определялись как отдельные составляющие плотности потока, так и общий поток массы J .

Расчеты выполнены для двух полярных жидкостей с различной летучестью и вязкостью: воды и этиленгликоля. Зависимости J и отдельных составляющих потока от радиуса и конусности капилляров получены для значений ∇E от $3 \cdot 10^7$ до $3 \cdot 10^8$ В/м² при среднем значении $E = 10^6$ В/м.

Для воды принято (при $T = 293$ К): $D = 0,252 \cdot 10^{-4}$ м²/с; $p_e = 6,2 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; $c = 17,29 \cdot 10^{-3}$ кг/м³; $\rho_1 = 998$ кг/м³; $\eta = 10^{-3}$ Н·с/м²; $\nu = 18,06 \cdot 10^{-3}$ м³/кмоль; $\epsilon_1 = 78,3$; $\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3}$ Н/м; $p_s = 2,38 \cdot 10^3$ Н/м².

Для этиленгликоля: $D = 0,52 \cdot 10^{-5}$; $p_e = 7,4 \cdot 10^{-30}$; $c = 3,5 \cdot 10^{-3}$; $\rho_1 = 1113$; $\eta = 19 \cdot 10^{-3}$; $\nu = 55,77 \cdot 10^{-3}$; $\epsilon_1 = 38,7$; $\sigma = 46,1 \cdot 10^{-3}$; $p_s = 0,068 \cdot 10^3$.

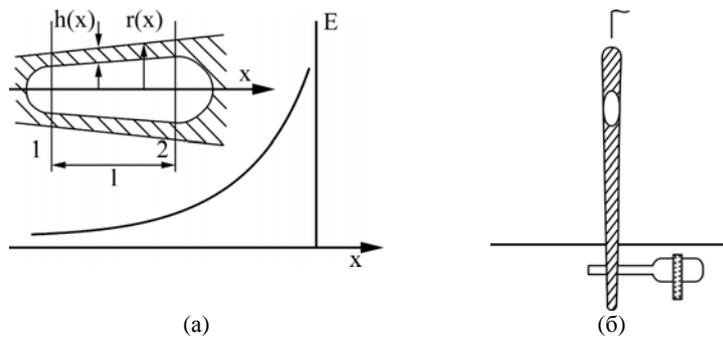


Рис. 1. Расчетная схема элемента порового пространства (а) и схема расположения капилляра (б) в неоднородном электрическом поле.

Отношение l/r менялось от 10 (для больших r) до 1000 (для малых r). В этих условиях, как было показано авторами [14], в капиллярах радиусов $r > 1$ мкм могут оставаться устойчивыми толстые (100–300 нм) метастабильные пленки жидкости. При увеличении длины пузырьков толстые пленки становятся неустойчивыми, что приводит к резкому снижению скорости массопереноса в НЭП.

При неполном насыщении капиллярно-пористых тел основным механизмом массопереноса является перемещение жидкости в пленках, которые покрывают стенки капилляров. В цилиндрических капиллярах радиусами 1–100 мкм пленочное течение может осуществляться под влиянием градиента силового поля [10], причем вклад потока пара в общий поток массы здесь не превышает 1%. В конических капиллярах, как известно, соотношение потоков выглядит по-другому: даже при отсутствии внешних воздействий имеет место поток J_2 жидкости в пленках, обусловленный разностью капиллярных давлений менисков с различными радиусами. Вклад потока J_2 в общий поток массы с увеличением конусности капилляров α возрастает, и при достаточно больших значениях α становится доминирующим [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Принимая поток J_2 основным (уравнение 7), влияние НЭП на массообмен в капиллярах с различной конусностью можно оценить отношением абсолютных величин $J/|J_2|$. На рис. 2 показаны зависимости этого отношения от конусности капилляра, рассчитанные для $x = l/2$. Величина каждого из слагаемых (отдельных потоков) в уравнении (7) меняется по длине капилляра. Постоянным остается только суммарный поток J .

Поток J_2 всегда направлен в узкую часть капилляра, то есть для избранной нами конфигурации внешнего поля $J_2 < 0$. С увеличением конусности α абсолютная величина потока J_2 возрастает. При $J/|J_2| = -1$ основным механизмом переноса является поток в пленках под дей-

ствием капиллярных сил. Например, для воды при $r_1 = 1$ мкм и $\alpha \geq 10^{-5}$ можно считать $J \approx J_2$ (рис. 2).

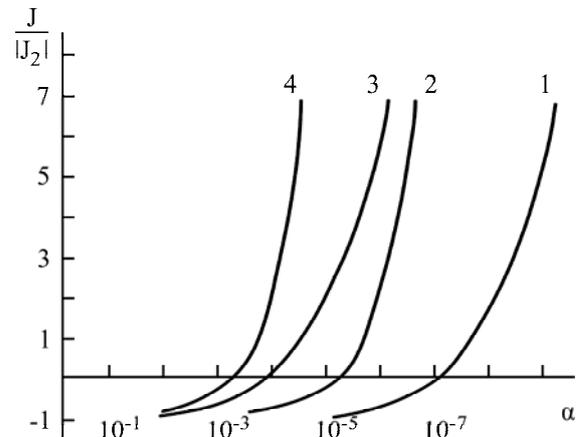


Рис. 2. Зависимости $J/|J_2|$ от конусности капилляров α для воды (1,3) и этиленгликоля (2,4): 1 – $r_1 = 1$ мкм, $l = 0,5$ мм; 2 – $r_1 = 10$ мкм, $l = 1$ мм; 3 – $r_1 = 40$ мкм, $l = 1$ мм; 4 – $r_1 = 50$ мкм, $l = 1$ мм; $E = 10^6$ В/м; $\nabla E = 10^8$ В/м².

С уменьшением конусности абсолютное значение потока J_2 стремится к нулю, следовательно, $J/|J_2| \rightarrow \infty$. В этих условиях вклад электромиграционного потока в пленках J_4 , вызванного действием НЭП, становится подавляющим – он в несколько раз превышает пленочный поток J_2 под действием градиента капиллярных сил. Отсюда, в частности, следует, что существенного ускорения массопереноса можно достичь как раз для таких жидкостей, когда градиент капиллярного давления мал (плохое смачивание, низкое межфазное натяжение, большие радиусы пор). Поле можно удерживать и перемещать в капилляре несмачивающую его жидкость при условии, что отрицательные значения второго слагаемого компенсируются положительными значениями четвертого слагаемого в уравнении (7). В то же время, меняя знак поля, можно препятствовать вхождению смачивающей жидкости в капилляры или ускорять этот процесс. Таким образом, применение НЭП создает возможность управления скоростью капиллярного массообмена в нужном для практики направлении.

Из рис. 2 видно, что с уменьшением радиуса капилляров более весомое значение приобретает конусность. Если при $r_1 = 40$ мкм для воды влияние конусности проявляется при $\alpha \geq 10^{-3}$, то при $r_1 = 1$ мкм – уже при $\alpha \geq 10^{-6}$. Это объясняется увеличением вклада потока J_2 в пленках в общий поток J при уменьшении среднего радиуса капилляров [15]. При других одинаковых условиях влияние поля более заметно на перемещение пленок воды, полярность которой ($\varepsilon_1 = 78,3$) по сравнению с этиленгликолем ($\varepsilon_1 = 38,7$) выше.

Расчеты показали, что для некоторого значения конусности $\alpha = \alpha_*$ суммарный поток массы $J = 0$, то есть поток пара J_1 , электродиффузионный поток J_3 и электромиграционный поток J_4 уравниваются обратным пленочным потоком J_2 . Такие циркуляционные потоки реализуются не в полностью насыщенных жидкостью пористых средах [16]. Поток массы под действием градиента капиллярного давления уравнивается потоком, вызванным действием силового (в данном случае гравитационного) поля. Локальная конусность капилляра α_* , которая соответствует условию $J = 0$, зависит от градиента напряженности поля и радиуса капилляра. Составленная программа позволяет найти ее значение.

В реальных пористых телах капилляры имеют переменный радиус. Поэтому пузырек воздуха, который перемещается в противоположном к градиенту напряженности направлении, может задержаться в месте расширения поры, если значения r , α и EVE таковы, что выполняется условие $J = 0$. Это означает, что количество влажного воздуха или пара, а следовательно, и влагосодержание пористого тела могут не меняться, несмотря на наличие градиента силового поля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные численные расчеты не позволили выявить влияние взаимодействия потоков пара и жидкости в капилляре. Учет влияния неаддитивности потоков, а также капиллярного антидавления [17], вызванного гистерезисом краевого угла (отличием наступающего и отступающего краевых углов менисков), позволит уточнить найденные решения. Тем не менее полученные результаты, в частности, зависимость обратного потока жидкости в пленках под действием градиента капиллярного давления от конусности капилляра, находятся в соответствии с данными работы [18], где исследовался механизм массообмена в коническом капилляре, погруженном в жидкость. Значения суммарного потока J в капиллярах с достаточно малой конусностью, рассчитанные по уравнению (7),

согласуются с экспериментальными данными [9], полученными при перемещении под действием НЭП смачивающих пленок воды в цилиндрических капиллярах.

В дальнейших исследованиях межфазного массообмена необходимо учитывать фактор электризации, объемную и поверхностную проводимость капиллярной жидкости, а также изменение свойств твердой поверхности в электрическом поле [4, 19]. Интересно оценить роль капиллярных волн на поверхности мениска и флуктуаций толщины смачивающей пленки [20, 21], способствующих ее неустойчивости. В связи с этим заслуживает внимания исследование явлений генерации и интенсивного развития автоколебаний столбиков капиллярной жидкости в высокоградиентном НЭП.

Таким образом, неоднородное электрическое поле способно оказывать заметное влияние на массоперенос в пористой среде при неполном насыщении ее жидкостью, что может стать основой для развития новых технологий. Применение НЭП для управления массообменом наиболее эффективно, когда обычные процессы протекают медленно, а также при использовании жидкостей с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью. Полученные результаты могут найти применение при разработке методики и режимов увлажнения, высушивания, капиллярного вытеснения жидкостей и растворов из пористого материала, экстракции веществ из полидисперсных капиллярно-пористых систем. В то же время рассчитанные параметры массопереноса могут быть использованы для решения задач тепло- и массообмена в неоднородной среде или уточнения полученных ранее решений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гросу Ф.П., Болога М.К., Болога Ал.М. *ЭОМ*. 2013, **49**(1), 20–29.
2. Панасюк А.Л., Панченко М.С., Старов В.М., Чураев Н.В. *Инженерно-физический журнал*. 1978, **35**(1), 93–100.
3. Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А. *Электроконвекция и теплообмен*. Кишинев: Штиинца, 1977. 320 с.
4. Жакин А.И. *Успехи физических наук*. 2013, **183**(2), 153–177.
5. Карпович И.Н., Чураев Н.В., Панченко М.С. *Инженерно-физический журнал*. 1981, **41**(6), 1049–1056.
6. Тамм И.Е. *Основы теории электричества*. М.: Наука, 1989. 616 с.
7. Аксельруд Г.А., Альтшулер М.А. *Введение в капиллярно-химическую технологию*. М.: Химия, 1983. 264 с.
8. Дерягин Б.В., Чураев Н.В. *Докл. АН СССР*. 1972, **207**(3), 572–575.

9. Дерягин Б.В., Нерпин С.В., Чураев Н.В. *Коллоидный журнал*. 1964, **26**(3), 301–306.
10. Карпович И.Н., Чураев Н.В., Панченко М.С. *Коллоидный журнал*. 1984, **46**(1), 114–118.
11. Чураев Н.В. Свойства смачивающих пленок жидкостей. В кн. *Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов*. М.: Наука, 1974. 81–89.
12. Киселева О.А., Старов В.М., Чураев Н.В. *Коллоидный журнал*. 1977, **39**(6), 1164–1167.
13. Беллман Р., Калаба Р. *Квазилинеаризация и нелинейные краевые задачи*. М.: Мир, 1968. 186 с.
14. Викторина М.М., Дерягин Б.В., Ершова И.Г., Чураев Н.В. *Докл. АН СССР*. 1971, **200**(6), 1306–1309.
15. Дерягин Б.В., Чураев Н.В. *Смачивающие пленки*. М.: Наука, 1984. 160 с.
16. Глобус А.М. *ДАН СССР*. 1965, **160**(1), 81–84.
17. Зорин З.М., Соболев В.Д., Чураев Н.В. *Коллоидный журнал*. 2001, **63**(2), 200–207.
18. Мигун Н.П., Шнип А.И. *Инженерно-физический журнал*. 2002, **75**(6), 145–150.
19. Болога М.К., Гросу Ф.П. *ЭОМ*. 2012, **48**(5), 93–103.
20. Карпович И.Н., Панченко М.С. *Инженерно-физический журнал*. 2006, **79**(5), 20–26.
21. Алиев И.Н., Мильвидский А.Р., Наумов И.А. *Инженерно-физический журнал*. 2002, **75**(5), 86–87.

Поступила 16.12.14

После доработки 14.09.15

Summary

Calculations have been made of the flows of vapor and a liquid film under the influence of the tension gradients of the inhomogeneous electric field and pressure depending on the radius and taper of the capillary for water and ethylene glycol.

Keywords: tapered capillary, liquid film, non-uniform electric field, mass transfer, porous body.

Фурье-Раман спектроскопическое исследование γ -облученных боросиликатов

А. А. Гарибов, С. З. Меликова, Н. Н. Гаджиева

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Б. Вагабзаде, 9, г. Баку, AZ1143, Азербайджанская Республика, e-mail: sevinc.m@rambler.ru*

Методом Фурье-Раман спектроскопии исследовано влияние γ -облучения на координационные соотношения атомов бора в кристаллической решетке боросиликатов. Показано, что при содержании B_2O_3 в составе $SiO_2 \sim 1,5$ масс.% γ -облучение малыми дозами $D_\gamma = 0,5-30$ кГр в боросиликатах приводит к переходу бора из тетраэдрического состояния в тригональное. Выявлено, что при $D_\gamma \leq 30$ кГр формируется радиационно устойчивое состояние боросиликатов с максимальным содержанием тригонально-координированных атомов бора.

Ключевые слова: Фурье-Раман спектроскопия, боросиликат, γ -облучение.

УДК 546.28:535.343.2

ВВЕДЕНИЕ

Боросиликатные материалы, характеризующиеся высокой термической и радиационной стойкостью, применяются в качестве конструктивных материалов в ядерных реакторах и диэлектрических материалов в микроэлектронике и волоконной оптике [1–3]. Боросиликатные пористые стекла используются также в качестве носителей катализаторов [4].

Свойства боросиликатных соединений определяются структурным состоянием бора в системе, который в зависимости от состава может изменять свое координационное состояние от трех до четырех. Варьирование концентрации бора в составе оксидов и изменение его координации позволяют в широких пределах управлять их свойствами, что представляет интерес с точки зрения использования боросиликатов в качестве перспективных материалов в радиационном материаловедении. Процесс изменения координации бора в стеклах определяется не только фактором количественного соотношения между ангидридом и оксидами, но и их природой [5–8]. Одним из способов изменения координации бора в боросиликатах является гамма (γ) облучение. Как показали проводимые нами спектрально-люминесцентные (ИК и РТЛ) исследования γ -облученных боросиликатов, при содержании B_2O_3 в $SiO_2 \sim 1,5$ масс.% облучение малыми дозами 0,5–30 кГр приводит к переходу бора из тетраэдрического состояния в тригональное [9–10]. При этом в спектрах ИК и радиотермолюминесценции (РТЛ) в полосах поглощения и кривых высвечивания четко проявляется перераспределение интенсивностей тетраэдрических и тригональных группировок [11].

Настоящая работа является продолжением цикла этих исследований и посвящена Фурье-Раман спектроскопическому изучению бороси-

ликатов с целью определения координационного положения атомов бора в исходных и облученных образцах.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы боросиликатов SiO_2/B_2O_3 синтезировались в кварцевых тиглях с твердофазным спеканием спрессованных таблеток порошков борного ангидрида B_2O_3 марки «осч», обогащенных изотопом ^{11}B (99,3%), кремнезема SiO_2 чистотой 99,99%. Толщина таблеток составляла $d = 2-4$ мм. Содержание B_2O_3 варьировалось от 0,5 до 10 масс.%.

Использование высоких температур при гипохимических процессах обычно повышает скорость твердофазных реакций, поэтому для предотвращения улетучивания борного ангидрида синтез производился в два этапа. На первом этапе тигли с таблетками помещали в печь, температура которой повышалась со скоростью 0,04 град/сек от комнатной до 873 К. При этой температуре образцы выдерживались 4 суток, после чего с такой же скоростью охлаждались до комнатной температуры. На втором этапе образцы подвергались гомогенизирующему отжигу при $T = 1173$ К в течение 5 ч.

Образование боросиликатов контролировалось дериватографическим и рентгеноструктурным методами [11, 14]. Для дегидроксилирования поверхности боросиликатов проводили дополнительную вакуумную обработку образцов при $P = 10^{-5}$ в течение 6 ч.

Равномерность распределения легирующего порошка B_2O_3 , то есть отсутствие в системе SiO_2/B_2O_3 связей В-О-В и наличие связей Si-О-В, анализировалась методом Фурье-ИК спектроскопии на спектрометре FT-640IR (Varian) при комнатной температуре. Пленки боросиликатов толщиной ~ 1 мм получены прессованием без связующего с плотностью $(5-8) \cdot 10^{-4}$ кг/см² и

вакуумированием в инфракрасной (ИК) и комбинационного рассеяния (КР) кювете при температуре 673 К. Для измерения образцов использовались Фурье-Раман спектрометр MultiRAM с возбуждающим лазером с длиной волны $\lambda = 1064$ нм и дисперсионный микроскоп Sentera (с возбуждающими длинами волн $\lambda = 532$ и 785 нм) (Bruker). Для получения качественных спектров КР определены оптимальные параметры – длина волны возбуждающего лазера и его мощность ($\lambda = 785$ нм, $W = 2\text{--}10$ мВт и $\lambda = 1064$ нм, $W = 20\text{--}300$ мВт). Проведено интегрирование полос поглощения в области длин волн $450\text{--}188$ см^{-1} . Изменения координации бора в боросиликатах прослеживались в области волновых чисел $2000\text{--}30$ см^{-1} . Для снятия спектров КР боросиликатных образцов выбирались наиболее однородные участки рельефа поверхности, вид включений которых находился в поле зрения оптического микроскопа Olympus.

Образцы облучали γ -квантами от изотопного источника ^{60}Co с мощностью дозы $dD_\gamma/dt = 0,33$ Гр/с. Поглощенная доза, определяемая дозиметром Фрикке, составляла $D_\gamma = 0,5\text{--}50$ кГр.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а,б приведены Раман-спектры пленок боросиликата с 1,5 масс.% B_2O_3 до (рис. 1а) и после гамма-облучения дозой 30 кГр (рис. 1б). Выбор образца с данной концентрацией борного ангидрида связан с тем, что именно в этом составе наиболее четко проявляются радиационные эффекты переизменения координации бора относительно кислорода. В спектре исходного необлученного $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ четко проявляются линии с максимумами 75,7; 103,4; 147,5; 225,10; 292,5; 408,6; 440; 502; 609,3; 654,4; 782,6; 770(сл); 782,6; 810,4; 938; 1078; 1150; 1254,4 и 2500 см^{-1} .

Поэтому в дальнейшем мы проведем сравнительный анализ Раман-спектров γ -облученных пленок боросиликата с массовым содержанием 1,5 масс.% B_2O_3 в составе SiO_2 . Сравнение спектров (рис. 1а,б) показывает, что основные структурные изменения происходят в областях $700\text{--}900$ и $1100\text{--}1400$ см^{-1} . Данный состав боросиликатов характеризуется наличием смещенных координаций бора относительно кислорода: так как полоса 810 см^{-1} обусловлена полносимметричным колебанием типа A_1 в бороксольных кольцах, построенных из треугольников BO_3 . Полоса же 782 см^{-1} связана с колебаниями группировок, в которых присутствуют тетраэдры BO_4 (рис. 1а,б) [12, 13–15]. Часть из полученных и численно обработанных фрагментов в спектрах КР в областях характерных колебательных полос

показана на рис. 2а. Как видно из спектров, с изменением поглощенной дозы боросиликата происходит перераспределение интенсивностей полос, относящихся к BO_3 и BO_4 группировкам. Так как с ростом поглощенной дозы от 10 до 30 кГр боросиликата интенсивность полосы с максимумом 810 см^{-1} растет, а интенсивность полосы 782 см^{-1} , наоборот, уменьшается (рис. 2а). Наиболее интересная картина наблюдается с широкой полосой 1254 см^{-1} (полуширина $\nu_{1/2} = 163$ см^{-1}): с ростом значения поглощенной дозы широкая полоса расщепляется на ряд узких полос (рис. 2б). Согласно данным [16–18], полоса при 1254 см^{-1} связана также с трехкоординированными группировками в составе $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$. С ростом значения поглощенной дозы наряду с широкой полосой при 1254 см^{-1} появляется еще одна сравнительно узкая полоса с максимумом 1330 см^{-1} ($\nu_{1/2} = 59$ см^{-1}). Наличие двух полос указывает на образование тригональных группировок разного типа и положения. Дальнейшее увеличение значения поглощенной дозы сопровождается образованием четко разделенных узких полос приблизительно одинаковой интенсивности. Наблюдаемая в спектре широкая полоса с максимумом 2500 см^{-1} , которая четко проявляется в спектре в спектральном диапазоне $4000\text{--}300$ см^{-1} , по-видимому, является обертоном полосы 1254 см^{-1} (данная часть спектра не показана). Наблюдаемые особенности изменений спектров КР облученных боросиликатов свидетельствуют об изменении координации бора в тетраэдрах BO_4 из четверного в более низкокоординированное тройное состояние, что связано с перераспределением объемных зарядов в $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$. Изменения спектра оканчиваются при поглощенной дозе $D_\gamma \leq 30$ кГр, когда завершается формирование устойчивого структурного состояния с максимальным содержанием BO_3 в составе SiO_2 .

Для выявления кинетических закономерностей изменения координации бора в составе SiO_2 были определены соотношения оптических плотностей полос 810 и 782 см^{-1} D_{810}/D_{782} в облученных боросиликатах с различным содержанием B_2O_3 (рис. 3). С этой целью получены зависимости изменения соотношения D_{810}/D_{782} от значения поглощенной дозы для случаев концентрации борного ангидрида 0,5 (рис. 3, кривая 1), 0,9 (рис. 3, кривая 2) и 1,5 масс.% (рис. 3, кривая 3). Было установлено, что с повышением содержания B_2O_3 от 0,5 до 1,5 масс.% доза, соответствующая началу линейной области дозовой зависимости, снижается с 12 до 6 кГр, а доза начала стационарной области насыщения уменьшается с 34 до 12 кГр. При этом величина

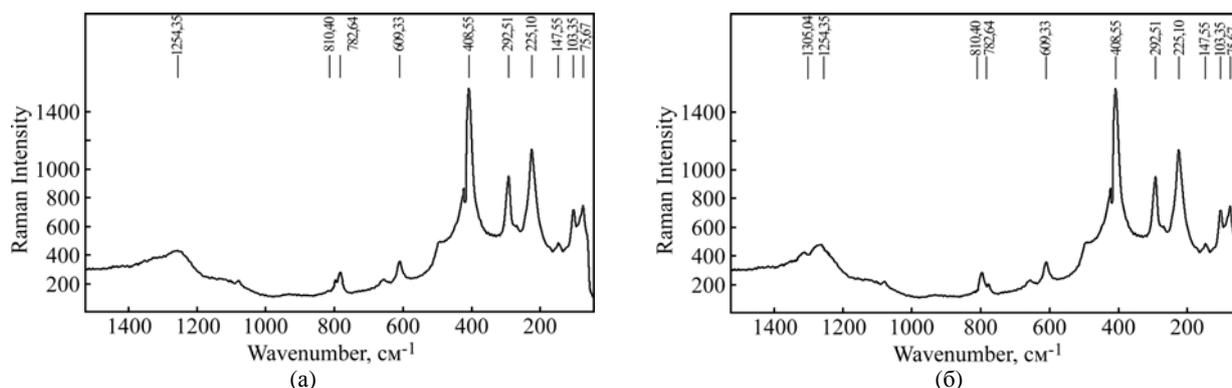


Рис. 1. Спектры КР боросиликата с массовым содержанием 1,5 масс.% B_2O_3 до (а) и после γ -облучения дозой 30 кГр (б).



Рис. 2. Численно обработанные фрагменты в спектрах КР в областях характерных колебательных полос.

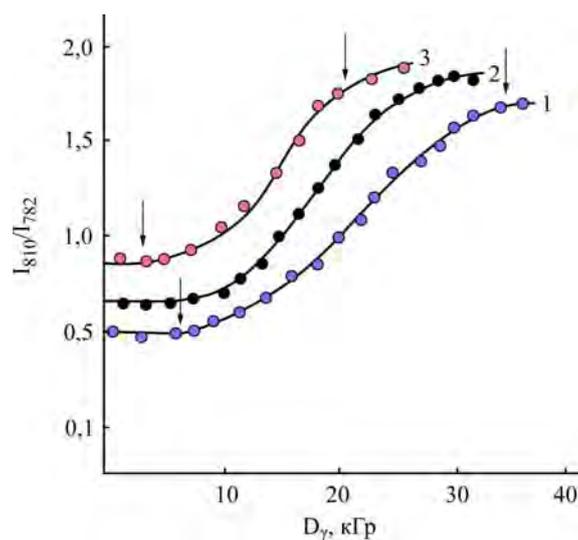


Рис. 3. Дозовые зависимости соотношения интенсивностей линий КР тригонально- и тетраэдрически-координированных атомов бора в боросиликатах с массовым содержанием 0,5 (1); 0,9 (2) и 1,5 масс.% (3).

D_{810}/D_{782} , то есть отношение концентраций тригонально- и тетраэдрически-координированных группировок, в области насыщения дозовой зависимости одинакова.

Сравнение рис. 2 и 3 показывает, что при малых дозах облучения доля тригонально-координированных атомов бора в образцах боросиликатов увеличивается в несколько раз. Максимальное содержание тригонально-координированных атомов бора в структуре облученных боросиликатов обеспечивает максимальный выход парамагнитных центров и максимальную интенсивность термолюминесценции. К тому же введение в состав силиката B_2O_3 в виде катионов

B^{2+} облегчает передачу энергии адсорбированным молекулам воды и, следовательно, увеличивает выход водорода. Таким образом, катионы B^{3+} создают дополнительные места для локализации дырочных центров, образовавшихся под воздействием γ -облучения.

ВЫВОДЫ

Данные Фурье-Раман-спектроскопии γ -облученных образцов SiO_2/B_2O_3 свидетельствуют, что боросиликаты, полученные твердофазным спеканием, являются индивидуальными соединениями со смешанной координацией бора, а не

механической смесью оксидов. Обнаруженные полосы поглощения при 1254 см^{-1} связываются с колебаниями мостиков Si-O-B. Предельная концентрация бора, замещающего кремний в кристаллической решетке боросиликата, соответствует содержанию 1,5 масс.% $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$.

Установлено, что облучение боросиликатов $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ малыми дозами γ -квантов ($D_\gamma = 0,5\text{--}50\text{ кГр}$) позволяет изменять координации бора в составе SiO_2 . При $D_\gamma > 30\text{ кГр}$ формируется радиационно стойкая стабильная структура боросиликата с максимальным содержанием тригонально-координированных атомов бора. Варьируя дозу γ -облучения, можно управлять изменением координации бора и получать радиационно структурированные боросиликаты с заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Koroleva O.N., Shabunina L.A., Bykov V.N. Structure of Borosilicate Glass According to Raman Spectroscopy Data. *Glass Ceram+*. 2011, **67**(11), 340–342.
2. McMillan P. Structural Studies of Silicate Glasses and Melts-applications and Limitations of Raman Spectroscopy. *Am Mineral.* 1984, **69**, 622–644.
3. Еремяшев В.Е., Трофимов Е.А., Аникеев А.Н., Загеев П.А., Амирова К.И. Влияние воды на структуру щелочных боросиликатных стекол. *Вестник ЮУрГУ*. 2012, (36), 24–28.
4. Toshiharu F., William B. Raman Spectroscopic Investigation of Sodium Borosilicate Glass Structure. *J Mater. Sci.* 1981, **16**(10), 2689–2700.
5. Manara D., Grandjan A., Nuville D.R. Advances in Understanding the Structure of Borosilicate Glasses: A Raman Spectroscopy Study. *Am Mineral.* 2009, **94**, 777–784.
6. El-Batal H., Ashour Ahmed H. Effect of Gamma Irradiation on the Electrical Conductivity of Ternary Borate Glasses. *Mater Chem Phys.* 2003, (3), 677–686.
7. Kowal T., Krajezyk I., Macalik B., Nierzewski K., et al. Some Effects in γ -irradiation in Sodaline Silicate Glasses. *Nucl Instrum Math Phys Res.* 2000, (7), 490–494.
8. Deriano S., Truyol A., Sangleboeuf J., Rouxel T. Physical and Mechanical Properties of New Borosilicate Glass. *Ann Chim-Sci Mat.* 2003, (2), 55–62.
9. Jin S.Yoo, Chin Choi-Feng, Donobue J.A. Gas-phase Oxygen Oxidations of Alkylaromatics Over Chemical Vapor Deposited Fe/Mo/borosilicate. IV. Effect of Supporting Matrix on p-xylene Oxidation. *Appl Catal A-Gen.* 1994, **118**(1), 87–101.
10. Florinskaya V.A., Pechenkina R.S. Application of Infrared Spectroscopy to the Determination of Silicate Structures. *J Struct Chem+*. 1960, **1**(1), 76–80.
11. Melikova S.Z., Garibov A.A., Gadzhieva N.N., Nadzhafov A.I. Peculiarities of Radiothermoluminescence of Gamma-irradiated Borosilicates. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2013, **49**(4), 326–330.
12. Khan V.P., Dmitriev B.F. Investigation of Boreberyllate Glasses by Infrared Spectroscopy. *J Appl Spectrosc.* 1972, **17**(2), 1062–1064.
13. Ефимов А.М., Михайлов Б.А., Аркатова Т.К. ИК-спектры боратных стекол и их структурная интерпретация. *Физика и химия стекла.* 1979, **5**(6), 692–701.
14. Gasanov A.M., Samedov E.A., Melikova S.Z. Influence of Structure on the Radiation-catalytic Activity of Borosilicate. *Reports of NAS of Azerbaijan.* 2003, **59**(5–6), 87–94.
15. Broadhead P., Newman G.A. The Vibrational Spectra of Orthoboric Acid and its Thermal Decomposition Products. *J Mol Struct.* 1971, **10**, 157–161.
16. Gezalov Kh.B., Gasanov A.M., Garibov A.A., et al. The Nature of Paramagnetic Centers in γ -irradiated Boron Oxides. *Phys Status Solidi A.* 1990, **117**, 57–60.
17. Gasanov A.M., Kerimov M.K., Melikov S.G., et al. ESR Study on Heterogeneous Processes in Irradiated $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}$ Systems. *J Radioanal Nucl Ch.* 1992, **157**(2), 385–392.
18. Abdukadyrova I.Kh. Radiation-induced Phase Transition of Quartz. *Inorg Mater+*. 2004, **40**(11), 1186–1190.

Поступила 05.01.15

После доработки 16.02.15

Summary

The Fourier-Raman spectroscopy methods were used to study the influence of γ -irradiation on the focal ratio of boron atoms in the crystal lattice borosilicate. It is shown that when the content of B_2O_3 in the composition of $\text{SiO}_2 \sim 1,5\text{ mass\%}$, the γ -irradiation in small doses of $D_\gamma = 0,5\text{--}30\text{ кГр}$ in borosilicates leads to a transition from the tetrahedral boron status into a trigonal one. It is demonstrated that at $D_\gamma \leq 30\text{ кГр}$ a radiation-stable state is formed with a maximum of the borosilicate trigonal-coordinated boron atoms.

Keywords: Fourier-Raman spectroscopy, borosilicate, γ -irradiation.

К 80-летию академика А.А. Жученко

С. Н. Маслоброд

*Институт генетики, физиологии и защиты растений АН Молдовы,
ул. Пэдурий, 20, г. Кишинев, MD-2002, Республика Молдова, e-mail: maslobrod37@mail.ru*



25 сентября 2015 года исполнилось 80 лет со дня рождения академика АН Молдовы, академика Российской АН, академика Всероссийской сельскохозяйственной академии Александра Александровича Жученко. В связи с таким знаменательным событием в Москве 24–26 сентября 2015 года состоялся Международный научный форум «Первые научные чтения, посвященные 80-летию академика А.А. Жученко», прошедший в русле злободневной темы «Мифы и реалии развития продовольственной безопасности России в XXI веке в условиях санкций и импортозамещения». Докладчики единодушно отметили непреходящее значение огромного творческого наследия академика Жученко для развития биологической и сельскохозяйственной науки России и других стран. Подчеркнули, что Жученко в самое трудное в политическом и экономическом отношении время во многом спас от развала российскую сельскохозяйственную науку и ее активы, а ныне его труды актуальны как никогда.

На форуме были рассмотрены вопросы адаптивной (природоохранной) стратегии сельскохозяйственного производства, его приоритетных направлений и достижений, что являлось предметом и результатом фундаментальных исследований Жученко. Впервые прозвучала мысль: Жученко – это Вавилов нашего времени. Пусть это даже завышенная оценка, но то, что известные ученые посчитали нужным поставить Жученко в один ряд с гениальным биологом Вавиловым, само по себе символично. В докладах ученые в основном касались периода деятельно-

сти Жученко в России, когда он был вице-президентом Российской сельскохозяйственной академии наук, заведующим кафедрой генетики Московской сельскохозяйственной академии имени Тимирязева, заведующим лабораторией рекомбинационной генетики Всероссийского НИИ сельскохозяйственной биотехнологии.

Но не менее ярким и значительным в деятельности Жученко был период работы в Молдавии – вначале директором Молдавского НИИ орошаемого земледелия и овощеводства (1967–1977 гг.), затем президентом Академии наук (1977–1989 гг.) и директором Института экологической генетики (1985–1989 гг.), созданного на базе Отдела генетики. Именно Молдавия – альма-матер Жученко как ученого и организатора науки, личности, безусловно, выдающейся, не побоюсь сказать, харизматической, пассионарной.

«С его приходом начался новый этап в жизни академии. Сейчас можно с уверенностью сказать, что это был этап советского периода, когда наука в Молдавии достигла пика своего развития. Будучи классическим представителем так называемой командно-административной системы (в лучшем своем проявлении), молодой президент идеально ей соответствовал. Авторитаризм, но одновременно и желание работать, огромная работоспособность, жесткость в решениях, но и создание условий для работы сотрудников (финансовых, организационных). Выражая интересы современного направления сельскохозяйственной науки, он сам рос как исследователь в

процессе развития академии, став в итоге видным ученым в области экологической генетики культурных растений и агроэкологии.

Для развития важного для экономики республики направления, возглавляемого им, он в максимальной степени привлек к сотрудничеству физиков, инженеров, представителей смежных наук. Чего стоит только создание «Биотрона» – современного агробιοлогического исследовательского комплекса, обеспечивающего мониторинг культурных растений в процессе их развития, создание и обработку огромного количества информации, что позволило вывести саму агробιοлогическую науку на новый уровень. «Биотрон» стал визитной карточкой академии. Одновременно достигли высокого уровня развития и другие направления исследований в области физики, электрических методов обработки материалов, биологических объектов и пищевых продуктов, химии комплексных соединений и органической химии, математики и др. Именно в этот период отмечается максимальное число публикаций молдавских ученых в журналах мирового уровня» (ava.md/analytics-commentary/014763-chetvertii-prezident.html).

Мне, сотруднику Отдела генетики АН МССР, а затем Института экологической генетики, посчастливилось быть очевидцем и участником «высоких зрелищ» того уникального периода в жизни академии.

Александр Александрович (Сан Саныч, как его называли хорошо знавшие его сотрудники) был кормчим большого академического корабля, где надо было одновременно оперативно и грамотно решать сложнейшие организационные и научно-производственные вопросы. Кроме того, в специфической научной среде самолюбий, амбиций и интересов умело пользовался апробированными политиками и руководителями методом сдержек и противовесов. Трудолюбие его было поразительным. К нему в наибольшей степени применимо выражение «гореть на работе». Не укладывалось в сознании, как он мог столько успевать, притом, что здоровье его не было отменным.

Резко выделяясь на фоне «среднестатистического ученого», никого не оставлял равнодушным, «цеплял», вызывая восхищение у одних, настороженность у других и неприятие у третьих. Причем первых было подавляющее большинство. Наиболее яркая черта его характера – активная деятельность, можно сказать, подвижность в самых разных сферах – организационной, административной, общественной, научной, издательской и просто житейской. Был «заряжен» масштабными идеями и замыслами. Не теряя из виду целое, был чрезвычайно внима-

телен к мелочам, деталям дела. Был въедливым, не стеснялся задавать вопросы, если чего-то не понимал, но и жестко спрашивал с тех, кому дело было поручено, и непременно добивался выполнения. На многочисленных планерках и совещаниях разного уровня (от общеакадемического до отдельной рабочей группы) обычно не только заслушивались сообщения общего порядка, но и выносились конкретные предложения, рекомендации и поручения. И все скрупулезно фиксировалось с неременной пометкой кому, что и на какой срок исполнения дается поручение. И попробуй только увильнуть! При этом просьбы сотрудников, обращенные к нему лично, он расценивал как поручения, которые он неукоснительно выполнял и на собраниях отчитывался о их выполнении, подавая тем самым пример ответственного и серьезного отношения к общему делу.

Что можно еще отметить в характере Жученко? Полное отсутствие формализма в принятии решений, нередко влекущих за собой самые серьезные последствия. Способность моментально схватывать суть вопроса или идеи, не важно, откуда это исходит – «сверху» или «снизу». И если это вписывалось в общую задачу и было полезно, тут же давался делу ход, невзирая на бюрократические условности.

Парадоксально, но Александр Александрович сумел «развернуться» в самую что ни на есть «эпоху застоя», охватившую период с 1964 по 1986 год. Это еще контрастнее демонстрирует его неординарность. Тогда большинство руководителей разных рангов, что скрывать, почивало на лаврах. Потом началась печально известная перестройка. А Александр Александрович затеял и действительно осуществил настоящую, истинную, созидательную перестройку в академической науке Молдовы, и прежде всего в сфере биологии.

За день он успевал переделать столько и малых, и больших дел, что мы просто диву давались, мы – это все, кто работал в академии и в нашем Институте. Дела его шли под знаком качества – настолько был компетентным при их постановке и реализации. А если чувствовал, что где-то «недоотягивает», не стеснялся учиться и все равно доходил до сути с помощью книг, личного общения со специалистами и тщательного додумывания. Часто практиковал «обкатку» новой идеи с эрудированными коллегами. В результате достигался консенсус, в котором побеждал вариант либо его личный, либо коллег, либо промежуточный. Не слишком преувеличу, если скажу, что Александр Александрович рос вместе с нами. Нынче многие аспекты нашей научно-исследовательской деятельности кажутся

понятными и само собой разумеющимися, но какой тернистый путь предстояло преодолеть, прежде чем они обрели статус «конституционно-сти»!

Жученко был очень строг и даже беспощаден к лодырям, прогульщикам, ко всем болтающимся без дела и болтающим, ко всем безответственным и не занимающимся своим прямым делом. Мог резко оборвать и даже прогнать с трибуны неуверенного, заикающегося докладчика или читающего доклад по бумажке, мог то же самое сделать за неряшливо выполненные иллюстративные таблицы и плакаты. Когда же он сам произносил речь, то тут слушателям нельзя было рисковать и быть невнимательными. Справедливости ради хочу отметить, что Александр Александрович – оратор прирожденный: он мог так увлечь слушателей своей речью, что те ловили каждое слово. И мог высоко и великодушно оценить хороший по форме и содержанию доклад сотрудника. Хочу похвастаться, что когда я сделал удачный аргументированный доклад с обоснованием темы исследований своей группы на «Биотроне», то в глазах Жученко резко повысил свой рейтинг.

При всей строгости и категоричности академик мог быть поразительно великодушным, способным к широким жестам. Вот какой был случай: я поставил в климатическую камеру «Биотрона» вместо «законной» кукурузы (согласно рабочей программе) саженец абрикоса, чтобы сравнить работу датчиков на разных объектах, но не успел вынуть злополучное «дерево» из камеры до прихода на «Биотрон» начальства во главе с Жученко. Меня на работе нет, а в камере – Бог знает что. И никто ничего не может объяснить. Жученко был вне себя. Мне грозило увольнение, если я разумно не объясню свои «фокусы». Пришлось объяснять где-то в 12 часов ночи (ждал, когда Жученко освободится, а он обычно засиживался на работе допоздна). В результате я был не только прощен, но и отвезен на его машине домой. Позже, когда в руководимой мной группе на «Биотроне» пошли положительные данные по биофизическому взаимодействию растений в ценозе, он сразу же после отчета присоединил к нашей группе менее эффективно работающую группу «Агрофитоценозы».

Чем мне запомнилось начало президентства Александра Александровича? Прежде всего, новостроем. Жизнь в нашей академии вмиг, как по мановению волшебной палочки, стала решительно преображаться. Начали строиться новые производственные здания, благоустраиваться институтские корпуса. Неузнаваемо преобразился главный зал заседаний в центральном «президентском» корпусе академии. Следует уточнить,

что в «расслабленный» застойный период финансовые фонды на новое строительство, как правило, учреждениями недоосваивались. Поэтому энергичное и разумное их использование президентом республиканской академии наук рассматривалось Москвой как весьма похвальное. Кстати, допускался и перебор средств за счет остающихся от хронического невыполнения планов по строительству других учреждений.

Я продолжу этот ряд воспоминаний, важный для характеристики Жученко как организатора выполнения его смелых идей. Александр Александрович выдвинул оригинальную концепцию гаметной и клеточной селекции растений (суть: судьбу взрослого растения можно генетически и физиологически проконтролировать и организовать уже с начального уровня развития организма – с клетки). Но для реализации идеи нужны помещения и рабочие места для сотрудников. И вдохновляемые Жученко наши сотрудники одновременно с подрядчиками стали строить здание Центра гаметной и клеточной селекции. Специально подчеркну: не будь у Александра Александровича этой «строительной» хватки, в академии немного успели бы построить.

Пользуясь своим высоким статусом (член ЦК КП Молдавии), академик умело преодолевал бюрократические рогадки и волокиту с утверждением правительством плана строительства и сокращением его сроков за счет внутренних резервов. Умел находить «ходы» по узакониванию в штате Академии наук несвойственных ей подразделений, которым, естественно, требуются помещения.

Особенно запомнилось строительство здания «Биотрона» Института экологической генетики и здания самого института. Они расположились в чистом поле, некогда принадлежащем Станции эфиромасличных растений, за городом Кишиневом, рядом с новым корпусом и теплицами Ботанического сада Академии наук. До сих пор я с умилением и грустью смотрю на плоды личного посильного труда, труда строителя, работающего под руководством мастера-производственника, – на каменную облицовку стен, на окна из темно-зеленого стекла, на вентиляционные трубы, на шины заземления. Мы тоже хотели скорее приступить к работе на новом месте и с новыми идеями. Поэтому и субботники, и обычные рабочие дни проходили с энтузиазмом.

В заключение «строительной темы» хочу сказать, что корпуса «Биотрона», Института экологической генетики, Института физиологии растений и Ботанического сада были флагманами будущего Академгородка – «хрустальной» мечты президента, мечты не эфемерной, манилов-

ской, а реально осуществляемой. Жученко знакомил всех нас с утвержденным Москвой генеральным планом строительства молдавского Академгородка. И под это непрерывным потоком централизованно шли финансы, материалы, оборудование и приборы. Президенту разрешено было закупать для Академгородка дорогостоящие приборы, в том числе из-за рубежа, за счет средств на капитальное строительство, недоиспользованных неакадемическими учреждениями республики.

Еще одним оригинальным шагом Жученко на поприще президента был организованный им – впервые в истории нашей Академии наук – публичный смотр научных достижений институтов, входящих в состав Отделения биологических наук. Это было нечто большее, чем просто выставка. Это была наглядная демонстрация того, какими теоретическими и практическими результатами своей деятельности за 16 лет существования Академии наук могут отчитаться ученые-биологи перед народом.

Жученко, конечно, хотел обозначить свое президентство с яркого и запоминающегося начала. Поэтому потребовал от сотрудников выложиться по максимуму и постоянно контролировал ход подготовки. И каждому из нас надо было выбрать и подать в концентрированной и в высшей степени наглядной форме самое выигрышное из всего сделанного. Каждому пришлось здорово потрудиться, стенды готовить, выполняя работу специалистов разного профиля.

Выставка проходила в главном академическом корпусе. Кто только ее не смотрел! Были и первые лица государства, и высокие научные гости, и школьники, и простые труженики полей (так позже произошло на «Биотроне»). После выставки стенды наших сотрудников долго еще продолжали висеть в лабораториях, добросовестно неся службу учебных и демонстрационных пособий. Впоследствии стенды очень помогли нам при выработке концепции «Биотрона».

Одним из первых свидетельств научно-организационной деятельности стало то, что из Тираспольского института Жученко привез и силовым решением внедрил в Институте экологической генетики такие растения, как томат, соя, перец, фасоль, арабидопсис и др. Нынче томаты и соя вместе с пшеницей занимают на полевых участках института огромные площади, что позволяет и науку продвигать, и получать прибыли. Оттуда же Жученко перевел в наш институт и лучшие научные кадры, обеспечив их жильем и работой.

Убедившись, что в Отделе генетики знают генетику всего около 15 процентов сотрудников,

устроил остальным разнос и заставил ходить на курсы повышения квалификации. Приказал развесить в каждой лаборатории хромосомные карты растений (мы выучили их назубок). Нашим учебником по прикладной (практической) генетике стала его монография «Генетика томатов», написанная еще в 1973 году. Это была первая в мире крупная монография по частной (практической) генетике сельскохозяйственных растений. Она сделала большой пролом в крепостной стене живучей «лысенковской» биологии, где напрочь отрицалась какая-то польза народному хозяйству от законов Менделя. Недаром Жученко в 1974 году был награжден за монографию Золотой медалью имени Н.И. Вавилова, причем был первым и до сих пор остается самым молодым ее получателем.

В орбиту интересов Жученко были втянуты и сотрудники других институтов Академии наук. Это особенно наглядно проявилось при создании «Биотрона» – уникального измерительного комплекса, в котором проводился автоматизированный съем информации с целых нетравмированных живых объектов, главным образом растений в регулируемых условиях внешней среды. Накануне академик поставил перед физиками задачу дать инструментарий, с помощью которого можно будет быстро, легко и наглядно показать, чем одно растение отличается от другого. И таким образом расширить характеристику (паспорт) сорта, вида, гибрида, линии с общепринятыми, «конституционными» признаками (всхожесть семян, длина вегетационного периода растений, их урожайность, конечная устойчивость к неблагоприятным факторам и др.). То есть к ним добавить признаки быстрой оценки, чтобы не дожидаться того времени, когда различия проявятся визуально. Используя такой базовый материал, можно будет резко ускорить селекционно-генетический процесс создания новых перспективных форм растений.

Так в Институте экологической генетики был налажен фитомониторинг – непрерывное, длительное слежение одновременно за несколькими процессами в растении и за условиями окружающей среды с помощью системы не повреждающих датчиков. Тут прежде всего помогли датчики водного потока в стебле, температуры и транспирации (испарения) листьев и другие, впервые в мире разработанные в лаборатории биокриобиологии Ленинградского агрофизического института (АФИ). Приобретенные нашими умельцами у ленинградцев и затем растажирированные в КБ биологического приборостроения, эти датчики составили основную исходную элементную базу автоматизированного съема информации с целых неповреждаемых

растений. Дополнительно были сконструированы новые типы датчиков (роста, фотосинтеза, дыхания и др.), благодаря чему лидерами фитомониторинга стали уже молдавские ученые.

Что принципиально важно в истории передачи эстафеты между АФИ и нами? При постановке задачи Жученко с самого начала настаивал на жесткой привязке измерительных средств к вычислительным комплексам. Это был неординарный шаг. Именно это позволило, во-первых, значительно обогнать время в техническом исполнении биологического эксперимента и, во-вторых, привлечь на свою сторону интеллектуальную элиту – кибернетиков, что немало способствовало успеху.

Вначале «Биотрон» назывался «Фитотрон-2», так как в Отделе генетики с 1980 года уже работал «Фитотрон-1». Его разработка, внедрение и опытная эксплуатация велась коллективами ученых и инженеров Лаборатории экологической генетики Отдела генетики, Отдела биологического приборостроения СКТБ Института прикладной физики АН МССР и Центра автоматизации научных исследований и метрологии АН МССР (учреждения – второе и третье – до Жученко не существовали в системе Академии наук).

«Фитотрон-2», перенявший опыт и наработки «Фитотрона-1», стал называться «Биотроном» с 1984 года, когда работать на нем пришли микробиологи и гидробиологи (собственно, к «Фитотрону» добавились «Зоотрон» и «Гидробиотрон»). Кроме того, «Биотрон» планировалось дополнить «Карпотроном», где объектами исследования по типу «Биотрона» должны были стать плоды многолетних деревьев, и «Изотроном» – автоматизированным комплексом для изучения жизнедеятельности растений с помощью короткоживущих изотопов. Кстати, наши сотрудники успели сделать обнадеживающие научные наработки по «Карпотрону» и «Изотрону».

«Биотрон», любимое детище Жученко, был для академических научных учреждений уникальным сооружением, даже если брать в масштабе не только бывшего Советского Союза, но и всей Европы и США. «Биотрон» был задуман и использовался не столько для выращивания живых объектов, сколько как лаборатория или инструмент быстрой оценки состояния объектов по их реакции на регулируемое в климатических камерах изменение внешних условий. Обслуживался он коллективом ученых и специалистов в области биологии, холодильной, электронной и вычислительной техники. Причем главной фигурой на Биотроне был биолог: он планировал опыт (цель, задача, методика), а осуществлять на практике помогали службы эксплуатации датчи-

ков, климатических камер и аналитических приборов.

По настоянию Жученко на «Биотроне» были созданы творческие группы (фактически лаборатории), в которые входили научные сотрудники из разных институтов. В группах выполнялись оригинальные темы, связанные с проблемами растениеводства, – адаптация (приспособляемость), рекомбинация (перераспределение генов) и агрофитоценоз (сообщество растений). В других группах изучались биогенность почв и экология гидробиоты (обитателей водоемов). Жученко дал специальное указание директорам институтов во все группы ввести по одному математику и биофизику за счет резерва Президиума АН МССР. Кстати, биофизика для нашей группы – выпускника политеха Сергея Шабалу, кибернетика по специальности, приобрели в самый последний момент – в день распределения. Александр Александрович спас для большой науки будущего ученого мирового уровня.

Я стал руководителем группы «Электрофизиология адаптации растений», выполняющей официальную тему «Биофизическая оценка адаптивных признаков сельскохозяйственных растений», то есть признаков устойчивости к различным факторам среды. При экспресс-оценке термоустойчивости семян и растений, кроме контактных биотроновских датчиков, для нас очень полезным оказался тепловизор. Прогноз биогенности почв и продуктивности посевов пшеницы делался также бесконтактно: путем регистрации оптического спектра отражения от объекта (растений пшеницы, сои и др.). Для этого за «Биотроном» на полевом участке был оборудован агрополигон с модельными посевами. На ферме, передвигающейся вдоль полигона по рельсам, был прикреплен автоматизированный спектрометр. Кроме того, мы выполняли хозяйственный договор с НПО «Космос» при Азербайджанской АН. В нашу задачу входили дистанционная (с помощью вертолетов) спектральная оценка состояния почв Азербайджана и отбор почвенных образцов для последующего их детального анализа в условиях нашего «Биотрона». Цикл работ по дистанционной оценке почвы и растений наша группа проводила совместно с группой директора «Биотрона» Н.И. Чиботару. Параллельно наша группа занималась стимуляцией роста и развития растений с помощью слабых токов. Этим делом был увлечен директор Института прикладной физики академик Б.Р. Лазаренко, и его увлечение передалось мне, его бывшему аспиранту. И как раз чувствительные датчики «Биотрона» (в особенности датчики биоэлектрических потенциалов) помогли быстро и успешно решить эту задачу.

При такой загруженности мне все равно не давало покоя любопытство. Пользуясь статусом замдиректора «Биотрона», стал втайне от начальства проводить на «Биотроне» опыты, отдающие мистикой. Плановая работа делалась большей частью днем, а ночью без свидетелей проводил под маркой испытания датчиков «хулиганские» опыты: проверял, как же растение реагирует на мысленное воздействие. Иными словами, проверял, не «навязывает» ли исследователь свою волю растениям, чтобы получить от них то, что пожелает; в этом, кстати говоря, заключена проблема, от которой просто так, походя, не стоит отмахиваться серьезному исследователю. Страшно было даже подумать, что было бы со мной, если бы об этом узнал Жученко! Представляете, датчики стали показывать, что растения действительно «чувствовали» мысль: у них ускорялся рост, усиливался фотосинтез, активнее бежали биотоки! Было от чего закружиться голове! Сколько в связи с этим было потом у меня ночных бдений, сколько желающих приходило инкогнито проверять на растениях свою силу «магов»!

Прошло время. Жученко уже работал в России. В 90-е годы он по приглашению президента Академии наук Молдовы приехал в Кишинев и навестил свой бывший институт. И когда директор Института решил пожаловаться на Маслоброда, которого всегда «заносит», то в ответ Жученко сказал: «ученому надо смотреть не только на землю, но и на небо». Так задним числом я получил от него прощение за все мои «фокусы».

Историю успехов «Биотрона» и Института экологической генетики, отмеченных на уровне АН СССР, можно документально проследить по событиям, происшедшим от начала создания «Биотрона» до последнего года пребывания Жученко в Молдавии.

13–15 сентября 1983 года в Кишиневе состоялась 40-я выездная сессия Совета по координации научной деятельности академий наук союзных республик. На ней обсуждалась роль республиканских академий наук, филиалов и научных центров АН СССР в выполнении Продовольственной программы и намечались пути дальнейшего увеличения вклада науки в достижение этой важнейшей народнохозяйственной цели. «Биотрон» тогда был еще младенцем, но его славное будущее уже просматривалось. Поэтому его почтили присутствием высокие гости, участники сессии: президент АН СССР академик А.П. Александров, вице-президенты АН СССР академики В.А. Котельников, Ю.А. Овчинников и А.Л. Яншин, руководители республиканских академий наук, отделений, филиалов

и научных центров АН СССР. Были здесь и ответственные работники ЦК КПСС, ЦК КП Молдавии, Государственного комитета СССР по науке и технике, хозяйственные руководители. «Биотрон» произвел на гостей огромное впечатление.

14–16 апреля 1988 года в Кишиневе работала комиссия Президиума АН СССР под руководством вице-президента АН СССР академика В.А. Котельникова. В ее составе были специалисты, наиболее авторитетные в области экологии и генетики. В своем заключении по экологии они отметили, что природоохранная экологическая тематика занимает видное место в деятельности институтов Академии наук МССР. В заключении по генетике они дали такую характеристику президенту нашей Академии наук. «Член-корреспондент АН СССР А.А. Жученко является одним из крупнейших ученых-генетиков. Он создал оригинальное научное направление по экологической генетике, разработка которого в созданном им Институте экологической генетики идет на передовом уровне мировой науки. Работы А.А. Жученко имеют большое значение для развития общей генетики, селекции, теории эволюции. Практическое значение работ А.А. Жученко связано с интенсификацией сельского хозяйства, природопользования и защиты окружающей среды от загрязнения».

5–7 июня 1988 года в г. Кишиневе на базе Института экологической генетики АН МССР состоялся Пленум Научного совета Отделения общей биологии АН СССР по проблемам экологии и антропогенной динамики биологических систем. Была одобрена деятельность учреждений Академии наук Молдавской ССР в области экологии и разработки научных основ адаптивной стратегии интенсификации растениеводства как альтернативного направления дальнейшего совершенствования аграрно-промышленного комплекса страны, отмечены приоритетность и высокий уровень научных исследований, проводимых в Институте экологической генетики АН МССР, в том числе по проблемам агрофитоценологии и агроэкологической картографии.

В 1988 году на Президиуме АН СССР был рассмотрен вопрос о деятельности Академии наук МССР за последнее десятилетие (1978–1987 гг.). С докладом выступил президент АН МССР, член-корреспондент АН СССР А.А. Жученко. В его насыщенном фактами докладе прозвучало, в частности, следующее: разработана долговременная программа развития АН МССР до 2000 г. В ней выделен ряд приоритетных направлений, и прежде всего, создание Биологического центра. Его строительство ведется на территории 400 га. Главная специфика

центра в том, что научно-экспериментальная база создается на основе проблемно-ориентированных информационно-измерительных комплексов, обеспечивающих съем больших массивов информации с живых объектов в регулируемых условиях среды, ее хранение и обработку. «Стратегия адаптивной интенсификации сельского хозяйства – глобальная идея, и это в буквальном смысле слова будущее нашей страны», – сказал выдающийся генетик Николай Иванович Дубинин при обсуждении доклада Жученко.

16 мая 1989 года вышло Постановление Президиума АН СССР и ЦК профсоюза работников просвещения, высшей школы и научных учреждений №60/28. В нем говорилось, что по результатам 1988 года Институту экологической генетики АН МССР присуждено Первое место и переходящее Красное знамя во Всесоюзном социалистическом соревновании научных учреждений АН СССР и Академий наук союзных республик. Переходящее Красное знамя 5 июля 1989 года вручил президент Академии наук СССР академик Г.И. Марчук.

Для жизненной и творческой позиции Жученко было характерно никогда не успокаиваться на достигнутом. Он шел вперед по пути непрерывного совершенствования и обновления научно-организационных замыслов и планов с ясным представлением перспектив, целей и средств их осуществления. Это отражено в Информационном отчете института за 1989 год. Приведу выписки из раздела «Заключение».

«1. Для развития исследований в области экологической генетики необходимо:

1.1. Провести коренную реконструкцию «Биотрона» с учетом последних достижений в области электронно-вычислительной техники, создания и регулирования микроклимата.

1.2. Обновить парк электронно-вычислительных машин, в том числе персональных компьютеров.

1.3. Организовать изучение опыта работы систем, аналогичных «Биотрону», в США, Франции, Австралии, Китае, Японии.

1.4. Создать временный творческий коллектив, включающий генетиков, электронщиков, специалистов в области конструирования сложной аппаратуры для биологических исследований, проектировщиков для разработки концептуальных схем расширения возможностей «Биотрона» как инструмента для биологических экспериментов.

1.5. Обеспечить сооружение в 1990 году блока 4 КБ биологического приборостроения для завершения работ по пуску «Изотрона» – автоматизированного комплекса для изучения жизнедеятельности растений с помощью короткожи-

вущих изотопов; организовать поставку для «Изотрона» трех климатических камер типа КТЛК 1250/1 и одной ЭВМ типа ДВК-3М.

1.6. Развить экспериментальную базу селекционных работ – создание тока, совершенствование систем хранения семян, приобретение малогабаритной сельскохозяйственной техники.

1.7. Создать базовую международную исследовательскую лабораторию агроэкологического моделирования и картографии в рамках программы фундаментальных исследований академий наук стран – членов СЭВ «Экология» (проблема «Сельское хозяйство и экология среды»), разработать ее статус; создать условия для работы и быта иностранных ученых; дооснастить Отдел агрофитоценологии вычислительными мощностями на базе персональных ЭВМ периферийными графическими устройствами.

1.8. Оформить статус Международного исследовательского центра для «Биотрона»; провести переговоры со странами-членами СЭВ о финансировании его на долевых началах».

Дорогие читатели! Разве не поражает грандиозность замыслов и планов нашего Александра Александровича? А ведь его задумки простирались вплоть до 2000 года. Вчитываясь в строчки «Заключения», поражаешься тому, до каких масштабов мог вырасти наш «Биотрон». Сейчас думаешь, неужели все это могло быть осуществлено? А ведь могло, потому что получалось то, что вначале казалось невероятным!

За 1981–1989 годы Академия наук организовала и провела в Кишиневе 12 международных и всесоюзных научных форумов, на которых были представлены результаты исследований по проблемам, поднятым Жученко. Среди этих форумов выделю два, одно лишь название которых имеет прямое отношение к «Биотрону»: Всесоюзная конференция «Приборное оснащение и автоматизация биологических исследований» (1981 год) и Всесоюзная конференция «Применение проблемно-ориентированных информационно-измерительных комплексов в эколого-генетических исследованиях» (1986 год).

Наш «Биотрон» кипел жизнью днем и ночью, был предметом гордости, о нем знали в США и Израиле, в Венгрии и на Кубе. Его демонстрировали по Всесоюзному телевидению, о нем снимали фильмы и рассказывали легенды. После 1991 года время разбросало ценные осколки «Биотрона» и Института экологической генетики по России и Западу. К счастью, сохранилось научно-техническое ядро «Биотрона» – группа Ю.Д. Тона и Э.И. Клеймана. Она постепенно нарабатывала авторитет постоянным усовершенствованием своей продукции и теперь у нее лидирующие позиции в мире по аппаратурному

обеспечению технологий фитомониторинга. Имеющая уже официальное название Phyto-Sensor Group, группа объединяет две компании – Bio Instruments S.R.L. и Daletown Company Ltd. и несколько внештатных экспертов. Bio Instruments S.R.L. – инженерно-производственная компания, находится в Республике Молдова. Daletown Company Ltd. – на Кипре, занимается бизнес-логистикой, финансированием разработок и производства. Итак, ядро «Биотрона» стало ядром Phyto-Sensor Group – надежной бизнес-корпорации. Молдавские разработчики создают самые современные конкурентоспособные фитомониторы, которые вышли на оперативный простор и могут работать не только в закрытых помещениях, но и с посевами в поле, управлять ирригацией, подачей удобрений и осуществлять другие агротехнические операции. Phyto-Sensor Group, по сути, продолжает международную научную миссию «Биотрона» Жученко.

Последнее достижение группы – Фитомонитор РМ-11z, обеспечивающий беспроводную систему фитомониторинга. В этой системе используются радиофицированные датчики. Они осуществляют регулярные измерения и сохраняют их результаты во внутренней памяти. С заданным интервалом времени каждый датчик пытается связаться с регистратором – компьютером с радиофицированным приемником. Если связь установлена, датчик передает всю необходимую информацию компьютеру, где она хранится, и далее может быть различными способами обработана и представлена.

Фитомонитор РМ-11z может быть рекомендован как дополнительный специализированный регистратор для профессионального применения в теплицах, садах и посевах большой площади, в частности, удаленных на большое расстояние от места расположения компьютеров. Фитомонитор снабжен радиоустройством для связи с датчиками, маршрутизаторами и адаптером, а также имеет выход в Интернет. Фитомонитор хранит данные на карте памяти, что обеспечивает практически неограниченный объем хранимой измерительной информации. Накопленные данные могут быть переданы в компьютер тремя способами: по радиоканалу, через Интернет и перемещением карты памяти в считывающее устройство компьютера.

Монитор фотосинтеза РТМ-48А работает в лабораториях «биотроновцев» – академика Г.В. Шишкану и чл.-кор. АНМ Н.С. Балаура. Отрадно, что фитомонитор производства Phyto-Sensor Group успешно работает в Молдове в тепличном комбинате «Холпарк» (с. Парканы). С помощью технологии фитомониторинга при выращивании огурцов удается получать прибавку урожая до 60–70 процентов.

Одним из лидеров в области разработки приборов для фитомониторинга является Израиль. Применение системы фитомониторинга в сочетании с оптимальным орошением позволило добиться высокой степени управления созреванием и урожайностью культур. Кроме того, эта передовая технология в сельском хозяйстве успешно используется в Нидерландах, Испании, в Китае.

В России фитомониторы молдавских разработчиков работают на одном из крупнейших в Европе тепличном комбинате «Майский» (г. Казань), выращивающем овощи. Промышленный сад «Гигант» (Краснодарский край) уже около 5 лет с успехом использует метод фитомониторинга для оптимизации режимов орошения, и каждый год наращивает количество площадей, оборудованных фитометрическими системами. Никитский ботанический сад начал осваивать несколько комплектов фитомониторной аппаратуры нашего производства.

Имея огромный научно-технический потенциал, «Биотрон» Института экологической генетики мог бы и дальше активно работать в опережающем режиме по планам, составленным во главе с неугомонным Александром Александровичем, а наш Академгородок находился бы на уровне лучших в мире в том широком понимании, в каком был задуман и в каком начал создаваться.

На юбилеях принято говорить о приятном. Поэтому с теплотой и благодарностью вспомним нашего Александра Александровича Жученко, с именем которого связано успешное развитие молдавской академической науки, и скажем спасибо судьбе, подарившей нам счастье быть его современниками, очевидцами и участниками его замечательных дел на ниве научного творчества!

Профессору Виорелу Филипповичу Гологану – 80 лет



Виорел Гологан родился 27 апреля 1936 г. в с. Яблona (ныне Глодянского района) Молдовы. Семилетнюю школу окончил в родном селе, а среднюю школу № 1 – в г. Бельцах. В 1952 году поступает на механический факультет Одесского политехнического института, после окончания которого работает инженером на ряде предприятий г. Витебска (Беларусь).

В 1960 году Виорел Филиппович возвращается в родную Молдову, где начинает работать на строящемся заводе «Электродвигатель», впоследствии «Молдавгидромаш». Поступает в аспирантуру Института прикладной физики АН МССР (научный руководитель – член-корреспондент, а затем академик АН МССР Ю.Н. Петров). В 1964 году темой диссертационной работы, а впоследствии основным направлением его научной деятельности была проблема износостойкости гальванических покрытий. В 1968 году успешно защищает диссертацию на соискание ученой степени кандидата (доктора) технических наук и в этом же году становится ассистентом кафедры ремонта машин Кишиневского сельскохозяйственного института.

В сентябре 1968 года переходит на преподавательскую деятельность в Кишиневский политехнический институт (ныне Технический университет Молдовы) в должности старшего преподавателя, а с 1969 г. заведующим кафедрой металлорежущих станков и инструментов. Проработал в этой должности 15 лет. Проходил стажировку больше одного года в Великобритании (1973 г., 1979–1980 гг., Университет Brunell). В 1990 году защищает диссертацию на соискание

ученой степени доктора habilitation технических наук. А с 1991 года в звании профессора вновь работает заведующим кафедрой Технического университета Молдовы. В 1989 году за разработку и серийное внедрение насосов специального назначения В.Ф. Гологан становится лауреатом Государственной премии МССР.

Профессор Виорел Филиппович Гологан с 2002 года работает в Институте прикладной физики АНМ в должности главного научного сотрудника Лаборатории электрофизических и электрохимических методов обработки материалов им. Б. Лазаренко. Его работы в области электрохимического материаловедения посвящены управлению свойствами электролитических покрытий путем оптимизации индуктивно-емкостных составляющих электролитической ванны, исследованию физико-механических свойств покрытий. Является автором двух монографий, 18 авторских свидетельств и патентов, более 160 научных работ. Под его руководством защищены 14 диссертаций на соискание ученой степени кандидата (доктора) технических наук. В период работы в Институте прикладной физики был руководителем ряда совместных работ в рамках проектов с зарубежными коллегами. Проводит работу как член редколлегии международных журналов «Электронная обработка материалов» (Surface Engineering and Applied Electrochemistry), «Трение и смазка в машинах и механизмах».

Сердечно поздравляем Виорела Филипповича с юбилеем и желаем ему новых творческих успехов.