

ГЕОРГИЙ ДУКА – ИЗВЕСТНЫЙ УЧЕНЫЙ И ВЫДАЮЩАЯСЯ ЛИЧНОСТЬ

Ион Гучак

Главный ученый секретарь Академии наук Молдовы,
бул. Штефана чел Маре, 1, г. Кишинев, MD-2001, Республика Молдова, ion.guceac@asm.md



*Наука есть наилучший
путь для того, чтобы
сделать человеческий дух
героическим.*

Д. Бруно

Человеческое общество – это высшая ступень организации живых систем. Общество выступает для личности одновременно как совокупность всех социальных условий ее жизни и как результат развития всех социальных групп.

Качественным показателем гражданской самодеятельности жителей той или иной страны является устойчивое состояние общественных связей и отношений. Реальная свобода личности становится возможной только в обществе подлинной демократии, где она обладает безусловным первенством по отношению к государству. В условиях гражданского общества особую роль играют личности, для которых характерны активность, целеустремленность, ответственность.

Отдельные социальные группы или общности – это совокупность индивидуальностей, в которых личность не растворяется, а проявляется и утверждается. Каждый человек играет в социуме свою неповторимую роль, выполняя ту или иную общественную функцию.

В статье пойдет речь о выдающейся личности, известной не только в Республике Молдова, но и далеко за её пределами, – о президенте Академии наук Молдовы, академике Георге Дуке. Это ученый, внесший огромный вклад в развитие национальной науки, обладающий способностью не только управлять собственной активностью и волей, но и реально отстаивать свободу и право выбора как свою, так и сограждан.

Высокий, статный, широкоплечий мужчина с умным, целеустремленным взглядом – от него веет силой и надежностью – таким я увидел Георгия Григорьевича в день нашего первого знакомства. Встреча состоялась на кафедре индустриальной и экологической химии по инициативе академика Дуки после избрания его на должность президента Академии наук Молдовы. Меня приятно удивило, что Георге Дука основал эту кафедру. На протяжении всей своей научно-педагогической деятельности да и сегодня он активно участвует в подготовке специалистов высшей квалификации – читает лекции студентам, является руководителем дипломных и магистерских работ. Эта деятельность позволяет ему отбирать лучших студентов для дальнейшей учебы в докторантуре и работы в науке. Под руководством академика Дуки было защищено 12 докторских диссертаций и две работы на соискание степени доктора habilitat.

В ходе беседы академик предложил мне занять ответственную должность в одной научной организации. Предложение я принял, но по независящим от нас обстоятельствам оно не было реализовано. И только в апреле 2008 года меня утвердили в должности начальника Управления по научной политике, менеджменту и мониторингу в сфере науки и инноваций Высшего совета по науке и технологическому

развитию Академии наук Молдовы. По предложению президента Академии наук Молдовы на IX Сессии Ассамблеи АНМ 11 декабря 2008 года я был избран на должность главного ученого секретаря АНМ.

Совместная работа с академиком Георге Дука позволила мне поближе познакомиться с ним, а также узнать некоторые подробности жизни этого удивительного человека.

Яркий представитель своего поколения, которое отличается стремлением как можно больше успеть сделать и узнать, будущий академик родился 29 февраля 1952 года в селе Копачень Сынжерейского района на севере Молдовы (недалеко от муниципия Бельцы) в семье педагогов. Отец Георгия – Григорий Дука – был преподавателем химии, замечательным и уважаемым в районе человеком. Мать – Нина Дука – работала учителем начальных классов. Теплая, творческая атмосфера этой трудолюбивой семьи помогла Георгию рано раскрыть, развить и реализовать свои способности. С юного возраста он проявляет большой интерес к химии, участвует во всевозможных олимпиадах (районных, республиканских и всесоюзных), занимая призовые места. Уже в восьмом классе Георге занял третье место на престижной Всесоюзной олимпиаде по химии. Это был значительный успех будущего известного ученого.

Первые успехи вдохновили Георге, и он решил посвятить свою жизнь химии – увлекательной, интересной и одновременно важнейшей для жизни человека науке. Окончив в 1969 году среднюю школу, он поступает на химический факультет Госуниверситета Молдовы. Талант, трудолюбие, а также прекрасное воспитание и отличное образование, полученные как в семье, так и школе, помогли юноше завершить учебу в университете с красным дипломом. Способного молодого специалиста направляют работать (лаборантом) на кафедру физической химии химического факультета Госуниверситета Молдовы. Именно на этой кафедре и началась научная и научно-педагогическая работа будущего ученого, педагога и государственного деятеля Георге Дуки.

Открывать тайны природы, использовать научные достижения на благо общества, страны и всего мира – самое, быть может, интересное и благородное дело на Земле. Людей, занятых научными исследованиями, по праву называют интеллектуальной элитой общества. В современной науке случайных людей нет – остаются лишь те, кто считает это своим призванием. Искреннюю любовь к науке Георгий Григорьевич испытал, ещё обучаясь на родном химфаке, который впоследствии действительно стал его вторым домом. В 1979 году, после трех лет докторантуры в Госуниверситете Молдовы, он успешно защитил диссертацию на тему “Cataliza oxidării acidului tartric și dihidroxifumaric” (“Каталитическое окисление винной и дигидроксифумаровой кислот”) и получил учёную степень кандидата химических наук. Спустя 10 лет научная деятельность кандидата химических наук была отмечена очередным успехом – в 1989 году в Одесском госуниверситете им. И.И. Мечникова он защищает диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук на тему “Mecanisme proceselor ecochimice din mediul acvatic” (“Механизмы экохимических процессов в водной среде”). Таким образом, научный интерес Георгия Дуки связан с двумя направлениями науки: кинетикой и катализом, а также защитой окружающей среды.

В 1983 году в соавторстве с рядом ученых (А. Сычев, К. Травин и Ю. Скурлатов) Георгий Григорьевич подготовил и издал монографию „Каталитические реакции и охрана окружающей среды”, ставшую настольной для специалистов в области охраны окружающей среды.

Окружающая среда – это то, что находится вокруг нас, и то, как она влияет на наше развитие. Если мы хотим, чтобы развитие было устойчивым, то есть удовлетворяло сегодняшние потребности, не ставя под угрозу возможности будущих поколений, страны должны заботиться не только об экономическом прогрессе, но и о защите окружающей среды.

Понимая необходимость обучения и пропаганды идей в области защиты окружающей среды для обеспечения более высокого качества жизни и устойчивого развития общества, Георге Дука организует в Кишиневе в 1985 году Первую международную школу по экологической химии, в которой приняли участие 150 ученых и специалистов из 15 стран мира.

К важнейшим достижениям академика Дуки, безусловно, относится создание им научной школы «Экологическая химия». Георгий Дука совместно со своими учениками развивает теорию окислительно-восстановительных процессов в окружающей среде, изучает механизмы окисления и восстановления компонентов в процессе формирования качества водных систем и продуктов виноделия. Под его руководством были разработаны современные технологии и методы, среди которых: технология физико-химической и биохимической обработки сточных вод, менеджмент отходов; получение лекарственных и косметических препаратов; уменьшение вредных выбросов в атмосферу; методы оценки химического риска в заболеваемости раком легких и желудочно-кишечного тракта; новые методы получения биологически активных веществ; экологический аудит; экологическое образование. Результаты исследований опубликованы в более чем 690 работах, в том числе в 67 монографиях и учебниках, изданных как в Республике Молдова, так и за ее пределами. Академик Дука является автором 133 патентов на изобретения,

многие из которых были отмечены премиями, золотыми и серебряными медалями на Международных салонах изобретений в Брюсселе, Женеве, Будапеште, Яссах, Москве, Лондоне, Софии, Пекине.

Стратегический ум, креативное мышление, характер и воля позволили Георгию Григорьевичу успешно продвигаться по карьерной лестнице. С годами он накопил научный, педагогический и управленческий опыт, постиг искусство управления коллективом. Активная жизненная позиция, четкая постановка целей и задач характерны для работы Георгия Дуки на всех занимаемых им постах: декана факультета экологии Государственного университета Молдовы (1992–1995); председателя Комиссии по культуре, науке, образованию и средствам массовой информации Парламента Республики Молдова (1998–2001); министра окружающей среды и территориального развития (2001–2004) и, безусловно, на посту президента Академии наук Молдовы (с 2004 г.).

Философы утверждают, что исторические личности являются не только практическими и политическими деятелями, но и мыслящими людьми, духовными руководителями, понимающими, что нужно и что своевременно. Такие личности не дают спокойно жить другим. Они всё время что-то придумывают, к чему-то стремятся, хотят что-то изменить, поменять, переделать. Такова их суть. Сильная личность – это человек, реализующий в своей жизни самостоятельное, идейное дело, основанное на его личной инициативе, за которое он несёт полную ответственность. Осознавая, что для зрелой правоспособной личности, радующей об общественном благе, одной из главных составляющих является её социальная роль, академик Дука решает повлиять на ход событий в нашей стране.

Поэтому в 1998 году, не оставляя научные исследования в области защиты окружающей среды, он становится кандидатом в члены Парламента Республики Молдова, участвует в выборах и побеждает. Коллеги депутата, зная Георгия Дуку как известного ученого, замечательного педагога и опытного руководителя, предлагают ему возглавить парламентскую Комиссию по культуре, науке, образованию и средствам массовой информации – кто, как ни ученый и педагог, знает специфику и проблемы этих важнейших для развития страны сфер деятельности.

Возглавив парламентскую комиссию, Георге Дука ставит перед собой задачу создания такой национальной правовой базы в области науки и техники, которая бы позволила качественно изменить ситуацию в этой сфере и консолидировала бы научное сообщество для решения актуальных проблем страны.

За время работы в Парламенте Республики Молдова Георге Дука участвовал в подготовке и продвижении более 25 законопроектов. Среди важнейших законов следует упомянуть: Закон о молодежи (№ 279 от 11.02.1999), Закон о доступе к информации (№ 982 от 11.05.2000), Закон об утверждении Регламента оценки и аккредитации учебных учреждений (№ 427 от 04.06.1999), Закон о государственной политике в области научных исследований и разработок (№ 557 от 29.07.1999), Закон о внесении дополнений в Закон о телевидении и радио (№ 1077 от 22.06.2000), Кодекс Республики Молдова о науке и инновациях (№ 259 от 15.07.2004) и т.д.

19 апреля 2001 года Георгий Дука назначается министром окружающей среды и территориального развития, в этой должности трудится до 5 февраля 2004 г. Как опытный и талантливый руководитель, он понимает, что успех в любой сфере деятельности в первую очередь зависит от квалификации, знаний, опыта и человеческих качеств сотрудников. Поэтому набирает команду профессионалов в соответствии с тремя направлениями работы министерства: экология, строительство, коммунальные услуги. По предложению министра правительство утвердило в качестве заместителей министра настоящих профессионалов, что и стало залогом успешной деятельности министерства в дальнейшем. Однако и сам министр активно участвует в решении многих важнейших проблем, таких как строительство газовой системы в населенных пунктах страны, рациональное расположение автозаправочных станций на природном газе с учетом научных и экологических аргументов, а не хаотично, как было до этого.

По инициативе министра для восстановления нормального водоснабжения и канализации, а также для обеспечения правильной работы этих объектов была разработана правительственная программа водоснабжения и водоотведения на 2003–2007 годы. Также был усовершенствован проект закона о коммунальной службе, который впервые предусматривал передачу систем водоснабжения и канализации в концессию, аренду или эксплуатацию гражданам Молдовы или зарубежным инвесторам.

Как министр окружающей среды и территориального развития и как известный ученый-эколог, академик Дука на протяжении нескольких десятилетий вносил и вносит свой значительный вклад в решение проблем защиты окружающей среды в стране.

На всех должностях, в том числе и в период парламентской деятельности, Георге Дука продолжал активно заниматься научной деятельностью, результаты которой принесли ему всемирное признание и известность. Благодаря научным достижениям в 1992 году Георге Дука был избран чл.-корр. Академии наук Молдовы, а в 2000-м академиком, а также стал членом ряда академий наук мира. Сего-

дня академик Дука является почетным членом Академии наук сельского и лесного хозяйства Румынии (2006), Национальной академии наук Украины (2009), членом Европейской академии наук и искусства (1999), членом Международной академии информатики (1999).

В 2004 году Георге Дука выдвигает свою кандидатуру на должность президента Академии наук Молдовы. Сила воли, решительность и твердость характера помогли ему убедить научное сообщество Республики Молдова в том, что он достоин этой должности и сделает всё возможное для процветания науки в нашей стране. 5 февраля 2004-го министр уходит в отставку, его избирают президентом Академии наук Молдовы.

Вступив в должность президента Академии наук Молдовы, Георге Дука получает возможность свободно реализовывать свои стратегические планы в области реформирования научной сферы. Свобода же предполагает выбор. Человек истинно свободен, когда делает этот выбор самостоятельно, без принуждения со стороны внешних сил, без навязывания ему чужого мнения. Соответственно главной целью Г. Дуки в качестве президента АНМ становится обеспечение автономного развития академии. Он также уверен, что доктрина усовершенствования АНМ как сложной системы фундаментальных и прикладных исследований обеспечит устойчивое развитие Республики Молдова. Достижение этой цели требует создания нормальных условий труда для сотрудников академии, повышения заработной платы и пособий персоналу, перехода на единую систему тарифов с приоритетными показателями, модернизацию и развитие материально-технической базы и т.д. Всего за три месяца провели инвентаризацию имущества АНМ - были оценены оборудование, институциональный и интеллектуальный потенциалы.

Параллельно началась разработка Кодекса о науке и инновациях. Он должен был стать главным документом, который регламентирует правовые отношения, связанные с разработкой и осуществлением государственной политики в области науки и инноваций, деятельностью в сфере научных исследований, инноваций и трансферта технологий, научно-технологической информации, аккредитацией организаций в области науки и инноваций. Под руководством академика Дуки кодекс был разработан и утверждён уже 10 июля 2004 года. Таким образом, благодаря настойчивости президента АНМ, при поддержке Парламента и Президента Республики Молдова, началась реформа в области науки и инноваций.

Одним из главных положений и преимуществ Кодекса о науке и инновациях является объединение научного сообщества Республики Молдова в единый орган по организации науки – Ассамблею Академии наук Молдовы. В состав ассамблеи входят действительные члены, члены-корреспонденты, доктора хабилитат, избранные на срок четыре года собраниями отделений, представляющих научное сообщество республики. Согласно статье 81 Кодекса, ассамблея утверждает политику Академии наук в области науки и инноваций и реализует стратегию этой политики; рассматривает и выносит решение по годовому отчету о результатах деятельности в области науки и инноваций в стране и деятельности подразделений Академии наук; рассматривает и утверждает стратегии, программы, направления, относящиеся к области науки и инноваций.

Георге Дука уже в течение восьми лет является президентом Академии наук Молдовы. За это время он доказал, что способен успешно возглавлять научное сообщество страны. Благодаря тактическим и стратегическим решениям и разработкам академика Дуки ускоренно развивается наука. Среди важнейших разработок следует отметить: стратегию развития науки и инноваций; перспективы усовершенствования научной деятельности; научные исследования и инновации как два основных императива для прогрессивного роста нашей страны; увеличение вклада научного сообщества в развитие общества, основанного на знаниях, а также увеличение вклада ученых в развитие Республики Молдова путём эффективного управления в области науки и инноваций.

Наш президент обладает способностью видеть перспективы идей и дел, возможностью найти неожиданное решение проблемы там, где не видят его другие. Анализируя большой объем разнообразной информации и рассматривая ее как бы со стороны, он способен расплывчатые идеи превращать в теорию, имеющую форму. Эти профессиональные качества позволили ему стать руководителем ряда государственных программ и международных грантов. С 2004 года (на протяжении четырех лет) Георге Дука был руководителем Государственной программы «Обработка и использование отходов винодельческой промышленности, а также получение новых продуктов». Цель этой программы – разработка и реализация технологий переработки отходов винодельческой промышленности для получения новых продуктов, конкурентоспособных как на отечественном, так и на зарубежном рынке. Эта программа объединила восемь творческих групп ученых и специалистов из различных научных организаций страны.

Успешная реализация этой программы воодушевила ее руководителя на участие в других программах, проектах и грантах, таких как Environmental Education Partnership Program promoted by the University of California, Riverside and State University of Moldova (1999–2003), Оценка химического риска при раке легкого (2005), Каталитические окислительно-восстановительные процессы в экологически чистых технологиях и окружающей среде (2006–2010), Photodegradation of the organic compounds in the aquatic systems (2008–2009) и т. д.

Проблемы качества воды, сохранения экосистем и здоровья человека – приоритетные для многих государств с 1993 года, со дня подписания резолюции ООН. Эти проблемы являются приоритетными и в нашей стране. В рамках указанных приоритетов задача научного сообщества республики состоит в разработке конкретных предложений по улучшению ситуации в этой области на основе результатов научных исследований. Для решения названной задачи в 2009 году Георге Дука вносит предложение о разработке государственной научной программы по проблемам управления водными ресурсами Молдовы, реализация которой позволит решить актуальные вопросы, связанные с качеством воды. Государственная программа рассчитана на три года и называется "Научные исследования и управления качеством воды". Возглавляет ее академик Дука. Программа объединяет тринадцать научно-исследовательских команд из различных учреждений и университетов Республики Молдова.

Современный этап общественного развития выдвинул на одно из первых мест идею повышения эффективности человеческого фактора, связанную с ростом его активной роли в жизни социума. Возникшая ситуация вызывает у академика Дуки беспокойство, связанное с проблемой привлечения молодых ученых для работы в научных организациях страны. Президент считает, что подобное состояние в науке недопустимо в принципе. Оно подрывает науку в ее основе, исключает профессиональную преемственность. Таким образом, проблема привлечения молодежи в науку, по мнению президента, – важнейший вопрос выживания науки, ее развития, перспектив и расцвета. В связи с этим предложил конкретные меры по привлечению молодежи для работы в научных организациях.

До 2008 года Молдова являлась единственной европейской страной, где не было лицей для обучения способных детей. В 2008-м по инициативе президента АНМ был создан первый в республике лицей для одаренных детей. В этом уникальном учебном заведении дети могут учиться и развивать свои творческие способности, здесь они обеспечиваются жильем (непосредственно на территории лицея) и питанием. Получают возможность развивать свои способности по одному из трех предложенных направлений – физико-математическое, биохимическое или гуманитарное. Независимо от того, какое направление выбрал ребенок, по желанию он может посещать дополнительные занятия и кружки. В отличие от других учебных заведений учащиеся лицея имеют уникальную возможность – доступ к лабораториям Академии наук, где под руководством ученых могут участвовать в научных исследованиях.

На данном этапе лицей имеет некоторые эталоны, которым стоит следовать: участие школьного совета в организации учебного процесса, система оценок, совместная работа с учеными Академии наук, использование системы Linux в качестве основной образовательной платформы. Всё вместе делает это учебное заведение особенным. С его помощью академик Дука надеется дать нынешнему поколению европейское образование, привить свободу мысли, действий и предоставить реальную возможность проявить себя не только в Молдове, но и за рубежом. Искреннее желание лицейстов стать исследователями, а также их стремление к знаниям вдохновило президента АНМ на учреждение уникальной стипендии «Академика Г. Дуки», которая выдается из личных средств академика.

Юным выпускникам Лицея АНМ, проявившим интерес к науке, предоставляется возможность продолжать учебу в Университете Академии наук Молдовы, созданном по инициативе академика Дуки. Главная цель данного высшего учебного учреждения страны – предоставление студентам конкурентоспособных знаний. Эта цель может быть достигнута на пути интеграции высшего образования, науки и инноваций при одновременном сохранении лучших академических и университетских традиций.

Георге Дука, думая о профессиональном и карьерном росте молодых, предлагает внести необходимые изменения в законодательные акты. В частности, для создания специальных условий участия молодежи в научной деятельности, в конкурсной системе научных проектов предусмотрена категория проектов для молодых ученых в возрасте до 35 лет. При этом молодые ученые имеют возможность участвовать и в других проектах: в рамках государственных программ, международных двусторонних проектов и т.д.

Очень важно, что реформирование научной сферы за годы президентства Георге Дуки обеспечило всех ученых (вне зависимости от места работы) равными условиями для участия в конкурсе на фи-

нансирование научных проектов, стимулируя одновременно развитие сотрудничества между научными организациями и вузами страны.

Возрастание роли науки в жизни общества идет параллельно ее собственному бурному прогрессу, причем во взаимодействии науки и производства последнему принадлежит, безусловно, решающая роль. Увеличение общей суммы знаний оказывает мощное влияние на структуру науки, поскольку требует все большего разделения труда между учеными. От уровня развития науки зависит уровень развития техники, производства, орудий труда, а также мастерства, знаний и умений людей, а значит, прогресс науки затрагивает в целом все основы общественной жизни – экономический базис и надстройку. За наукой – будущее нашей цивилизации. Осознав всё это, президент Академии наук Молдовы Георге Дука вносит огромный вклад в продвижение национальной науки на международном уровне.

В 2005–2008 годах по настоянию президента АНМ был подписан ряд двусторонних соглашений с ИНТАС и аналогичными организациями и научными фондами Австрии, Польши, Турции, Беларуси, Украины, Китая. Также было расширено сотрудничество с финансовыми структурами и фондами других стран, с Научным комитетом НАТО, Европейской комиссией, Международным агентством по атомной энергии, ICSU, STCU, МААН, ALEA и т.д.

Выдвижение личности обусловливается и потребностями общества, и личными качествами этой личности. Отличительная черта подлинных государственных деятелей состоит именно в умении извлекать пользу из всего, а иногда даже в умении использовать роковое стечение обстоятельств на благо государства. Именно благодаря стараниям президента АНМ в 2011 году Молдова официально становится ассоциированной страной РП7 – Седьмой рамочной программы Европейского союза.

11 октября 2011 года в Брюсселе комиссар Европейской комиссии по исследованиям, инновациям и науке Маэр Джорджиган-Квин (Máire Geoghegan-Quinn) и академик Георге Дука подписали Меморандум о взаимопонимании между ЕС и Молдовой об ассоциации Республики Молдова к Седьмой рамочной европейской программе РП7. В соответствии с Меморандумом с 1 января 2012 года Республика Молдова является полноправным членом Европейского исследовательского пространства. Это позволяет ученым и специалистам нашей страны равноправно участвовать во всех конкурсах, организуемых в рамках РП7, и таким образом стать участником европейской сети ученых, бизнеса и политики, в которой определены европейские цели и приоритеты в области исследований и инноваций, а также использовать потенциал европейской науки для решения внутренних проблем.

Деятельность руководителя предполагает способность глубокого теоретического обобщения состояния внутренней и международной обстановки, общественной практики, достижений науки и культуры в целом, умение сохранять простоту и ясность мысли в невероятно сложных условиях социальной действительности и исполнять намеченные планы. Мудрый руководитель умеет зорко следить не только за общей линией развития событий, но и за многими частными обстоятельствами. Он должен вовремя заметить изменение в соотношении социальных сил, прежде других понять, какой путь необходимо избрать, как превратить в действительность назревшую историческую возможность. Таким руководителем является Георге Дука, высокообразованный специалист с богатым опытом, обладающий редким качеством вырабатывать и принимать нужные решения.

Благодаря великолепным организаторским способностям, терпению, умению понимать людей академику Дуке удалось создать удивительно слаженный, дружный и профессиональный коллектив, вместе с которым он превратил АНМ в истинный центр по организации и развитию науки в Республике Молдова.

Благодаря трудолюбию и полной отдаче науке труды Георге Дуки были оценены на самом высоком уровне. Он стал лауреатом ряда премий и медалей как национального, так и международного значения: кавалер Ордена за изобретения (Бельгия, 2003), кавалер почётного ордена Креста Командоров (Польша, 2004), золотая медаль «Savantul Anului 2005» АНМ, орден Республики Молдова «Gloria Muncii» (2007), обладатель премии «Socrate» (Оксфорд, 2007), премии примэрии Ясс (2010) и др. Академик Дука обладает также званием Doctor Honoris Causa Университета «Gh. Asachi» (Яссы, 2000), Гуманитарного кагульского университета (2001), Тираспольского государственного университета (2011), Государственного университета физического воспитания и спорта (2011), высшей государственной наградой Молдовы «Ordinul Republicii» (2011).

Сила, энергия бытия и самоутверждение народа требуют единства. В свою очередь единство народа нуждается в выдающихся личностях, выражающих волю и государственный дух граждан. Такими качествами обладает президент Академии наук Молдовы – академик Георге Дука, достойный представитель нашего народа.

FABRICATION OF BIOMIMETIC WET ADHESIVE PADS WITH SURFACE MICROSTRUCTURES BY COMBINING ELECTROFORMING WITH SOFT LITHOGRAPHY

Kun Wang^{*}, Bin He^{**}, Ming-he Li^{**}, Yun Ji^{**}

^{*}*College of Mechanical Engineering, Tongji University,
rd. Siping 1239, Shanghai, 200092 PR China, kunwang@tongji.edu.cn*

^{**}*College of Electric and Information Engineering, Tongji University,
rd. Siping 1239, Shanghai, 200092 PR China, hebin@tongji.edu.cn*

Biomimetic adhesive pads, which include seta adhesive pads and wet adhesive pads, are compelling to be applied for a climbing robot. A novel approach for fabricating biomimetic wet adhesive pads with surface microstructures by combining electroforming process with soft lithography is proposed in this paper. According to the principle of wet adhesive of insects' pads, the mechanism of wet adhesion is analyzed. Polydimethylsiloxane wet adhesive pads with surface microstructures with the width of 100 μm and height of 25 μm have been obtained experimentally. A series of testing experiments have been carried out to prove that microstructures on the surface of pads fabricated by the proposed technique can effectively improve the wet adhesive ability.

УДК 62-5

INTRODUCTION

Adhesive ability is one of the most important issues for a climbing robot. There are four usual types of adhesion mechanisms used in a climbing robot: vacuum, magnetic, viscous, and electric (static electricity). However, their disadvantages limit the area of applications. Vacuum adhesion is unobtainable in the vacuum environment, viscous adhesive will fail to stick to a surface after several tries, magnetic adhesive can only be used to metals, the range of power of static electricity in adhesion is limited.

Biomimetic adhesive pads that are inspired by representatives of reptiles and insects, such as geckos, crickets, ants and beetles, have strong and stable climbing ability, regardless of the roughness of the contact surface. Biomimetic adhesive pads, which include seta adhesive pads and wet adhesive pads, are compelling to be applied for a climbing robot.

There is certain progress in the investigations of the mechanism of the insect adhesion. Kellar Autumn and his partners [1] found out that the surface of foot pads of many seta adhesive representatives of reptiles and insects, such as geckos, flies and beetles, is covered with micro scale or nano scale setae, and seta adhesive power mainly comes from the van-der-Waals force. The adhesion mechanism of wet adhesive insects, such as ants, stick insects, crickets, is also investigated [2–4]. Wet adhesive insects' foot pads covered with the planar microstructure are soft and can copy the shape of the wall surface under preload conditions [2–3].

At the same time, the fabrication technology of biomimetic adhesive pads has been carried out based on carbon nanotube growth and mechanical micromachining [5]. Chemical vapour deposition was successfully used to obtain the high density carbon nanotube arrays with the width of 50–500 μm so as to fabricate biomimetic seta adhesive pads [5–6]. Still, most of biomimetic pads that were produced by materials with high elastic modulus (such as carbon nanotubes) generally require a large pressure (or preload) to achieve an effective contact, so this technology of fabricating biomimetic seta adhesive pads cannot be applied for fabrication of biomimetic wet adhesive pads. Moreover, in certain cases, slanting moulds were machined by mechanical micro cutting, and millimetre scale slanting polyurethane seta arrays with the adhesive intensity of 0.24N/cm² were fabricated by micro moulding [7–8]. However, materials distortion in mechanical micro cutting limits the application of this technology in fabricating microstructures. Besides, biomimetic wet adhesive pads without microstructures have been investigated by traditional mechanical technique [11].

The present paper is focused on developing a novel approach for fabricating biomimetic wet adhesive pads with surface microstructures by combining two technologies of micro fabrication, in which Cu molds are machined by electroforming, and polydimethylsiloxane (PDMS) biomimetic pads are obtained repeatedly by the soft lithography replication in Cu molds. The biomimetic wet adhesive pads obtained by the proposed technology were experimentally demonstrated to improve the wet adhesive force in comparison with the adhesive ability of pads without surface microstructures.

MECHANISM OF WET ADHESION

It was found out that the pads of insects (such as ants and stick insect) can generate adhesive force, which is several times their own weight [9–10]. Fig. 1,*a* is the amplificatory photo of a wet adhesive pad of the stick insect [2]. It was also revealed that when this kind of insects are climbing up the wall, their smooth pads would secrete to form a layer of a thin liquid film between the pad and the contact surface (the thickness of the film is smaller than several microns), as shown in figs. 1,*b,c* [2]. Their pads, compared with the insects' seta adhesive pads, are covered with well-regulated geometrical planar microstructures on the surface of wet adhesive insects' pads, as shown in fig. 1,*d* [10].

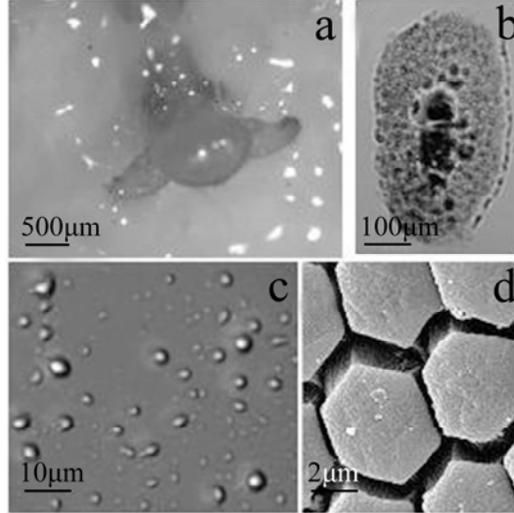


Fig. 1. Photo of pad and secretion of stick insect. (a) appearance of pad, (b) footprint of pad, (c) secretion, (d) microstructures of pad

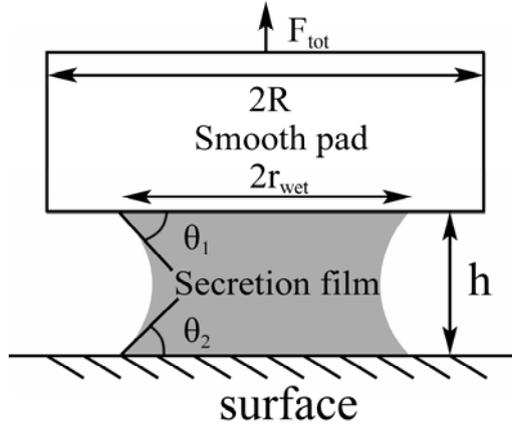


Fig. 2. Liquid bridge model of wet adhesive

Fig. 2 illustrates the model of wet adhesion, in which a liquid film (insects' secretion) is formed between the wet adhesive pad and the contact surface [2]. In fig. 2, R is the radius of the surface microstructure of the pad, r_{wet} is the radius of the liquid film, h is the height of the liquid film, θ_1 and θ_2 are contact angles. The liquid volume is constant, so when the pad is pulled or squeezed, the liquid bridge will shrink or expand. The wet adhesive force F_{tot} mainly comes from the surface tension F_{st} , capillary force F_c and glutinosity force F_g [2, 4]. When a wet adhesive pad is located on a surface, the glutinosity force is close to zero, and the wet adhesive force (located on the surface) $F_{tot(locating)}$ is:

$$F_{tot(locating)} = F_{st} + F_c = -\pi r_{wet}^2 \Delta p + 2\pi r_{wet} \gamma \cos\theta_1. \quad (1)$$

Where γ is the coefficient of the surface tension of secretion, and Δp is the pressure between the inside and outside of the secretion, which can be calculated by:

$$\Delta p = \gamma(\cos\theta_1 + \cos\theta_2) / h. \quad (2)$$

When the wet adhesive pads move on the wall, the processes of adsorbing the wall surface, and peeling are rapidly carried out through the alternate glutinosity force F_g , which is:

$$F_g = \pm \frac{dh}{dt} \frac{3\pi\eta r_{wet}^4}{2h^3} \quad (3)$$

where η is the coefficient of glutinosity, then the wet adhesive force (move on the surface) $F_{tot(move)}$ is:

$$F_{tot(move)} = F_{st} + F_c + F_g = -\pi r_{wet}^2 \Delta p + 2\pi r_{wet} \gamma \cos\theta_1 \pm \frac{dh}{dt} \frac{3\pi\eta r_{wet}^4}{2h^3}. \quad (4)$$

Eq. 1 and Eq. 4 show that the normal wet adhesive force increases with the increase in the contact area. Furthermore, from Eq. 4, it is clear that the wet adhesive force also depends on the change rate of the thickness of the secretion film when the pad moves on the wall.

FABRICATION OF WET ADHESIVE PADS

In this study, electroforming with a SU-8 photoresist mold combined with soft lithography using PDMS were investigated with the view to fabricate biomimetic wet adhesive pads with surface microstructures. The proposed approach consists of three fabrication steps: (1) fabrication of SU-8 photoresist mold; (2) electroforming process; (3) soft lithography replication using PDMS. Fig. 3 shows the simplified procedures.

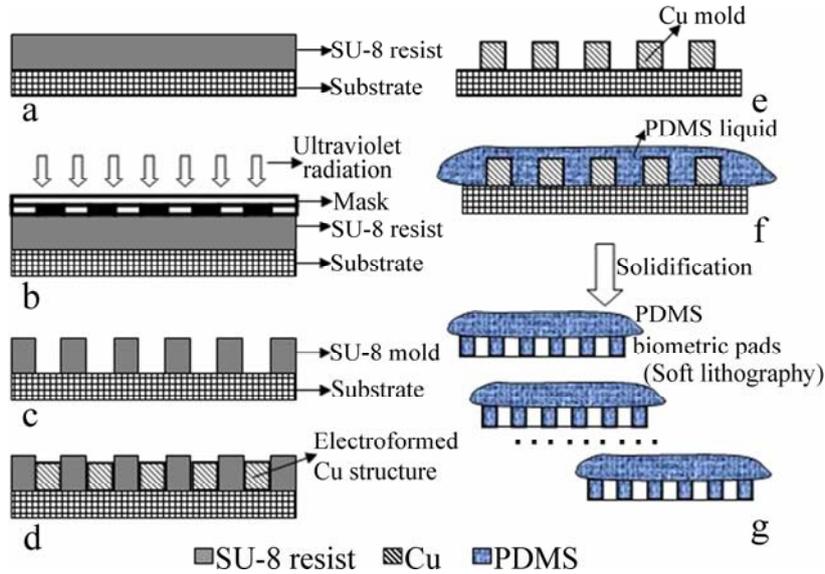


Fig. 3. Procedures of fabricating biomimetic wet adhesive pads. (a) SU-8 photoresist casting; (b) UV exposure; (c) bake and development; (d) electroforming; (e) SU-8 mold removal; (f) PDMS casting; (g) soft lithography repeatedly

In the first process, the photoresist is spin coated on the conductive substrate and is exposed to an ultraviolet radiation to form a patterned resist structure, which is used as an electroforming mold. SU-8 50 photoresist was chosen for the process, and the 100 μ m-thick SU-8 film was used as a coating on a stainless steel substrate, as shown in fig. 3.a. The temperature of the substrate with the SU-8 photoresist rose up to 65 $^{\circ}$ C, and was kept as such for 30 min, then the temperature was raised to 95 $^{\circ}$ C, with a 10 $^{\circ}$ C/min ramping rate, and this the temperature was kept for 30 min. After that, the substrate was cooled down to room temperature.

A chromium mask with a micro scale pattern, inspired by wet adhesive insects' pads, was fabricated by commercial plate-making machining. The pattern on the mask was square, with the side length of 100 μ m and thickness of 1 μ m. Then a traditional mask aligner was exposed to ultraviolet radiation, which is shown in fig. 3.b. After the post-exposure bake process, the substrate with a photoresist was developed using pure propylene glycol methyl ether acetate (PGMEA) for 1 hour, then rinsed with isopropyl alcohol, as shown in fig. 3.c. In this way the SU-8 photoresist mold was obtained for the following electroforming process.

In the process of electroforming, the substrate with the SU-8 photoresist was electroformed, as shown in fig. 3.d. The electrodeposition of Cu was carried out in an acid sulfate copper solution. The substrate connected by a lead line was the cathode, and a stainless steel board with the thickness of 1mm after

polishing was used as the anode. The cathode was positioned horizontally, 20 mm from the anode, facing each other. The electrolyte in the bath contained $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 250 g/l, H_2SO_4 60 g/l, NaCl 0.08 g/l. The NaCl, which was put in the electrolyte as an additive, could activate the surface of the anode in order to accelerate the dissolution of the anode. All solutions were prepared by distilled water. The operating temperature was 35–40°C. Pulses supply with t_{on} of 50 μs , t_{off} of 50 μs , and frequency of 3333Hz were used in the process. The thickness of the deposition metal was kept at about 25 μm by controlling the current density and deposition time. After electroforming, the product with the SU-8 photoresist was immersed in an 80°C NANO[™] Remover PG solution for 2 hours to separate the Cu mold, as shown in fig. 3,e. The Cu mold with the electroformed surface microstructures was evaluated by a scanning electron microscope (SEM), as shown in fig. 4. The width of the microstructure was 20 μm , and the parietal angle was close to 90°.

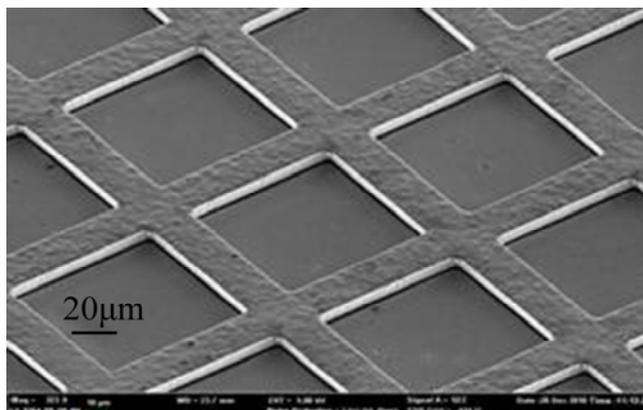


Fig. 4. Cu mold with surface microstructures by electroforming

In the process of soft lithography, PDMS used was a mixture of a PDMS precursor and a curing agent (Sylgard 184, DowCorning) with the volume ratio of 10:1. After sufficient stirring, the liquid mixture was put into a chamber with a reduced pressure for 10 min to remove air bubbles, and then it was directly poured onto the Cu mold electroformed. All this, as a whole, was treated at 65°C for 2 hours in a furnace to achieve a PDMS prepolymer, as shown in fig. 3,f. The solidified PDMS microstructures were manually peel from the Cu mold. The soft lithography process can be easily repeated in the same Cu mold, as shown in fig. 3,g. Fig. 5 is a SEM photo of PDMS prepolymer with surface microstructures, which can be glued on the foot of a climbing robot as biomimetic wet adhesive pads.

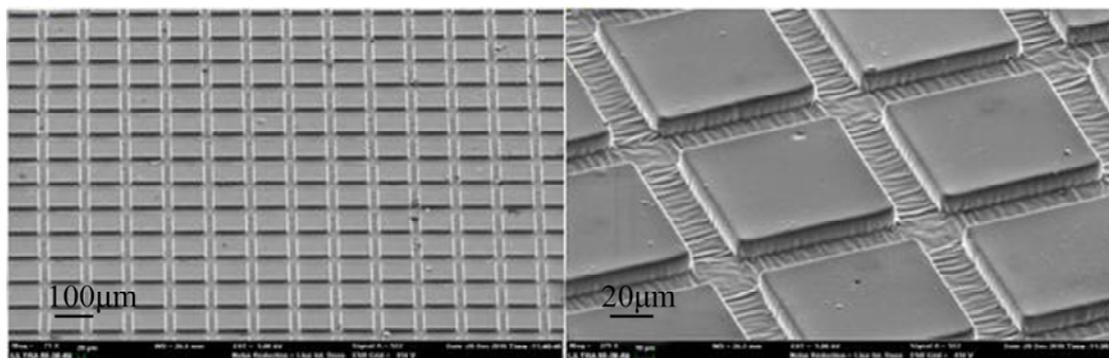


Fig. 5. PDMS biomimetic wet adhesive pad with surface microstructures. (a) microstructures array; (b) amplification photo of the microstructures

TESTING OF WET ADHESIVE FORCE

The wet adhesive force of biomimetic pads with/without surface microstructures are test- contradictory with various preloads and velocities of peel. The testing system was a set up based on a two-dimensional micro-force sensor with the resolution of 0.001N, as shown in fig. 6. The system also contained a motion stage with a servo motor, a data acquisition module, biomimetic wet adhesive pads, an out-of-flatness surface and the data processing software.

Before the force testing process, blob water was daubed on the surface and then wiped out after 2 min in order to form a liquid film with the thickness of 10 μm . The wet adhesive pad was approaching the

surface vertically, at the speed of 10 mm/s, until the given preload between the pad and the surface was obtained. Then the direction of the motion was reversed, and the pad was moving away from the surface at various velocities, while a micro-force sensor was collecting signals during the entire process. The wet adhesive force of the pad could be track-recorded with the testing software. The experiments of the wet adhesive force with the peel velocity of 0.6 mm/s were carried out at various preloads, as shown in fig. 7. The results of the experiments with the peel velocity of 0.3 mm/s, carried out under the same conditions, at various preloads, are shown in fig. 8.

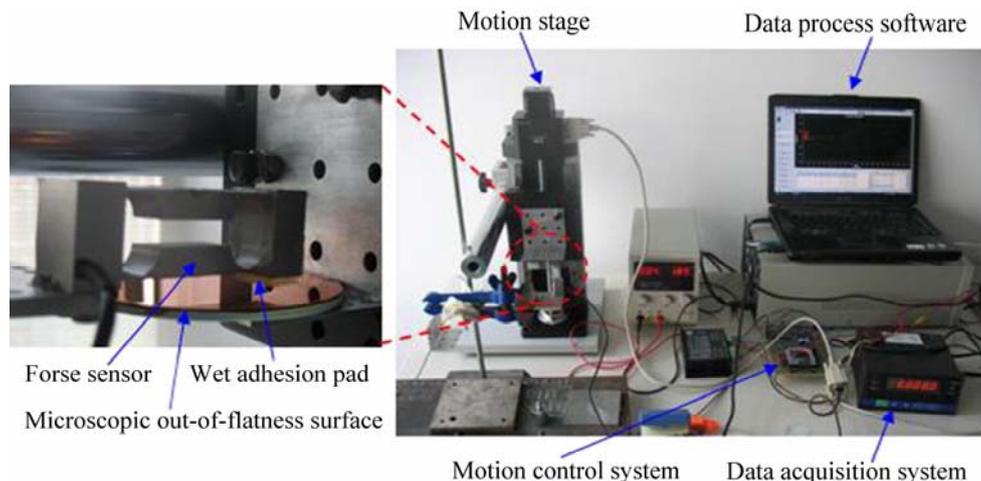


Fig. 6. Photo of testing system of wet adhesive force

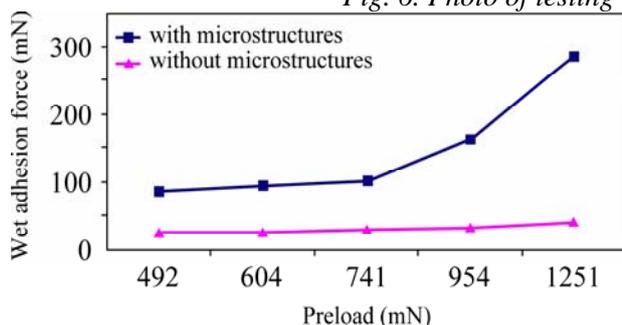


Fig. 7. Effect on wet adhesive force with pads' surface microstructures in peel velocity of 0.6 mm/s

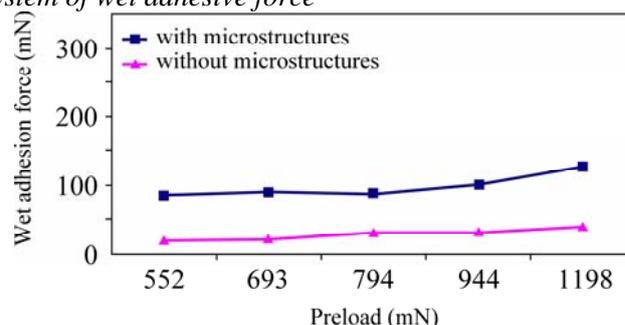


Fig. 8. Effect on wet adhesive force with pads' surface microstructures in peel velocity of 0.3 mm/s

From Eq. 1 and Eq. 4 it is clear that the wet adhesive force increases with the increase in the contact area. In general, the array of surface microstructures on wet adhesive pads can significantly enlarge the contact area, if compared with pads without microstructures. So, in theory, surface microstructures on biomimetic wet adhesive pads can improve the wet adhesive force.

The experimental results in fig. 7 and fig. 8 show that the adhesive power of the pads with microstructures fabricated by the proposed technique is effectively enhanced in comparison with that of pads without microstructures, i.e. there is the improvement of wet adhesive ability. The model analysis of the wet adhesive force is in good agreement with experimental results. In addition, it was also experimentally observed that the wet adhesive force increased with the increase in preload.

CONCLUSION

A novel approach for fabricating biomimetic wet adhesive pads with surface microstructures is proposed in this paper. According to the principle of wet adhesive of insects' pads, the wet adhesion mechanism has been analyzed. The process of fabricating biomimetic wet adhesive pads has been developed by combining the electroforming with soft lithography replication. PDMS pads with surface microstructures with the width of 100 μm and height of 25 μm have been obtained experimentally. A series of testing experiments have been carried out to prove that microstructures on the surface of pads fabricated by the proposed technique can effectively improve the wet adhesive ability.

ACKNOWLEDGMENTS

The work was financially supported by the Natural Science Foundation of China (51105279, 61040056), Shanghai Key Project of Foundation funding (09JC1414600), Huo Yingdong Foundation for basic research (121064), the National Basic Research Program of China (973 Program: 2011CB013800), and

the “Chen Guang” project supported by Shanghai Municipal Education Commission and Shanghai Education Development Foundation (10CG20).

REFERENCES

1. Autumn K., Liang Y.A., Hsieh S.T., Zesch W., Chan W.P., Kenny T.W., Fearing R., Full R.J. Adhesive Force of a Single Gecko Foot-hair. *Nature*. 2000, **405**(6787), 681–684.
2. Federle W., Riehle M., Curtis A.S.G., Full R.J. An Integrative Study of Insect Adhesion: Mechanics and Wet Adhesion of Pretarsal Pads in Ants. *Integrative and Comparative Biology*. 2002, **42**(6), 1100–1106.
3. Bullock J.M.R., Federle W. Division of Labour and Sex Differences Between Fibrillar, Tarsal Adhesive Pads in Beetles: Effective Elastic Modulus and Attachment Performance. *Journal of Experimental Biology*. 2009, **212**(12), 1876–1888.
4. Jiao Y.K., Gorb S., Scherge M. Adhesion Measured on the Attachment Pads of *Tettigonia Viridissima* (Orthoptera Insecta). *Journal of Experimental Biology*. 2000, **203**(12), 1887–1895.
5. Ge L., Sethi S., Ci L., Ajayan P.M., Dhinojwala A. Carbon Nanotube-based Synthetic Gecko Tapes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2007, **104**(26), 10792–10795.
6. Qu L.T., Dai L.M., Stone M., Xia Z.H., Wang Z.L. Carbon Nanotube Arrays with Strong Shear Binding-on and Easy Normal Lifting-off. *Science*. 2008, **322**(5899), 238–242.
7. Kim S., Spenko M., Trujillo S., Heyneman B., Santos D., Cutkosky, M.R. Smooth Vertical Surface Climbing with Directional Adhesion. *IEEE Transactions on Robotics*. 2008, **24**(1), 65–74.
8. Santos D., Spenko M., Parness A., Kim S., Cutkosky M. Directional Adhesion for Climbing: Theoretical and Practical Considerations. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2007, **21**(12–13), 1317–1341.
9. Drechsler P., Federle W. Biomechanics of Smooth Adhesive Pads in Insects: Influence of Tarsal Secretion on Attachment Performance. *Journal of Comparative Physiology A – Neuroethology Sensory Neural and Behavioral Physiology*. 2006, **192**(11), 1213–1222.
10. Federle W., Rohrseitz K., Holldobler B. Attachment Forces of Ants Measured with a Centrifuge: Better ‘Wax-runners’ have a Poorer Attachment to a Smooth Surface. *Journal of Experimental Biology*. 2000, **203**(3), 505–512.
11. Li M.H., He B., Qin H.Y., Zhou Y.M., Lu H.X., Yue J.G. A Wet Adhesion Inspired Biomimetic Pad with Direction Dependence and Adaptability. *Chinese Science Bulletin*. 2011, **56**(18), 1935–1941.

Received 24.10.11

Accepted 25.11.11

Реферат

Биомиметические адгезионные прокладки, включающие волосяные и жидкие адгезионные прокладки, представляют интерес для применения в самоподъёмных роботах. В данной работе предлагается новая методика получения биомиметических адгезионных прокладок со смазочным слоем и поверхностной микроструктурой, получаемой посредством электроформинга в сочетании с мягкой литографией. В соответствии с принципом адгезии на основе увлажнения лапок насекомых исследовался механизм такой адгезии. Экспериментально были получены биомиметические адгезионные прокладки с поверхностной микроструктурой шириной 100 микрометров и толщиной 25 микрометров, на основе полидиметилсилоксана. Был проведен ряд экспериментов, подтверждающих, что микроструктура поверхностного слоя, полученного по предлагаемой методике, значительно улучшается.

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ТОКА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ПРОВОЛОЧНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

В.И. Осипенко*, Д.О. Ступак*, О.А. Тригуб**, А.В. Билан**

* Академия пожарной безопасности им. Героев Чернобыля,
ул. Оноприенко, 8, г. Черкассы, 18034, Украина, denis0810@ukr.net

** Черкасский государственный технологический университет,
бул. Шевченко, 460, 18006, г. Черкассы, Украина

Представлены результаты расчета конфигурации электростатического поля в МЭП при электрохимической обработке тонкими проволочными электродами. Результаты расчета подтверждены экспериментально. Показана возможность прогнозировать точность формообразования детали, а также рассчитывать по чертежам детали необходимые режимы обработки при использовании перспективной гибридной технологии.

УДК 620.197

ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе развития технологий обработки материалов все более широко применяются электрохимические методы. Одним из новых и перспективных способов обработки поверхностей (рис. 1) является электрохимическая обработка проволочным электродом (ЭХОПЭ) [1, 2].

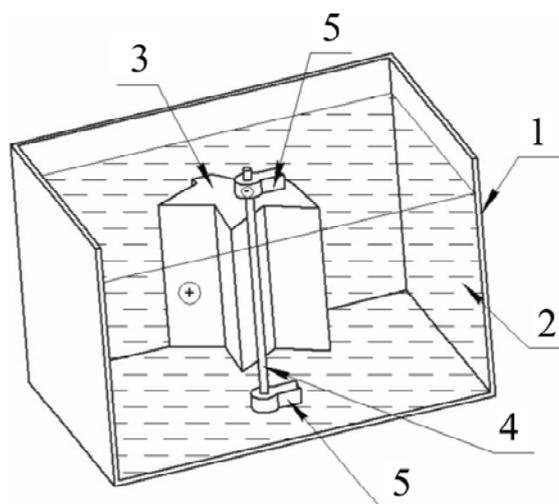


Рис. 1. Схема реализации способа ЭХОПЭ: 1 – рабочая ванна станка; 2 – электролит; 3 – обрабатываемая заготовка; 4 – проволочный электрод; 5 – держатели проволочного электрода

Перспективы данного метода обусловлены тем, что производства, где используются технологии электроэрозионной проволочной обработки, предъявляют высокие требования к параметрам изделий. Особенно это относится к шероховатости полученных поверхностей и отсутствию в структуре поверхностных слоев зоны термического влияния. Выполнить эти требования, находясь в рамках технологии электроэрозионного разрушения материала, сложно, дорого, а по отношению к зоне термического влияния практически невозможно. Электрохимическая обработка принципиально позволяет достаточно эффективно получать поверхности с $Ra < 0,3$ мкм при полном отсутствии зоны термического влияния. Несмотря на то что схемы и технологические возможности размерной электрохимической обработки достаточно хорошо изучены [3–6], схема обработки сложнопрофильных линейчатых поверхностей тонким проволочным электродом при движении электрода эквидистантно к формируемой поверхности осталась практически неизученной.

Таким образом, развитие и совершенствование ЭХОПЭ как метода обработки связано с необходимостью комплексного исследования базовых физико-химических процессов, протекающих в

межэлектродном промежутке (МЭП). Совокупность технологических параметров обработки (величина МЭП (Δ), состав, температура и гидродинамические особенности течения электролита, амплитудно-временные параметры источника технологического тока, скорость движения электрода) определяет механизмы разрушения материала заготовки и соответственно параметры поверхности при ЭХОПЭ. Один из наиболее важных и сложных вопросов, связанных с ЭХОПЭ, – распределение плотностей токов в МЭП при использовании относительно тонких проволочных электродов (0,1–0,3 мм). Плотность токов существенно влияет на процессы массопереноса на границе металл-электролит, тем самым во многом определяет показатели качества полученной поверхности. Особенно остро этот вопрос стоит в случае сложнопрофильных деталей, где, в отличие от традиционной электрохимической обработки, необходимо технологически достичь локализации процесса обработки и соответственно получить контролируемую зону растекания технологического тока, обеспечивающего требуемую глубину съема и качество поверхности. На практике это позволяет управлять процессом обработки и прогнозировать его результаты.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Параметры анодного растворения в зоне обработки при ЭХОПЭ (для выбранного типа и концентрации электролита) можно варьировать изменением расстояния между электродами и подбором диаметра проволочного электрода. Это позволяет получить различное распределение потенциала между электродами и соответственно различную конфигурацию напряженности электрического поля на поверхности обрабатываемой детали, определяющую плотность тока и степень локализации процесса. Таким образом, целью данной работы является выведение уравнений, описывающих распределение плотности анодного тока по поверхности заготовки, позволяющих получить формальное математическое описание процесса анодного растворения в зоне обработки при ЭХОПЭ.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В общем случае распределение плотности тока между электродами является функцией удельной электропроводности электролита и напряженности электрического поля [7]:

$$j(x, y, z) = \kappa \cdot \vec{E}(x, y, z), \quad (1)$$

где κ – удельная электропроводность электролита, x, y, z – координаты в принятой прямоугольной системе координат.

Распределение напряженности электрического поля в межэлектродном промежутке характеризуется выражением

$$\vec{E}(x, y, z) = -grad\varphi, \quad (2)$$

где $grad\varphi = \bar{k} \frac{\partial\varphi}{\partial x} + \bar{l} \frac{\partial\varphi}{\partial y} + \bar{m} \frac{\partial\varphi}{\partial z}$, $\bar{k}, \bar{l}, \bar{m}$ – единичные векторы в направлении осей x, y, z .

При обработке плоской поверхности детали проволочным электродом цилиндрической формы задача по определению распределения потенциала в межэлектродном промежутке несколько упрощается.

Рассмотрим случай ЭХОПЭ, при котором катод – бесконечный цилиндр (проволока), анод – плоскость. Первичное распределение потенциала $\varphi(x, y)$ в МЭП не зависит от высоты и является функцией расстояний от поверхностей катода и анода, радиуса цилиндрического катода, поверхностной плотности заряда и может быть рассчитана по классическим уравнениям для потенциального электростатического поля [7].

При этом следует учесть, что наилучшие показатели качества обработанной поверхности наблюдаются при более высоких токах, а следовательно, и при более высокой разнице потенциалов между электродами (напряжении внешнего источника питания). Согласно предварительно проведенным экспериментам для схемы ЭХОПЭ в использованном электролите (6% раствор NaCl) максимальное значение разности потенциалов ограничено значением 6 В, поскольку при больших значениях напряжения начинаются процессы образования в зоне анодного растворения пассивирующих пленок, и, как следствие, снижаются производительность обработки и качество поверхности. Наилучшее качество поверхности при обработке латунным проволочным электродом (Л63) деталей из среднеуг-

леродистых сталей (стали 30, 45, 55) удалось получить при разности потенциалов между электродами 4 В, поэтому в дальнейших расчетах будем использовать именно это напряжение.

Съем металла с поверхности заготовки зависит не только от первичного распределения потенциала в МЭП, но и от суммарного электродного потенциала (поляризации электродов). Согласно [8] суммарную величину анодного и катодного потенциалов можно рассчитать, как $\varphi(j) = 0,17 \cdot \ln(1 + j)$. Данная зависимость была экспериментально проверена гальваноимпульсным методом [7], адаптированным к схеме ЭХОПЭ. Результаты экспериментов с достаточной точностью совпадают с результатами расчетов по предложенному уравнению.

Проведенными экспериментальными исследованиями приемлемых условий электролиза при ЭХОПЭ установлены особенности, позволившие сделать следующие обоснованные допущения о свойствах системы:

- емкость двойного слоя существенно не влияет на поляризацию электродов;
- в области исследуемых режимов электролиза пассивация поверхности электродов отсутствует;
- при требуемой скорости течения электролита в МЭП не образуется прианодный вязкий слой из продуктов реакций и соответственно не изменяется локальная концентрация электролита;
- латеральные потоки зарядов и масс на поверхности анода отсутствуют.

Таким образом, исходя из принятых допущений, в схеме ЭХОПЭ плотность анодного (фарадеевского) тока определяется первичным распределением потенциала в межэлектродном промежутке, с учетом поляризации анода и катода, формирующим параметры напряженности электростатического поля на поверхности анода.

Распределение потенциала в межэлектродном промежутке с учетом поляризации электродов рассчитано с помощью пакетов прикладных программ в среде MathCAD (рис. 2).

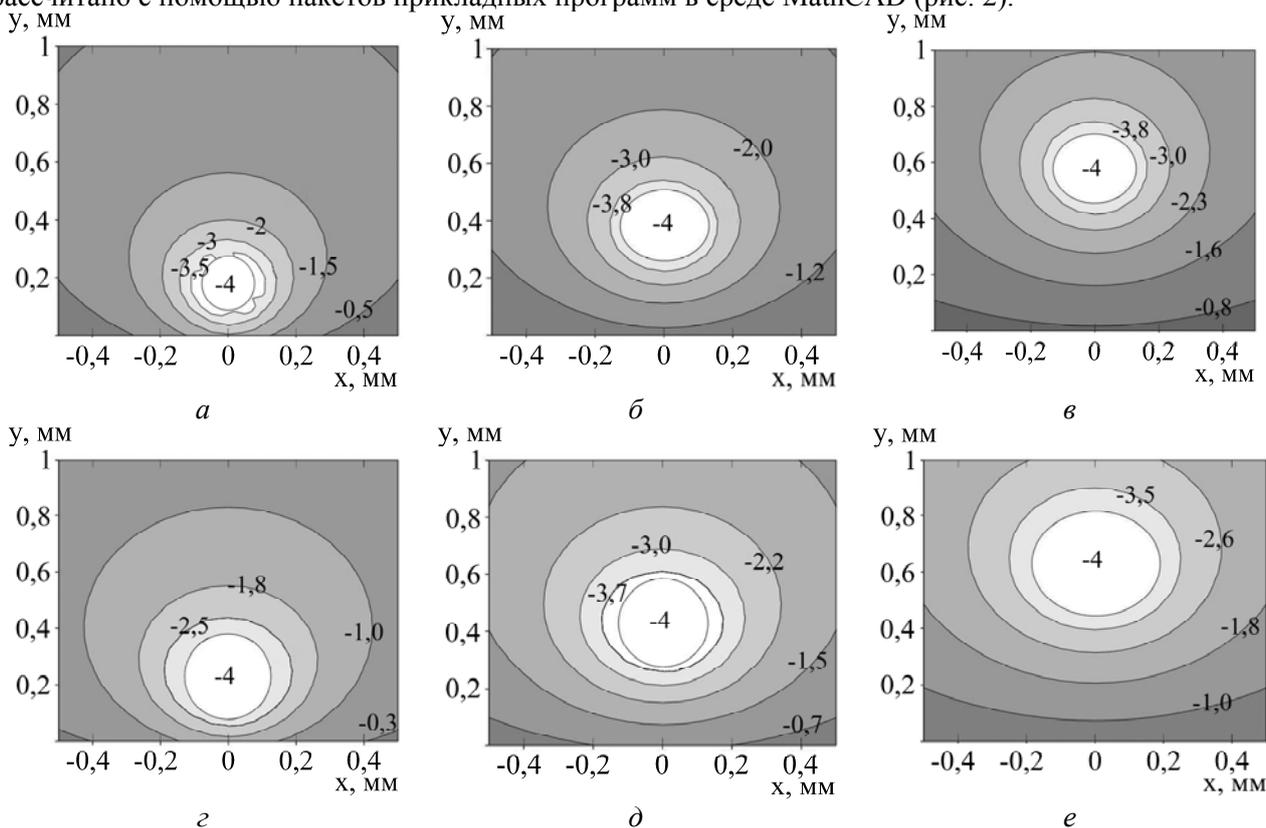


Рис. 2. Изопотенциальные линии в межэлектродном промежутке между цилиндрическими проволочными электродами диаметром 0,15 мм (а, б, в), 0,25 мм (г, д, е) и плоской поверхности заготовки для величины МЭП, мм: а, г – 0,1; б, д – 0,3; в, е – 0,5 (разность потенциалов между электродами – 4 В, учтены анодная и катодная поляризации)

Как видно из результатов расчетов, при уменьшении расстояния между цилиндром и плоскостью увеличивается плотность эквипотенциальных линий в МЭП, а соответственно должна расти и степень локализации анодного тока. Изменение диаметра проволочного электрода приводит к изменению распределения поля вокруг него, однако непосредственно в межэлектродном зазоре изменений градиента поля не наблюдается.

Съем материала с заготовки происходит согласно закону Фарадея вследствие прохождения анодного тока между поверхностью заготовки и катодом. При этом неравномерность плотности анодного тока приводит к неравномерному съему материала с заготовки. На рис. 3 приведена рассчитанная плотность анодного тока по поверхности заготовки.

Для удобства работы, при прогнозировании результатов обработки полученные кривые (рис. 3) необходимо описать математическими функциями.

Исходя из вышеизложенного, найдем зависимости распределения анодного тока по поверхности детали от величины межэлектродного промежутка для каждого из используемых электродов отдельно.

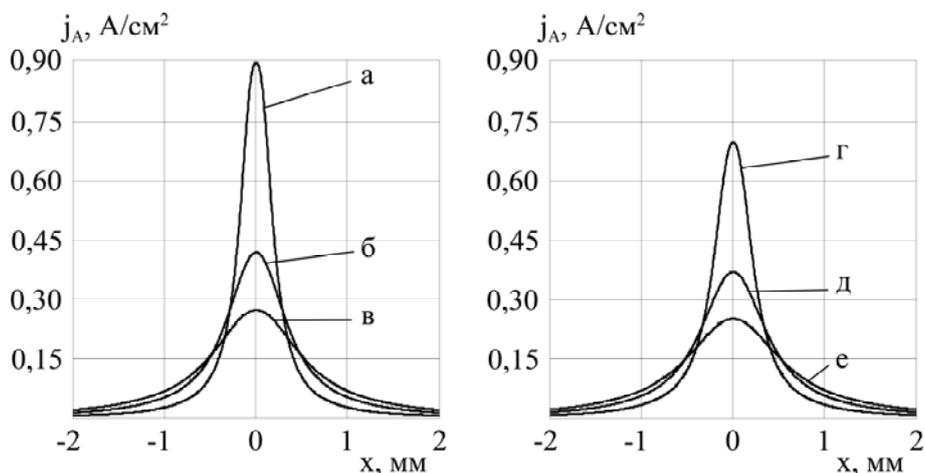


Рис. 3. Распределение плотности анодного тока по поверхности анода при обработке электродами диаметром 0,15 (а, б, в) и 0,25 мм (г, д, е) для $\Delta = 0,1$ мм (а, г), $\Delta = 0,3$ мм (б, д), $\Delta = 0,5$ мм (в, е) (6% водный раствор NaCl с удельной электропроводностью $\kappa = 0,087$ л/(Ом·см))

Учитывая реальные технологические скорости движения проволочного электрода эквидистантно к обрабатываемой поверхности (2–10 мм/мин) и результаты предварительных исследований [8], можно допустить, что плотности тока менее $0,2$ А/см² практически не влияют на процесс формообразования в зоне обработки. Как видно из рис. 3, ширина зоны, в которой плотность анодного тока превышает $0,2$ А/см², не более 2 мм. В пределах этой зоны полученные кривые можно описать в виде функции нормального распределения:

$$j_A(x) = \frac{a}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \sigma}} e^{-\frac{x^2}{2 \cdot \sigma^2}} + b \left(\frac{A}{\text{см}^2} \right). \quad (3)$$

Параметры полученных нормальных распределений сведены в таблице.

Параметры нормальных распределений, описывающих расчетное распределение анодного тока по поверхности заготовки

№ п/п	Диаметр проволоки, мм	МЭП Δ , мм	a	σ	b
1	0,15	0,1	0,145	0,078	0,23
2	0,15	0,3	0,098	0,13	0,22
3	0,15	0,5	0,069	0,17	0,21
4	0,25	0,1	0,125	0,09	0,25
5	0,25	0,3	0,091	0,14	0,21
6	0,25	0,5	0,060	0,17	0,22

Зависимость коэффициентов a и σ от величины МЭП носит квадратичный характер. Коэффициенты a и b прямо пропорциональны удельной электропроводности электролита κ . После математической обработки были получены численные зависимости для плотности анодного тока на поверхности заготовки от величины межэлектродного промежутка.

Полученные уравнения позволяют рассчитать, при известных постоянных значениях характеристик электролита, распределение плотности анодного тока вдоль поверхности обрабатываемой де-

тали для проволочных электродов диаметром 0,15 и 0,25 мм и соответственно объем удаленного материала согласно закону Фарадея.

В качестве числового параметра, характеризующего степень локализации процесса ЭХОПЭ, удобно взять масштабный коэффициент функции нормального распределения σ . Как видно из таблицы, чем меньше величина межэлектродного расстояния Δ , тем меньше значение σ , меньше зона растекания тока по поверхности анода и выше локализация процесса. Большее значение величины МЭП соответствует большим значениям σ , зона растекания анодного тока больше и степень локализации процесса анодного растворения ниже.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для экспериментального подтверждения сделанных допущений и полученных расчетов была проведена серия экспериментов. Прямоугольная заготовка толщиной 10 мм (сталь 45, ГОСТ 1050–88) фиксировалась и юстировалась в ванне электроэрозионного вырезного станка. Следящая система станка (СЕЛД–02М) и технологические условия эксперимента обеспечивали точность определения взаимного положения проволоки и плоскости обработки (геометрическая величина МЭП) на уровне $\pm 0,01$ мм. Исследования проводились для диаметров проволоки 0,15; 0,2; 0,25 мм на геометрических величинах МЭП 0,5, 0,3, 0,2, 0,1, 0,05 мм. Остальные основные параметры процесса были фиксированными (разность потенциалов между электродами $\Delta\phi = 4$ В, частота импульсов $f = 1$ кГц, длительность импульсов тока $t = 300$ мкс, электролит – 6% водный раствор NaCl, температура электролита $T = 30^\circ\text{C}$, давление в сопле промывки $P = 0,2$ МПа, время процесса на каждой позиции $\tau = 300$ с).

Эксперименты показали, что в условиях рассматриваемой электрохимической ячейки, при использовании импульсного режима обработки время переходных процессов составляет менее 1% длительности импульса, а следовательно, возможно рассматривать каждый отдельный импульс как обработку постоянным током, а сьем материала – согласно принципу суперпозиций (рис. 4).

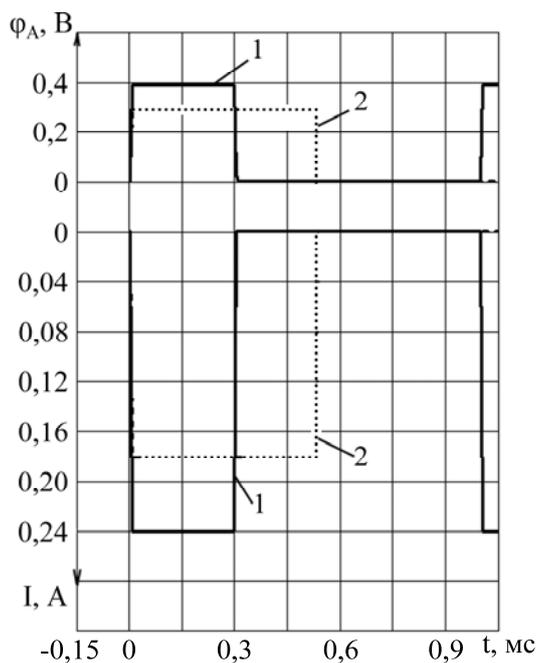


Рис. 4. Осциллограммы поляризации анода токами прямоугольной формы (катод – проволочный электрод ДКРПМ ФКТЛ-63, $\varnothing 0,15$ мм). Величина межэлектродного промежутка, мм: 1 – 0,3, 2 – 0,5; длительность импульсов тока, мс: 1 – 300, 2 – 500

Неподвижный электрод при подаче на него напряжения создает в электролите во время импульса электрическое поле, конфигурация которого зависит от величины межэлектродного промежутка и диаметра проволоки. Распределение потенциала в МЭП определяет конфигурацию напряженности электрического поля на поверхности анода, соответствующую ей плотность фарадеевского тока и, как следствие, скорость удаления материала в определенном месте заготовки. На поверхности детали образуются канавки (рис. 5), профиль которых коррелирует с распределением токов в межэлектродном промежутке.



Рис. 5. Фотография образца обработанной пластины при использовании проволоки диаметром 0,15 мм. Δ , мм: 1 – 0,5; 2 – 0,3; 3 – 0,2; 4 – 0,1; 5 – 0,05

РЕЗУЛЬТАТЫ

Определение профиля поверхности проводилось на ЧНПП «Микротех» (г. Харьков, Украина) с помощью профилометра модели ПМ-210. Образцы полученных профилограмм приведены на рис. 6.

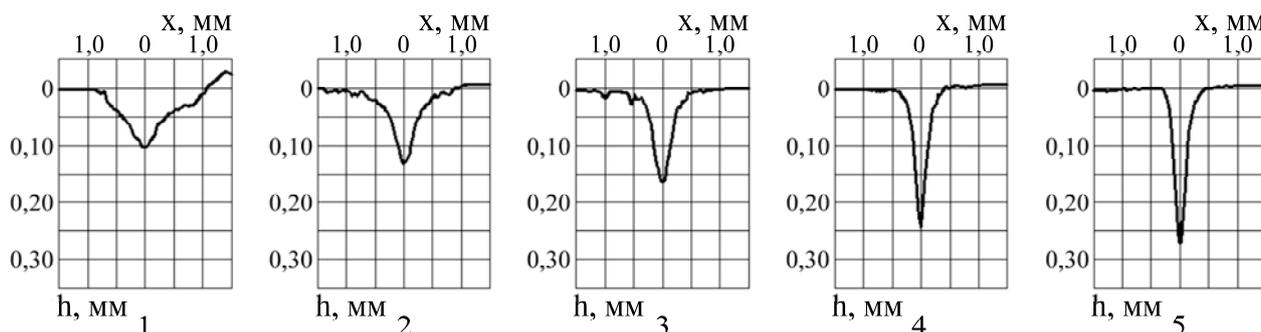


Рис. 6. Профилограммы образца обработанной пластины при использовании проволоки диаметром 0,15 мм. Δ , мм: 1 – 0,5; 2 – 0,3; 3 – 0,2; 4 – 0,1; 5 – 0,05

Приведенные профилограммы не оставляют сомнений в том, что профиль поверхности непосредственно напротив проволочного электрода существенно изменяется при изменении величины межэлектродного промежутка. Используем результаты эксперимента для оценки достоверности полученных уравнений.

Масса металла, практически снимаемая с единицы поверхности анода, может быть рассчитана по формуле [7]:

$$m = \varepsilon_m \cdot \eta \cdot \int_0^{\tau} j_A(x) dt, \quad (4)$$

где ε_m – электрохимический весовой эквивалент металла, равный 0,0174 г/(А·мин) (для ионизации железа в виде двухвалентного); η – коэффициент выхода по току; τ – время обработки.

Коэффициент выхода по току определяется экспериментально как соотношение между теоретическим съемом материала и практически обнаруженным.

Рассмотрим образец, полученный при обработке проволокой диаметром 0,15 мм при величине МЭП $\Delta = 0,3$ мм. Исходя из профилограммы можно рассчитать площадь удаленного материала и соответственно его объем и массу:

$$m_{\text{практ}} = S_{\text{проф}} \cdot h_{\text{заг}} \cdot \rho_{\text{ст}} = 0,071 \cdot 10^{-2} \cdot 1 \cdot 7,8 = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

Подставив в уравнение (4) значение среднего тока и приняв коэффициент выхода по току равным единице, получим теоретически возможную массу удаленного материала:

$$m_{\text{теор}} = \varepsilon_m \cdot \eta \cdot I_{\text{ср}} \cdot t = 0,0174 \cdot 1 \cdot 0,08 \cdot 5 = 6,96 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

Следовательно, коэффициент выхода по току в условиях эксперимента $\eta = 0,81$. Возможной причиной снижения выхода по току является частичный переход железа в раствор в виде трехвалентного.

Глубину съема металла с поверхности детали в произвольной точке обработки за один импульс продолжительностью t секунд находим по формулам:

$$m_x = \varepsilon_m \cdot j_A(x) \cdot t \cdot \eta, \text{ г/мм}, \quad (5)$$

$$h_x = m_x \cdot \frac{k_{имп}}{\rho \cdot h_{заг}}, \text{ мм}, \quad (6)$$

где m_x – удельная масса материала, снятая с поверхности детали в произвольной точке; $j_A(x)$ – плотность анодного тока в той же точке; $h_{заг}$ – глубина съема металла с поверхности детали в произвольной точке; $k_{имп}$ – количество импульсов тока на протяжении всей обработки; $h_{заг}$ – высота заготовки; ρ – плотность материала анода.

В качестве примера на рис. 7 представлены результаты сравнения профиля канавки, измеренного на профилометре и рассчитанного по полученным уравнениям для проволоки-электрода диаметром 0,15 мм при значении МЭП 0,3 мм.

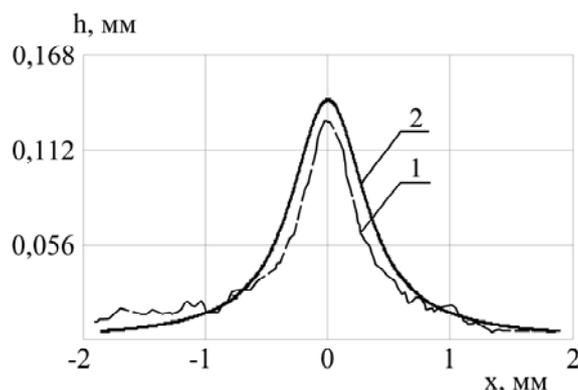


Рис. 7. Экспериментальный (1) и рассчитанный (2) профиль канавки (проволока диаметром 0,15 мм, МЭП – 0,3 мм, $\Delta\varphi = 4$ В)

Аналогичные расчеты для всех экспериментальных данных показали, что масса удаленного материала отличается от расчетной не более чем на 6%, а глубина съема – не более чем на 7%, что можно признать вполне удовлетворительным.

Исходя из корреляции, экспериментально полученной профилограммы и теоретически рассчитанной, можно утверждать, что возможно прогнозировать профиль поверхности, полученной при электрохимической обработке проволочным электродом. При этом численные значения расчетного съема материала заготовки зависят от параметров электролита (проводимости), разности потенциалов между электродами, диаметра проволочного электрода, величины межэлектродного промежутка. Таким образом, по известным технологическим параметрам процесса (в том числе скорости движения проволочного электрода вдоль обрабатываемой поверхности) возможно рассчитать объем материала, удаленного с поверхности заготовки, и соответствующее изменение геометрических размеров или решить обратную задачу, то есть по необходимым геометрическим размерам и объему снятого материала рассчитать адекватные параметры технологического процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что степень локализации процесса при ЭХОПЭ при известных постоянных значениях характеристик электролита в основном зависит от расстояния между проволочным катодом и анодом-заготовкой. Изменение диаметра проволоки от 0,1 до 0,3 мм (основной диапазон диаметров проволоки, которая используется при электроэрозионной обработке) существенно не влияет на параметры локализации.

2. Рассчитаны параметры распределения потенциалов в межэлектродном промежутке между проволочным электродом-катодом и плоской заготовкой-анодом.

3. Показана возможность прогнозирования (при известных значениях характеристик электролита, диаметре проволочного электрода и межэлектродном расстоянии) реального объема удаленного с заготовки материала.

4. Доказано, что профиль канавок, полученных неподвижным проволочным электродом, хорошо коррелирует с полученными уравнениями распределения плотностей анодного тока по поверхности обрабатываемой заготовки.

5. Созданы элементы системы расчета параметров нового перспективного метода электрохимической обработки поверхностей проволочным электродом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Білан А.В., Осипенко В.І., Ступак Д.О. Експериментальне та теоретичне дослідження ефективності згладжування мікронерівностей за умов електрохімічного полірування дроттяним електродом. *Прогресивні технології і системи машинобудування: Міжнародний збірник наукових праць*. Донецьк: ДонНТУ, 2008, (36), 10–15.
2. Осипенко В.І., Тригуб О.А., Білан А.В., Ступак Д.О. Патент на корисну модель №42823 UA МПК C25F3/00. *Спосіб електрохімічного полірування деталей*. Заявл. 06.02.2009; Опубл. 27.07.2009; Бюл. №14.
3. Житников В.П., Зиннатуллина О.Р. Моделирование нестационарных процессов электрохимического формообразования точечным электродом-инструментом. *Вестник УГАТУ. Машиностроение*. 2007, (4), 95–103.
4. Килимник А.Б. Электрохимические процессы на постоянном и переменном токе. *Вестник ТГТУ*. 2008, **14**, 903–916.
5. Ключков Ю.П., Котляр Л.М., Миназетдинов Н.М., Хайруллин А.Х. Электрохимическая обработка металлов электродом с криволинейным участком границы. *Фундаментальные исследования*. 2007, (12), 139–140.
6. Котляр Л.М., Хайруллин А.Х. Об одной задаче стационарной электрохимической обработке металла. *Фундаментальные исследования*. 2008, (10), 60–61.
7. Щербак М.В., Толстая М.А., Анисимов А.П., Пустоногов В.Х. *Основы теории и практики электрохимической обработки металлов и сплавов*. М.: Машиностроение, 1981. 263 с.
8. Идрисов Т.Р., Зайцев А.Н., Житников В.П. Повышение локализации процесса анодного растворения в условиях нестационарности электродных потенциалов. *Вестник УГАТУ*. 2007, **9**(1), 122–132.

Поступила 27.09.10

После доработки 25.12.11

Summary

The article is devoted to calculation of electrostatic field configuration in IEG at electrochemical machining by thin wire electrodes. Equalizations, which describe the distributing of electric-field tension and anodal current density on a surface which is processed are got and experimentally verified. Possibility to foresee exactness of detail formation as well as to calculate necessary conditions of machining at the usage of perspective hybrid technology according to the drafted parameters are analysed.

НАНО- И МИКРОЧАСТИЦЫ ЖЕЛЕЗА С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ.

Часть III. Феррочастицы в составе магнитоуправляемых сорбентов

В.Н. Варюхин, П.К. Хиженков, В.В. Сироткин, В.П. Хиженков

*Донецкий физико-технический институт Национальной академии наук Украины,
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина, wiasdir@gmail.com*

Исследованы сорбционные характеристики магнитоластовых гранул, состоящих из мелкодисперсных частиц железа и магнитотвердых ферритов в поливинилово-спирте. Показана возможность управления временными характеристиками процессов сорбции и десорбции с помощью магнитных полей. Поле с переменным направлением градиента напряженности уменьшает временные характеристики процессов сорбции-десорбции в 7–10 раз, а действие постоянного поля увеличивает это время в 1,3–2,5 раза. Показано также, что использование сорбентов в составе магнитотвердых гранул в технике лечения гнойных ран на основе метода магнитооживления в переменных полях увеличивает эффективность лечения в ~ 9 раз.

УДК 537.84

ВВЕДЕНИЕ

Очистка жидкостей от растворенных примесей является распространенной задачей, часто возникающей или постоянно имеющей место в различных областях человеческой деятельности. Решение подобного рода задач осуществляется с помощью сорбционных фильтров (активированный уголь, молекулярные сита, ионообменные смолы и т.д.). Для эффективной работы таких фильтров необходимо выполнение ряда обязательных условий: максимально большая площадь контакта сорбента с очищаемой жидкостью; обеспечение оттока очищенных объемов жидкости и притока новых ее объемов. Оба эти условия относительно легко достигаются в технике и химии путем оптимизации размеров гранул сорбентов, их общего объема и скорости прохождения через них очищаемой жидкости. Эффективность работы сорбционных фильтров можно увеличить путем перемешивания сорбирующих гранул или перевода их во взвешенное, псевдооживленное состояние. Максимальная оптимизация параметров по указанным характеристикам возможна лишь при работе с простыми растворами. В тех случаях, когда от растворенных примесей необходимо очищать жидкую основу коллоидных растворов, не нарушая при этом целостности коллоида, возникают трудности, связанные с минимизацией размеров гранул сорбентов: они должны быть существенно больших размеров, чем размеры коллоидных частиц очищаемого раствора, что в свою очередь приводит к уменьшению поверхности взаимодействия и к уменьшению эффективности процесса. Компенсировать подобное уменьшение эффективности процесса сорбции путем механического перемешивания сорбента в ряде случаев не представляется возможным, например в технике гемосорбции, где коллоидными частицами являются форменные элементы крови, обладающие весьма малой механической прочностью. Возникающие в этих случаях нежелательные ограничения можно преодолеть путем использования в процессе сорбции эффекта магнитооживления в магнитном поле с переменным направлением градиента напряженности [1, 2]. При этом в состав сорбента необходимо ввести нано- или микроразмерные частицы железа или другие ферромагнитные материалы, а сами гранулы могут иметь размеры равные или даже меньшие, чем размеры коллоидных частиц очищаемых растворов (для случая гемосорбции эти размеры могут быть меньше или равны 1–5 мкм). Цель настоящей работы – экспериментальное подтверждение увеличения эффективности процессов сорбции в условиях фиксации или перемешивания сорбента магнитными полями.

ОСОБЕННОСТИ ФИЛЬТРАЦИИ КОЛЛОИДОВ ЧЕРЕЗ МАГНИТООЖИЖЕННЫЙ СЛОЙ

Экспериментально исследовали способность магнитооживленного слоя беспрепятственно пропускать коллоидные растворы при следующих соотношениях размеров частиц сорбента (χ_c) и частиц коллоидов (χ_k): $\chi_c > \chi_k$; $\chi_c = \chi_k$; $\chi_c < \chi_k$. Частицы железа, имитирующие сорбент, помещали

в прозрачную стеклянную трубку, снабженную жестким пористым фильтром. Диаметр стеклянной трубки – 5 мм, толщина слоя насыпного фильтра – 30 мм. Размеры частиц железа в первой пробирке ~ 100–200 мкм, во второй – 10–20 мкм и в третьей – 0,1–0,5 мкм. В роли очищаемого коллоида использовали стабилизированную взвесь полиакриловых сфер диаметром 5–20 мкм. Коллоид наливали в верхнюю часть трубки на поверхность слоя частиц железа из емкости объемом 50 мл. Объемная концентрация коллоида составляла ~ 5%, а процесс фильтрации протекал под действием силы тяжести. Результаты оценивали визуально. В первом случае, когда частицы коллоида во много раз меньше частиц железа, взвешенные частицы свободно проходят сквозь насыпной фильтр и скапливаются вблизи поверхности жесткого фильтра, пропускающего только воду. В двух других случаях коллоидные частицы оседают на поверхности насыпного фильтра, и далее проходит только вода. Примерно такая же картина наблюдается, когда насыпные частицы удерживаются с помощью постоянного магнитного поля, а поддерживающие жесткие фильтры отсутствуют. Отличие состоит лишь в том, что взвешенные частицы, свободно пройдя сквозь слой более крупных частиц железа, уносятся и далее с потоком воды. В случае же равных или более мелких частиц железа взвешенные немагнитные частицы задерживаются на поверхности магнитной пробки, сквозь которую проходит только вода. Следует отметить, что скорость прохождения воды уменьшается пропорционально уменьшению размеров частиц насыпного фильтра. Наблюдаемая картина приобретает качественно другой характер, если частицы железа удерживать не жестким опорным фильтром или постоянным магнитным полем, а магнитным полем с переменным направлением градиента напряженности, когда частицы находятся в подвижном состоянии и одновременно удерживаются в зоне действия поля. В этом эксперименте во всех случаях немагнитные коллоидные частицы свободно проходят сквозь слои частиц железа, а размеры частиц железа на скорость прохождения коллоида практически не влияют. Из результатов приведенных экспериментов видим, что размеры частиц насыпных (сорбционных) фильтров можно уменьшить, если придать им свойства ферромагнетиков, а для перемешивания использовать эффект магнитооживления в поле с переменным направлением градиента напряженности, то есть сорбционный эффект будет возрастать за счет как увеличения поверхностей взаимодействия, так и магнитомеханического перемешивания. Все вышесказанное относится как к адсорбционным, так и к абсорбционным фильтрам.

СПЕЦИФИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФЕРРОСОРБЕНТОВ В УСЛОВИЯХ ДЕЙСТВИЯ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ

Магнитное перемешивание, как было отмечено в предыдущем разделе, должно способствовать ускорению сорбционных процессов (адсорбции и абсорбции). Для подтверждения данного предположения был проведен ряд модельных экспериментов. В качестве абсорбирующего материала использовали поливиниловый спирт (ПВС) в комплексе с частицами металлического железа. Объемное соотношение исходного сухого порошкового ПВС и частиц железа подбирали эмпирическим путем, исходя из необходимости оптимального сочетания в конечном материале магнитных и сорбционных характеристик, обеспечивающих максимальную специфическую активность конечного продукта. Соотношение Fe : ПВС составило 1:3. Порошок ПВС растворяли в кипящей дистиллированной воде, к полученному раствору добавляли порошковое железо и тщательно диспергировали. Затем экструзионным методом формировали гранулы размером до 0,5 мм. Абсорбционные свойства гранул оценивали по времени набухания и поглощения ионов в растворах CuSO_4 . Вода и растворенные в ней ионы проникают в процессе набухания внутрь гранул и достигают поверхности частиц железа. Далее, в результате реакции вытеснения железо переходит в ионную форму, а гранулы перестают реагировать на магнитное поле, что свидетельствует об окончании процесса абсорбции растворенных ионов. Время от начала контакта гранул сорбента до утраты ими магнитных свойств принято для оценки эффективности процесса в зависимости от концентрации сорбата, температурного режима, размеров гранул и характера перемешивания. Время от момента начала контакта раствора с гранулами до утраты последними способности отклика на внешнее магнитное поле практически соответствует времени абсорбции ионов меди поливиниловым спиртом и в дальнейшем использовалось в оценках специфической активности исследуемого процесса. На рис. 1 приведены зависимости времени абсорбции t от концентрации сорбата C (CuSO_4) при различных условиях покоя и перемешивания реагирующей системы. Из полученных зависимостей следует, что при фиксированной температуре (18°C) время сорбции обратно пропорционально концентрации сорбата. Время t имеет максимальное значение в условиях действия постоянного магнитного поля (кривая 1), что является результатом образования плотных кластеров за счет магнитного взаимодействия между гранулами, что затрудняет свободное про-

никновение внутрь кластеров ионов сорбата. Исключение действия постоянного магнитного поля уменьшает время t (кривая 2), которое становится еще меньше при механическом перемешивании гранул в растворе (кривая 3) и достигает минимума при перемешивании с помощью внешнего магнитного поля с переменным направлением градиента напряженности $H_{\Delta\Delta}$ (кривая 4). Перемешивание в $H_{\Delta\Delta}$ наиболее эффективно, так как в этом случае не происходит увлечения гранул потоком раствора, что способствует увеличению эффективности контакта поверхностей гранул с сорбируемыми ионами. С ростом температуры, при прочих равных условиях, время t монотонно уменьшается (скорость абсорбции возрастает) и при достижении максимально допустимых температур (в нашем случае это немногим менее 100°C) стремится к нулю. Время t соответствует времени полного вымывания металлического железа из всех гранул, однако в ходе экспериментов было отмечено, что первыми реагируют на магнитное поле наиболее мелкие гранулы ($\sim 0,1$ мм), а самые крупные ($\sim 0,5$ мм) – последними, то есть интенсивность процесса тем выше, чем меньшие размеры имеют гранулы, что обусловлено соотношением общей площади поверхности сорбента и необходимой глубины проникновения сорбируемого вещества. Таким образом, результаты экспериментов дают основания предположить, что наиболее эффективным рабочим телом в реальных гемосорбирующих технических устройствах будут микрокапсулы, состоящие из одной или нескольких частиц железа, покрытых оболочкой, выполненной из абсорбирующего материала. В этой технологии наиболее оптимальными будут размеры микрокапсул, не превышающие размеры форменных элементов крови (5–10 мкм). Кроме процесса абсорбции приведенные эксперименты характеризуют также и обратный процесс – десорбции. Возникающие в результате реакции вытеснения ионы железа выходят из гранул в окружающий раствор. Процессы сорбции меди и десорбции железа идут одновременно – голубой цвет окружающего гранулы раствора меняется на зеленый. Скорость процесса десорбции зависит от режима покоя или перемешивания, а также всех других параметров системы, описанных выше и приведенных на рис. 1.

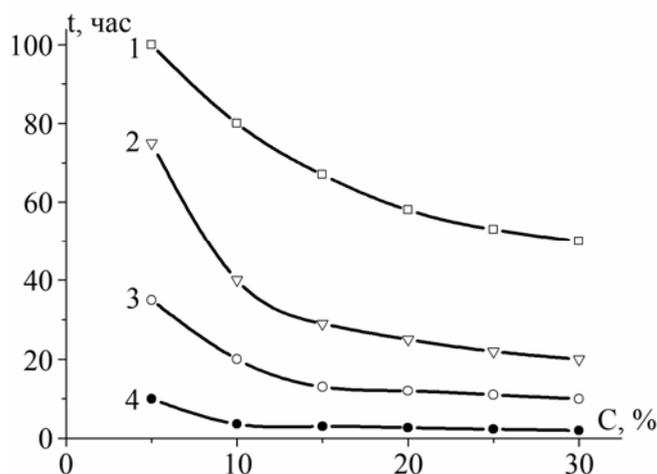


Рис. 1. Зависимость времени t абсорбции от концентрации C сорбата (пояснение в тексте)

Наблюдаемый в эксперименте эффект может найти интересное применение в медицинской практике. Если железосодержащие микрогранулы сорбента предварительно насытить водорастворимым лекарственным препаратом, то последний при введении инъекционным методом в нужный участок организма можно будет не только локализовать и удерживать с помощью действующих извне магнитных полей, но и управлять скоростью его выделения из объема гранул в окружающие ткани. Все вышесказанное легко подтвердить простыми качественными экспериментами. В исследованиях использовали сферические микрогранулы диаметром 50–150 мкм, состоящие из поливинилового спирта и содержащие в своем объеме наноразмерные (10–100 нм) частицы железа и хлорид натрия при следующем соотношении (в весовых частях): ПВС – 4, Fe – 5, NaCl – 1. В три пробирки наливали по 10 мл дистиллированной H_2O и с помощью микроамперметра оценивали ее электропроводность при подаче на погруженные медные электроды (диаметр – 0,4 мм, длина – 5 мм, расстояние между электродами 4 мм) постоянного электрического тока напряжением 4,5 В. Во всех трех пробирках получили одинаковые значения тока $I_0 = 0,105$ мА. Затем в пробирки вносили навески исследуемых микрогранул по 1,0 г в каждую. Изменение концентрации соли в воде фиксировали по показаниям микроамперметра через определенные промежутки времени. При полном растворении и выходе NaCl

из гранул ток при данном весовом соотношении соли и воды (1:100) был определен заранее и составил величину $I_{max} \sim 32$ мА. На рис. 2 показаны зависимости времени полного выхода соли из гранул во внешнюю среду в условиях отсутствия внешних воздействий (кривая 1), действия постоянного магнитного поля (кривая 2) и магнитного поля с переменным направлением градиента напряженности (кривая 3). Из результатов экспериментов видно, что действие постоянного магнитного поля приводит к увеличению времени достижения раствором значения I_{max} на 60 мин: с 90 мин при отсутствии внешних воздействий (кривая 1) до 150 мин (кривая 2). Эффект замедления, как и в эксперименте с медным купоросом, вызван образованием плотных гранулярных кластеров, затрудняющих выход ионов из гранул. Действие магнитного поля с переменным градиентом приводит к интенсивному перемешиванию гранул в зоне действия поля и вызывает обратный эффект – значительное (на 80 мин) уменьшение времени насыщения воды ионами. В сумме разница во времени (или скорости) достигает ~ 140 мин.

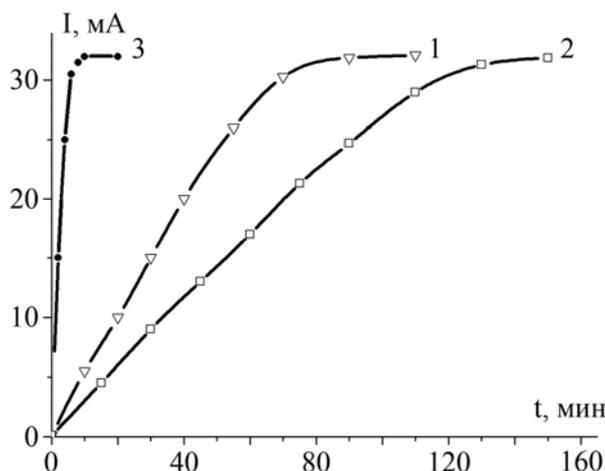


Рис. 2. Зависимость времени выхода соли из гранул во внешнюю среду в условиях отсутствия (1) и наличия (2;3) внешних полевых воздействий (пояснения в тексте)

При этом качественные закономерности десорбции, связанные с концентрациями, температурными режимами и характером перемешивания, практически не отличаются от закономерностей, свойственных абсорбционному процессу. В отличие от предыдущего случая здесь предполагается использование магнитоуправляемых сорбентов непосредственно в тканях организма. Поскольку конечной целью является полное высвобождение предварительно введенного в объем сорбента лекарственного вещества, следует предположить, что конечным этапом этого процесса будут растворение или распад сорбента и разрушение гранул. На этом этапе исчезает необходимость в использовании удерживающих внешних магнитных полей. В то же время удалить введенные в состав сорбента частицы железа не представляется возможным. Их можно либо удерживать на месте с помощью поля постоянного магнита, либо дать возможность медленно рассеиваться с током крови или других тканевых жидкостей. В этом случае в качестве феррофазы в составе микрогранул использование микрометровых частиц железа недопустимо по причине их больших размеров и риска образования тромбов в капиллярных сетях других органов и тканей. Для решения такого рода задач подходят лишь наноразмерные частицы ($\leq 10^3$ нм), а гранулы должны иметь размеры, не препятствующие свободному введению их в организм инъекционным методом. В предлагаемой технологии можно использовать наноразмерные частицы магнетита или других биосовместимых ферроматериалов. Основным результатом проведенного эксперимента является установление факта, что сорбционные процессы (как абсорбция, так и десорбция) при прочих равных условиях наиболее эффективно идут в режиме перемешивания с участием магнитного поля с переменным направлением градиента напряженности. Высокая степень эффективности обеспечивается тем, что механическим источником перемешивания служат гранулы сорбента. Применение каких-либо других механических способов перемешивания приводит к совместному перемещению гранул и жидкости, в которой они находятся, что в свою очередь замедляет скорость доставки новых порций сорбируемого вещества к поверхности сорбента (при абсорбции) или скорость удаления с поверхности сорбента освобождаемых им веществ (при десорбции). Самопроизвольную диффузионную скорость как сорбции, так и десорбции можно либо замедлить с помощью постоянных магнитных полей, либо ускорить с помощью магнитных полей с переменным направлением градиента напряженности. При этом во всех случаях сорбционный материал будет удерживаться в межполюсном пространстве.

МАГНИТОТВЕРДЫЕ ФЕРРИТЫ И СОРБЕНТЫ В ТЕХНИКЕ ЛЕЧЕНИЯ ГНОЙНЫХ РАН

При решении определенных технических задач применение магнитооживленных систем, как показывает опыт, является наиболее эффективным [3–7]. Некоторые из этих задач, например очистка поверхностей, имеют свои аналоги в медицине. Однако если в технике проблема очистки различных поверхностей (керамических плат интегральных схем, изделий из металла, пластмассы, дерева) давно и успешно решена [6], то в медицине дело обстоит иначе, и способы очистки, например гнойных ран [8–9], в настоящее время весьма далеки от совершенства. Остановимся на этом вопросе более подробно. Согласно [9] очистку гнойной раны производят пульсирующей струей жидкости с антисептиком, которую подают под давлением 2–3 атм с частотой пульсации от 100 до 1000 в минуту. При этом рана неудовлетворительно очищается от разрушенных клеток, так как струя жидкости увлекает лишь те некротизированные клетки и микроорганизмы, которые рыхло связаны с поверхностью раны. Струя жидкости, подаваемая в одном направлении, практически не промывает микрокарманы, часто имеющиеся в ранах. Согласно работе [9] очистка раны пульсирующей струей жидкости, без ее хирургической обработки, обеспечивает незначительное снижение количества микроорганизмов в ней, а хирургическая обработка, сама по себе способствующая очищению, приводит к дополнительному травмированию тканей и, таким образом, нарушает естественный ход заживления. Кроме того, очистка занимает много времени – обычно несколько часов.

В последнее время формируется другой подход к решению проблемы. В работе [10] приводятся результаты экспериментального лечения гнойных ран с помощью магнитокерамических сфер, на которые кратковременно воздействуют переменным магнитным полем напряженностью 100 Э и частотой 20 Гц. Отмечается высокая эффективность предложенного метода. Однако из публикации [10] не ясно, за счет чего достигается положительный эффект: внешнего магнитного поля, собственного поля магнитокерамических сфер или антибиотиков, насыщающих эти сферы. Отсутствуют также данные о наличии положительного эффекта от применения способа в сравнении с уже используемыми методами (например, [9]), так как орошение раны 10% раствором хлорида натрия (контрольный опыт в работе [10]) даже с большой натяжкой трудно считать лечением. В [11] приведены результаты лечения 76 больных с гнойными ранами и трофическими язвами с помощью магнитных жидкостей. Однако метод [11] включает в процесс лечения и оперативное вмешательство.

В работе [12] приведены результаты экспериментальных исследований метода лечения гнойных ран, основанного на эффекте магнитооживления в переменном магнитном поле. Его высокая эффективность достигалась путем механического воздействия на раневую поверхность магнитопластовых гранул, в которых связующим феррочастицы материалом служил полистирол. Эффективность данного метода по сравнению с контролем увеличивалась в ~ 10 раз.

В настоящем разделе показана возможность увеличения эффективности использования магнитооживленного слоя как инструмента для очистки гнойных ран. Эксперименты проводились на белых крысах, кроликах и собаках по следующей методике. У животного в области бедра сбрасывали шерсть и под местной анестезией наносили рану путем иссечения кожного лоскута размером 2 x 2 см. На раневой поверхности в течение часа экспонировали марлевую салфетку, равную по величине размеру раны и смоченную раствором хлорида кальция. Затем салфетку заменяли другой, пропитанной культурой *Staf. aureus* ($2 \cdot 10^9$ микробных клеток в 5 мл физиологического раствора). Через двое суток рана становилась гнойной. Количество микроорганизмов в ней определяли после промывки физиологическим раствором путем подсчета в иссеченном кусочке ткани по методу [13]. В пересчете на 1 г ткани количество микробов в наших экспериментах составляло $(5,8-6,7) \cdot 10^7$. Далее в рану вводили намагниченные гранулы из расчета 500 мг на 1 см³ раневой полости, рана заполнялась физиологическим раствором и герметизировалась путем прижатия к окружающим ее здоровым тканям пластмассового колпака с резиновым бортиком. Над колпаком размещали электромагнит, при включении которого в сеть переменного тока частицы переходили в магнитооживленное состояние и интенсивно воздействовали на раневую поверхность, механически очищая ее от погибших клеток и микроорганизмов. Очищающее воздействие при этом оказывал и физиологический раствор, так как возникающие в нем при движении гранул вихревые потоки способствовали вымыванию гноя из микрокарманов. Процедуру проводили в течение 5 мин. Затем электромагнит переключали в режим постоянного тока с целью удаления из раны магнитных гранул. Далее колпак снимали, полость раны промывали стерильным физиологическим раствором и определяли количество микроорганизмов.

В проведенных экспериментах исследовалась зависимость эффективности очистки раны от материала частиц, их размеров, напряженности (амплитуды) переменного магнитного поля и времени воздействия. В контрольных экспериментах очистка ран проводилась по методу [12].

В проведенных экспериментах в отличие от [12] феррофазой служили частицы магнитотвердого феррита бария размером 10–100 мкм, связующим материалом – поливиниловый спирт.

Приведенные ниже экспериментальные результаты получены с использованием гранул, имеющих объемную концентрацию феррофазы 60–65%, предварительно намагниченных во внешнем поле $H = 20$ кЭ. Выбор частоты переменного магнитного поля $f = 50$ Гц обусловлен результатами, полученными в работе [14], а также необходимостью достижения максимальной технической простоты применяемого оборудования. Оптимизация параметров процесса очистки проводилась по трем основным показателям – амплитуде переменного магнитного поля H_A , размеру гранул D и времени воздействия t . Критерием очистки являлось остаточное количество микроорганизмов n в 1 г раневой ткани.

Зависимости $n(H_A)$, $n(D)$ и $n(t)$ приведены на рис. 3. Как видно из графиков, эффективность очистки с ростом амплитуды H_A и времени воздействия достигает определенного предела, а зависимость $n(D)$ имеет минимум, обусловленный, с одной стороны, резким уменьшением энергии взаимодействия гранул со стенками раны при $D < 1,0$ мм, а с другой – уменьшением поверхности взаимодействия при росте D . В результате очистки гнойных ран в эксперименте при оптимальном соотношении H_A , D и t число n доходило до $(6-7) \cdot 10^2$, что почти на порядок превышает лучшие результаты, получаемые при использовании метода [12], $n = (5,4-6,6) \cdot 10^3$.

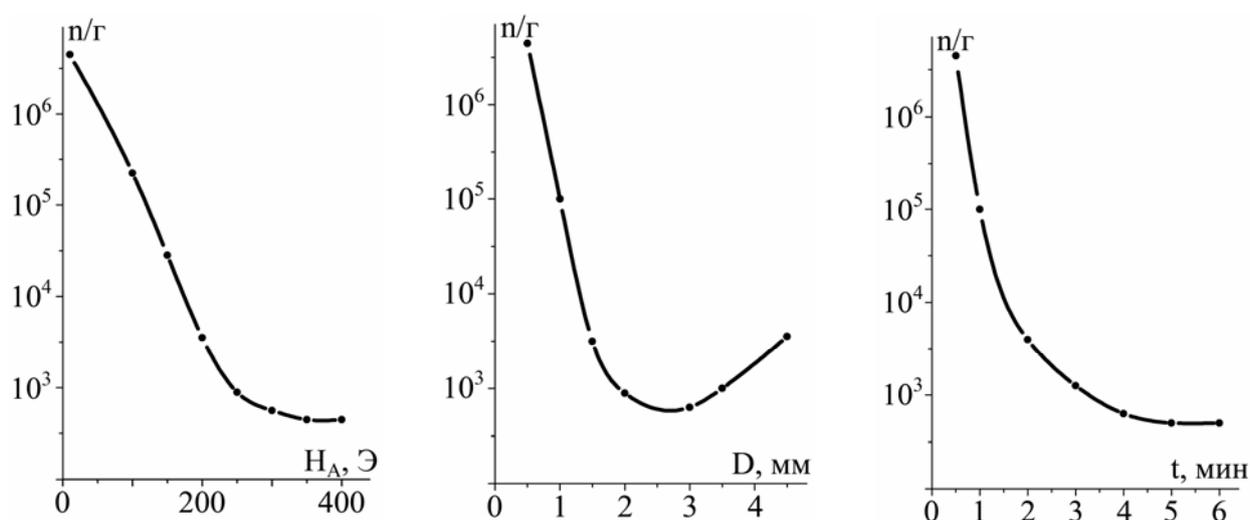


Рис. 3. Зависимость эффективности очистки гнойной раны n/g от амплитуды поля H_A , диаметра гранул D и времени воздействия t

Как видно из результатов экспериментов, с помощью магнитооживленного слоя очистка гнойной раны осуществляется за короткое время. Необходимые величины H_A и f легко получить с помощью электромагнита. Отсутствуют трудности и в получении магнитных гранул, обладающих необходимыми свойствами. Основной причиной существенного увеличения эффективности предлагаемого метода, по сравнению с приведенным в [12], является замена полимерной составляющей гранул с полистирола на поливиниловый спирт. Он обладает высокими абсорбционными характеристиками, что подтверждается многолетним использованием этого полимера в медицинской практике. Простота и эффективность способа очистки гнойных ран с помощью магнитооживленного слоя открывают широкую перспективу для его применения в клинике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Частицы железа, связанные с полимерными абсорбентами, могут легко удерживаться в межполюсном пространстве электромагнитов, включаемых в сеть переменного тока поочередно и создающих постоянно действующее магнитное поле с переменным направлением градиента напряженности. В таких условиях железосодержащие частицы или гранулы находятся в подвижном (оживленном) состоянии, но при этом удерживаются в зоне действия магнитного поля. Интенсивность движения частиц, то есть их перемешивания, можно варьировать в достаточно широких пределах путем изменения характеристик внешних магнитных полей. Проведенные эксперименты дают основание предполагать достаточно широкую перспективу для применения магнитоуправляемых процессов сорбции и десорбции в практической медицине, в частности для совершенствования гемосорбирующих технологий, для разработки и внедрения методов локализации лекарственных препаратов в кон-

кретном участке (ткани, органе) организма и управления скоростью их встречи с субстратом – мишенью. Не утрачивают практическую значимость и магнитотвердые ферриты. Использование гранул феррит – сорбент существенно увеличивает эффективность магнитооживления (в переменном магнитном поле) как инструмента лечения гнойных ран. Например, замена в составе магнитопластовых гранул полистирола на поливиниловый спирт увеличивает эффективность метода в ~ 9 раз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Khizhenkov P.K., Makmak I.M., Mironova G.I. Self-scattering and Space Localization of a Magnetic Fluidization Layer. 2. *Magnetohydrodynamics*. 1996, **32**(3), 346–348.
2. Khizhenkov P.K., Makmak I.M., Mironova G.I., Svirchikov V.N. The Improved Method Magnetic Fluidization for Medical Application. *Abstract of the International Conference on Magnetism*. 1997. 27 July – 1 august 1997. Cairus Convention Centre, Australia. ICM, 1997. K2–49.
3. Кафаров В.А., Логвиненко Д.Д., Цанкер К.Л. Области применения аппаратов с вихревым слоем, создаваемым электромагнитным полем. *Химическое и нефтяное машиностроение*. 1974, (11), 18–21.
4. Ветлугина Н.А., Болога М.К., Гофман М.С. Интенсификация массоотдачи в аппарате с магнитооживленным слоем. *Процессы и аппараты технологии неорганических веществ*. 1982, (54), 59–62.
5. Сюткин С.В., Болога М.К., Осипов Д.Г. О прикладных аспектах магнитооживленного слоя. *3-я Всесоюзная школа-семинар по магнитным жидкостям. Тезисы*. М., 1983. 39–40.
6. RF 2204984 1974, *Netoyage Par Particules Magnetiques*.
7. Кузнецов Ю.Н., Абросимов В.А., Ляпунов В.И. и др. Электромагнитное измельчение материалов. *Электронная обработка материалов*. 1976, (3), 39–41.
8. Стручков Ю.В. *Профилактика нагноения и лечение гнойных ран*. Автореф. дис. докт. мед. наук. М., 1982.
9. Даценко Б.М., Белов С.Г., Тамм Т.И. *Гнойная рана*. Киев: Здоровье, 1985. 61 с.
10. Шалимов А.А., Тульчинский Л.Н., Жуковский П.Г. и др. Разработка метода лечения гнойно-воспалительных процессов с использованием магнитокерамических сфер под воздействием электромагнитного поля. *3-я Всесоюзная конференция по применению магнитных жидкостей в биологии и медицине. Тезисы*. Сухуми, 1989. 147–148.
11. Ахалая М.Г., Закаря К.А., Какиашвили М.С., Эмухвари Д.Г. Опыт применения магнитных жидкостей при лечении гнойно-воспалительных заболеваний. *4-я Всесоюзная конференция по применению магнитных жидкостей в биологии и медицине. Тезисы*. Сухуми, 1991. 17–18.
12. Khizhenkov P.K., Zhadinskii N.V. Application of Magnetofluidization in Experimental Medicine. *Magnetohydrodynamics*. 1991, **27**(2), 228–230.
13. Кузин М.И., Костюченко Б.М. *Раны и раневая инфекция*. М.: Медицина, 1981. 461 с.
14. Khizhenkov P.K., Bilobrov V.M., Fichichyan V.P. The Features of Magnetic Fluidization in Variable Fields. *Magnetohydrodynamics*. 1989, **25**(2), 264–267.

Поступила 01.11.11

После доработки 24.11.11

Summary

Sorbition characteristics of magnetoplastic granules consisted of the fine-dispersed iron particles and magnetic hard ferrites in polyvinyl alcohol have been investigated. The possibility to control the time characteristics of sorbition and desorbition processes by means of magnetic fields was shown. Field with variable direction of the strength gradient decreases the time characteristics of sorbition-desorbition processes by factor of 7–10, and permanent field effect increases this time by factor of 1.3–2.5. It was also shown that use of sorbents in the composition of magnetic hard granules for methods of festering wounds treatment on the base of magnetofluidization in the variable fields increased the treatment efficiency by factor of 9.

PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF HIGH PERFORMANCE POLYMER MODIFIED BY LOW AND ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA

Nitu Bhatnagar, Sangeeta Jha

Sikkim Manipal Institute of Technology, Majhitara, Rangpo, East Sikkim, 737136, India

Shantanu Bhowmik

Singapore Institute for Manufacturing Technology, 71 Nanyang Drive, Singapore 638075
shantanub@SIMTech.a-star.edu.sg and Faculty of Aerospace Engineering, Delft University of Technology, The Netherlands, S.bhowmik@tudelft.nl

Govind Gupta

Surface Physics and Nanostructures Group (EMD), National Physical Laboratory (CSIR), K.S. Krishnan Marg, New Delhi-110 012, India

J.B. Moon, C.G. Kim

Department of Aerospace Engineering, KAIST, Daejeon, Republic of Korea

In this work, the effect of low pressure plasma and atmospheric-pressure plasma treatment on surface properties and adhesion characteristics of high performance polymer, Polyether Ether Ketone (PEEK) are investigated in terms of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Atomic Force Microscopy (AFM). The experimental results show that the PEEK surface treated by atmospheric pressure plasma lead to an increase in the polar component of the surface energy, resulting in improving the adhesion characteristics of the PEEK/Epoxy adhesive system. Also, the roughness of the treated surfaces is largely increased as confirmed by AFM observation. These results can be explained by the fact that the atmospheric pressure plasma treatment of PEEK surface yields several oxygen functionalities on hydrophobic surface, which play an important role in increasing the surface polarity, wettability, and the adhesion characteristics of the PEEK/Epoxy adhesive system.

УДК 544.55

INTRODUCTION

Presently, polymeric composites appear to be materials of choice for different types of high-end commercial applications in automotive and aerospace industries as these components can help to save nearly 60–80% in component weight by replacing steel components and 20–50% weight by replacing aluminium parts [1].

Polyether Ether Ketone (PEEK) (service temperature -250°C to $+300^{\circ}\text{C}$, tensile strength: 120 MPa) is a high performance thermoplastic polymer which is gaining significant interest in aerospace and automotive industries. PEEK is lightweight high performance polymer that can successfully replace metals and other polymers due to its unique combination of outstanding wear performance, processing flexibility, and excellent chemical resistance. It offers significantly high thermal and chemical stability as well as mechanical properties [2].

A high performance polymer like PEEK is hydrophobic in nature like any other polymers resulting in poor adhesion characteristics and consequently, exhibits insufficient adhesive bond strength due to relatively low surface energy [3]. It is established that for successful application of polymeric composite materials to form structural parts, polymeric materials are adhesively bonded to form desired structures [4]. Therefore, in order to increase adhesion characteristics of polymer, surface modification of polymer is often carried out by low pressure plasma that essentially transforms hydrophobic surface to hydrophilic surface [5]. Structure of PEEK clearly reveals presence of an oxygen atom between two phenyl groups and therefore, chain scission occurs readily due to irradiation of electrons or ions [6–8]. Inagaki et al. [8] studied the effect of remote oxygen plasma on PEEK and observed that PEEK is susceptible to plasma actions, and as a result, the degradation of PEEK and the introduction of oxygen functionality occur simultaneously on the surfaces of PEEK films.

Based on these considerations, the surface of PEEK was modified by atmospheric pressure plasma for 30 and 60 seconds using a frequency of 60 Hz at a power of 600 W and by low pressure plasma using radio frequency (RF) Glow Discharge for 30, 60, 120, 240 and 480 seconds. The hydrophilicity of the PEEK surface after the plasma treatment was analyzed by using contact angle and surface energy measurements.

Surface functionalization of the polymer for the basic and surface modified polymer has been carried out by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Topographical changes of the polymer surface after plasma treatment has been analyzed by Atomic Force Microscopy (AFM). Adhesive joints of PEEK to PEEK were prepared using high performance epoxy adhesive and lap shear tensile tests were performed to measure the increase in adhesion characteristics of PEEK. Fractured surfaces of adhesive joint of PEEK were analyzed under scanning electron microscope (SEM) to investigate the failure modes of bonded joints.

EXPERIMENTAL MATERIALS

In this investigation, PEEK sheets for service temperature ranging from -250°C to $+300^{\circ}\text{C}$, tensile strength of 140 MPa and density of 1.3 gm/cm^3 (as reported by the manufacturer, Victrex, Lancashire, UK) was used as substrate material. The ultra-high-temperature-resistant epoxy adhesive, DURALCO 4703 (service temperature ranging from -260°C to $+370^{\circ}\text{C}$), supplied by Cotronics Corp., Brooklyn, NY was used to join the polymer sheets. Two test liquids, deionized water and formamide of known polar and dispersion components of surface tension were used to determine the polar and dispersion components of surface energies of PEEK through measurement of their contact angle by the sessile drop method.

ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA AND LOW PRESSURE PLASMA TREATMENT AND SURFACE ENERGY MEASUREMENT

Atmospheric pressure plasma was used to modify the surface of PEEK by using TIGRES Plasma-BLASTER MEF equipment which operates at a power of 600 W and 60 Hz frequency. A controlled electrical discharge – but no arc – is ignited between a pencil electrode and a metallic, grounded nozzle. The produced potential-free plasma is directed towards the polymer surface by an air flow as shown in fig. 1. During plasma treatment, the treatment distance of polymer surface from nozzle head of plasma equipment was 5 mm and air was used as processing gas with a total flow rate of 51 l/min at a pressure of 4.5 bars. In this investigation time of exposure of 30 and 60 seconds was maintained.

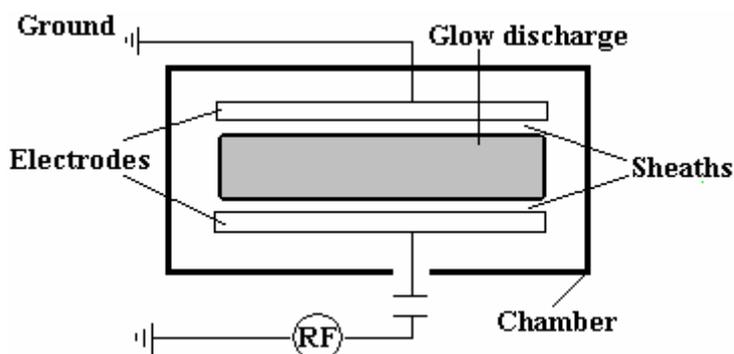


Fig. 1. Schematic diagram of atmospheric pressure plasma jet

Low-pressure plasma under RF glow discharge was also used for surface modification of the PEEK. The set up consists of a 220 mm high and 225 mm diameter closed glass chamber. Through an inlet, air or other desired gases are introduced into the glass chamber. The glass chamber is fitted with a pressure gauge and a vacuum system as shown in fig. 2. The electrodes are capacitively coupled to a RF power generator that operates at a fixed frequency of 13.56 MHz and a power of 100 W. The PEEK sheet, ultrasonically cleaned by acetone, was kept in the chamber. The chamber was evacuated by a rotary pump up to a base pressure of 10^{-2} Torr (1.31 Pa), and at this pressure, the RF power supply was switched on to ignite the RF glow discharge. In this investigation, the surface of the polymer was modified under 30, 60, 120, 240 and 480 seconds.

Contact angles of untreated and treated PEEK sheets using test liquids were measured by Modular “CAM 200– Optical contact angle and surface tension meter” followed by estimation of surface energy of untreated, atmospheric pressure plasma and low pressure plasma treated polymers using deionized water and formamide as test liquids. The surface energy and the polar and dispersion components of PEEK polymer was calculated using the following equation [5]

$$(1 + \cos\theta)\gamma_{LV} = 2(\gamma_s^D\gamma_{LV}^D)^{1/2} + 2(\gamma_s^P\gamma_{LV}^P)^{1/2}. \quad (1)$$

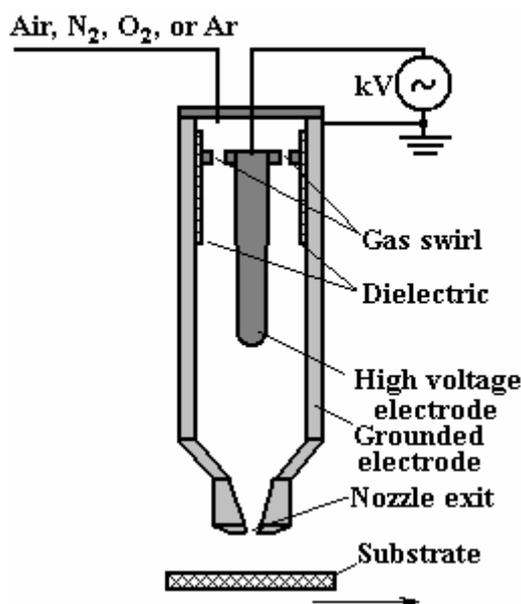


Fig. 2. Schematic diagram of RF low pressure plasma

Firstly, the contact angle of de-ionized water θ was measured on the PEEK surface. Therefore in this equation θ is the measured contact angle of de-ionized water where surface tension of deionized water γ_{LV} and its two components, the polar γ_{LV}^P and the dispersion γ_{LV}^D are known and the two unknowns are γ_S^P and γ_S^D for the solid PEEK surface. Secondly, the contact angle of formamide θ was measured on the PEEK surface and consequently θ is the measured contact angle of formamide where surface tension of formamide γ_{LV} and its two components, the polar γ_{LV}^P and the dispersion γ_{LV}^D are known and the two unknowns are γ_S^P and γ_S^D for the solid PEEK surface. Thereby solving these two equations, the unknowns γ_S^P and γ_S^D of the PEEK were calculated. Finally, the total surface energy γ_S was estimated by equation (2):

$$\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^P. \quad (2)$$

FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY (FTIR) OF PEEK

FTIR analysis of the untreated PEEK was performed on IR Prestige Shimadzu, Japan using ATR mode. The Polymeric samples were analyzed at 4 cm^{-1} resolution and 10 scans were performed between $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$.

X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY (XPS) FOR CHEMICAL ANALYSIS

The XPS analysis of the unmodified and modified PEEK was carried out in an ultra-high vacuum chamber (PHI1257) with a base pressure of 4×10^{-10} Torr. The XPS spectrometer was equipped with a high-resolution hemispherical electron energy analyzer (279.4 mm diameter) with 25 meV resolution, and a dual anode Mg/Al $K\alpha$ x-ray source. The source used for this study was the Al ($K\alpha$) x-ray excitation of energy 1486.6 eV with pass energy 100eV for survey scan and 40eV for core level spectra of each element. All binding energies (BE) were calibrated by the BE (284.6 eV) of C1s, which gave BE values within an accuracy of 0.1 eV.

ATOMIC FORCE MICROSCOPY (AFM) FOR TOPOGRAPHICAL ANALYSIS

AFM-measurements were performed with a commercial AFM (easyScan, Nanosurf AG, Switzerland). In dynamic and phase contrast mode a cantilever (NanoProbe NCRC) having a spring constant

$k_{tip} = 48$ N/m, resonance frequency $f_{res} = 190$ kHz, and a tip radius $r_{tip} < 10$ nm was applied. All measurements were carried out under controlled atmosphere ($T = 295$ K, relative humidity RH = 40%).

ADHESIVE JOINT PREPARATION AND TENSILE LAP SHEAR TESTING

Rectangular specimens, having dimensions length x width x thickness: $150 \times 25 \times 3$ mm³ were used for tensile lap shear testing. The specimens were bonded to perform single tensile lap shear tests. Prior to the preparation of an adhesive bonded joint, degassing of the adhesive was carried out under a pressure of 1 Pa for 10 min. The tensile lap shear specimens were prepared by applying high temperature resistant epoxy adhesive. Any excessive adhesive present at the interface was expelled by mechanical pressing of the joint, which resulted in a joint having an adhesive of uniform thickness about 0.20 mm. Pressure was applied to the lap joint during the curing cycle by two binder clips. The bonded specimens were cured at 120°C for 4 hours. Three types of PEEK joints were prepared and tested. Untreated PEEK joint with 25 mm overlap length. Atmospheric plasma treated PEEK joint with 25 mm overlap length and low pressure plasma treated PEEK joint with 25 mm overlap length. Lap Shear testing was carried out using computer-controlled testing machine, ZWICK 2010, under a load cell of 50 kN. The specimens were loaded in tension at a test speed of 5 mm/min. Five specimens were tested and the mean value is reported in the results. All tests were performed at room temperature of 25°C and at 50% humidity.

FRACTOGRAPHY AND MICROSCOPIC STUDIES OF THE FRACTURED JOINTS

Typical features of the fractured surfaces of the unmodified and modified PEEK surfaces were photographed and analysis of the fractured surfaces was done using SEM.

RESULT AND DISCUSSION

FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY (FTIR) ANALYSIS

Structure of Poly Ether Ether Ketone is shown in fig. 3. Fig. 4 shows the infrared spectrum of PEEK. The main groups of PEEK molecule are benzene, ketone and aromatic ether bond. The wavenumbers of carbon-hydrogen (=C-H in the Benzene ring) extension vibration are 3030 and 3070 cm⁻¹, the aromatic ring (C=C) are 1500 cm⁻¹ and 1600 cm⁻¹, and C-H out-of-plane bending substitution patterns is seen below 900 cm⁻¹. The wavenumbers of ketone (C=O) is at 1660 cm⁻¹ and aromatic ether bond (C-O-C) are present at 1050 cm⁻¹ and 1220 cm⁻¹. The wave numbers ranging from 1200–1000 cm⁻¹ correspond to CO, alcohol and ether stretches. Thus, the FTIR analysis confirms the structure of Poly Ether Ether Ketone as shown in fig. 3.

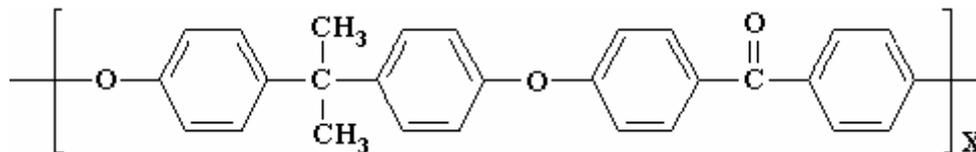


Fig. 3. Structure of PEEK

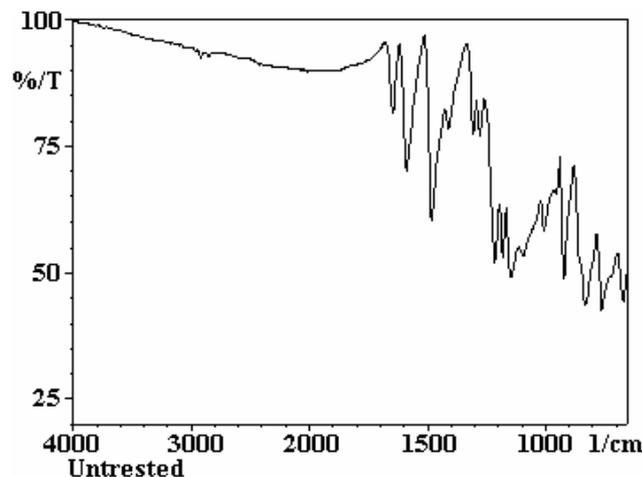


Fig. 4. FTIR of Untreated PEEK

X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY (XPS) ANALYSIS

The XPS analysis of PEEK was carried out for the untreated polymer surface and those treated with low pressure plasma and atmospheric pressure plasma. Survey scan spectra of the untreated, low pressure plasma and atmospheric pressure plasma treated PEEK is shown in figs. 5–7 respectively. The figures clearly show that C1s peak and O1s peak are the major components. The intensity of O1s peak although increases with the low pressure plasma treatment as seen in fig. 6, but shows a considerable increase after the atmospheric pressure plasma treatment as evident from fig. 7. These results suggest that oxygen was incorporated on the surface of PEEK after the plasma treatment. This observation is further strengthened by the percentage composition of the elements as listed in Table 1. The atomic concentration of C1s and O1s of the untreated PEEK were 86.63% and 10.70% respectively. After the low pressure plasma treatment, C1s component decreased to 81.92% and O1s component increased to 15.08% and with the atmospheric pressure plasma treatment, C1s component further decreased to 76.78% while O1s component shows a remarkable increase to 21.13%. Therefore, low pressure plasma and atmospheric pressure plasma essentially increase the oxygen/carbon (O/C) ratio because of incorporation of oxygen functionalities on the polymer surface. Along with carbon and oxygen, there are traces of nitrogen too in the sample which shows a slight increase after low pressure plasma treatment as the plasma treatment was carried out in air.

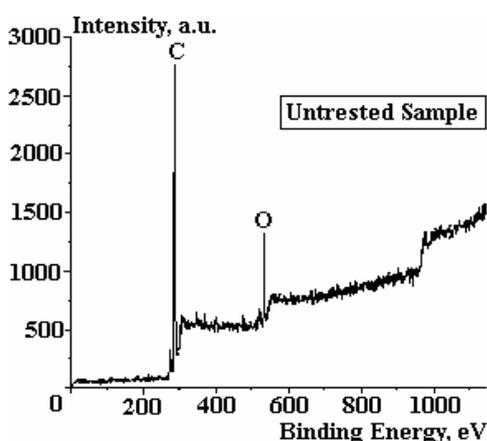


Fig. 5. Survey Scan spectra of untreated PEEK

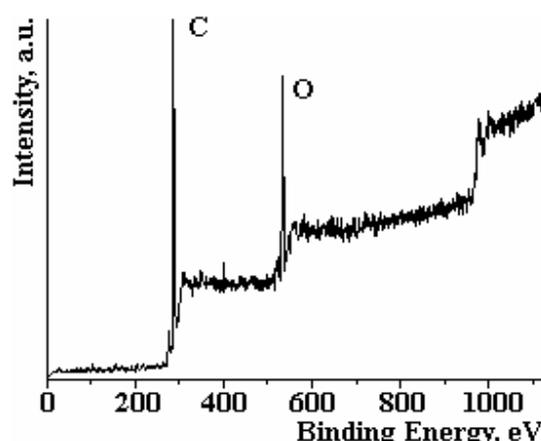


Fig. 6. Survey Scan spectra of Low Pressure Plasma (LPP) treated PEEK

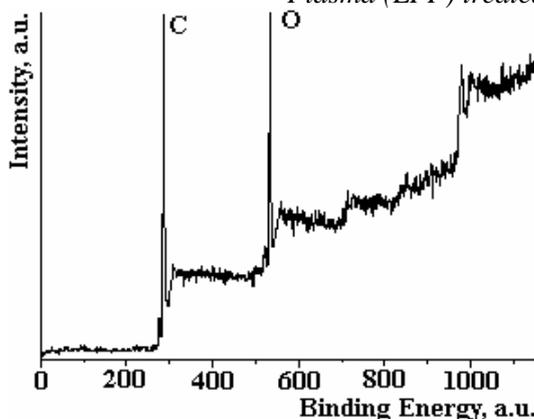


Fig. 7. Survey Scan spectra of Atmospheric Pressure Plasma (APP) treated PEEK

Table 1. Percentage Contribution of Elements in the Sample

Elements	Untreated PEEK	Low-pressure plasma treated PEEK	Atmospheric-pressure plasma treated PEEK
% Carbon	86.63	81.92	76.78
% Oxygen	10.70	15.08	21.13
% Nitrogen	2.67	3.0	2.09

Figure 8,*a* shows the spectra of untreated PEEK. It can be deconvoluted into three main components: 285.0 eV (CH groups), 286.5 eV (C-O groups), and 287.9 eV (C=O groups). The relative concentrations of the CH, the C-O, and the C=O components for the Untreated PEEK film are 75, 19.2, and 5.2%, respectively. These results show a close agreement with the theoretical values (74.1, 20.7, and 5.1% for the CH, the C-O, and the C=O groups, respectively). Figure 8,*b* shows the spectra of low pressure plasma treated PEEK which can be deconvoluted into four components: 285.0 eV (CH group), 286.5 eV (C-O group), and 287.9 eV (C=O group), and a new peak at 289.0 eV (CO-O group). The low pressure plasma treated PEEK possesses higher concentrations of the C-O as well as C=O group than the original PEEK film as seen in Table 2. The C1s peaks of atmospheric pressure plasma treated PEEK can also be deconvoluted into four components: 285.0 eV (CH group), 286.5 eV (C-O group), and 287.9 eV (C=O group), and 289.0 eV (CO-O group) (as shown in fig. 8,*c*), but with a higher concentrations of all the three functional groups, C-O, C=O and CO-O as is evident from Table 2.

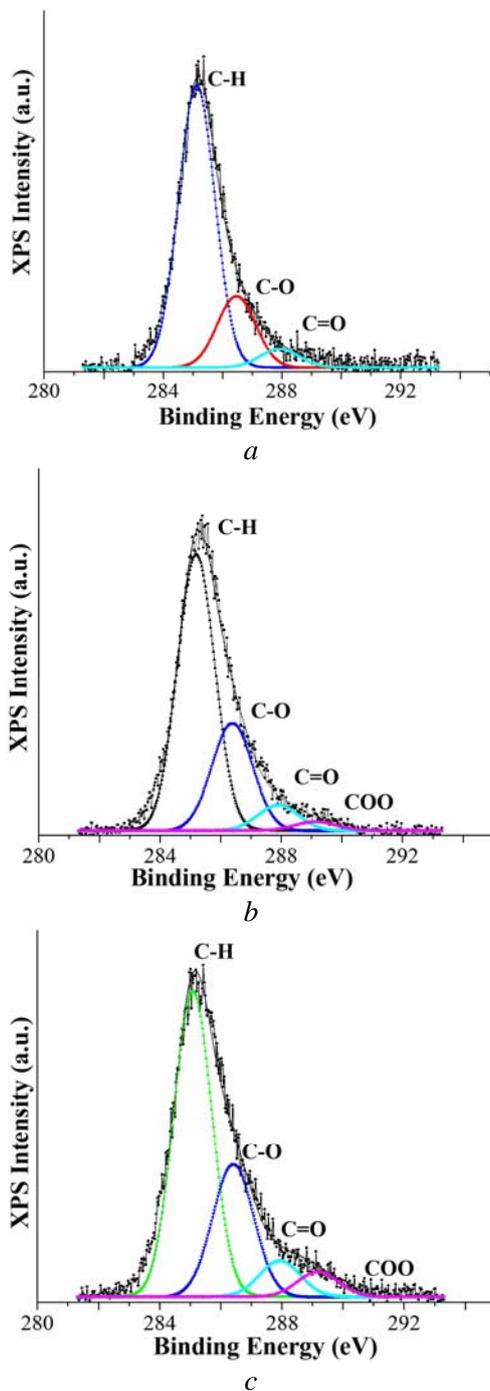


Fig. 8. XPS C 1s spectra: (a) Untreated PEEK; (b) Low pressure plasma treated PEEK; (c) Atmospheric pressure plasma treated PEEK

Table 2. Percentage contribution of each component

	C-H	CO	C=O	COO
Untreated PEEK	75	19.8	5.2	–
Low-pressure plasma treated PEEK	64.2	27.0	6.5	2.3
Atmospheric-pressure plasma treated PEEK	59.6	27.6	7.6	5.2

Plasma treatment in air generates several oxygen and nitrogen functionalities on the surface. The XPS spectra of PEEK exposed to ion beam radiation [9] clearly reveals the generation of new peak at 289.0 eV which corresponds to the formation of CO-O group resulting from plasma oxidation. More highly oxidized carbon increases with an increase in the O/C ratio. Initially the oxygen adds preferentially to specific carbon atoms resulting in formation of C=O bonds. Once the C=O bonds are formed, oxygen gets attached to such oxidized carbon atoms which leads to the formation of O-C=O species [10]. Qureshi et al. [11] have studied the effect of nitrogen plasma on the surface of polycarbonate and have observed that the intensity of C-C / C-H bonds reduced with the increased intensity of C-O/C=O bonds after plasma treatment. The change in surface chemistry of a polymer surface due to plasma treatment has been investigated in detail by several researchers [12, 13] and their observation supports the findings of present investigation. Inagaki et al. [8] studied PEEK surfaces modified by using remote oxygen plasma and observed that degradation products were formed on the PEEK surface by the oxygen plasma treatment. The formation of new groups on the surface of PEEK after plasma treatment is attributed to the depletion of hydrocarbon in the benzene ring and uptake of oxygen by polymer surface leading to the formation of C-O-C (or C-OH), C=O and O-C=O groups while the stability of the carbonylic component and the ether-like bond is due to the high radiation resistance of linkages stabilized by two contiguous benzene rings [14, 15].

EFFECT OF OXYGEN/CARBON RATIO ON SURFACE ENERGY

Surface energy and its polar and dispersion components of PEEK polymer was calculated using contact angle measurements. It is observed from Table 3 that surface modification of polymer by atmospheric pressure plasma; results in significant increase in surface energy when compared to the surface energy of low pressure plasma treated and untreated PEEK. There is a substantial increase in the polar component of surface energy after atmospheric pressure plasma treatment; however, there is no appreciable change in the dispersion component of surface energy. The increase in polar component of surface energy results in an increase in O/C ratio as shown in Table 4. A similar observation has been made by Pandiyaraj et al. [16] and Pelagade et al. [17] with polymers like PET and polycarbonate respectively. The increase in polar component of surface energy is attributed to the incorporation of oxygen functional groups on the polymer surface. The ratio of oxygen to carbon concentration increases as a result of increase of the oxygen component after plasma treatment [18, 19]. The effect of O/C ratio on surface energy of polymer is shown in fig. 9 which clearly reveals that, with the increase in O/C ratio, the polar component of surface energy increases that adds to the total surface energy of the polymer and thus makes the surface hydrophilic.

Table 3. Surface energy values on the surface of PEEK

Name	Treatment time	γ_s^P mJ/m ²	γ_s^D mJ/m ²	γ_s mJ/m ²
Basic PEEK	0 sec	4.31	46.83	51.14
Low pressure plasma treated PEEK	30 sec	24	29	53
	60 sec	30	26.2	56.2
	120 sec	40	25.54	65.54
	240 sec	34	23	57
	480 sec	31	20	51
Atmospheric pressure plasma treated PEEK	30 sec	56	17.44	73.44
	60 sec	52	16	68

Table 4. O/C ratio and surface energies on unmodified, low-pressure plasma treated and atmospheric-pressure plasma-treated PEEK

Poly Ether Ether Ketone (PEEK)	O/C ratio	γ_s^P mJ/m ²	γ_s^D mJ/m ²	γ_s mJ/m ²
Untreated	0.12	4.31	46.83	51.14
Low-pressure plasma treated	0.18	40	25.54	65.54
Atmospheric –pressure plasma treated	0.27	56.79	16.65	73.44

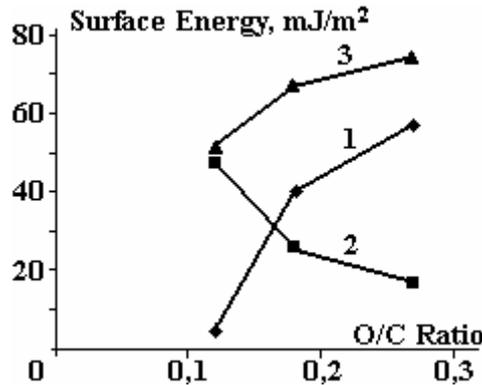


Fig. 9. Effect of O/C ratio on surface energy of PEEK. 1 – polar component; 2 – dispersion component; 3 – total Surface Energy

The presence of polar groups on the polymer surface bridge the forces of physical adsorption and chemical adsorption where covalent bond is the primary force responsible for adhesion. Thus, when the polymers are modified by different treatment methods, the formation of polar groups on the polymeric surface, results in the formation of covalent bond with the adhesive. This covalent bond plays a significant role to produce adhesive bonds which are even stronger than the cohesive strength of polymeric materials as is clear from the following equation

$$W_A \propto \gamma_s \quad (3)$$

The increase in surface energy of the polymer surface results in better adhesion of the substrate with the adhesive.

ATOMIC FORCE MICROSCOPY (AFM) ANALYSIS

The change in morphology of PEEK surface was investigated by AFM analysis. Fig. 10,*a* shows the surface of the untreated PEEK which is relatively smooth. After the low pressure plasma treatment, the surface of the PEEK showed a rough morphology as shown in fig. 10,*b* and after atmospheric pressure plasma treatment there is further increase in surface roughness as evident from fig. 10,*c*. These changes result in the distortion of few molecular layers (approx. 10 nm) at or near the surface of the polymer due to the bombardment of plasma particles leading to the formation of micro-dents, which increases the surface roughness and the effective surface area [10]. This apparent increase in the surface roughness results in improvement of wettability and bonding strength.

Gisbert et al. [20] used low pressure glow discharge plasma with different gases (O₂ and N₂) to increase wettability in different polymer films such as low density polyethylene and polyurethane in order to obtain laminates with polyethylene foams for uses in automotive industry. It was found that changes in surface topography (change of surface roughness) have a positive effect on surface wettability together with surface activation.

The present investigation demonstrates that, when PEEK is modified by atmospheric pressure plasma, a relatively rougher morphology is observed on the surface as compared to the low pressure plasma. Park et al. [21] have studied the effect of atmospheric pressure plasma on polyimide surface and they have observed that the roughness of the film surfaces is largely increased by the plasma effect which is similar to the present investigation. Tang et al. [22] studied the effects of radio frequency (RF), atmospheric pressure plasma (APP), and low pressure plasma (LPP) treatment on the surface morphology of poly (methyl methac-

rylate) (PMMA) plate. Their observation under atomic force microscopy revealed that atmospheric pressure plasma treatment on PMMA creates more surface roughness on the surface of the polymer. It was also observed that, the atmospheric pressure plasma treatment on PMMA raised the surface temperature up to a certain extent that exceeds the glass transition temperature (T_g) of PMMA, where as in the case of low pressure plasma, the increase in surface temperature is relatively much lower and below the T_g of the polymer [22].

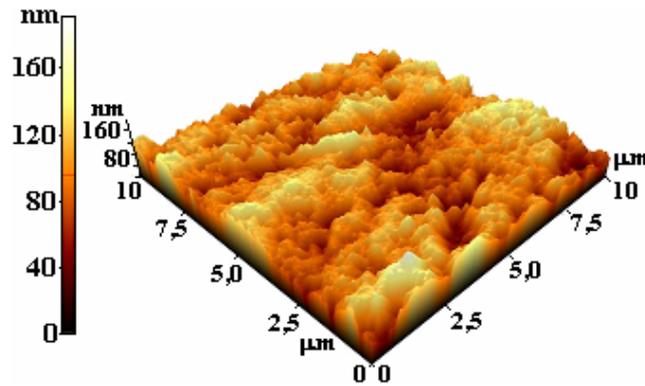


Fig. 10,a. AFM of untreated PEEK

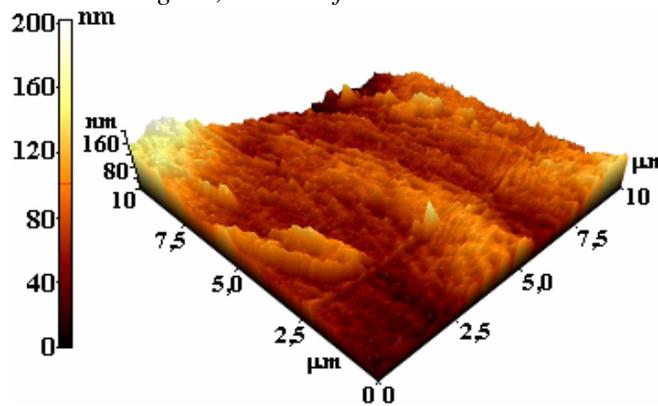


Fig. 10,b. AFM of low pressure plasma treated PEEK

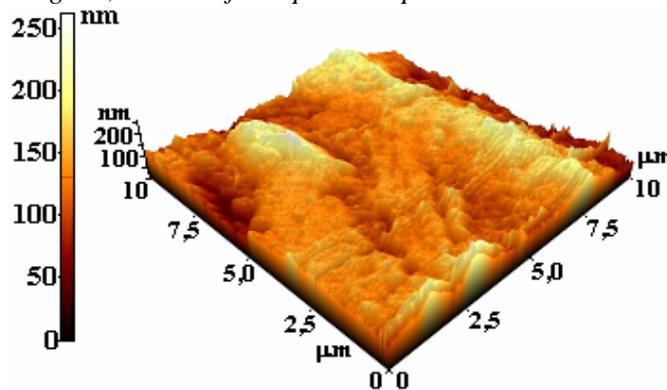


Fig. 10,c. AFM of atmospheric pressure plasma treated PEEK

EFFECT OF SURFACE ENERGY ON THE LAP SHEAR TENSILE PROPERTIES OF ADHESIVE BONDED POLYMER JOINT

Earlier investigation [23] reveals that surface energy of PEEK when exposed to low pressure plasma for 120 sec attains to the maximum up to 65.54 mJ/m^2 and when exposed to atmospheric pressure plasma for 30 sec attains its maximum value up to 73.44 mJ/m^2 . Therefore, in this investigation, lap shear tensile strength is correlated to the maximum values of surface energy obtained from low pressure plasma and atmospheric pressure plasmas and shown in fig. 11. It is observed that the joint strength increases from 0.5 MPa to 4.00 MPa when the PEEK surface is exposed to low pressure plasma for 120 sec and shows a substantial increase to 8.00 MPa after exposure to atmospheric pressure plasma for 30 sec resulting in considerable improvement in the adhesion properties of PEEK. Therefore, from this investigation one can clearly conclude that with the increase in surface energy of the polymer surface, the lap shear tensile strength also increases which supports the fundamentals of adhesion.

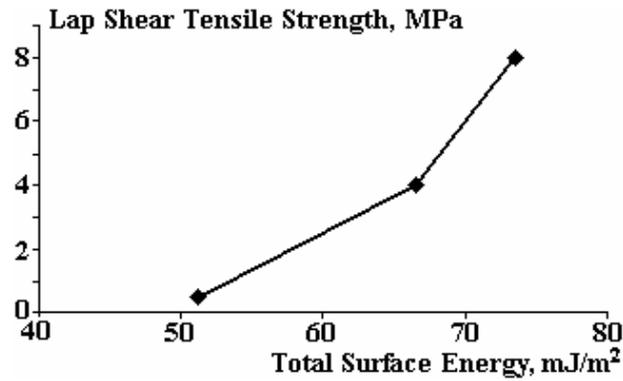


Fig. 11. Effect of Surface Energy on Lap Shear Tensile Strength

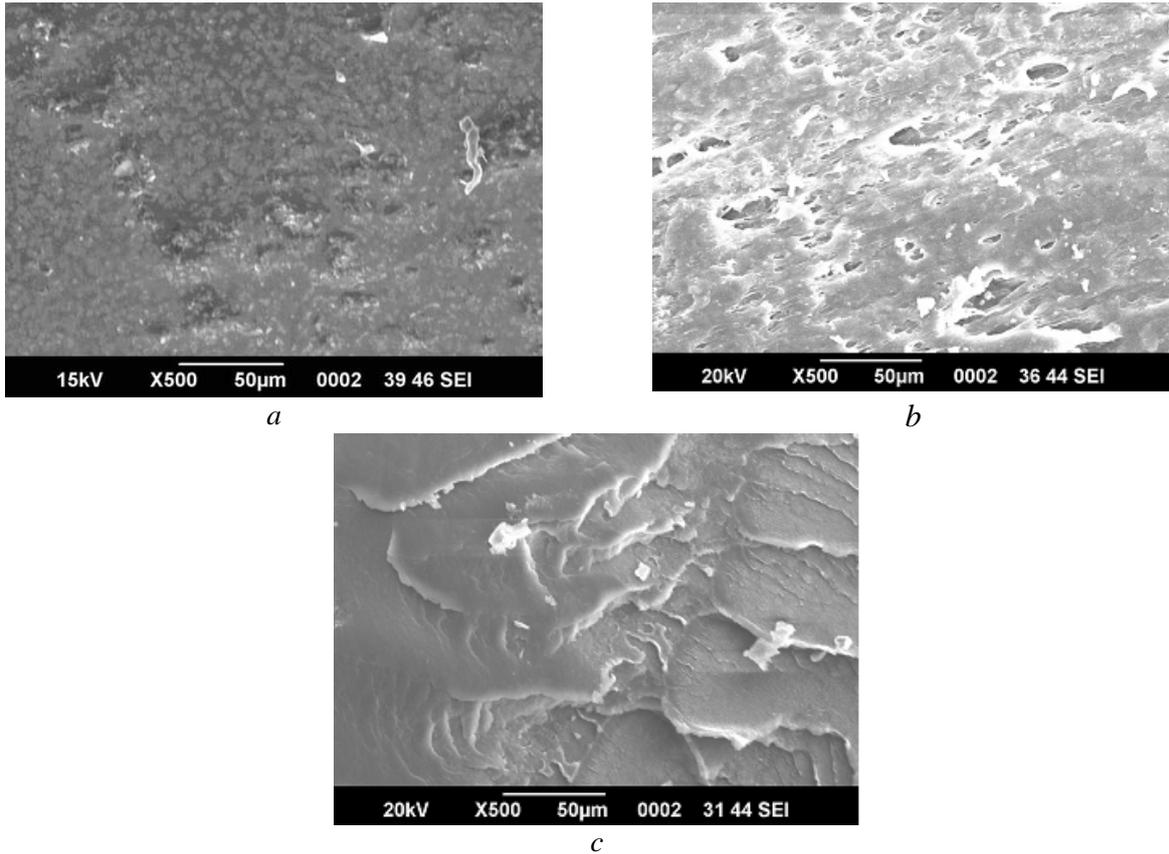


Fig. 12. SEM micrograph of (a) untreated PEEK; (b) low pressure plasma treated PEEK; (c) atmospheric pressure plasma treated PEEK

The increase in surface energy of polymer is usually correlated with the adhesive bonded joint strength and it is important to note that in number of cases atmospheric pressure plasma is more capable than low pressure plasma [23]. In this context Hobson et al. [24] have revealed that when PBI surface has been modified under an electron beam, the IR (ATR) spectroscopy shows generation of CO₂H units at the site of the polymer backbone and the concurrent loss of fluorine groups (-OCF₂ - C (CF₃) - F)_n -OCF₂CF₂ - SO₃H into the side chain, leading to significant increase in hydrophilic properties of the polymer and it could be possible that atmospheric pressure plasma also plays similar role. Bhowmik et al have revealed that higher incorporation of oxygen functionalities have been obtained, when polypropylene surface is exposed to DC glow discharge under stainless steel electrode followed by nickel and copper electrodes as evident from XPS studies and these oxygen functionalities have been transformed into various polar functional groups and which has been attributed to increase in surface energy of the polymer leading to increase in adhesion [25]. Tyczkowski et al. [26] have investigated low-pressure plasma generated in a typical parallel plate reactor and atmospheric pressure plasma produced by a plasma needle to modify the surface of poly(styrene-butadiene-styrene) (SBS) elastomers. It has been found that such plasma treatments drastically improve the strength of adhesive-bonded joints between the SBS surfaces and polyurethane adhesives; however, the plasma needle operation under atmospheric pressure plasma has turned out to be more effective.

FRACTOGRAPHIC ANALYSIS

SEM images of the fractured surfaces of untreated, low pressure plasma treated and atmospheric pressure plasma treated PEEK after the lap shear test are shown in figs. 12,*a,b,c* respectively. Images for all the samples have been obtained at a resolution of 500 μm . The joint with the unmodified PEEK fails essentially from the adhesive to PEEK interface as evident from fig. 12,*a*. It indicates poor interfacial interaction occurred between the two polymer surfaces with the adhesive during the bonding process. In the case of low pressure plasma treated PEEK, the failure of adhesive bonded joint is primarily cohesive from the adhesive and partly from interface of adhesive to PEEK as shown in fig. 12,*b* resulting in increase in adhesion properties of PEEK. However, in the case of surface modified PEEK under atmospheric pressure plasma, the failure is entirely from the PEEK and essentially tensile failure at the end of the overlap as seen in fig. 12,*c*. The tensile failure in case of atmospheric pressure plasma treated PEEK clearly justifies why there is an increase of the joint strength up to 15 times with respect to unmodified PEEK. Also, it is possible that as PEEK is essentially a high strength polymer with low toughness properties, therefore, instead of shear failure, the mode of failure is tensile.

CONCLUSIONS

The present investigation has led to the following conclusions:

Atmospheric plasma treatment has a remarkable effect on the surface energies of PEEK as compared to low pressure plasma treatment resulting in hydrophilic properties of the polymer.

XPS analysis show a remarkable increase in the percentage contribution of oxygen as well as O1s peak after the atmospheric pressure plasma treatment resulting in significant increase in surface energy.

AFM analysis shows that the surface roughening increases after atmospheric pressure plasma treatment which contributes to the increase in adhesive strength.

The adhesive joint strength of the PEEK increases about 15 times when the surface is modified by atmospheric pressure plasma.

The locus of failure shifts from the adhesive-substrate interface to within adhesive or substrate material after atmospheric pressure plasma treatment.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors acknowledge BIT, Mesra, Ranchi for carrying out the FTIR analysis, National Physical Laboratory, New Delhi for carrying out the XPS analysis, KAIST, South Korea for carrying out the AFM analysis and Sikkim Manipal Institute of Technology, Sikkim. One of the authors, Nitu Bhatnagar acknowledges the Department of Science & Technology (DST), Government of India for awarding a research project under the Women Scientist Scheme (WOS-A), Ref.no. WOS-A/CS-43/2009.

REFERENCES

1. Mazumdar S.K. *Composites Manufacturing: Materials, Product and Process Engineering*. CRC Press, Boca, Raton FL, 2002.
2. Seidel C., Damm C. Muenstedt H.J. Surface Modification of Films of Various High Temperature Resistant Thermoplastics, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2007, **21**(5–6), 423–439.
3. Shenton M.J., Lovell-Hoare M.C., Stevens, G.C. Adhesion Enhancement of Polymer Surfaces by Atmospheric Plasma Treatment. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2001, **34**(18), 2754.
4. Bhowmik S., Bonin H.W., Bui V.T., Weir R.D. Modification of High-Performance Polymer Composite Through High-energy Radiation and Low-pressure Plasma for Aerospace and Space Applications. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006, **102**(2), 1959–1967.
5. Wetterman B. Contact Angles Measure Component Cleanliness. *Precision Clean*. 1997. 21–24.
6. Narushima K., Tsutsui Y., Kasukabe K., Inagaki N., Isono Y., Islam M.R. Surface Modification of Polymer Films by Pulsed Oxygen Plasma. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2007, **46**, 4246–4251.
7. Pawson D.J., Ameen A.P., Short R.D., Denson P., Jones F.R. An Investigation of the Surface Chemistry of Poly(ether etherketone). I. The Effect of Oxygen Plasma Treatment on Surface Structure. *Surface and Interface Analysis*. 1992, **18**(1), 13–22.
8. Inagaki N., Tasaka S., Horiuchi T., Suyama R. Surface Modification of Poly(aryl ether ether ketone) Film by Remote Oxygen Plasma. *Journal of Applied Polymer Science*. 1998, **68**(2), 271–279.
9. Kim S., Lee Ki-Jun., Seo Y. Polyetheretherketone (PEEK) Surface Functionalization by Low-energy Ion-beam Irradiation under a Reactive O₂ Environment and its Effect on the PEEK/copper Adhesives. *Langmuir The Acs Journal Of Surfaces And Colloids*. 2004, **20**(1), 157–163.

10. Sharma R., Sims A., Majumdar M.K. Modification of Surface Properties of Polymeric Materials. *Journal of the Arkansas Academy of Science*. 2002, **56**, 157–161.
11. Qureshi A., Shah S., Pelagade S., Singh N.L., Mukherjee S., Tripathi A., Despande, U.P., Shripathi, T. Surface Modification of Polycarbonate by Plasma Treatment. *Journal of Physics: Conference Series*. 2010, **208**(1), 012108.
12. Wu S. *Polymer interface and adhesion*. Marcel Dekker Inc, New York, 1982.
13. Chan C.M. *Polymer Surface Modification and Characterization*. Munich: Hanser Publications, 1994. 265–279.
14. Marletta G., Iacona F., Toth A. Particle Beam-Induced Reactions Versus Thermal Degradation in PMDA-ODA Polyimide. *Macromolecules*, 1992, **25**, 3190–3198.
15. Ektessabi A.M., Hakamata S. XPS Study of Ion Beam Modified Polyimide Films. *Thin Solid Films*. 2000, **377–378**(1), 621–625.
16. Pandiyaraj K.N., Selvarajan V., Deshmukh R.R. Effects of Operating Parameters on DC Glow Discharge Plasma Induced PET Film Surface. *Journal of Physics: Conference Series*. 2010, **208**(1), 012100.
17. Pelagade S., Singh N.L., Shah S., Qureshi A., Rane R.S., Mukherjee S., Deshpande U.P., Ganesan V., Shripathi T. Surface Free Energy Analysis for Bipolar Pulsed Argon Plasma Treated Polymer Films. *Journal of Physics: Conference Series*. 2010, **208**(1), 012107.
18. Vesel A., Mozetic M. Modification of PET Surface by Nitrogen Plasma Treatment. *Journal of Physics: Conference Series*. 2008, **100**(1), 012027.
19. Rusu I. A., Popa G., Saied S.O., Sullivan J.L. Ar Plasma Treatment of PET Films for Si Films Adhesion Improvement. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2006, **8**, 1935–1938.
20. Gisbert S., Rosa M. *Research on the Low Pressure Glow Discharge Plasma-acting Mechanisms on Polymer Films. Optimization of Film-polyethylene Foam Laminates for Uses in Automotive Industry*, Universidad Politecnica de Valencia (Spain), 2006. 304 pages; AAT 3235043.
21. Park Soo-Jin., Lee Hwa-Young. Effect of Atmospheric-pressure Plasma on Adhesion Characteristics of Polyimide Film. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005, **285**(1), 267–272.
22. Tang S., Choi H.S. Comparison of Low- and Atmospheric-Pressure Radio Frequency Plasma Treatments on the Surface Modification of Poly(methyl methacrylate) Plates. *Journal of Physical Chemistry C*. 2008, **112**(12), 4712–4718.
23. Jha S., Bhowmik S., Bhatnagar N., Bhattacharya N.K., Deka U., Iqbal H.M.S., Benedictus R. Experimental Investigation into the Effect of Adhesion Properties of PEEK Modified by Atmospheric Pressure Plasma and Low Pressure Plasma. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010, **118**, 173–179
24. Hobson L.J., Ozu H., Yamaguchi M., Hayase S. Modified Nafion 117 as an Improved Polymer Electrolyte Membrane for Direct Methanol Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*. 2001, **148**(10), A1185–A1190.
25. Bhowmik S., Chaki T. K., Ray S. Surface Modification of PP under Different Electrodes of DC Glow Discharge and its Physicochemical Characteristics. *Journal of Surface and Coatings Technology*. 2004, **185**(1), 81–91.
26. Tyczkowski J., Zielinski J., Kopa A., Krawczyk I., Wozniak B. Comparison between Non-equilibrium Atmospheric-Pressure and Low-Pressure Plasma Treatments of Poly(styrene–butadiene–styrene) Elastomers. *Plasma Processes and Polymers*. 2009, **6**(1), S419–S 424.

Received 10.05.11

Accepted 31.10.11

Реферат

Рассматривается влияние на свойства поверхности и адгезионные характеристики эффективного полимера полиэфир-эфир кетона (ПЕЕК) – при обработке плазмой низкого или атмосферного давления с использованием инфракрасной спектроскопии с фурье-преобразованием; рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии; сканирующей атомно-силовой микроскопии. В результате экспериментов выяснилось, что при обработке плазмой атмосферного давления поверхности полимера (ПЕЕК) возрастает полярная компонента поверхностной энергии, что приводит к улучшению сцепляемости системы склеивания ПЕЕК/ эпоксидная смола. Кроме того, обработанная поверхность становится более шероховатой, что подтверждается сканирующей атомно-силовой микроскопией. Полученные результаты можно объяснить тем, что обработка плазмой атмосферного давления поверхности ПЕЕК приводит к различным функциональным возможностям кислорода на гидрофобной поверхности, что играет важную роль в повышении полярности поверхности, ее смачиваемости и сцепляемости системы склеивания ПЕЕК/ эпоксидная смола.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

В.В. Саранцев*, Л.В. Маркова**, Е.Л. Азаренко*

* Белорусский национальный технический университет,
пр. Независимости, 65, г. Минск, 220013, Республика Беларусь, BNTU_MTF@mail.ru
** ГНУ Институт порошковой металлургии НАН Беларуси,
ул. Платонова, 41, г. Минск, 220005, Республика Беларусь

Исследованы композиционные покрытия, полученные методом электроискрового легирования и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Установлено, что сформированные композиционные покрытия состоят из карбидов титана, равномерно распределенных в металлической матрице. Величина зерен карбида титана – 0,1–4,0 мкм. Крупные зерна карбида титана в покрытии состоят из дисперсных карбидов с размерами менее 1 мкм. Исследование структуры композиционных покрытий в дорожках трения после проведенных испытаний показало, что формируемые покрытия имеют высокую износостойкость.

УДК 621.793

Разработка и внедрение новых технологий формирования композиционных покрытий на рабочих поверхностях деталей машин и механизмов являются весьма актуальной задачей для промышленности любой страны.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Область использования покрытий, полученных при электроискровом легировании (ЭИЛ), очень широка – это режущие и вырубные инструменты, посадочные места подшипников, торцевые уплотнения, рабочие поверхности лопаток паровых турбин и т.д.

Сущность процесса ЭИЛ заключается в переносе материала электрода на поверхность обрабатываемой детали в процессе электрической эрозии и полярного переноса материала анода (инструмента) на катод (деталь) при протекании импульсных разрядов в газовой среде [1, 2].

Технология ЭИЛ обладает рядом положительных свойств, к которым относятся:

- надежность и сравнительная простота оборудования и технологического процесса;
- относительно небольшие габариты и вес оборудования и оснастки;
- мобильность оборудования и применимость его в условиях любого производства;
- возможность локального нанесения покрытия на детали;
- высокая прочность сцепления покрытия с подложкой (деталью);
- незначительность нагрева поверхности детали, как правило, не превышающая 300°C;
- возможность формирования покрытий из любых токопроводящих материалов на любые токопроводящие детали;
- экологичность процесса.

Однако технология ЭИЛ не лишена и определенных ограничений:

- низкая производительность процесса (0,5–2 см²/мин);
- небольшая толщина слоя покрытия при использовании тугоплавких электродов (15–100 мкм).

Технические решения, направленные на повышение производительности, увеличение толщины слоя и уменьшение энергозатрат, имеют весьма существенные достоинства, но, к сожалению, не лишены некоторых недостатков.

Наиболее ценные результаты, полученные исследователями при совершенствовании технологии ЭИЛ, позволили установить, что новая технология должна состоять из традиционного ЭИЛ с использованием порошков, находящихся в межэлектродном промежутке, способных к тепловыделению

и образованию тугоплавких соединений. Тепловыделение при синтезе порошков позволит решить вопросы энергосбережения и повысить производительность процесса [3].

Для решения таких задач наиболее целесообразным является использование СВС-реагентов в качестве порошковых смесей. Как известно из литературных источников, уникальный метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) привлекателен потому, что после однократного локального инициирования волна горения движется по реакционной шихте с высокой скоростью (до 15 см/с) при обильном выделении тепла, которое разогревает синтезируемое вещество в зоне реакции до высокой температуры [4]. С помощью СВС можно синтезировать огромное количество тугоплавких соединений с дополнительным тепловыделением.

Как показали результаты исследований, создание покрытий на основе карбида титана позволяет повысить износостойкость, твердость при высоких и низких температурах, химическую стабильность, окислостойкость. Также карбидтитановые покрытия имеют небольшой коэффициент трения, хорошее сцепление с поверхностью материала-основы, малую склонность к схватыванию и холодной сварке, способность не разрушаться под воздействием механических и тепловых нагрузок [5, 6]. При этом физико-механические свойства покрытий улучшаются при уменьшении размера зерен карбида титана. Таким образом, повышение производительности нанесения покрытий ЭИЛ и уменьшение размера карбида титановых зерен в составе композиционных покрытий (КП) являются важной задачей.

Сочетание двух известных процессов – ЭИЛ и СВС – позволяет формировать КП при значительно меньших энергозатратах по сравнению с традиционным способом ЭИЛ, что способствует повышению качества и росту толщины покрытия, а также улучшению его сплошности [7].

Для исследования процесса нанесения КП при СВС и ЭИЛ использовали смесь реагентов, состоящую из порошков Ti – C – Ni. Смесь титана с сажей приготовлена в соотношении, образующем при СВС стехиометрический TiC_x ($x = 1$). Никель введен в состав порошка для образования металлической матрицы.

Начальный слой СВС-реагентов предварительно наносится на основу (рис. 1). После чего проводится ЭИЛ по слою порошковых СВС-реагентов. В результате за один проход можно получить КП с толщиной слоя до 0,3 мм. Материал подложки – сталь 45. Электродом служил электрод «Стеллит» состава: Co – 58%, Cr – 28%, W – 4,5%, C, Ni, Fe, Mn Si – остальное.

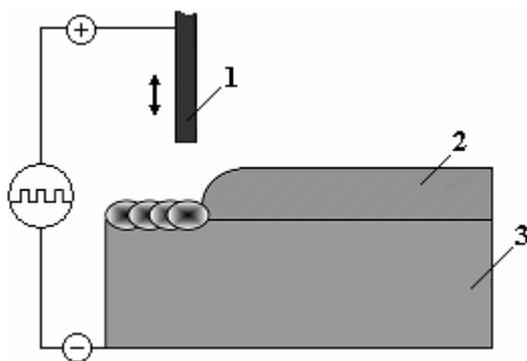


Рис. 1. Схема процесса нанесения КП при СВС и ЭИЛ:
1 – электрод; 2 – слой СВС-реагентов; 3 – основа

Морфологию поверхности и микроструктурный анализ поперечного сечения покрытий осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия) с микрорентгеноспектральным анализатором «INCA Energy 350». Исследования проводили как по точкам (точечный микрорентгеноспектральный анализ) с концентрационными кривыми распределения, так и применяя съемку в характеристическом рентгеновском излучении. На экране цветного дисплея получали картину распределения исследуемого элемента. Концентрация элемента определялась плотностью цвета.

Для установления фазового состава покрытия применяли съемку в режиме BSE – изображение формируется с использованием отраженных от объекта электронов. В режиме BSE контраст создается с учетом усредненного атомного номера элементов.

Износостойкость покрытий определяли с помощью блока для исследования процессов трения. Нагрузка на индентор составляла 50 г, путь – 50 м. Индентор в виде шарика диаметром 3 мм совершал возвратно-поступательное движение по поверхности образца в отсутствие смазки.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктурные исследования

В процессе формирования КП при ЭИЛ и СВС образуется расплав, состоящий из продуктов высокотемпературного горения, материала электрода и материала основы. В результате комбинации процессов ЭИЛ и СВС в межэлектродном промежутке реализуется повышенная температура, приводящая к перегреву расплава. Расплав находится в контакте с деталью, которая интенсивно отводит тепло вглубь и рассеивает его. В результате перегретый расплав металлов быстро охлаждается. Такая термообработка приводит к получению КП с ультрадисперсной структурой (размеры частиц TiC 0,1–8,0 мкм).

На микроструктуре (рис. 2,а), согласно микрорентгеноспектральному анализу (МРСА) (рис. 2,б), частицы карбида титана определены в виде темных включений на сером фоне. Область серого цвета, окружающая частицы карбида титана, согласно данным МРСА, содержит Co, Cr, W, Mn, Si, Ni и Fe, образующие по всей глубине КП металлическую матрицу в виде твердых растворов.

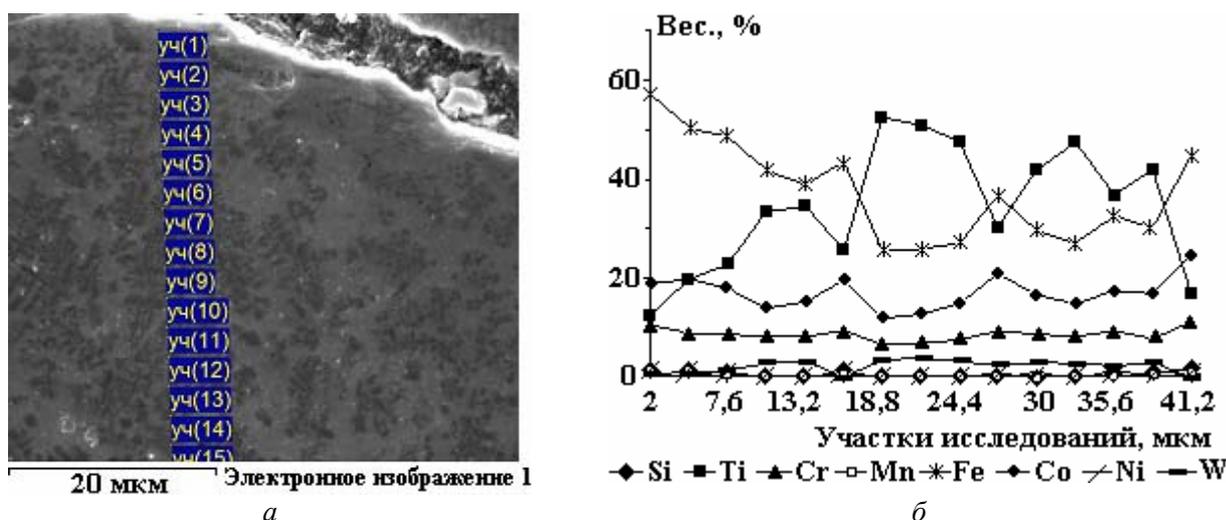


Рис. 2. Микроструктура и концентрационные кривые распределения в КП

Детальное изучение КП (рис. 3) выявило наличие нескольких участков. В верхней части (участок 1) присутствуют карбиды с дендритообразной структурой, вытянутой в направлении охлаждения, то есть к поверхности. Ниже (2) карбиды имеют округлую мелкозернистую форму (0,1–4,0 мкм). В средней части (участки 3, 4) наблюдается скопление крупных карбидов (~ 10 мкм) с небольшим количеством металлической матрицы вокруг них. В приграничной с основой зоне находятся карбиды округлой формы, равномерно распределенные по металлической матрице.

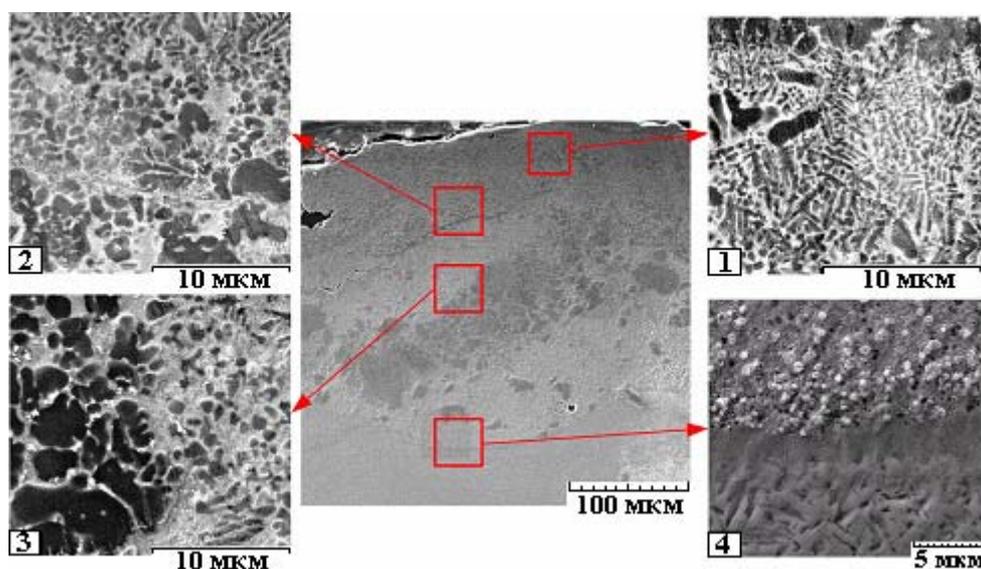


Рис. 3. Микроструктура КП, сформированного ЭИЛ и СВС

Рост зерен в центральной части КП связан с особенностью кристаллизации покрытия из расплава. Укрупнение зерна происходит из-за более медленной скорости охлаждения центральной части расплава по отношению к периферии. Мелкозернистая структура образуется в поверхностном слое за счет теплоотвода в окружающую среду, а также в приповерхностном слое детали за счет теплоотвода в глубь изделия. Однако в верхней зоне (1) структура представлена коллективизированными зернами карбида титана, вытянутыми к поверхности. Объединение зерен происходит при наличии небольшого количества жидкой фазы, не более 10% (см. рис. 3). В условиях наличия обильного расплава зерна TiC не коллективизируются и распределены равномерно по металлической матрице. Такая структура характерна для пограничной с основной зоны (4), где находится большое количество железа, попавшего при оплавлении подложки.

Полученные данные исследований структуры в характеристическом рентгеновском излучении поперечного сечения покрытия свидетельствуют о том, что границы зерен карбида титана не ярко выражены. При наложении распределения Fe и Ti четко видно, что по краям зерен присутствует железо (рис. 4). Границы карбидов размыты, и наблюдается частичная диффузия Fe в карбиды Ti. При рассмотрении картины распределения углерода видно, что края зерен карбида титана более светлые, а это означает, что концентрация углерода по краям несколько ниже.

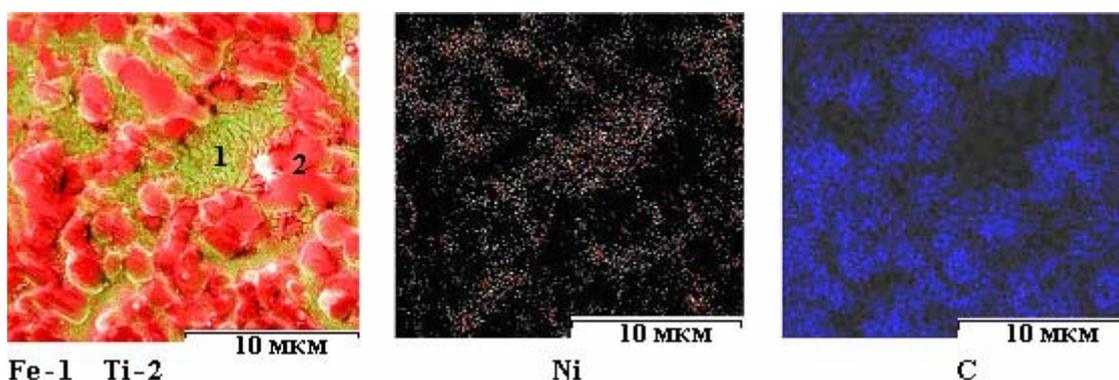


Рис. 4. Съемка в характеристическом рентгеновском излучении поперечного сечения покрытия

Металлическая матрица, в которой располагаются карбиды, напоминает перлитную структуру в сталях (см. рис. 3, участок 1). Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что и C, и Ni, которые не участвуют в формировании карбидов, образуют твердый раствор с железом.

Между зернами карбида наблюдается мелкодисперсная структура твердого раствора Fe с Ni (см. рис. 4). Образование металлической матрицы в виде твердого раствора подтверждается также распределением Ni и Fe. В процессе исследований установлено, что распределение никеля полностью повторяет распределение железа, что свидетельствует о том, что данные элементы образуют твердый раствор. Диффузия никеля в карбиды титана отсутствует.

Трибологические испытания

После проведения ЭИЛ по слою СВС-реагентов покрытия имели выраженный рельеф поверхности, поэтому перед испытанием на износостойкость поверхность данных покрытий необходимо подвергать шлифовке.

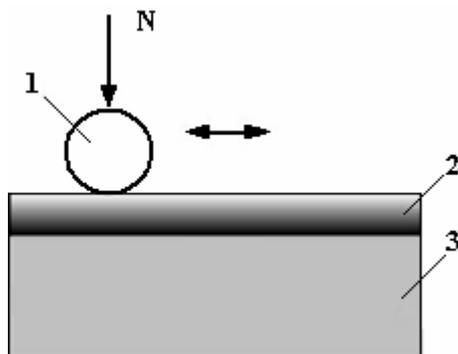


Рис. 5. Схема проведения трибологических испытаний.
1 – индентор; 2 – КП; 3 – основа

Износостойкость покрытий определяли с применением блока для исследования процессов трения (микронотрибометр). В качестве индентора в машине трения используется шарик диаметром 3 мм. Нагрузка на индентор (контртело) составляла 50 г, путь – 50 м. В результате возвратно-поступательного движения по поверхности образца без смазки (рис. 5) реализуется схема контакта – «сфера-диск».

Длина единичного прохода по поверхности образца – 10 мм. В процессе испытаний на износостойкость определялся коэффициент трения. Исследовался процесс «сухого» трения без добавления смазочных материалов в зону трения. В процессе испытаний регистрировался коэффициент трения $K_{тр}$. На рис. 6 представлены зависимости коэффициента трения от длины пути прохода сферического индентора по поверхности образца с покрытием.

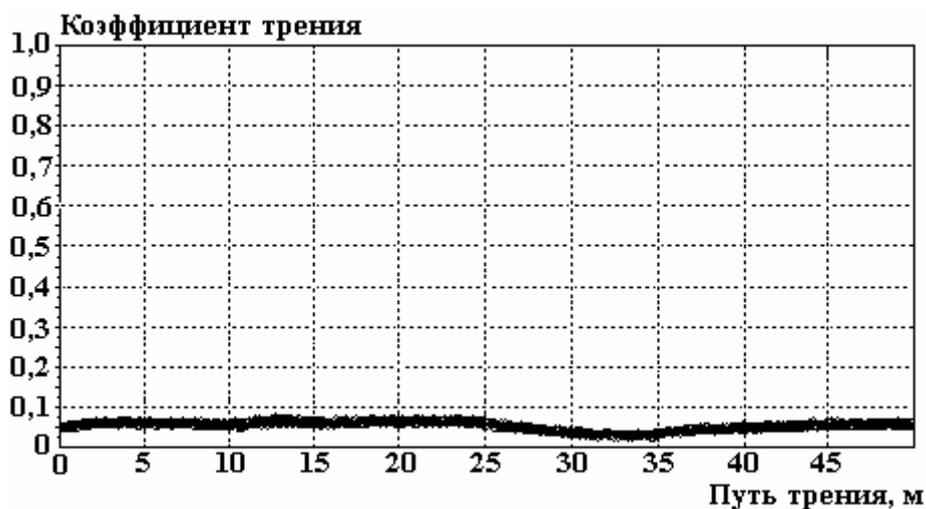


Рис. 6. График измерения коэффициента трения

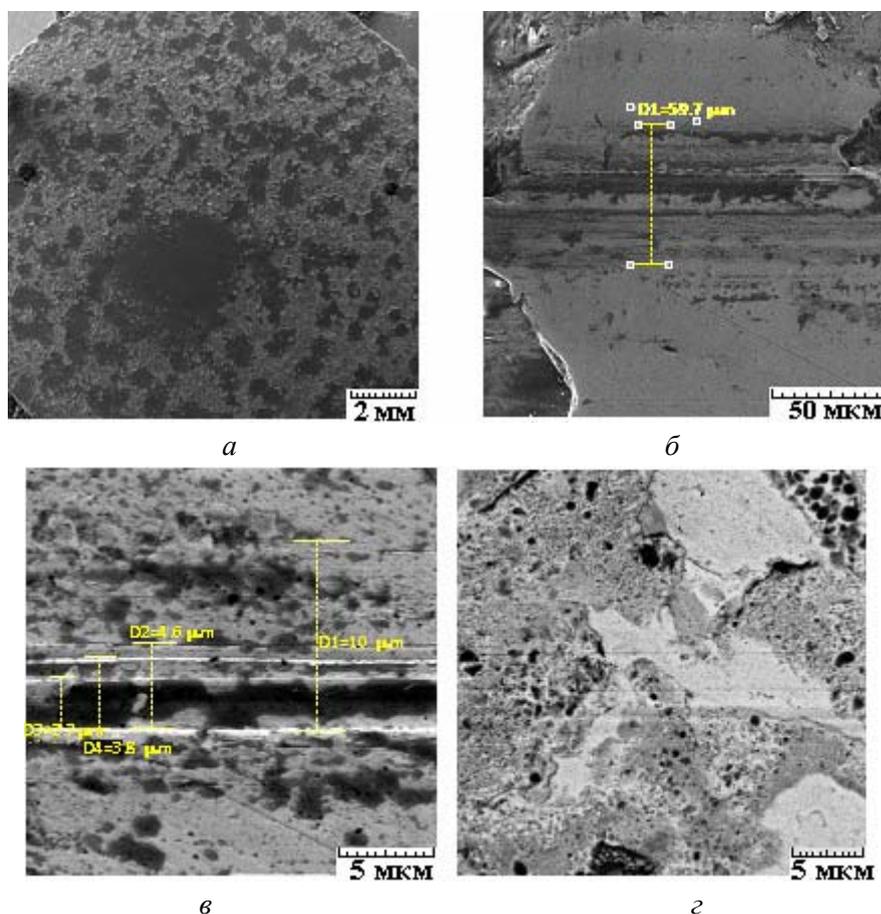


Рис. 7. Структура покрытия в дорожках трения. а) $\times 14$; б) $\times 1000$; в) $\times 8000$; г) $\times 6000$

На рис. 7 показана структура покрытия в дорожках трения после проведенных испытаний на износостойкость. Полученное покрытие имеет развитый рельеф поверхности (рис. 7,а). Увидеть дорожки трения можно только на выступах покрытия (рис. 7,б). В процессе испытания покрытие разрушилось не более чем на 5–10%. Общая ширина дорожки трения – примерно 60 мкм. При большом увеличении видно, что ширина дорожки трения при максимальной глубине износа составляет 8–12 мкм (рис. 7,в). Глубина износа невысокая, нет больших перепадов. Явного отслоения покрытия или его разрушения не наблюдается, что говорит о его высокой износостойкости. Покрытие до основы в процессе испытаний не разрушилось.

При съемке в режиме BSE хорошо видно, что на поверхности покрытия в районе дорожки трения выявлено присутствие более четырех фаз различного состава (см. рис. 7,з).

Съемка в характеристическом рентгеновском излучении поверхности покрытия в дорожке трения показана на рис. 8. Присутствие элементов, входящих в состав покрытия (Ti, Ni, Cr, C и др.), также подтверждает высокую износостойкость данного покрытия. В случае полного повреждения покрытия на снимках присутствовало бы только чистое железо. Наличие кислорода говорит о том, что отдельные участки поверхности в дорожке трения частично окисляются (рис. 8,б). Это свидетельствует о том, что в процессе испытаний идет разогрев поверхности в районе дорожки трения.

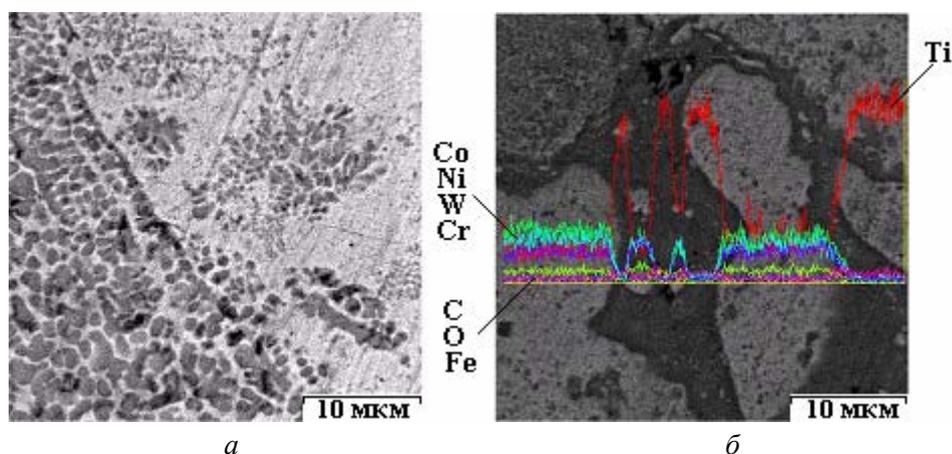


Рис. 8. Съемка в характеристическом рентгеновском излучении покрытия в дорожках трения

При наложении кривых распределения элементов в дорожках трения отчетливо видно, что концентрация железа не превышает концентрацию элементов, входящих в состав покрытия (см. рис. 8,б), причем есть участки, где содержание титана очень высоко. Содержание Cr, Ni и Fe в покрытии практически одинаковое. Титан в свою очередь образует карбиды, которые частично начинают окисляться в процессе испытаний на трение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате использования комбинированной технологии ЭИЛ и СВС формируется сплошное плотное композиционное покрытие толщиной 150–250 мкм без микро- и макротрещин;

- в процессе нанесения покрытия происходят оплавление материала подложки (железа) и перемешивание его с электродным материалом, при этом диффузия никеля в основу практически полностью отсутствует, диффундирует в незначительном количестве титан, легируя материал подложки;

- покрытие представляет собой многокомпонентную легированную матрицу в виде твердого раствора с достаточно равномерным распределением дисперсных карбидов титана по всему объему;

- в верхней части покрытия и в переходной зоне располагаются дисперсные карбиды титана размером до 1 мкм, а в средней части покрытия они достигают 4 мкм;

- крупные карбиды вырастают при слиянии дисперсных в течение времени формирования покрытия;

- исследование структуры композиционных покрытий в дорожках трения после проведенных испытаний показало, что формируемые покрытия имеют высокую износостойкость и максимальная ширина дорожки трения не превышает 20 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Золотых Б.Н. 50 лет электроэрозионной обработки (EDM): Пройденный путь и перспективы дальнейшего прогресса. *Электронная обработка материалов*. 1994, (1), 4–7.

2. Ставицкий Б.И. Основные этапы, современное состояние и перспективы развития электроискровой обработки материалов. *Электронная обработка материалов*. 1994, (1), 7–11.
3. Саранцев В.В. Достижения и развитие технологии электроискрового легирования (обзор). *Инженерный вестник*. 2006, (2), 67–72.
4. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: о прошлом, настоящем и будущем. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2006, (5), 5–9.
5. Саранцев В.В. Повышение эксплуатационной стойкости инструментального материала на основе карбида титана, полученного самораспространяющимся высокотемпературным синтезом и электроискровой обработкой. *Автореф. дис. канд. техн. наук*, Саранцев В.В. Новополоцк, 2008. 16 с.
6. Саранцев В.В. Технология получения композиционных покрытий электроискровой обработкой обмазок из СВС-реагентов. *Ремонт, восстановление, модернизация*. 2007, (2), 13–17.
7. Реут О.П., Хина Б.Б., Саранцев В.В., Маркова Л.В. Применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и электроискровой обработки для нанесения композиционных покрытий. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2007, (12), 49–56.

Поступила 15.06.11

Summary

The composite coatings obtained by the method of electrospark doping and the self-propagating high-temperature synthesis have been examined. It is revealed that the generated composite coatings consist of the titanium carbides which are uniformly distributed in the metal matrix. The grains of titanium carbide are of the size of 0,1–4,0 microns. Large titanium carbide grains in the coatings consist of disperse carbides of the size less than 1 micron. The investigation of the structure of the composite coatings in the friction tracks after the performed tests has shown that the formed coatings have high wearing capacity.

HARDNESS AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF CERAMIC COATINGS ON CP TITANIUM BY PULSED LASER DEPOSITION

C. Sujaya, H.D. Shashikala

Department of Physics, National Institute of Technology Karnataka, Surathkal, Srinivasnagar, 575025, Karnataka, India, sujayachendel@gmail.com

Thin films of alumina and silicon carbide are deposited on titanium substrate by the pulsed laser deposition technique using Nd: YAG laser. Deposited films are characterized using x-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy-dispersive x-ray spectroscopy, absorption spectroscopy and nanoindentation. Film hardness of the ceramic coating is found to be high compared to that of the substrates. Corrosion behavior of substrates after ceramic coating is studied in 3.5% NaCl solution by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy measurements. Experimental results show an increase in corrosion resistance of titanium after being coated with a ceramic material.

УДК 544.65

INTRODUCTION

Titanium and its alloys have a wide range of applications in the fields of aerospace, chemical industry, marine and biomedical devices because of the combination of properties such as high strength-to-weight ratio, resistance to corrosion, and excellent biocompatibility [1, 2]. However, titanium shows poor tribological properties, which include high unstable friction coefficients and high wear rates [3]. The corrosion resistance of titanium can strongly decrease when a local mechanical abrasion removes the protective oxide film formed due to oxidation of the surface layer [4]. Surface treatments and coatings are practical approaches used to extend the lifetime of components and structures, since the surface is the most important part of an engineering component [4]. To improve the behavior of a surface, it is usually coated with ceramic materials. Thin ceramic coating is effective in enhancing and controlling the surface mechanical properties of engineering materials [5]. Thin films of alumina (Al_2O_3) and silicon carbide (SiC) are among the attractive materials to be used as a protective coatings so as to improve the lifetime or the performance of metallic substrates when exposed to aggressive environments [6]. These coatings have excellent optical properties, high mechanical strength and hardness, wear resistance, corrosion resistance [7, 8] and can be produced by many chemical and physical vapor deposition techniques. One of them, Pulsed Laser Deposition (PLD), is considered to be a flexible, simple and easily controllable method for producing thin films [9].

In the present study, adhesive films of Al_2O_3 and SiC are obtained using PLD technique on the fine polished titanium substrate at 450°C . Usually thicker ceramic films are deposited at higher temperatures, over 600°C . In our studies adhesive films of about $0.5\ \mu\text{m}$ thickness are deposited at a lower temperature (450°C). As a result, an appreciable increase in both microhardness and corrosion resistance after coating has been observed. Processing parameters like laser fluence, substrate target distance, and substrate temperature during the deposition are standardized by multiple trials. Composite microhardness of Al_2O_3 and SiC coatings on commercially pure (CP) titanium substrate was measured using the Knoop indenter. The film hardness of both materials was separated from the composite hardness using a model based on that of Johnson and Hogmark, after including the indentation size effect (ISE) [10, 11], while comparing its values with those obtained with nanoindentation technique. Corrosion behavior of the coated substrate is studied using 3.5% NaCl solution by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements.

EXPERIMENTAL

SUBSTRATE PREPARATION

The CP titanium was the substrate material used. The substrates were sequentially polished with SiC waterproof abrasive paper from 320 grit to 1500 grit size and with Al_2O_3 suspension of 1, 0.5, $0.3\ \mu\text{m}$ size to an average roughness (R_a) of 40 nm. The fine polished surfaces were cleaned with acetone in the ultrasonic bath for 20 minutes before the deposition of the coating on the substrate.

The experimental setup consisted of a Q-switched Nd:YAG laser system, a focusing lens and a target (SiC or Al_2O_3) placed inside the vacuum chamber, perpendicular to the laser beam. The experiments were carried out in vacuum of 10^{-4} torr. The laser system worked in the TEM00 mode and generates fundamental

pulses at 1064 nm wavelength. The laser pulses were characterized by the duration of 7 ns and the repetition rate of 10 Hz. A laser beam of the energy of 135 mJ per pulse was focused to 0.1 cm diameter using a spherical lens of the focal length 50 cm, impinged onto the rotating target. Sintered Al₂O₃ and SiC pellets of thickness 0.4 cm and diameter 4 cm were used as targets. The rotation speed of 40 rotations-per-minute was used to avoid the crater formation. The incident angle between the laser beam and the target surface was kept at 45°. To obtain a uniform film thickness, the substrate was placed at 8 cm distance from the target surface. The ablation was carried out in vacuum under the pressure of 10⁻³ Pa, and at a substrate temperature of 450°C.

MEASUREMENT TECHNIQUES

Stylus profilometer was used to measure the film thickness. Optical absorption measurements were performed on Al₂O₃ and SiC coated on the optically flat glass substrate at room temperature using UV-Visible spectrophotometer. The x-ray diffraction (XRD) analysis was carried out by utilizing CuK_α radiation on ceramic coated substrates.

The hardness measurements were performed with the Knoop diamond pyramidal indenter by measuring the length of the rhombohedral impression. Loads of 25 to 500 gm were employed at a dwell time of 10 seconds. At each load 10–12 indentations were made on the sample surface. The average microhardness at each load was calculated.

Direct determination of true film hardness of the thin films is not possible when the indentation depth is more than 10% of the total film thickness. In our studies, the true film hardness H_{fo} was determined using a model based on the area, i.e., area ‘law-of mixture’, approach. It was originally proposed by Jonsson and Hogmark [10] for the Vickers indentation and later it was adapted to the geometrical configuration of the Knoop indenter [12]. The following equation is used for film hardness measurement in the Jonsson and Hogmark model

$$H_f = H_s + \frac{(H_c - H_s)}{2ct\left(\frac{t}{l}\right) - c^2\left(\frac{t^2}{l^2}\right)} \quad (1)$$

where c is constant, depending on the indenter geometry and the behavior (brittle or soft) of the material, l is the indentation depth, t is the film thickness, and H is the hardness. The subscripts c , f and s are related to the composite, film and the substrate, respectively. Usually, the measured hardness varies with load due to the indentation size effect (ISE) which was not taken into account in the Jonsson and Hogmark model. However, this model can be improved by incorporating ISE effect taking into account a linear relation between hardness and reciprocal indentation depth [10–12]. To obtain the true hardness of the film, the hardness variation with the applied load is written as

$$H_c = H_{so_s} + \frac{(B_c + 2ct(H_{fo} - H_{so}))}{L} \quad (2)$$

where $c = 2.908$ (for the brittle film on the soft surface) or $c = 5.538$ (for the soft film on the soft surface) [13]; H_{fo} and H_{so} are the absolute hardness of the film and the substrate, respectively; B_s is a coefficient; L is the indentation diagonal length. The values of B_s and of the intercept H_{so} were determined from the study of the apparent Knoop hardness as a function of the inverse indentation diagonal L for the substrate. The film hardness obtained from the above model was compared with the film hardness obtained using nano-indentation method.

Generally, it is not possible to measure the properties of a thin film independent of the substrate, using conventional testing equipment, unless coating is very thick. In such cases nanoindenter is used. A common feature of this technique is that it continuously monitors load and displacement as the indentation is produced. The feature of a continuous depth and load recording allows thin film properties to be obtained directly from the data without measuring indentation diagonals. The data were analyzed with the Oliver and Pharr method [14].

The corrosion behavior of the coated and uncoated substrates were studied using the Tafel polarization studies by immersing samples in 3.5% NaCl solution in open air and at room temperature, using potentiostat /galvanostat PCI 4G750-47065 from Gamry Instruments Inc. All electrochemical measurements were performed using a conventional three-electrode cell, with a platinum plate as an auxiliary electrode and a saturated calomel electrode (SCE) as a reference electrode. The exposed area to the corrosive medium was

1 cm². The sample was cleaned in distilled water before loading to the sample holder. The sample was placed in such a way that the Luggin capillary of the reference electrode was close to the working electrode. This arrangement was used in all tests. An open circuit potential (E_{ocp}) or the steady state potential was maintained to study the potentiodynamic polarization. After getting the stable open circuit potential, the upper and the lower potential limits of the linear sweep voltmetry were set at ± 250 mV, with respect to the E_{ocp} . The sweep rate was 1mV/s. The Tafel plot was drawn using electrochemical data. The corrosion potential (E_{corr}) and the corrosion current density (i_{corr}) were deduced from the Tafel plot ($\log I$ vs E plot). The corrosion current density was obtained using the Stern–Geary equation [15]

$$i_{corr} = B / R_p \quad (3)$$

where $B = b_a b_c / 2.303(b_a + b_c)$ where B is called the Stern –Geary constant, b_a and b_c are the Tafel slopes for the anodic and cathodic reactions, respectively, and R_p is the polarization resistance expressed in Ωcm^2 . The corrosion rate (CR) was calculated from the Faraday law [16] using the following equation

$$CR(\mu\text{m}/\text{y}) = (3.27 * i_{corr} * EW) / d \quad (4)$$

where EW is the equivalent weight of the testing material in grams and d is the density of testing sample in gm/cm^3 . By substituting the value of i_{corr} , CR was calculated.

The EIS is considered to be one of the most important techniques for the investigation of the electrochemical behavior of passive films. Impedance measurements were conducted using a frequency response analyzer (FRA). The spectrum was recorded in the frequency range 10 mHz – 300 KHz. The applied alternating potential had the root-mean-square amplitude of 10mV. After each experiment, the impedance data was displayed as Nyquist and Bode plots. The Nyquist plot is a plot of imaginary impedance (Z'') versus real (Z'). From the Nyquist diagram it is possible to obtain the value of both the resistance, i.e., the electrolyte resistance (R_s), at high frequencies and charge transfer resistance (R_{ct}) at low frequencies. The Bode plot is a plot of $\log|Z|$ versus $\log f$ (magnitude plot), and phase angle (θ) versus $\log f$ (phase plot), where $\log|Z|$ is the absolute impedance and f is the frequency. The advantage of the Bode plot is that the data for all the measured frequencies are displayed along with the impedance values. Furthermore, the frequency dependence of the phase angle indicates whether one or more time constants occur, which could be used to determine equivalent circuit parameters. A circuit description code (CDC) was assigned for the acquired data and the acquired data are curve fitted and analyzed using ZSimpWin software.

RESULTS AND DISCUSSION

OPTICAL CHARACTERIZATION AND XRD OF COATINGS

Adhesive coatings of Al_2O_3 and SiC were obtained on the titanium substrate by using the standardized parameters mentioned in the previous section. The optical band gap energy and the Urbach energy calculations for SiC and Al_2O_3 coated on optically flat glass substrates were carried out using optical absorption data. The Tauc power law is used to obtain the optical band gap energy (E_g) [17]. Details of optical band gap energy and Urbach energy calculation are discussed in [18]. The E_g values are found to be 3.32 eV for Al_2O_3 and 2.07 eV for SiC film. These values are found to match with the reported values of 3.2 eV for Al_2O_3 [19] and 2–2.9 eV for SiC [20]. Generally, amorphous films have lower band gap energy compared to that of crystalline films.

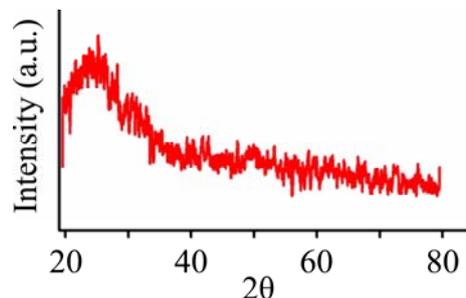


Fig. 1. XRD pattern of amorphous Al_2O_3 films

The coated films investigated in the present work are amorphous in nature. This is confirmed by optical absorption data. At a longer wavelength in the spectrum, there is an absorption tail described by the Urbach exponential law [21], which describes the amorphous nature of the film. The Urbach energy is found to

be 1.49 eV for Al₂O₃ and 1.39 eV for SiC films. These values for SiC and Al₂O₃ confirm that the obtained films are amorphous in nature. Absence of sharp XRD peaks (fig. 1) also confirms that those films are amorphous in nature.

HARDNESS MEASUREMENTS

Figure 2 shows the inverse dependence of the measured composite film-substrate hardness on the diagonal indentation for Al₂O₃ and SiC coatings on titanium. A least-square fit to the plots of the equation 2 results in the slope $[(B)_{\downarrow} c = B_{\downarrow} s + 2ct(H_{\downarrow} fo - H_{\downarrow} so)]$. The value of c was chosen depending on whether the film is brittle or soft, since the nature of the films will be different from their bulk material. This value was 2.908 for the brittle film and 5.538 for the soft one [13, 22]. Two different methods were used here to verify whether the film was brittle or soft. The first was using Meyer's index number calculated from the Meyer law. This relates the load (P) and the indentation diagonal length L as $P = kL^n$

$$\text{Log}P = \text{Log}k + n\text{Log}L \quad (5)$$

where k is the material constant and n is Meyer's index. In order to calculate the value of n , a graph, which is a straight line, was plotted between $\log P$ and $\log L$ (figs. 3,a,b). The slope of the straight line gives the value of n . According to Onitsch [23], n should lie between 1 to 1.6 for hard materials and above 1.6 for softer materials. The values of n obtained in the present study are listed in Table 2; they indicate the coating to be soft in nature. From the above reasoning, assuming the film to be soft, the c value is selected as $c = 5.538$. Using the value of B_s and H_{so} of the substrate, the intrinsic hardness of the films is calculated using equation 2. The slope of the straight line obtained by plotting H_c versus $1/L$ (fig. 2) is used to calculate the intrinsic film hardness H_{fo} . The intrinsic hardness of the coated films is listed in Table 1. The film hardness is more than that of the substrate.

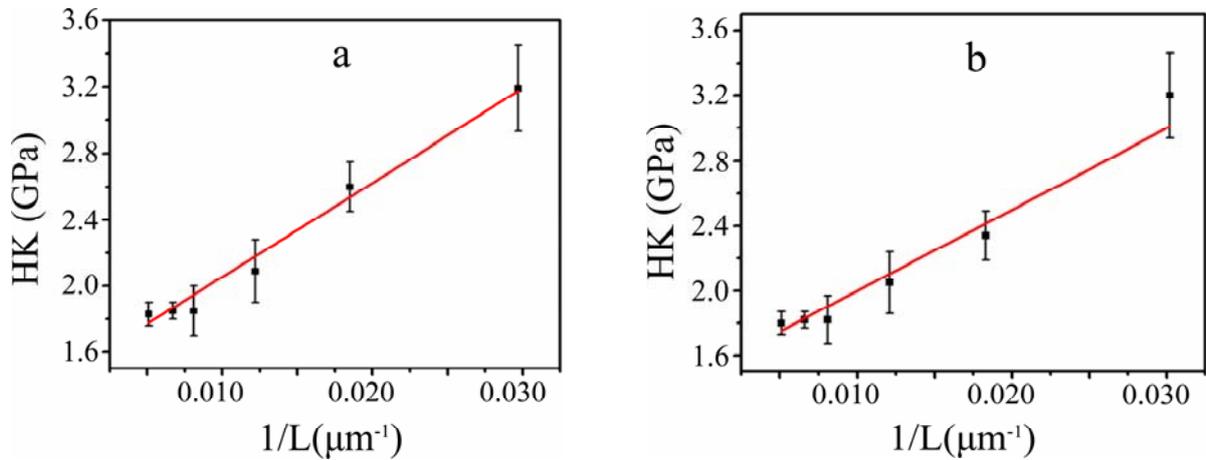


Fig. 2. Knoop hardness variation with $1/L$ on a) Al₂O₃ and b) SiC coated film on titanium

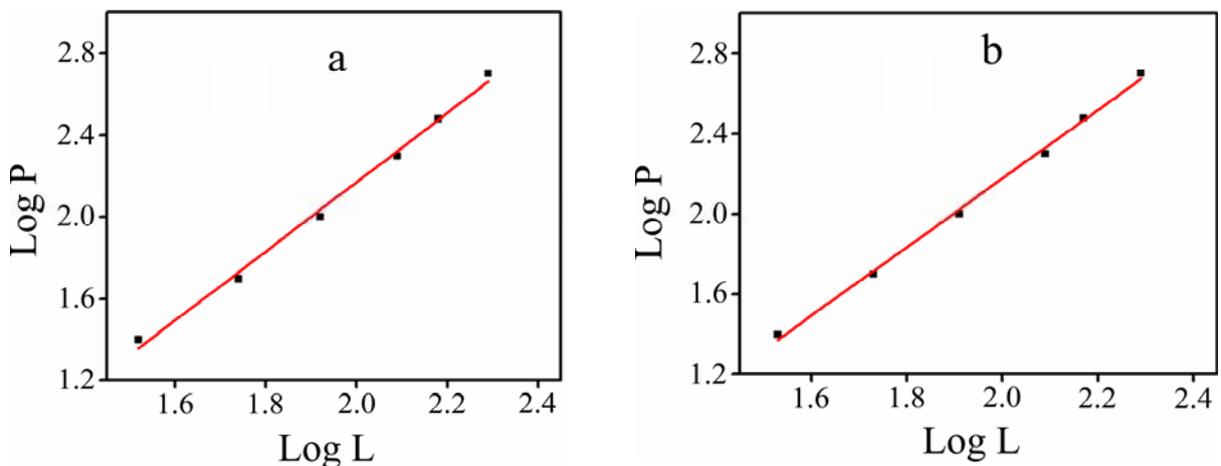


Fig. 3. Graph between $\log P$ variations with $\log L$: a) SiC film; b) Al₂O₃ film

Table 1. Hardness data of coatings on titanium

Coating material	t (μm)	B_s (GPa m^{-1})	B_c (GPa m^{-1})	$2c$	H_{so} (GPa)	H_{fo} (GPa)
Al_2O_3	0.5	37.37	56.012	11.076	1.69	4.0
SiC	0.5	37.37	56.85	11.076	1.69	5.2

Table 2. Comparison of hardness values obtained using a model and nanoindentation method

Material	Meyer's index (n)	Thickness of the film (t) (μm)	Hardness (GPa)	
			From Model	Nano-indentation
Al_2O_3 on titanium	1.69	0.5	4.0	4.34
SiC on titanium	1.71	0.5	5.2	5.69

Nanoindentation measurements were performed on the surface of titanium substrates both uncoated and coated with Al_2O_3 and SiC, in order to determine the hardness of coating. An indentation was carried out at the peak load of 1000 μN . The difference in hardness of the two samples was clearly evidenced by the difference in the depth obtained at the maximum load. The uncoated sample exhibited a larger indentation depth at the maximum load. In order to find the intrinsic hardness of the coated film, an indentation depth should be ten times less than that of the film thickness. The load was selected in such a way that its indentation depth was less than 0.05 μm on the coated substrate. The absence of kickbacks and elbows in the unloading curve of Al_2O_3 or SiC coated titanium substrate (fig. 4) indicates the absence of substrate effect in the nanoindentation data. So, it can be concluded that the hardness obtained from nanoindentation is solely due to surface film. Similar observations were made in [24] while studying the effect of the substrate on Cu films. Table 2 compares the hardness values obtained using a mathematical model and the nanoindentation method for Al_2O_3 and SiC films of the thickness 0.5 μm on the titanium substrate. It can be seen that the two values are in good agreement.

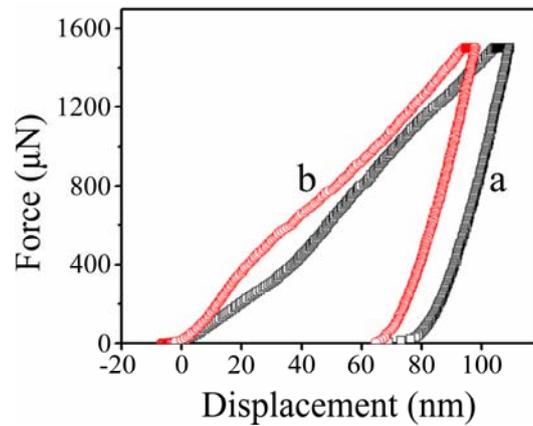


Fig. 4. Load variations with nanoindentation depth a) Al_2O_3 and b) SiC coating on titanium

POTENTIODYNAMIC POLARIZATION MEASUREMENTS

The Tafel plots obtained for titanium, uncovered or covered with Al_2O_3 and SiC coatings of the thickness (t) 0.5 μm in 3.5% NaCl solution at 30 $^\circ\text{C}$ are shown in fig. 5. The corrosion potential (E_{corr}), the corrosion current density (i_{corr}) and the corrosion rate are deduced from the Tafel ($\log i$ vs. E) plots. Their values are listed in Table 3. For the titanium substrate, the i_{corr} is about 5.060 nA/cm^2 which decreases to 0.255 nA/cm^2 for Al_2O_3 coatings and to 2.860 nA/cm^2 for SiC coatings. The corrosion rate is directly proportional to i_{corr} . The CR was found to reduce drastically after ceramic coating. Alumina coated substrates exhibit excellent corrosion resistance. With Al_2O_3 coating, the CR reduced six-fold compared to that of uncovered titanium, whereas with SiC coating the CR reduced five-fold compared to that of uncovered titanium. Improvement in the corrosion resistance of the substrate after ceramic coating is due to the fact that ceramic coating passivates the surface of the substrate and prevents the corrosion attack by the electrolyte. Generally,

in physical vapor deposited coatings, electrolytes enter into the substrate through the defects like pores and micro cracks and cause the corrosion of the substrate [25]. The protective coatings must fulfill the two main requirements to achieve the remarkable effect on corrosion resistance. These are: a strong adhesion to the substrate, and a low density of pores and cracks. The absence of pores and micro cracks, complete surface coverage and good adhesion of the ceramic film coating to the substrate obtained by PLD technique enhances the corrosion resistance of the substrate. The enhanced CR of coatings on titanium in the present study indicates that the coated films are having negligible concentration of pores and cracks.

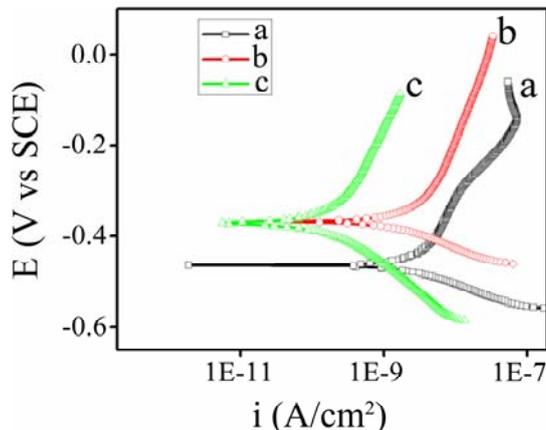


Fig. 5. Potentiodynamic polarization curves of a) Al_2O_3 coated titanium; b) titanium and c) SiC coated titanium

Table 3. Potentiodynamic polarization measurements

	Titanium	SiC	Al_2O_3
b_a (V/decade)	680 e-3	266e-3	363e-3
b_c (V/decade)	93 e-3	98e-3	136e-3
i_{corr} (nA/cm ²)	5.06	2.86	0.255
E_{corr} (mV)	-463.0	-369.0	-372.0
Corrosion rate($\mu\text{m/yr}$)	43.68	37.96	7.139
R_p (M Ω cm ²)	7.02	10.9	168

ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY STUDIES

Figures 6 and 7 present the impedance response of titanium and titanium with Al_2O_3 and SiC coatings, as the Nyquist and Bode plots, respectively. The EIS data obtained from these plots are listed in Table 4. The Nyquist plot shows an unfinished semicircle, which is attributed to the charge transfer controlled reaction [26]. The Bode plot of $\log f$ versus phase angle showed that the phase angle approaches 90° . It remains constant between the higher and lower frequency range (mHz-, KHz) suggesting that a highly stable film is formed on the surface [27].

The simplified equivalent circuits are shown in fig. 8. The values of the solution resistance (R_s), charge-transfer resistance (R_{ct}), pore resistance (R_p), and the total capacitance (Q) of the constant phase element (CPE) are listed in Table 4. The R_{ct} increases in the following order: the titanium substrate, SiC coated titanium, Al_2O_3 coated titanium, which shows that the latter of the three has the highest corrosion resistance. The values of R_{ct} strongly depend on the passive film characteristics and are an indication of the corrosion of materials. This supports the results obtained using potentiodynamic polarization measurements. Figure 7 ($\log|Z|$ versus $\log f$) shows that the absolute impedance increases in the same order as mentioned above. The equivalent circuit for titanium is shown in fig. 8,a. It consists of a double layer capacitance, which is parallel to the charge transfer resistance, both of which are in series with the solution resistance between the working electrode (WE) and the tip of the Luggin capillary. The double layer capacitance provides information about the polarity and the amount of charge at the substrate/electrolyte interface. The capacitance is replaced with the constant phase element (CPE) for a better quality fit. The CPE accounts for the deviation from an ideal dielectric behavior. Q stands for the constant phase element. This element is written in admittance form as

$$Y(w) = Y_0 (jw)^m \quad (6)$$

where Y_0 is an adjustable parameter used in the non-linear least squares fitting and m is also an adjustable parameter that always lies in between 0.5 and 1. The value of m is obtained from the slope of $\log|Z|$ versus $\log f$ plot (fig. 7). The phase angle (θ) can vary between 90° (for a perfect capacitor ($m = 1$)) and 0° (for a perfect resistor ($m = 0$)). The CDC for the equivalent circuit proposed for titanium is $R(Q)R$. When the sample is immersed in the electrolyte, the defects in the coating provide the direct diffusion path for the corrosive media. In this process, the galvanic corrosion cells are formed and the localized corrosion dominates the corrosion process. In such cases, an electrochemical interface can be divided into two sub-interfaces: electrolyte/coating and electrolyte/substrate. The proposed equivalent circuit for such a system is shown in fig. 8,b. The parameters in the equivalent circuit R_p and Q_c are related to the properties of the coating and the electrolyte/coating interface reactions. R_{ct} and Q_{dl} are related to the charge-transfer reaction at the electrolyte/substrate interface. The CDC of the proposed equivalent circuit for the coated sample is $R(Q[R(QR)])$. From the EIS data given in Table 4, it is seen that Q_c decreases from SiC coating to Al_2O_3 coating indicating that SiC coatings have relatively more pores and less dense microstructure than Al_2O_3 coatings.

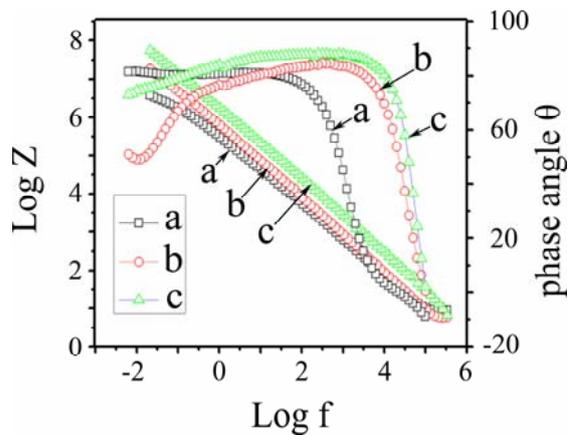
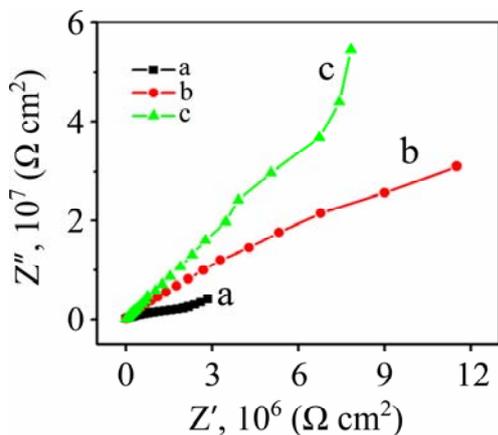


Fig. 6. Nyquist plot of the a) titanium; b) SiC and c) Al_2O_3 coatings

Fig. 7. Bode plots of a) titanium; b) SiC and c) Al_2O_3 coatings

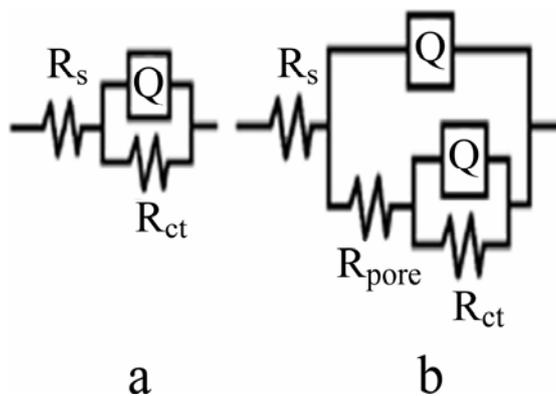


Fig. 8. a) equivalent circuit to fit the electrochemical impedance data of the titanium substrate and b) equivalent circuit to fit the electrochemical impedance data of the coated substrate

Table 4. EIS data obtained by equivalent circuit simulation of SiC and Al_2O_3 coatings

Sample	R_s (Ω cm^2)	$Q_{dl} - Y_0$ ($\mu F/cm^2$)	n_{dl}	R_{ct} ($M\Omega$ cm^2)	$Q_{coat} - Y_0$ ($\mu F/cm^2$)	n_c	R_{pore} ($M\Omega cm^2$)
Titanium	5.4	0.3066	0.8	0.779			
Titanium/ SiC	10	0.107	0.8	974	0.0605	0.76	12.2
Titanium/ Al_2O_3	8.26	0.342	0.97	59	0.57	0.57	18.1

SCANNING ELECTRON MICROSCOPY STUDIES

After the corrosion testing, the surface topography of the uncoated and the coated systems were studied by the Scanning Electron Microscopy (SEM). The corrosion pits were observed on the uncoated titanium after the corrosion test (fig. 9,a). Corrosion pits are not found in Al_2O_3 and SiC coated samples, (figs. 9,b,c). Pits are formed as a result of a corrosion attack on the uncoated surface.

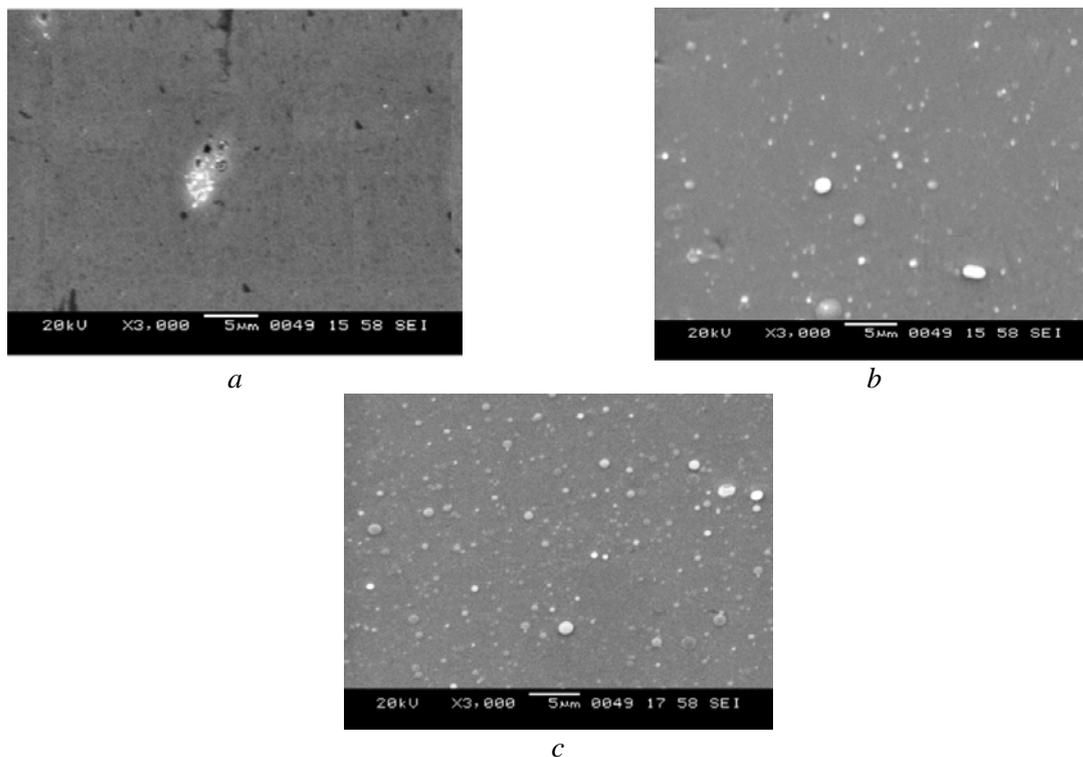


Fig. 9. Surface topography of the a) titanium substrate; b) SiC; c) Al_2O_3 coated substrate surface

The improvement in the corrosion resistance is due to adherent thin Al_2O_3 film coating deposited on the surface of the substrate which will not allow the direct contact of the electrolyte with the substrate. EDX analysis indicates the presence of sodium (Na) and Chlorine in the regions where the pits are formed. Similar conclusion can be drawn in corrosion behavior of SiC coated titanium.

CONCLUSIONS

In this paper we have studied the influence of adhesive thin films of Al_2O_3 and SiC coatings on the titanium substrate deposited by the PLD technique using Nd: YAG laser. It has been shown that hardness and corrosion resistance are improved when the coatings are deposited by the PLD. The intrinsic film hardness separated from the composite hardness, using a model based on the area law of mixtures, is nearly equal to the film hardness measured using nanoindentation technique. The potentiodynamic polarization and the EIS measurements showed that Al_2O_3 and SiC coatings exhibit better corrosion resistance as compared to that of the substrate due to the negligible pores and cracks in the film. The EIS measurements over a wide frequency range also indicate good stability of the coated films.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank Indian Space Research Organization (ISRO) for financial assistance in carrying out this research work and Vikram Sarabhai Space Centre (VSSC), Trivandrum for supplying substrate materials.

REFERENCES

1. Dong H., Bell T. Enhanced Wear Resistance of Titanium Surfaces by a New Thermal Oxidation Treatment. *Wear*. 2000, **238**(2), 131–137.
2. Mahmoud S.S. Electroless Deposition of Nickel and Copper on Titanium Substrates: Characterization and Application. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009, **472**, 595–601.
3. Dearnley P.A., Dahm K.L., Çimenolu H. The Corrosion-wear Behavior of Thermally Oxidized CP-Ti and Ti-6Al-4V. *Wear*. 2004, **256**(5), 469–479.
4. Richard C., Kowandy C., Landoulsi J., Geetha M., Ramasawmy H. Corrosion and Wear Behavior of Thermally Sprayed Nano Ceramic Coatings on Commercially Pure Titanium and Ti-13Nb-13Zr Substrates. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2010, **28**(1), 115–123.
5. Berasategui E.G., Page, T.F. The Contact Response of thin SiC-coated Silicon Systems-characterization by Nanoindentation. *Surface and Coatings Technology*. 2003, **163–164**, 491–498.
6. Sella C., Lecoœur J., Sampaeur Y. Catania P. Corrosion Resistance of Amorphous Hydrogenated SiC and Diamond-like Coatings Deposited by r.f.-plasma-enhanced Chemical Vapour Deposition. *Surface and Coatings Technology*. 1993, **60**(3), 577–583.

7. Xuguo Huai, Shihai Zhao and Wandeng Li .Corrosion Resistance of Al₂O₃ Coating on a Steel Substrate. *Journal of Ceramic Processing Research*. 2009, **10**(5), 618–620.
8. Katharria Y.S., Sandeep Kumar, Ram Prakash, Choudhary R.J., Singh F., Phase D.M., Kanjilal D. Characterizations of Pulsed Laser Deposited SiC thin Films. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007, **353**, 4660–4665.
9. Zhu T.J., Lu L., Lai M.O. Pulsed Laser Deposition of Lead-zirconate-titanate thin Films and Multilayered Heterostructures. *Applied Physics A*. 2005, **81**(4), 701–714.
10. Jönsson B., Hogmark S. Hardness Measurements of thin Films. *Thin Solid Films* .1984, **114**(3), 257–269.
11. Guillemot G., Isot A., Chikot D. Comments on the paper “Modification of Composite Hardness Models to Incorporate Indentation Size Effects in thin Films”, Beegan D., Chowdhury S. and Laugier M.T. *Thin Solid Films*. 2008, **516**, 3813–3817. *Thin Solid Films*. 2010, **518**(8), 2097–2101.
12. Iost A. Knoop Hardness of thin Coatings. *Scripta Materialia*. 1998, **39**(2), 231–238.
13. Torregrosa F., Barrallier L., Roux L. Phase Analysis, Microhardness and Tribological Behaviour of Ti-6Al-4V after Ion Implantation of Nitrogen in Connection with its Application for Hip-joint Prosthesis. *Thin Solid Films*.1995, **266**(2), 245–253.
14. Oliver W.C. and Pharr G.M. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic-modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments. *Journal of Materials Research*. 1992, **7**, 1564–1583.
15. Sastri S. *Corrosion Inhibitors—Principles and applications*. John Willy and Sons, Chichester, 1998. pp. 903.
16. Dean S.W.Jr. *Electrochemical Methods of Corrosion Testing, Electrochemical Techniques for Corrosion*. R. Baboian (ed), NACE, Houston, Texas, 1977. pp. 52–60.
17. Tauc J. *Optical Properties of Solids*. F. Abels Edition, North-Holland, Amsterdam, 1972. p. 277.
18. Sujaya C., Shashikala H.D., Umesh G., Hegde A.C. Hardness and Electrochemical Behavior of Ceramic Coatings on Inconel. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*. 2011, Article in press.
19. Rose V., Podgursky V., Costina I., Franchy R. Growth of Ultra-thin Amorphous Al₂O₃ Films on CoAl(100). *Surface Science*. 2003, **541**(3), 128–136.
20. Park Y.J., Park Y.W., Chun J.S. The Bond Structures and Properties of Chemically Vapour Deposited Amorphous SiC. *Thin Solid Films*. 1998, **166**, 367–374.
21. Urbatch F. The Long Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Physics Review*. 1953, **92**, 1324.
22. Ferro D., Barinov S.M., Rau V.J., Latini A., Scandurra R., Brunetti B. Vickers and Knoop Hardness of Electron Beam Deposited ZrC and HfC thin Films on Titanium. *Surface & Coatings Technology*. 2000, **200**(17), 4701–4707.
23. Onitsch E.M. Micro-hardness Testing. *Mikroskopie*. 1941, **2**, 131.
24. Beegan D., Chowdhury S., Laugier M.T. Modification of Composite Hardness Models to Incorporate Indentation Size Effects in thin Films. *Thin Solid Films*. 2008, **516**, 3813–3817.
25. Barshilia H.C., Yogesh K., Rajam K.S. Deposition of TiAlN Coatings Using Reactive Bipolar-pulsed Direct Current Unbalanced Magnetron Sputtering. *Vacuum* . 2009, **83**(2), 427–434.
26. Liu L., Li Y., Wang F. Influence of Microstructure on Corrosion Behavior of a Ni-Based Superalloy in 3.5 wt.% NaCl. *Electrochimica Acta*. 2007, **52**(25), 7193–7202.
27. Tamilselvi S. and Rajendran N. Electrochemical Studies on the Stability and Corrosion Resistance of Ti-5Al-2Nb-1Ta Alloy for Biomedical Applications. *Trends in Biomaterials & Artificial Organs*. 2006, **20**(1), 49–52.

Received 21.06.11

Accepted 28.12.11

Реферат

Тонкие пленки окиси алюминия и карбида кремния были получены лазерным осаждением на титановых подложках с использованием импульсного неодимового лазера на алюмоиттриевом гранате. Исследования характеристик тонких пленок проводилось с использованием рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, EDX-анализа, атомно-абсорбционной спектроскопии и наноиндентирования. Установлено, что твердость пленочного керамического покрытия выше, чем у подложки. Характер коррозии подложки после нанесения керамического покрытия исследовался в 3,5% растворе хлорида натрия с использованием потенциодинамических измерений поляризации и спектроскопии электрохимического импеданса. Данные экспериментов свидетельствуют об увеличении устойчивости к коррозии подложки из титана после нанесения керамического покрытия.

ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТОКОВ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОЛЕ НАГРЕВАЕМОЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ДЕТАЛИ

А.О. Комаров, Т.Л. Мухачева, И.Г. Дьяков, П.Н. Белкин

*Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова,
ул. 1 Мая, 14, г. Кострома, 156961, Россия, belkinp@yandex.ru*

Измерены распределения температуры по оси цилиндрических стальных образцов, нагреваемых в различных гидродинамических условиях. Показано, что сосредоточенное продольное обтекание обрабатываемых изделий приводит к вертикальному градиенту температуры нагрева, который зависит от величины температуры, размеров детали и скорости течения электролита. Предложены методы распределенного обтекания деталей с помощью радиальных или продольных потоков, позволяющих снизить градиент температуры по вертикали до 0,8–3°С/мм.

УДК 621.785.53; 621 3.035.183

ВВЕДЕНИЕ

Промышленная реализация электрохимико-термического упрочнения металлов и сплавов требует создания условий стабильного нагрева с управляемым распределением температуры по поверхности изделия. При исследовании возможностей катодного или анодного нагрева в водных электролитах этим вопросам часто не уделяется должного внимания. Электрохимическая модификация материалов изучается на небольших образцах в виде дисков, пластин или стержней в различных гидродинамических условиях. Например, для измерения вольт-амперных характеристик процесса использовалась ячейка Н-типа с разделенными катодными и анодными пространствами без циркуляции электролита и без его охлаждения [1]. Катодное азотирование чугуна или сталей также проводилось в электрохимической ячейке без указаний на стабилизацию температуры электролита [2, 3]. Такая методика дает основания для сомнений по поводу необходимой стабилизации температуры электролита и требуемой повторяемости измерений. Лучшие условия создает перемешивание электролита в рабочей камере, охлаждаемой снаружи водопроводной водой [4, 5], что позволяет стабилизировать температуру, но только для образцов ограниченного размера [6]. Контролируемая гидродинамика, например продольное обтекание детали электролитом, создает более стабильные условия и по этой причине применяется для химико-термического насыщения при стационарном нагреве [7, 8]. Исключение составляет электролитно-плазменное насыщение в нестационарных условиях, при которых отдельные участки изделия нагреваются до высоких температур на доли секунды и тут же охлаждаются электролитом. Такая технология позволяет проводить быстрый отжиг наклепанной стали [9], нитроцементацию [10] или очистку стальной поверхности с последующим осаждением цинкового или алюминиево-цинкового покрытия [11]. Однако и здесь авторы отмечают необходимость стабилизации температуры электролита в заданном диапазоне. Отметим еще два важных преимущества обработки в проточном электролите: возможность увеличения объема для повышения его работоспособности и удобство корректировки состава, включая фильтрацию.

Переход от небольших образцов к относительно протяженным деталям требует учета влияния их формы и размеров на режимы обработки и получаемые результаты. Наличие такого влияния усложняет проектирование режимов обработки (напряжения или температуры нагрева, продолжительности насыщения и др.), а также ограничивает класс обрабатываемых деталей. Например, во многих приложениях требуется достаточно равномерное распределение твердости или иных свойств по рабочей поверхности или объему изделия. Для этого необходимо создать относительно равномерное распределение температуры, от которой зависят едва ли не все параметры и результаты химико-термического насыщения.

Между тем распределение температуры по поверхности нагреваемой детали, как правило, не является однородным. Уже визуальные наблюдения в ранних публикациях позволили обнаружить, что наиболее высокая температура в условиях неконтролируемой гидродинамики достигается в нижней части нагреваемого изделия [12]. Измерения вертикального градиента температуры по поверхности цилиндра дали 20°С/мм для катодного процесса [13] и 5–15°С/мм для анодного [14, 15]. Очевид-

ной причиной неоднородного распределения температуры по вертикали является неодинаковое по высоте выделение энергии из-за расширения парогазовой оболочки. Кроме того, имеет место утечка тепла в выступающую из электролита часть нагреваемого электрода. Градиент температуры в радиальном направлении оказался незначительным как по теоретическим оценкам [14], так и согласно экспериментальным данным [16].

Для управления распределением температуры по поверхности детали необходимо воздействовать на парогазовую оболочку, поскольку именно она представляет собой специфический нагревательный элемент в системе. В качестве одного из средств управления температурой рекомендовались разнообразные экраны, окружающие нагреваемую деталь [17]. Их действие основано на компенсации токов путем введения в цепь дополнительного сопротивления. Кроме того, экраны изменяют поле скоростей в электролите, а значит, и распределение температур в нем. Недостатком метода являются дополнительные потери энергии, поэтому более эффективным представляется гидродинамическое воздействие на парогазовую оболочку.

Увеличение скорости продольного обтекания детали в изученных пределах позволило снизить ее вертикальный градиент температуры примерно в 2 раза: от 8–11 до 4–5°C/мм. Такой результат получен при нагревании образцов с размерами 10×10×70 мм из стали 3 кп или железного графита ЖГр1Д2 в растворе для цементации, содержащем хлорид аммония и глицерин [18]. Для менее теплопроводного пористого железного графита характерны более высокие значения градиента температуры при нагреве.

На температуру вертикально ориентированной нагреваемой цилиндрической детали влияют горизонтальные (радиальные) потоки раствора, направленные перпендикулярно боковой поверхности детали. Для управления распределением температуры детали предложено использовать сосредоточенную подачу электролита на ее отдельный участок [19]. Подача струи на верхнюю часть электрода диаметром 10 мм и высотой 20 мм, то есть у поверхности электролита, позволила повысить температуру этого участка и тем самым снизить градиент температур по вертикали. Локальное повышение температуры тем выше, чем больше скорость затопленной струи. Сосредоточенная подача радиальных потоков, безусловно, приводит к локальному сжатию парогазовой оболочки, следствием чего является возрастание плотности тока и выделяемой мощности на данном участке анода. С одной стороны, радиальная струя осуществляет механическое воздействие на оболочку, вызывающее ее сжатие под действием дополнительного давления; с другой – подачу охлажденного раствора в зону нагрева, где электролит уже перегрет. Поэтому локальное охлаждение раствора должно способствовать утонению оболочки с тем же результатом. Эта гипотеза получила экспериментальное подтверждение при нагреве образца диаметром 10 мм и длиной 20 мм в рабочей камере, где отток перегретого электролита осуществлялся не переливом через край камеры, а тороидальным формирователем, окружающим образец [20]. Оказалось, что температура образца увеличивается по мере роста скорости оттока электролита из прианодной области.

Установлено, что подача радиальных струй на верхние участки цилиндрического анода позволяет уменьшить разность температур на длине 70 мм от 200 до 50°C [21]. Такой результат получен при напряжении 160 В в растворах хлорида или нитрата аммония. Максимальная температура нагрева не превышала 700°C, что недостаточно для эффективного упрочнения большинства конструкционных сталей закалкой или цементацией с закалкой.

Возможно совмещение радиального и вертикального потоков. Для этого раствор после охлаждения в теплообменнике подавали не только в осевой патрубке, расположенный на дне нагревательного устройства, но и в патрубки, формирующие радиальные потоки. Такая схема позволила улучшить закалку цилиндрических образцов из стали 45 диаметром 10 мм и длиной 50 мм [8]. Твердость по длине образца изменялась от 50 до 60 HRC при скорости подачи электролита 2,0 л/мин с радиальными потоками. При обтекании только вертикальными потоками твердость изменялась от 20 до 60 HRC.

Полученные результаты указывают на перспективность выравнивания температуры с помощью контролируемой гидродинамики, в частности подачей сосредоточенных струй электролита. Однако для разработки конкретных рекомендаций по назначению режимов обработки и конструированию рабочих камер необходимы дальнейшие исследования, в том числе изучение возможности управления температурным полем с помощью распределенных потоков электролита. Поэтому цель данной работы – расширенное изучение температурного поля нагреваемых цилиндрических деталей при различных условиях обтекания распределенными радиальными и вертикальными потоками электролита.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Нагрев образцов проводился в цилиндрической рабочей камере с электролитом – 10% водным раствором хлорида аммония при температуре $26 \pm 5^\circ\text{C}$ на выходе из теплообменника. Раствор готовился на дистиллированной воде с использованием реактива технической чистоты 1-го сорта (ГОСТ 3773-72). Расход электролита, измеряемый ротаметром РМФ-0-16-ЖУЗ, изменялся краном на входе в рабочую камеру от 1,2 до 6,2 л/мин.

Нагрев образцов осуществлялся тремя способами. Первый способ предусматривал погружение в указанную рабочую камеру без дополнительных приспособлений, то есть с подачей охлажденного электролита через патрубок на оси камеры. Температура нагрева измерялась хромель-алюмелевыми термопарами, сигнал которых подавался на мультиметры Mastech MY-64, сила тока – мультиметром Mastech MS2101 и напряжение – вольтметром ЛМ-1 (класс точности 0,5).

Нагрев выполнялся следующим образом. Образец под напряжением 200 В погружался в электролит со скоростью 1 мм/с на заданную глубину. После погружения устанавливалось заданное напряжение, и через 5 мин измерялись сила тока и распределение температуры перемещением термопары по осевому отверстию образца. Кроме того, измерялась температура электролита на входе и выходе из теплообменника.

При нагреве вторым способом в камере формировались радиальные потоки с помощью распределительного кольца диаметром 70 мм, в котором были просверлены 16 отверстий диаметром 1 мм каждое для подачи охлажденного электролита в прианодную зону (4 ряда по 4 отверстия) насосом WILO PM-030PE (рис. 1). Отвод электролита осуществлялся через два патрубка в основании рабочей камеры.

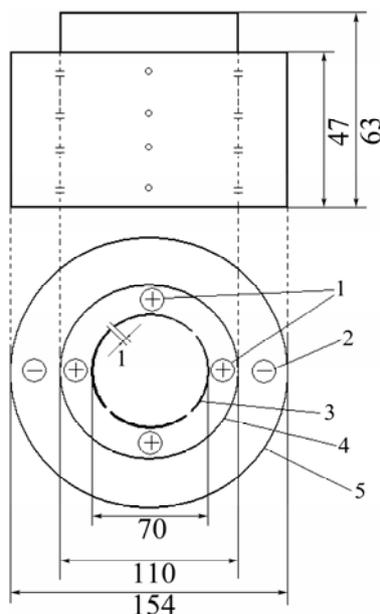


Рис. 1. Схема устройства подачи радиальных потоков. 1 – входные отверстия; 2 – сливные отверстия; 3 – кольцо-катод; 4 – граница внутренней части камеры; 5 – внешняя граница рабочей камеры

Третий способ предусматривал распределенное продольное обтекание несколькими струями, удаленными от оси образца. Нагрев проводился в рабочей камере с переливом электролита через край и дальнейшей подачей в теплообменник [22].

Нагреванию подвергались цилиндрические образцы из сталей 50, У8 и 12Х18Н10Т диаметром от 6 до 20 мм и длиной от 30 до 60 мм, вертикально погружаемые в электролит на 20–50 мм. Производитель сталей – ОАО «Металлургический завод им. А. К. Серова». Перед нагревом образцы зачищались наждачной бумагой и обезжиривались.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Приведем результаты измерений распределения температуры по оси образца, нагреваемого без дополнительных воздействий по первому способу, как это реализуется в опытно-промышленных установках анодного нагрева типа «УХТО». На рис. 2 и 3 представлены распределения температур для образцов различной длины, где координата z отсчитывается от основания образца вверх. Градиент температуры в вертикальном направлении зависит от скорости течения электролита. Увеличение рас-

хода электролита позволяет повысить среднюю температуру нагрева образцов, погруженных на 60 мм, от 820 до 870°C. Для более коротких образцов эффект примерно тот же (табл. 1). Кроме того, более интенсивная подача электролита способствует снижению вертикального градиента температуры и среднеквадратичного отклонения температуры. Там же показано, что при увеличении диаметра образцов снижаются их средняя температура, ее среднеквадратичное отклонение и градиент при прочих равных условиях.

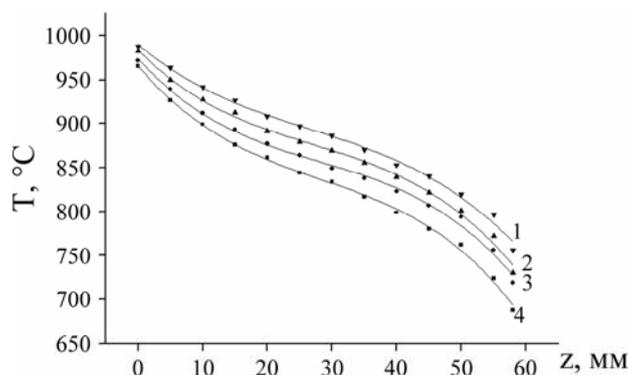


Рис. 2. Зависимость осевой температуры образца от вертикальной координаты точки измерения. Напряжение – 200 В. Сосредоточенное продольное обтекание. Расход электролита, л/мин: 1 – 6,4; 2 – 5,0; 3 – 3,9; 4 – 2,8. Диаметр образца – 10 мм, длина – 70 мм, глубина погружения – 60 мм

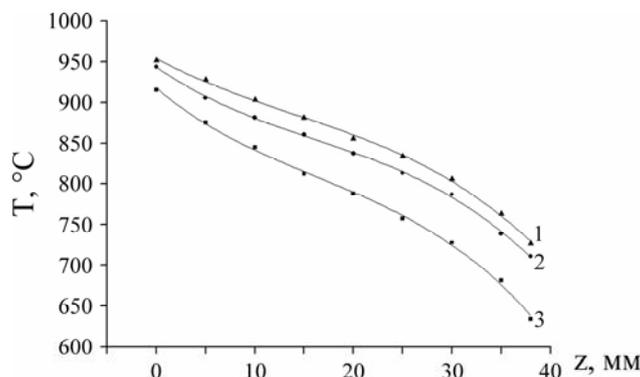


Рис. 3. Зависимость осевой температуры образца от вертикальной координаты точки измерения. Напряжение – 200 В. Сосредоточенное продольное обтекание. Расход электролита, л/мин: 1 – 6,5; 2 – 4,6; 3 – 2,3. Диаметр образца – 20 мм, длина – 50 мм, глубина погружения – 40 мм

Таблица 1. Характеристики распределения температуры по оси цилиндрических образцов длиной 40 мм. Напряжение 200 В

Диаметр, мм	10	10	10	20	30
Расход электролита, л/мин	2,8	4,6	6,5	6,4	6,4
Средняя температура, °С	894	942	970	857	784
Среднее квадратичное отклонение от средней температуры, °С	91	86	78	59	56
Средний градиент, °С/мм	11	10	9	5,9	5,7

Увеличение напряжения до 260 В приводит к ожидаемому повышению средней температуры, но существенно не изменяет характер ее распределения вдоль оси образца [23]. Кроме того, повышение температуры образца сопровождается ростом ее среднеквадратичного отклонения и вертикального градиента температуры (табл. 2).

Таблица 2. Характеристики распределения температуры по оси цилиндрического образца диаметром 10 и длиной 40 мм. Расход электролита – 6,4 л/мин

Напряжение, В	130	150	170	200	260	300
Средняя температура, °С	792	829	894	970	1054	1006
Среднее квадратичное отклонение от средней температуры, °С	57	56	71	78	83	67
Средний градиент, °С/мм	6,4	6,5	8,4	8,9	9,6	7,7

Второй способ нагрева с применением радиальных распределенных потоков позволяет снизить градиент температуры. На рис. 4 представлено распределение температуры по высоте образца. Средняя температура нагрева растет при увеличении напряжения до 260 В, далее снижается, что соответствует всем результатам, полученным в растворе хлорида аммония различными авторами [8].

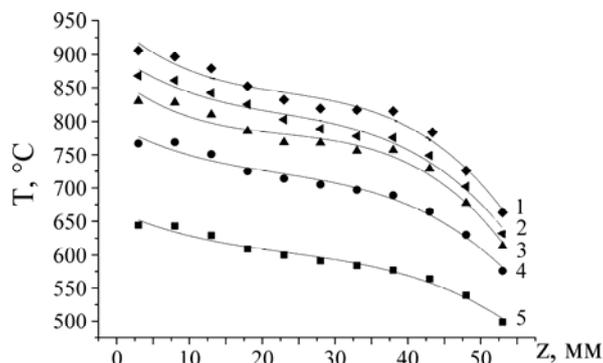


Рис. 4. Распределение температуры по высоте образца диаметром 14 мм и длиной 60 мм, погруженного в электролит на 50 мм. Напряжение, В: 1 – 260; 2 – 300; 3 – 180; 4 – 140; 5 – 100

Радиальное обтекание позволяет снизить градиент температуры на большей части длины образца (40 мм) приблизительно до 2 град/мм. Однако по всей длине нагреваемого участка градиент достигает 2,5–4 град/мм за счет падения температуры в верхней части образца вблизи поверхности электролита. Этот факт подчеркивает роль расширения оболочки, максимального в верхней части, и, возможно, отвода тепла в выступающую часть образца вместе с системой крепления и токоподвода. Следует учесть, что из-за особенностей конструкции радиальные струи не подавались на верхние 20 мм образца. Для образцов меньшего диаметра характерны в среднем более высокие значения градиента температуры (табл. 3).

Таблица 3. Средние значения градиента температуры при обтекании образцов распределенными радиальными потоками электролита. Длина образцов – 70 мм, глубина погружения – 60 мм

Диаметр образца, мм	Напряжение, В										
	100	120	140	160	180	200	220	240	260	280	300
	Градиент температуры, °C/мм										
6	6,33	5,57	6,63	8,37	8,00	7,63	7,57	7,03	8,87	8,30	6,23
8	4,10	4,00	4,83	5,90	6,30	6,23	6,27	6,17	6,80	6,83	6,07
10	4,97	6,43	7,17	7,30	7,83	8,37	9,13	9,10	9,53	9,57	9,10
12	4,60	4,83	5,47	6,27	6,17	6,37	7,10	6,27	6,67	7,20	7,13

Увеличение глубины погружения образца при прочих равных условиях приводит к снижению градиента температуры (рис. 5). По нашему мнению, этот факт объясняется скорее отводом тепла в выступающую часть образца, нежели расширением парогазовой оболочки. Экспериментальные данные по профилю оболочки на сегодняшний день отсутствуют, известные теоретические модели предсказывают ее расширение в вертикальном направлении по различным степенным законам [8]. Роль неравномерного по высоте выделения энергии по мере удлинения образца будет повышаться, если толщина оболочки будет расти при увеличении вертикальной координаты быстрее, чем по линейному закону. Но для такой гипотезы нет никаких оснований. С другой стороны, доля тепла, отводимого из погруженной части образца в выступающую из электролита, должна расти при увеличении глубины его погружения. Тепло из оболочки поступает в образец через поверхность их контакта, пропорциональную глубине погружения. Это же тепло уходит в выступающую из электролита часть образца через его поперечное сечение. Чем меньше глубина погружения, тем меньше размер теплоотдающей поверхности (площади контакта образца с оболочкой) при той же самой площади поперечного сечения образца, через которую уходит тепло в его выступающую часть.

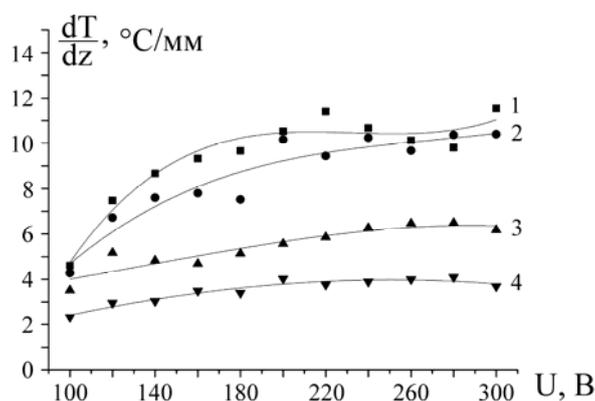


Рис. 5. Зависимость среднего градиента температуры от напряжения при распределенном радиальном обтекании образцов (диаметр – 14 мм, длина – 60 мм). Глубина погружения, мм: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50

Эта закономерность имеет практическое значение. В ряде случаев, например при необходимости локальной обработки детали, в электролит погружается ее относительно небольшая часть. Здесь неизбежен достаточно высокий градиент температуры на обрабатываемом участке, который при необходимости может быть снижен теплоизоляцией поверхности детали, выступающей над электролитом, или ее дополнительным нагревом какими-либо средствами.

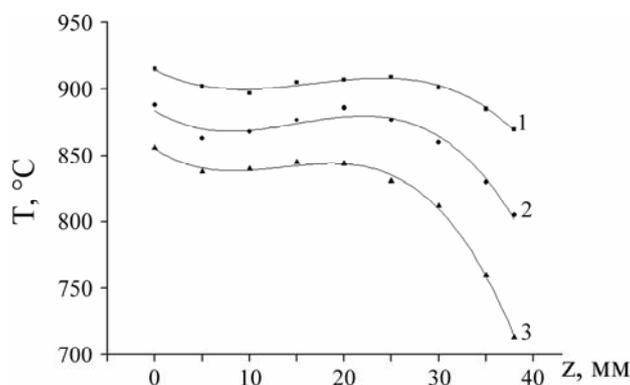


Рис. 6. Температурные поля образцов, нагреваемых при напряжении 200 В. Распределенное продольное обтекание. Расход электролита, л/мин: 1 – 6,1; 2 – 3,9; 3 – 2,5. Диаметр образца – 10 мм, длина – 50 мм, глубина погружения – 40 мм

Таблица 4. Характеристики распределения температуры по оси цилиндрического образца диаметром 10 и длиной 40 мм [22]. Напряжение – 200 В

	Сосредоточенное продольное обтекание	Распределенное продольное обтекание			
		10	13	16	19
Удаление продольных струй от оси камеры, мм	0	10	13	16	19
Средняя температура, °С	938	954	924	883	875
Среднее квадратичное отклонение от средней температуры, °С	41	20	6	14	41
Средний градиент, °С/мм	4,1	1,7	0,8	1,9	1,0
Средний квадратичный градиент, °С/мм	4,2	2,6	1,7	3,5	5,8

Теперь рассмотрим влияние распределенного продольного обтекания цилиндрического образца на его температурное поле при нагреве третьим способом. На рис. 6 представлены результаты измерений распределения температуры в образце с распределенным продольным обтеканием четырьмя струями, смещенными относительно оси камеры. Такая методика позволяет еще более снизить градиент температуры (табл. 4). Вероятно, для продольного обтекания характерно меньшее давление на парогазовую оболочку, но гораздо более эффективное удаление перегретого электролита из зоны нагрева. Оказалось, что именно этот вариант дает наименьшие значения градиента температуры.

В заключение приведем результаты измерения твердости образцов стали 50 диаметром 12 мм, которые закаливались в применяемом электролите (10% хлорида аммония) после нагрева в течение 1 мин при напряжении 260 В. Распределенное обтекание продольными струями позволило значительно снизить различие в твердости, которая изменялась от 67,5 HRC в нижней части образца до 63 HRC в верхней части. Изменение твердости по длине обрабатываемого участка снижено более чем вдвое по сравнению с примером, рассмотренным во введении, для совмещения сосредоточенных радиального и вертикального потоков.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при сосредоточенном продольном обтекании нагреваемого цилиндрического образца вертикальный градиент его осевого распределения температуры уменьшается при увеличении диаметра образца или скорости течения электролита. Повышение температуры нагрева приводит к увеличению ее среднеквадратичного отклонения и вертикального градиента.

2. Показано влияние характера обтекания цилиндрической детали электролитом на распределение температуры по ее поверхности при анодном нагреве в водных растворах. Направление и скорости продольных и поперечных потоков электролита могут служить средством управления локальной температурой нагреваемой детали. Обнаруженные закономерности объясняются воздействием потоков электролита на толщину парогазовой оболочки, которая определяет локальную плотность тока и тепловые потоки в нагреваемую деталь.

3. Предложены методы выравнивания распределения температуры по поверхности нагрева цилиндрических деталей для повышения качества термической или химико-термической обработки в водных электролитах. Показана возможность снижения вертикального градиента температуры до 0,8 °С/мм с помощью распределенного продольного обтекания.

Работа выполнена по тематическим планам НИР при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ и Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 09-08-99069-р_офи).

ЛИТЕРАТУРА

1. Sengupta S.K., Singh O.P. Contact Glow Discharge Electrolysis: a Study of its Onset and Location. *J. Electroanal. Chem.* 1991, **301**, 189–197.
2. Nie X., Wang L., Yao Z.C., Zhang L., Cheng F. Sliding Wear Behaviour of Electrolytic Plasma Nitrided Cast Iron and Steel. *Surface and Coatings Technology.* 2005, **200**(5-6), 1745–1750.
3. Roy A. Aqueous Electrolyte Plasma Nitriding of Austenitic Stainless Steel, MT Thesis, Indian Institute of Technology, Kanpur, DC, 2006.
4. Mizuno T., Ohmori T., Akimoto T., Takahashi A. Production of Heat During Plasma Electrolysis in Liquid. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2000, **39**, P. 6055–6061.
5. Aliofkhaezrai M., Rouhaghdam A. Sabour. Fabrication of TiC/WC Ultra Hard Nanocomposite Layers by Plasma Electrolysis and Study of its Characteristics. *Surface and Coating Technology.* 2010, **205**, S51–S56.
6. Дьяков И.Г., Шадрин С.Ю., Белкин П.Н. Особенности анодного нагрева при движении электролита в режиме свободной конвекции. *Электронная обработка материалов.* 2004, (4), 9–13.
7. Tarakci M., Korkmaz K., Gencer Y., Usta M. Plasma Electrolytic Surface Carburized and Hardening of Pure Iron. *Surface and Coating Technology.* 2005, **199**(2–3), 205–212.
8. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. Том I. М.: Техносфера, 2011. 464 с.
9. Liang J., Wang K.Y., Guo S.M., Wahab M.A. Influence of Electrolytic Plasma Process on Corrosion Property of Peened 304 Austenitic Stainless Steel. *Material Letters.* 2011, **65**, 510–513.
10. Shen D.J., Wang Y.L., Nash P., Xing G.Z. A Novel Method of Surface Modification for Steel by Plasma Electrolysis Carbonitriding. *Material Science and Engineering A.* 2007, **458**, 240–243.
11. Meletis E.I., Nie X., Wang F.L., Jiang J.C. Electrolytic Plasma Processing for Cleaning and Metal-coating of Steel Surface. *Surface and Coatings Technology.* 2002, **150**, 246–256.
12. Kellogg H.H. Anode Effect in the Aqueous Electrolyses. *J. Electrochem. Soc.* 1950, **97**(4), 133–142.
13. Weissgerber H., Bohme H., Bohme M. Electrolytische Wärmebehandlung von Stahl. *Technick.* 1969, (6), 413–417.
14. Белкин П.Н., Пасинковский Е.А., Факторович А.А. О распределении температуры в стальном аноде при его нагреве электролитной плазмой. *Известия АН МССР, сер. физ.-техн. и мат. наук.* 1977 (1), 82–84.

15. Дураджи В.Н., Брянцев И.В., Пасинковский Е.А. Цементация и нитроцементация стали при нагреве в электролитной плазме. *Электронная обработка материалов*. 1977, (2), 15–18.
16. Дураджи В.Н., Брянцев И.В. Распределение температуры при нагреве металлов электролитной плазмой. *Электронная обработка материалов*. 1978, (2), 53–56.
17. Ясногородский И.З. Проводимость электролитных ванн. *Автомобильная и тракторная промышленность*. 1954, (4), 19–24.
18. Белихов А.Б., Белкин П.Н. Особенности анодной цементации. *Электронная обработка материалов*. 1998, (5–6), 23–31.
19. Дураджи В.Н., Полотебнова Н.А., Товарков А.К. О регулировании распределения температуры образца при нагреве в электролитной плазме. *Электронная обработка материалов*. 1981, (4), 40–42.
20. Дьяков И.Г., Азарян Н.С., Мухачёва Т.Л. Влияние радиального обтекания анода электролитом на характеристики его нагрева. *Вестник Воронежского государственного технического университета*. 2004, (7.4), 151–153.
21. Белкин П.Н., Ганчар В.И. Температурное поле анода в условиях обтекания радиальными потоками электролита. *Электронная обработка материалов*. 1985, (1), 24–26.
22. Комаров А.О., Мухачева Т.Л. Управление вертикальным градиентом температуры анодного нагрева с помощью продольного обтекания деталей электролитом. *Материалы II Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии»*. Иваново, 2010, 161.
23. Комаров А.О., Белкин П.Н. Управление вертикальным градиентом температуры анодного нагрева упрочняемой детали с помощью продольного обтекания. *Труды 8-й Всероссийской с международным участием научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия»*. М., 2009, 179–183.

Поступила 20.07.11

Summary

Temperature distributions along the central axis of the cylindrical samples are heating in different hydrodynamic conditions are measured. It is shown that concentrated axial flow around sample leads to vertical gradient of the heating temperature, which depends on the temperature value, sample size and electrolyte flow rate. It is proposed the method of the temperature gradient decreasing up to 0.8–3°C/mm by the distributed axial and radial flow around sample.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАДИАЦИОННО-ОБЛУЧЕННЫХ ПЛЕНОК АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В.Н. Гудь, Б.С. Колупаев, Е.В. Малиновский

*Ровенский государственный гуманитарный университет,
ул. С. Бандеры, 12, г. Ровно, 33001, Украина, Vovkchik@ukr.net*

Исследовано влияние радиационного облучения на диэлектрическую дисперсию и проводимость наиболее распространенных в промышленности линейных аморфных полимеров поливинилхлорида, полиметилметакрилата и полистирола. Облучение исходных образцов осуществляли при $T = 25^{\circ}\text{C}$ источником излучения ^{226}Ra на протяжении 45 суток. Ядра Ra-226 излучают альфа-частицы энергией 4,777 МэВ и гамма-кванты энергией 0,188 МэВ. Проведенные исследования позволяют утверждать, что изменение величин действительных частей комплексных диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности материала зависит от типа полимера и дозы его облучения. Наиболее существенное влияние облучения на свойства системы наблюдается для полистирола.

УДК 539.16.04

ВВЕДЕНИЕ

Одно из направлений использования полимеров в промышленности – в качестве электроизоляционных покрытий. В процессе эксплуатации они поддаются воздействию внешних факторов и в том числе радиационного облучения. Однако, несмотря на наличие теоретических [1–4] и экспериментальных работ [5–8], а также монографий [9, 10], вопрос влияния радиационного облучения на диэлектрические свойства полимерных материалов остается актуальным, поскольку композиты на их основе находят широкое применение в качестве защитных покрытий, элементов радиоэлектронной аппаратуры, различных датчиков контроля работы радиологических систем атомных реакторов. При этом на эксплуатационные свойства материалов влияют доза радиационного облучения, временной фактор, наличие ингредиентов различной физико-химической природы и содержания.

Особенно актуальным при создании новых диэлектрических материалов является изучение поведения композиционных материалов в радиационных полях. Цель настоящей работы состоит в получении и исследовании электрофизических свойств наиболее распространенных полимеров (поливинилхлорид, полиметилметакрилат, полистирол), которые служат основой для получения композиционных материалов, способных работать в экстремальных условиях действия радиационного облучения.

Исследовали наиболее распространенные в промышленности линейные аморфные полимеры [11], различающиеся по полярности, диэлектрической проницаемости, молекулярной массе, размерам и подвижности боковых групп [12]. Это порошкообразный поливинилхлорид (ПВХ) суспензионной полимеризации марки С – 6359 М производства ЗАО «Каустик», листовой полиметилметакрилат (ПММА) марки PLEXIGLAS GS Clear 0F00 производства Evonik Röhm GmbH и гранулированный полистирол (ПС) марки STYRON 678E производства Dow Chemical company.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы для исследований готовили в виде пленок толщиной 90–130 мкм и диаметром 25 мм методом прессования в $T - p$ режиме при $T > T_c$ и $p = 10^7$ Па с последующим охлаждением под давлением до комнатной температуры со скоростью 3 град/мин.

Облучение исходных образцов осуществляли при $T = 25^{\circ}\text{C}$ источником излучения ^{226}Ra на протяжении 45 суток. Ядра Ra-226 излучают альфа-частицы энергией 4,777 МэВ и гамма-кванты энергией 0,188 МэВ [13].

Измерения электрофизических свойств образцов проводили с помощью моста Р 5083 в диапазоне частот $10^2 - 10^5$ Гц, который был связан с измерительной ячейкой прижимными электродами [14]. С целью устранения влияния влажности окружающей среды делали это в ячейке, которую выдер-

живали в течение суток перед измерением над серной кислотой. Величину относительной влажности контролировали с помощью датчика НН-3610 фирмы Honeywell (погрешность измерения в диапазоне относительной влажности 0–100% составляет $\pm 2\%$, время отклика – 60 с). Использование трех-электродной схемы измерения позволило исключить вклад поверхностной составляющей проводимости образцов.

Диэлектрические свойства полимеров описывали согласно модели Максвелла. Величины действительных частей эффективных комплексных диэлектрической проницаемости ϵ'_{eff} и электропроводности $\sigma'_{eff}(f)$ образцов определяли из соотношений:

$$\epsilon'_{eff}(f) = \frac{C(f) \cdot l}{\epsilon_0 \cdot S}, \quad (1)$$

$$\sigma'_{eff}(f) = \frac{l}{R(f) \cdot S}, \quad (2)$$

где $C(f)$ и $R(f)$ – емкость и сопротивление образца на переменном токе при частоте f внешнего электрического поля, l и S – толщина и площадь поперечного сечения образца, $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая постоянная.

Уровень влияния радиационного облучения на диэлектрические свойства облученных полимеров оценивали величинами относительного изменения действительных частей комплексных диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности:

$$\delta\epsilon'_r(f) = \frac{\epsilon'_{eff\ r}(f) - \epsilon'_{eff}(f)}{\epsilon'_{eff}(f)}, \quad (3)$$

$$\delta\sigma'_r(f) = \frac{\sigma'_{eff\ r}(f) - \sigma'_{eff}(f)}{\sigma'_{eff}(f)}, \quad (4)$$

где $\epsilon'_{eff\ r}(f)$ и $\epsilon'_{eff}(f)$ – значения действительной части комплексной диэлектрической проницаемости облученного и исходного полимеров соответственно, $\sigma'_{eff\ r}(f)$ и $\sigma'_{eff}(f)$ – значения действительной части комплексной удельной электропроводности облученного и исходного полимеров соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследования исходных образцов получены типичные частотные зависимости относительной диэлектрической проницаемости для полимеров (рис. 1), что удовлетворительно согласуется с результатами других авторов [15, 16] в указанном диапазоне частот.

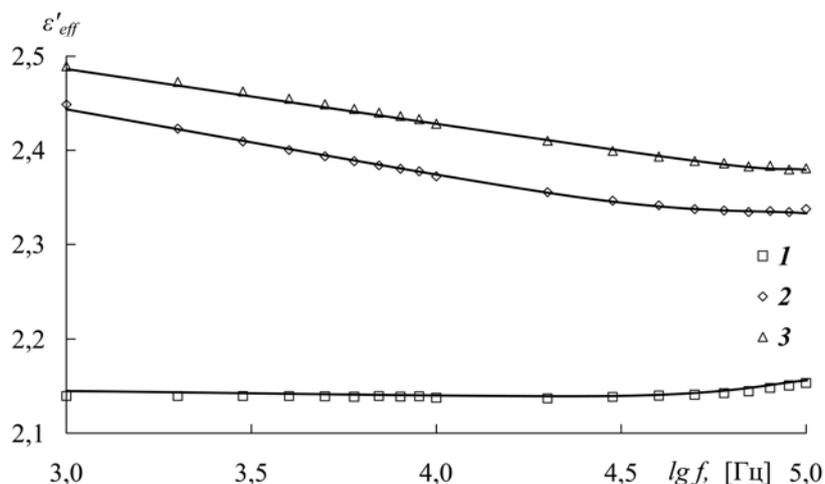


Рис. 1. Частотные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости исходных полимеров: 1 – ПС; 2 – ПММА; 3 – ПВХ

Зависимость величины действительной части комплексной удельной электропроводности полимеров (рис. 2) в координатах $\lg \sigma'_{eff}(\lg f)$ аналитически можно представить соотношением

$$\lg \sigma'_{eff}(f) = \lg \sigma'_{eff0} + k \lg f, \quad (5)$$

где σ'_{eff0} – удельная электропроводность полимера на "нулевой" частоте, k – параметр, определяющий величину дисперсии электропроводности.

Это позволяет путем экстраполяции $\lg \sigma'_{eff}$ на "нулевую" частоту с помощью уравнения (5) получить значения удельной электропроводности полимеров при постоянном токе. Оказалось, что $\lg \sigma'_{eff0}$ для ПС, ПВХ и ПММА равны соответственно -19.707, -11.697 и -11.103, что удовлетворительно согласуется с результатами других авторов [17].

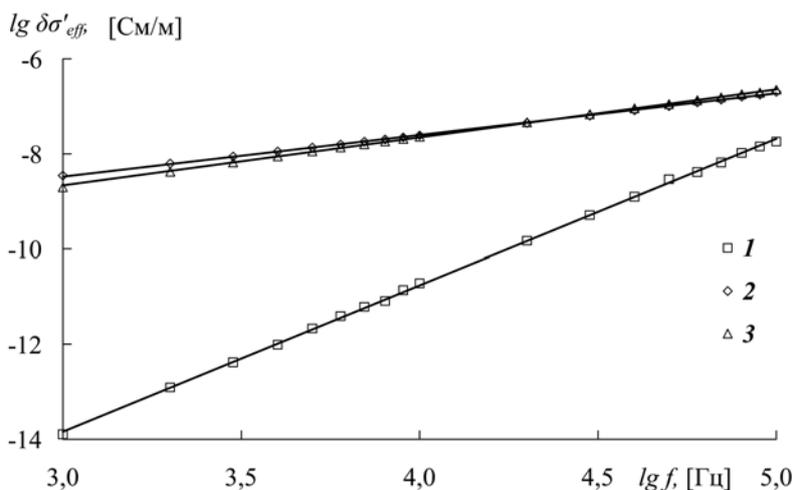


Рис. 2. Частотные зависимости действительной части комплексной электропроводности исходных полимеров: 1 – ПС; 2 – ПММА; 3 – ПВХ

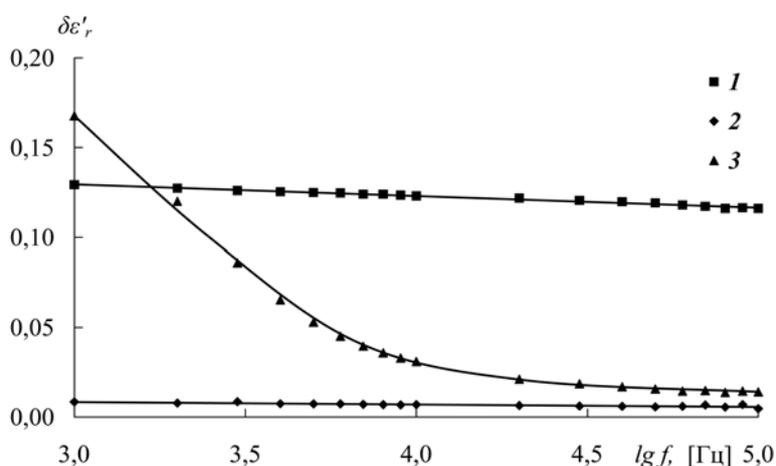


Рис. 3. Частотные зависимости изменения действительной части комплексной относительной диэлектрической проницаемости после облучения: 1 – ПС; 2 – ПММА; 3 – ПВХ

Результаты исследования изменения электрофизических свойств облученных полимеров представлены на рис. 3–4. Из которых следует, что больше всего изменяется величина действительной части комплексной диэлектрической проницаемости ПС, меньше всего – для ПММА. Высказано предположение, что обнаруженные эффекты обусловлены накоплением заряда на поверхности пленок. Резкое увеличение величины действительной части комплексной диэлектрической проницаемости ПВХ в области низких частот, очевидно, связано с Максвелл-Вагнеровскими потерями, обусловленными перемещением объемного заряда. Это позволяет предположить, что облучение ПВХ сопровождается увеличением электропроводности.

Вид зависимости $\delta\sigma'_r(f)$ для ПВХ (рис. 4) подтверждает высказанное ранее предположение. В то же время для ПММА наблюдается незначительное увеличение величины действительной части комплексной удельной электропроводности. Наиболее интенсивные изменения наблюдаются в облученном ПС.

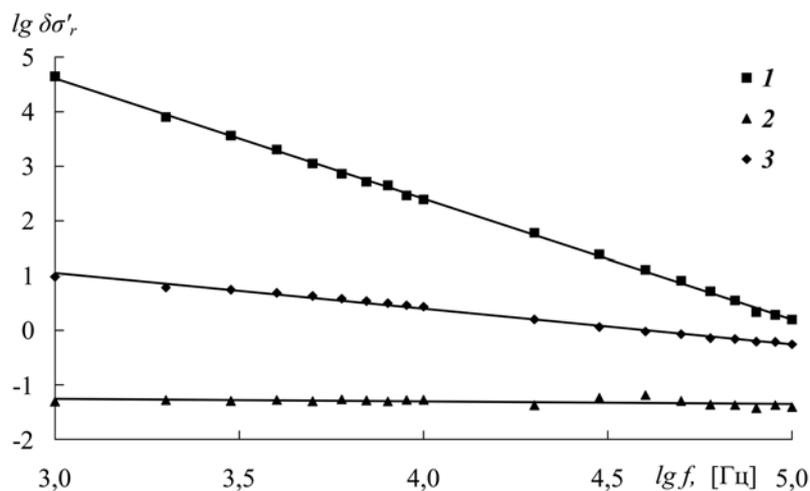


Рис. 4. Частотные зависимости изменения действительной части комплексной удельной электропроводности после облучения: 1 – ПС; 2 – ПММА; 3 – ПВХ

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования позволяют утверждать, что изменение величин действительных частей комплексных диэлектрической проницаемости и удельной электропроводности материала зависит от типа полимера и дозы его облучения. Наиболее существенное влияние облучения альфа-частицами энергией 4,777 МэВ и гамма-квантами энергией 0,188 МэВ в течение 45 суток наблюдается для ПС. Частотные зависимости величин указывают на различную степень подвижности структурных элементов, подверженных действию радиационного облучения, которое является одним из наиболее эффективных модификаторов электрофизических свойств материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тютнев А.П., Содовничий Д.Н., Кундина Ю.Ф., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. Бимолекулярная рекомбинация избыточных носителей заряда в полимерах. *Высокомолекулярные соединения*. 2001, **43**(9), 1578–1581.
2. Бомба А.Я., Колупаев Б.Б., Колупаев Б.С., Присяжнюк И.А., Роголя А.М., Лебедев Е.В. Влияние бета-излучения на электрические свойства ПВХ. *Пластические массы*. 2006, (2), 12–14.
3. Тютнев А.П., Ихсанов Р.Ш., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. Теоретический анализ модели Роуза-Фаулера-Вайсберга. *Высокомолекулярные соединения*. 2006, **48**(11), 2015–2022.
4. Колупаев Б.Б. Исследование радиационных эффектов, обусловленных взаимодействием β -излучения с поливинилхлоридом. *Инженерно-физический журнал*. 2007, **80**(1), 186–192.
5. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Колесников В.А. Подвижность носителей заряда в полиэтилене низкой плотности. *Высокомолекулярные соединения*. 2004, **46**(6), 1014–1022.
6. Клепко V.V., Kolupaev B.B., Lebedev E.V., Kolupaev B.S. Influence of β -Radiation on Acoustic Properties of Polyvinylchloride-based Heterogeneous Systems. *Ukrainian Journal of Physics*. 2008, **53**(10), 1012–1016.
7. Колупаев Б.Б., Клепко В.В., Лебедев Е.В., Колупаев Б.С. Фононная релаксация и внутреннее трение в гетерогенных системах на основе поливинилхлорида. *Высокомолекулярные соединения*, 2010, **52**(2), 249–253.
8. Тютнев А.П., Ихсанов Р.Ш., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д. Особенности дырочного транспорта в молекулярно-допированном полистироле. *Высокомолекулярные соединения*. 2010, **52**(8), 1413–1419.
9. *Радиационная химия полимеров*. Под ред. акад. А.А. Каргина. М.: Наука, 1973. 376 с.
10. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Костюков Н.С. *Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений*. М.: Наука, 2005. 456 с.
11. Клепко В.В., Колупаев Б.Б., Колупаев Б.С., Лебедев Е.В. Диссипация энергии и дефект модуля в гетерогенных системах на основе поливинилхлорида. *Высокомолекулярные соединения*. 2007, **49**(1), 135–139.

12. Тагер А.А. *Физико-химия полимеров*. М.: Химия, 1978. 536 с.
13. Вдовенко В. М., Дубасов Ю. В. *Аналитическая химия радия*. Л., 1973. 192 с.
14. Авакумова Н.И., Бударина Л.А., Дивгун С.М. и др. Под ред. В.Ф. Куренкова *Практикум по химии и физике полимеров*. М.: Химия, 1990. 304 с.
15. Сажин Б.И., Лобанов А.М., Романовская О.С., Эйдельмант М.П., Койков С.Н. Под ред. д-ра физ.-мат.наук Б.И.Сажина. *Электрические свойства полимеров*. Изд. 2-е, пер. Л.: Химия, 1977. 192 с.
16. Липатов Ю.С. *Физическая химия наполненных полимеров*. М.: Химия, 1977. 304 с.
17. *Химическая энциклопедия в 5-ти томах. Медиполимерные*. Т.3. М.: Большая российская энциклопедия, 1992. 572 с.

*Поступила 04.07.11
После доработки 12.09.11*

Summary

Radiation irradiation influence on the dielectric dispersion and conductivity of the widespread in the industry linear amorphous polymers: polyvinyl chloride, polymethyl methacrylate and polystyrene was explored. Irradiation of baseline models was realized under temperature $T = 25^{\circ}\text{C}$ by irradiation source Ra-226 during 45 days. Nucleuses Ra-226 radiate alfa-fractions of energy 4.777 MeV and gamma-quantums of energy 0,188 MeV. The study proved that changing of real parts values of complex dielectric permeability and material specific electroconductivity depends on polymer type and dose of its irradiation. The most important influence of irradiation on the systems characteristics is observing for polystyrene.

К ВОПРОСУ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ ОТ ПРИМЕСНЫХ ЧАСТИЦ

Ф.П. Гросу, М.К. Болога, В.И. Леу, Ал. М. Болога

*Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, mbologa@phys.asm.md*

Приводится общая постановка одномерной нестационарной задачи массопереноса под воздействием внешнего электростатического поля. При этом электрические силы носят чисто кулоновский характер, причем зарядка дисперсных частиц происходит за счет «коронного» разряда в диэлектрической жидкости, возникающего, как и в случае газов, благодаря резкой неоднородности внешнего электрического поля. В свою очередь эта неоднородность достигается путем перфорирования эмалевого изоляционного электрода высоковольтного электрода. В результате возникают явления, аналогичные случаю газов, в том числе и «электрического ветра», то есть электрогидродинамические. В объемно заряженной таким образом жидкости заряжаются примесные частицы, которые под действием указанных сил перемещаются к противоположному электроду, служащему коллектором примесей. Движение частиц происходит и за счет электроконвективного переноса. Задача формулируется в нестационарной постановке, но в работе решается стационарная диффузионная задача. Показано, что диффузионный поток из-за малой величины коэффициента диффузии не объясняет наблюдаемое на практике распределение концентрации в межэлектродном промежутке. Введено понятие «электрического» диффузионного потока, объясняющего наблюдаемые закономерности не только качественно, но и количественно. Обсуждены полученные результаты.

УДК 665:37.014

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] приведены результаты экспериментальных исследований процесса электрической очистки (ЭО) подсолнечного масла от микронных частиц воска, обладающих очень малой удельной электрической проводимостью ($\sigma_1 \sim 10^{-13} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$). Электрический фильтр (ЭФ) представлял собой прямоугольную прозрачную кювету с предусмотренным высоковольтным электродом диаметром 2 мм, на который подавалось отрицательное напряжение. Эмалевая изоляция электрода перфорировалась, то есть наносились круговые насечки на расстоянии $\sim (2-3)$ мм. Ширина насечек составляла десятые доли миллиметра. Противозлектродом являлась металлическая пластина, которая располагалась на дне кюветы и заземлялась. Наряду с другими дополнительными (вертикально расположенными) металлическими пластинками, противозлектрод служил также коллектором для захвата и закрепления примесных частиц. Пластины использовались в качестве «электрических ловушек» и, будучи неподключенными к электродам, принимали потенциалы окружающей жидкой среды (плавающие потенциалы). Насечки на высоковольтном электроде играли роль «коронирующих» игл, а электрод – роль инжектора, сообщаящего примесным частицам одноименные с ним заряды. Пространство, занятое противозлектродом и ловушками, выполняло функцию коллектора частиц, которые двигались как под действием чисто кулоновской силы $q \cdot E$, так и за счет электроконвективного переноса (электрического ветра) с определенной «эффективной» конвективной скоростью v .

Установлено, что рассматриваемые в [1] непроводящие частицы осаждались на «электродах–коллекторах» в виде электрически заряженного слоя противоположного электрического знака (гетерозаряд). Об этом свидетельствовала резкая коммутация высокого рабочего напряжения, подаваемого на электрофильтер, в результате которой частицы моментально отскакивали от коллектора, что и подтверждало сказанное.

На этой же экспериментальной установке были проведены аналогичные исследования [2] с полупроводящими (окись хрома Cr_2O_3) и проводящими (угольными) частицами. В принципе, то же происходило и в этом случае, с той лишь разницей, что частицы у коллектора собираются в виде не плотного слоя, а плотного «облака», заполняющего лабиринты «ловушек». Такое поведение частиц объясняется их электрической перезарядкой на электродах в силу большой электрической проводимости по сравнению, например, с частицами воска.

В работе [3] приводятся результаты теоретических исследований процесса электроосаждения заряженных диэлектрических частиц на «электроды–коллекторы», в итоге получены формулы для зависимостей толщины слоя $\xi(t)$ и остаточной концентрации $\varphi(t)$ от времени. Эти зависимости но-

сят сложно экспоненциальный характер и во многом согласуются с опытными данными, однако не объясняют своеобразное явление – внезапное исчезновение эффекта ЭО со временем.

Оказывается, при всех значениях напряжения U на электрофилт্রে существует «критическое время» t_c , после него электрическая очистка полностью прекращается. При этом устанавливается некоторая постоянная, минимальная остаточная концентрация φ_{\min} , тем меньшая, чем больше поданное на электрофилтър напряжение. Подчеркиваем, что речь идет не об асимптотах, столь характерных для экспоненциальных зависимостей, а об урезании кривых $\varphi(t)$ горизонталями $\varphi(t \geq t_c) \equiv \varphi_{\min}(U) = \text{const}$, где в скобках указано, что минимальная концентрация не зависит от дальнейшего времени, а от поданного, фиксированного на ЭФ напряжения U , уменьшаясь с увеличением последнего. Данная особенность применительно к диэлектрическим частицам [1] объяснялась двойко [4]: либо экранировкой поля коронного разряда слоем гетерозаряда осевших на электродах – ловушках восковых частиц, либо возрастающим обычным омическим сопротивлением этого слоя. Приведенные количественные оценки показали, что оба объяснения в конечном счете приводят к идентичному результату – убыванию напряженности поля коронного разряда вплоть до критических значений, при которых он возникает, а значит, и исчезает. Одновременно прекращение коронного разряда означает исчезновение источника зарядки частиц, следовательно, их переноса полем и окончание процесса. Сделать выбор между двумя точками зрения поможет эксперимент, в частности по выявлению вольт-амперных и грамм-амперных характеристик процесса электрической очистки в целом.

Цель данной работы – выявление особенностей процесса электрической очистки диэлектрических жидкостей в случае не высокоомных, а более низкоомных, полупроводящих и даже проводящих частиц типа угольных. Эти особенности во многом аналогичны случаю непроводящих частиц, однако имеются и существенные различия.

РОЛЬ ДИФФУЗИИ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ

В случае непроводящих частиц, например воска, когда происходит их прилипание к стенкам электродов–ловушек, процесс обратной диффузии частиц от стенок практически никакой роли не играет, ввиду явного отсутствия необходимых для этого *градиентов* концентрации частиц. Имеем совсем другую картину, если речь идет о полупроводящих или проводящих частицах, когда из-за их перезарядки вместо прилипшего слоя гетерозарядов образуется *облако* частиц. В этом случае налицо явные концентрационные явления, и роль диффузии требует отдельного рассмотрения. Для этого исходим из общего уравнения конвективной диффузии [5]:

$$\gamma \left[\frac{\partial \varphi}{\partial t} + (\mathbf{v} \nabla) \varphi \right] = -\nabla \mathbf{i}, \quad (1)$$

где \mathbf{i} – плотность потока массы, включающего диффузионный поток и поток, обусловленный силами \mathbf{f} внешнего электрического поля согласно формуле [5]:

$$\mathbf{i} = -\gamma D \cdot \nabla \varphi + \gamma \cdot \varphi \cdot b \cdot \mathbf{f}, \quad (2)$$

где γ – массовая плотность среды (смеси); D – коэффициент диффузии; b – коэффициент подвижности дисперсных частиц. В этой формуле произведение $b\mathbf{f}$ – не что иное, как сквозная миграционная скорость частиц \mathbf{v}_E , пропорциональная силе, которая в электрическом поле, как правило, является чисто кулоновской ($\mathbf{f} = q \cdot \mathbf{E}$). Таким образом,

$$\mathbf{v}_E = b \cdot q \mathbf{E} = b \cdot q \cdot (\mathbf{j} / \sigma), \quad (3)$$

где q – заряд частиц; \mathbf{E} – напряженность поля; $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ – плотность электрического тока; σ – удельная электрическая проводимость среды (смеси).

Подставив (2) в (1), с учетом (3) и уравнения неразрывности $\nabla \mathbf{j} = 0$ в одномерном случае однородных электрического поля и поля конвективных скоростей \mathbf{v} , получим

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + w \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z}, \quad 0 < z < l, \quad (4)$$

где l – расстояние между электродами, введено обозначение

$$w \equiv v + \frac{b|q|j}{\sigma}$$

– величина суммарной скорости; v – некоторая «эффективная» скорость электрического ветра. Уравнение (4) в предположении постоянства w сильно упрощено, так как на этом этапе нас интересуют качественные аспекты решения задачи. К уравнению (4) следует привести и краевые условия. Будем считать, что концентрация в начальный момент времени $t = 0$ была постоянной, равной φ_0 , по всему объему экспериментальной ячейки. Кроме того, положим, что на твердой непроницаемой поверхности коллектора (при $z = 0$) плотность потока массы согласно формуле (2) равна нулю. Таким образом, краевые условия гласят:

$$\varphi(z, t)|_{t=0} = \varphi_0 = \text{const}; \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} + \beta \varphi \right) \Big|_{z=0} = 0, \quad (5)$$

где $\beta \equiv w/D$. Далее предстоит решить нестационарную задачу (4) при условиях (5), что, в принципе, реализуемо, например, операционным методом Лапласа. В данной работе ограничимся рассмотрением не менее важного и одновременно более простого случая – стационарного массопереноса как одной из первичных задач.

СТАЦИОНАРНОЕ РЕШЕНИЕ

Найдем стационарное решение, полагая, что оно имеет место при $t \rightarrow \infty$, когда $\partial \varphi / \partial t \rightarrow 0$. Первое из условий (5) пока не понадобится, второе же должно соблюдаться для любого момента времени, в том числе и при $t \rightarrow \infty$. Учитывая это, получим обыкновенное уравнение:

$$\frac{d^2 \varphi}{dz^2} + \beta \cdot \frac{d\varphi}{dz} = 0, \quad (6)$$

общее решение которого имеет вид

$$\varphi(z) = C_1 + C_2 \exp(-\beta z),$$

где, как следует из граничного условия (5), постоянная интегрирования $C_1 = 0$. Тогда приведенное решение имеет вид простой экспоненты:

$$\varphi(z) = \varphi_s \cdot \exp(-\beta z), \quad (7)$$

где $\varphi_s \equiv \varphi(0)$ – значение концентрации на поверхности нижнего электрода (коллектора) межэлектродного промежутка $z \in [0; l]$. О закономерности данной стационарной зависимости можно судить и потому, что она одновременно является и распределением Больцмана. Действительно, учитывая соотношение Эйнштейна между коэффициентами диффузии D и подвижности b [5]:

$$D = bkT, \quad (8)$$

а также обозначение в (5) из (7) находим распределение Больцмана:

$$\varphi(z) = \varphi_s \cdot \exp(-U/kT), \quad (9)$$

где k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; $U = fz$ – потенциальная энергия частиц. Особенно отчетливо это видно на примере сил тяжести $f = m \cdot g$, где m – масса частиц. Физически уравнения (7)–(9) отражают факт равенства нулю суммарной плотности потока массы (2), то есть динамическое равновесие между переносом вещества под действием поля внешних сил \mathbf{f} и обратным диффузионным массопереносом. Причем данное равновесие соблюдается во всех точках задания указанных зависимостей.

Полагая, что эффект очистки жидкости состоит лишь в сепарации частиц к коллектору (без изменения их общей массы в рабочей кювете), приходим к выводу, что пространственное перераспределение частиц не меняет их среднюю концентрацию $\bar{\varphi}$.

Легко убедиться: эта концентрация оказывается равна начальной $\bar{\varphi} = \varphi_0$. Следовательно, усредняя (7), можно найти стационарную концентрацию φ_s :

$$\bar{\varphi} = \varphi_0 \Rightarrow \varphi_s = \frac{\beta \cdot l}{1 - \exp(-\beta l)} \cdot \varphi_0. \quad (10)$$

Подставив (10) в (7), получим окончательное распределение концентрации:

$$\varphi(z) = \frac{\beta \cdot l \cdot \exp(-\beta \cdot z)}{1 - \exp(-\beta \cdot l)} \cdot \varphi_0, \quad (11)$$

которое содержит фактически только определяемые из опыта параметры β , φ_0 и l .

ОСТАТОЧНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ

Под остаточной подразумевается измеренная после завершения процесса электрической очистки концентрация, которую обозначим $\bar{\varphi}_\infty$ (при $t \rightarrow \infty$). Она совпадет с концентрацией в зоне очистки, то есть за пределами коллекторной зоны. Если последняя занимает некоторую «эффективную» ширину $0 < z < \xi$, то зона очистки займет ширину $\xi < z < l$. В основном из этой области берутся пробы для замеров. Поэтому для определения остаточной концентрации достаточно найти среднюю концентрацию $\bar{\varphi}_\infty$ в пределах $\xi < z < l$, то есть проинтегрировать (7) с учетом (10):

$$\bar{\varphi}_\infty = \frac{1}{l - \xi} \cdot \int_{\xi}^l \varphi_s \cdot \exp(-\beta \cdot z) \cdot dz \Rightarrow \bar{\varphi}_\infty = \frac{\varphi_0}{1 - (\xi/l)} \cdot \frac{\exp(-\beta \cdot \xi) - \exp(-\beta \cdot l)}{1 - \exp(-\beta \cdot l)}. \quad (12)$$

Это выражение является асимптотическим ($t \rightarrow \infty$) и качественно объясняет невозможность идеальной очистки, тем не менее сама «внезапность» исчезновения очистительного эффекта остается необъяснимой. Полагаем, что причины, рассмотренные в [4], по которым исчезает эффект ЭО в случае непроводящих частиц, могут быть состоятельными и в данном случае. Однако, как отмечалось, окончательное решение вопроса получим с помощью опыта.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспоненциальная зависимость (11) качественно правдоподобно описывает наблюдаемые на практике распределения. К сожалению, хуже обстоит дело с данным распределением в количественном отношении. Причиной является очень малое значение коэффициента диффузии D . В этой связи оценим безразмерный симплекс $\beta \cdot l$, вычислив предварительно D согласно соотношению (8), приняв коэффициент подвижности согласно формуле Стокса:

$$b = l / (6\pi \eta r), \quad (13)$$

где η – динамическая вязкость среды; r – радиус, предполагаемый одинаковым для всех частиц. Подставив (13) в (8), получим формулу для коэффициента диффузии:

$$D = kT / (6\pi \eta r). \quad (14)$$

Полагая $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K; $T = 300$ K; $r = 10^{-7}$ м; $\eta = 2 \cdot 10^{-2}$ кг/(м·с) (трансформаторное масло), получим $D \sim 10^{-13}$ м²/с. Оцениваемый параметр $\beta \cdot l$ с учетом обозначения (5) для β будет равен

$$\beta \cdot l = (w \cdot l) / D. \quad (15)$$

При $w \sim 10^{-5}$ м/с; $l \sim 10^{-3}$ м найдем $\beta \cdot l \sim 10^5$, в то время как на разумные численные результаты можно рассчитывать при значениях этого параметра $\beta \cdot l \sim 10^{-1} \div 10^1$. Отсюда и общий вывод о несостоя-

тельности количественной диффузионной модели для описания изучаемых процессов. Суть несостоятельности сводится к тому, что за время обработки (очистки) смеси практически все частицы (по приведенным теоретическим соображениям) должны сосредоточиться в очень узком пограничном слое на коллекторе толщиной $\delta \sim 1/\beta \sim 10^{-8}$ м. Это весьма тонкий слой толщиной $\sim 10^2$ молекулярных слоев, в то время как примесные частицы видны, как уже отмечалось, невооруженным глазом в виде облака в приколлекторных областях. Вместе с тем из формул (11) и (12) формально вытекает правильный вывод о невозможности идеальной очистки, так как согласно этим формулам в области отвода очищенной жидкости средняя концентрация частиц никогда не может быть равной нулю. Более того, все полученные формулы останутся в силе, если скорректировать коэффициент диффузии с учетом электрической перезарядки частиц, что и попытаемся сделать ниже.

КОРРЕКЦИЯ ДИФфуЗИОННОЙ МОДЕЛИ «ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ» ДИФфуЗИЕЙ

Из изложенного следует, что обсуждаемая диффузионная теоретическая модель описания процесса электрической очистки считалась бы пригодной, если бы коэффициент диффузии D был на несколько порядков больше. Но для начала необходимо выяснить физические механизмы, которые могли бы внести такой существенный вклад в обратный поток массы. Один из таких механизмов уже упоминался. Речь идет о перезарядке частиц, которая еще не учитывалась. Движение перезаряженных частиц в обратном направлении под действием сил электростатического отталкивания и есть тот механизм, который мог бы внести ясность в физическую картину происходящих процессов.

Плотность электрических зарядов, обусловленных перезарядкой частиц, может быть определена по общей формуле:

$$\rho = \nabla(\epsilon \mathbf{E}) = \nabla(\epsilon \mathbf{j} / \sigma) = \mathbf{j} \cdot \nabla \tau = \frac{d\tau}{d\varphi} \cdot \mathbf{j} \cdot \nabla \varphi, \quad (16)$$

где $\tau = \epsilon / \sigma$ – максвелловское время релаксации; ϵ – абсолютная диэлектрическая проницаемость. При получении (16) учтено уравнение неразрывности плотности электрического тока (см. выше). Плотность потока массы, обусловленная зарядом (16), определим следующим образом:

$$\mathbf{i}' = \gamma_1 \cdot b \cdot q \cdot \mathbf{E} = b \cdot m_0 \cdot (n_1 \cdot q) \cdot \mathbf{E} = b \cdot m_0 \cdot \rho \cdot \mathbf{E} = b \cdot m_0 \cdot \frac{\mathbf{j}}{\sigma} \cdot \frac{d\tau}{d\varphi} \cdot (\mathbf{j} \cdot \nabla \varphi), \quad (17)$$

где m_0 – масса частиц; n_1 – их число в единице объема; $\gamma_1 = m_0 \cdot n_1$ – массовая плотность. Эта величина должна быть добавлена к правой части (2), после чего она примет вид

$$\mathbf{i} = -\gamma D \cdot \nabla \varphi + \gamma \cdot \varphi \cdot b \cdot \mathbf{f} - b \cdot m_0 \cdot \frac{\mathbf{j}}{\sigma} \cdot \left| \frac{d\tau}{d\varphi} \right| \cdot (\mathbf{j} \cdot \nabla \varphi), \quad (18)$$

где учтено, что время релаксации убывает с ростом концентрации из-за увеличения удельной электропроводности. Учитывая (18), для уравнения (4) найдем

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = D_* \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + w \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad (19)$$

то же самое уравнение, но с видоизмененным коэффициентом диффузии:

$$D_* \equiv D + \frac{b m_0 \cdot j^2}{\gamma \cdot \sigma} \cdot \left| \frac{d\tau}{d\varphi} \right|. \quad (20)$$

Второму слагаемому в (20) можно приписать смысл «электрического» коэффициента диффузии, обозначив

$$D_e \equiv \frac{b m_0 \cdot j^2}{\gamma \cdot \sigma} \cdot \left| \frac{d\tau}{d\varphi} \right| \equiv \mu \cdot \frac{j^2}{\sigma} \cdot \left| \frac{d\tau}{d\varphi} \right|. \quad (21)$$

Подчеркнем, что диффузия, в том числе и «электрическая», в силу ее противоположной направленности, не благоприятствует разделению фаз, а, напротив, играет отрицательную роль в процессе элек-

трической сепарации, однако приводит к сглаживанию экспериментально наблюдаемых распределений $\varphi(z)$. Для проверки выдвинутых предположений необходимо оценить параметр D_e . Обозначим:

$$\mu \equiv \frac{bm_0}{\gamma} = \frac{2 \cdot r^2 \cdot \gamma_0}{9 \cdot \eta \cdot \gamma}, \quad (22)$$

где γ_0 – плотность материала частиц. Далее, согласно одной из моделей дисперсной диэлектрической среды [6], получены следующие формулы:

$$\varepsilon = \varepsilon_2 + \varphi \cdot \frac{3(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\sigma_2}{\sigma_1 + 2\sigma_2}; \quad \sigma = \sigma_2 + \varphi \cdot \frac{3(\sigma_1 - \sigma_2)\sigma_2}{\sigma_1 + 2\sigma_2}, \quad (23)$$

где индексы «1» и «2» относятся к дисперсной и замкнутой фазам соответственно. Учитывая, что электропроводность частиц во много раз превышает таковую для несущей жидкости, то есть $\sigma_1 \gg \sigma_2$, и полагая $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$, получаем

$$\frac{d\tau}{d\varphi} = -\frac{3 \cdot \tau_2}{(1 + 3 \cdot \varphi)^2}. \quad (24)$$

Из (21) с учетом (22)–(24) получим

$$D_e = \frac{2}{3} \cdot \frac{r^2}{\eta} \cdot \frac{\gamma_0}{\gamma} \cdot \frac{\varepsilon_2 \cdot E^2}{1 + 3 \cdot \varphi}, \quad (25)$$

где напряженность электрического поля равна

$$E = j / [\sigma_2 \cdot (1 + 3 \cdot \varphi)]. \quad (26)$$

В оценочных целях в (25) и (26) слагаемое 3φ может быть отброшено ввиду малости ($\varphi \leq 5 \cdot 10^{-3}$). Полагая $r \sim 10^{-6}$ м; $\eta \sim 10^{-2}$ кг/(м·с); $\gamma_0 / \gamma \sim 1$; $\varepsilon_2 \sim 2 \cdot 9 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; $E \sim 10^6$ В/м, найдем $D_e \sim 10^{-9}$ м²/с, что не менее чем на четыре порядка больше обычного коэффициента диффузии (см. выше). При этом оказывается $\beta \cdot l \leq 10$, что укладывается в указанный интервал значений, необходимых для адекватного описания массопереноса в рамках рассмотренной модели с модифицированным коэффициентом диффузии. Заметим, что в отличие от D «электрический» коэффициент диффузии D_e возрастает, причем квадратично, с ростом радиуса частиц, что следует иметь в виду при конкретных расчетах.

В качестве примера рассмотрим распределение $\varphi(z)$, для чего согласно формуле (11) ориентировочно задаем $\beta \cdot l \approx 5$. Полагаем $l = 5 \cdot 10^{-2}$ м $\Rightarrow \beta \approx 10^2$ м⁻¹. Тогда

$$\varphi^* \equiv \varphi(z) / \varphi_0 \approx 5 \cdot \exp(-z), \quad (27)$$

где z – в см, и пренебрегли $\exp(-5)$ в знаменателе (11). Коэффициент 5 впереди равенства (27) показывает, что концентрация частиц на коллекторе в пять раз выше средней или начальной. В действительности эту величину следует ожидать выше.

Аналогично можно оценить по формуле (12) остаточную концентрацию. К примеру, полагая $\exp(-5) \ll 1$, $\xi / l = 0,4$, из (12) находим

$$\bar{\varphi}_\infty \approx \frac{\varphi_0 \cdot [\exp(-\beta \cdot \xi) - \exp(-\beta \cdot l)]}{1 - (\xi / l)} \Rightarrow \bar{\varphi}_\infty \approx \frac{\varphi_0 \cdot [\exp(-0,4 \cdot 5) - \exp(-5)]}{1 - 0,4} \approx 0,2 \cdot \varphi_0,$$

что в оценочных целях представляется вполне приемлемым.

ВЫВОДЫ

Таким образом, даже простая скорректированная диффузионная модель и ориентировочные оценки приводят к разумным результатам относительно не только качественных, но и количественных закономерностей процесса электрической очистки. Нерешенными, однако, остаются вопросы

внезапности исчезновения очистки, ее продолжительности и другие важные задачи. Для их разрешения необходимо затрагивать более сложные, возможно, нелинейные и нестационарные задачи массопереноса, что явится предметом дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болога М.К., Кожухарь И.А., Гросу Ф.П., Леу В.И. Исследование процесса очистки диэлектрических жидкостей от механической примеси в постоянном электрическом поле. *Электронная обработка материалов*. 2001, (5), 34–39.
2. Леу В.И. Электроочистка трансформаторного масла от механической примеси в постоянном электрическом поле. *Электронная обработка материалов*. 2002, (5), 55–59.
3. Bologa M.K., Grosu F.P., Leu V.I. Separation of dielectric Liquids from mechanical Impurities in a direct electric Field. *Proceedings of the 2nd European Conference on Fietration and Separation*. Compiègne, France, Octobre, 2006.
4. Гросу Ф.П., Болога М.К., Леу В.И. Некоторые особенности электрической сепарации. *Электронная обработка материалов*. 2012, **48**(1), 50–57.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Гидродинамика*. М.: Физматгиз, 1988. 733 с.
6. Гросу Ф.П. Термоэлектроконвективные явления и их прикладные аспекты. *Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора хабилитат технических наук*. Кишинев, 2009, с.43.

Поступила 29.08.11

Summary

The article gives the general formulation of the unidimensional unsteady problem of mass transfer under the action of an external electrostatic field. In the process, electric forces are in conformity with Coulomb's law, and disperse particles are charged due to the "corona" discharge in the dielectric liquid. The discharge formation, as is also the case of gases, is the result of the dramatic inhomogeneity of the external electric field. In its turn, this inhomogeneity is due to the punching of the enamel insulation of the high-voltage electrode. As a result the phenomena similar to those in gases appear, among them the convective stream, that is, they are electrohydrodynamic. In thus volume-charged liquid impurity particles are becoming also charged and under the action of the forces mentioned above are moving towards the opposite electrode that acts as a collector of impurities. The movement of particles is due to the electric convection transfer. The problem is formulated for unsteady conditions, however, this paper deals with solving it for steady diffusion state. It is demonstrated that because of low diffusion coefficient the diffusion flux does not account for the phenomenon observed in reality, that is, distribution of concentration in the area between the electrodes. The authors of this paper propose the notion of the "electrical" diffusion flux, which can account for the observed regularity both qualitatively and quantitatively. The paper discusses the results obtained.

АНАЛИЗ ИОНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫХ ДАТЧИКАХ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

А.И. Жакин, А.А. Луценко

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Юго-Западный государственный университет", ул. 50 лет Октября, 94, г. Курск, 305040, Россия, zhakin@mail.ru

Дан анализ плазмохимических реакций в азотно-кислородной плазме низкого давления ($p \geq 1$ Па). Сформулирована система уравнений, на основании которой находится ВАХ. Показано, что по результатам измерения ВАХ можно однозначно найти давление в газе.

УДК 537.58

ВВЕДЕНИЕ

Электроразрядные датчики типа ПММ-32-1 [1] обычно используются для измерения низкого давления (в пределах $1-10^{-7}$ Па) в вакуумных камерах, заполняемых остаточным воздухом. Воздушная смесь по составу близка к азотно-кислородной плазме, в которой определяющим является взаимодействие электронов с молекулами азота N_2 , кислорода O_2 и с продуктами их диссоциации. При наличии углекислого газа ионизационная реакция усложняется, а с понижением температуры до криогенных возможно образование комплексных ионов. Диапазон плазмохимических реакций в воздушной среде довольно широк, и в общем случае в ней могут происходить более 100 различных процессов [2–5]. Поэтому для усовершенствования датчиков необходимо детальное изучение ионизационных реакций, по крайней мере в азотно-кислородной среде.

В данной работе дается анализ основных ионизационных реакций в воздушной среде низкого давления, определяющих вольт-амперную характеристику (ВАХ), по которой определяется давление в газе.

1. АНАЛИЗ ИОНИЗАЦИОННЫХ РЕАКЦИЙ

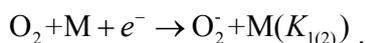
Для того чтобы в газе начались ионизационные процессы, необходимо создать каким-либо способом начальную концентрацию электронов n_{e0} . Дальнейший ход ионизации существенно зависит от кинетической энергии электронов. Рассмотрим детально ход ионизационных реакций с участием электронов по энергетической шкале, представленной для основных нейтральных компонент и ионов воздуха в таблице.

Энергии ионизации и диссоциации, минимальной энергии возбуждений и энергии связи электронов в отрицательных ионах в ионизированном воздухе

Молекула	Энергии ионизации, эВ	Энергии диссоциации молекул, эВ	Минимальные энергии возбуждения молекул, эВ	Энергии связи электронов в отрицательных ионах, эВ
N_2	15,65	11,6	6,1; 9,25	N_2^- - не существует N^- - не существует
O_2	12,5	6	7,9; 1,65	O_2^- ; 0,45
CO_2	14,4	5,5	10	CO_2^- ; 3,8
H_2O	12,7		7,6	H_2O^- ; 0,9
O_3				O_3^- ; $1,91 \pm 0,49$
O		–		O^- ; 1,9

Эти данные позволяют определить следующую последовательность ионизационных реакций [2, 3].

1. При энергии электронов $E_e < 0,45$ эВ происходит захват молекулами O_2 электронов за счет парных и тройных столкновений



Здесь и в дальнейшем величины $K_{1(1)}$, $K_{1(2)}$, K_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) обозначают константы скоростей соответствующих реакций, M – молекулы O_2 или N_2 .

2. С повышением энергии электронов до $E_e \sim 6$ эВ происходит диссоциационный распад молекул O_2 с последующим образованием ионов O^- :



3. Дальнейшее повышение энергии электронов до $E_e \sim 15$ эВ приводит к ударной ионизации молекул N_2 , O_2 :



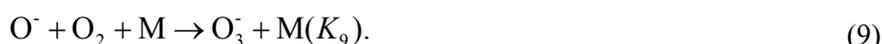
4. В силу малой энергии связи электрона в ионах O_2^- , O^- при энергиях ионов $E_e \geq 1,9$ эВ происходит их разрядка за счет парных столкновений:



5. В силу высокой химической активности иона O^- они вступают в реакцию перезарядки



либо разряжаются за счет химических реакций:



6. При наличии примеси углекислого газа CO_2 возможно образование ионов CO_3^- , CO_4^- :



7. В плотном газе ($p \geq 1$ ат) возможно образование ионов O_4^- :



Ход плазмохимических реакций в воздухе с участием электронов и ионов зависит не только от кинетических энергий реагентов E_e , E_i , но и от давления газа и температур. Так, при температурах $T \geq 700$ К ионы O_4^- , CO_4^- неустойчивы, поэтому в азотно-кислородной плазме не существуют [3]. При низких температурах и при наличии углекислого газа и воды возможно образование комплексных ионов. Например, в D -слое атмосферы (на высоте ~ 80 км, $T = 190$ К, $p = 10^{-5}$ ат) возможно образование комплексных ионов $O^- \cdot CO_2$, $O_2^- \cdot CO_2$, $OH^- \cdot CO_2$, $O_2^- \cdot H_2O$ и т.д. [5]. Отметим, что энергии связи между ионами и молекулами в комплексных ионах невелики (в $O^- \cdot O_2$ порядка 1,4 эВ; $O_2^- \cdot O_2 = 0,09$ эВ; $O^- \cdot N_2 = 0,4$ эВ; $O^- \cdot CO_2 = 1,8$ эВ; $O_2^- \cdot CO_2 = 0,6$ эВ; $OH^- \cdot CO_2 = 2,5$ эВ; [5]), поэтому с ростом температуры до $T \approx 300$ К они быстро разрушаются.

2. ОСНОВНАЯ СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ ТОКОПЕРЕНОСА

Будем обозначать концентрации нейтральных компонент как c_i (c_1 -N₂, c_2 -O₂, c_3 -CO₂, c_0 -M), ионных компонент – n_i (n_e - e^- , n_1 - N⁺, n_2 - O₂⁻, n_3 - O₂⁺, n_4 - O⁻, n_6 - CO₃⁻, n_8 - CO₄⁻, n_{10} - O₄⁻). Далее введем скорости движения ионных компонент \mathbf{V}_k , их плотности потоков $\mathbf{j}_k = n_k \mathbf{V}_k$ и скорости реакций (1)–(12) ξ_k ($k = e, 1, 2, \dots$).

Тогда баланс ионов в межэлектродном промежутке запишется как

$$\operatorname{div}(\varepsilon_0 \mathbf{E}) = e \left(\sum_{\text{пол}} n_k - \sum_{\text{отр}} n_k \right) \equiv q, \quad (13)$$

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} + \operatorname{div}(n_k \mathbf{V}_k) = \xi_k, \quad (k = e, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10). \quad (14)$$

Здесь $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$ – напряженность электрического поля, q – объемный заряд.

Скорости реакций ξ_k согласно закону действующих масс выражаются как

$$\xi_e = n_e (K_3 c_1 + K_4 c_2) + K_5 n_2 c_0 + K_6 n_4 c_0 + K_8 n_4 c_1 - n_e c_2 (K_{1(1)} + K_{1(2)} c_0 + K_2); \quad (15)$$

$$\xi_1 = K_3 n_e c_1, \quad \xi_3 = K_4 n_e c_2; \quad (16)$$

$$\xi_2 = n_e c_2 (K_{1(1)} + K_{1(2)} c_0) + K_7 n_4 c_2 - n_2 (K_5 c_0 + K_{11} c_3 + K_{12} c_2); \quad (17)$$

$$\xi_4 = K_2 n_e c_2 - n_4 (K_6 c_0 + K_7 c_2 + K_8 c_1 + K_9 c_2 c_0 + K_{10} c_3); \quad (18)$$

$$\xi_6 = K_{10} n_4 c_3, \quad \xi_8 = K_{11} n_2 c_3, \quad \xi_{10} = K_{12} n_2 c_2. \quad (19)$$

Система уравнений (13)–(19) замыкается уравнениями баланса импульсов, которые определяют скорости \mathbf{V}_k . Когда длина свободного пробега в газе l_c сравнима с характерным внешним размером, например расстоянием между электродами d : $l_c \geq d$, то движение электронов и ионов необходимо описывать статистическими методами. То есть вводить функции распределения по координатам и скоростям, которые определяются кинетическими интеграло-дифференциальными уравнениями (уравнениями Больцмана [6]). В другом предельном случае, когда $l_c < d$ (случай плотных газов), вводят так называемое приближение сплошной среды. При этом скорости определяются либо многоскоростной моделью, либо диффузионным приближением [7], в котором скорости ионов определяются векторной суммой миграционной и конвективной составляющих:

$$\mathbf{V}_k = (-1)^{k-1} b_k \mathbf{E} + \mathbf{V}, \quad (20)$$

где b_k – подвижность иона k -сорта, \mathbf{V} – гидродинамическая скорость движения газа, определяемая уравнениями электрогидродинамики:

$$\rho \frac{d\mathbf{V}}{dt} = -\nabla p + \mathbf{e}_k \frac{\partial \tau_{kj}}{\partial x_j} + q \mathbf{E}, \quad (21)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{V}) = 0. \quad (22)$$

Здесь ρ – массовая плотность, p – давление, τ_{kj} – тензор вязких напряжений, \mathbf{e}_k – орты декартовой системы координат (x_1, x_2, x_3).

3. ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ

Система уравнений (13)–(22) замыкается граничными условиями, определяемыми заданием потенциала поля φ на электродах, обращением скорости \mathbf{V} в ноль (для вязкого газа), условием непротекания гоморазрядов и эмиссионными условиями на катоде:

$$\text{Анод}(S_1) : \varphi = U, \quad \mathbf{V} = 0, \quad \mathbf{j}_k \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (k = 1, 3). \quad (23)$$

$$\text{Катод}(S_2) : \varphi = 0, \quad \mathbf{V} = 0, \quad \mathbf{j}_e \cdot \mathbf{n} = \gamma_1 \mathbf{j}_1 \cdot \mathbf{n} + \gamma_3 \mathbf{j}_3 \cdot \mathbf{n}, \quad (24)$$

$$\mathbf{j}_e \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (k = 2, 4, 6, 8, 10).$$

где γ_1, γ_3 – коэффициенты вторичной эмиссии электронов с катода при бомбардировке ионами $N_2^+(\gamma_1)$ и $O_2^+(\gamma_3)$, \mathbf{n} – нормаль к поверхности электрода.

4. ВОЛЬТ-АМПЕРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА (ВАХ)

Основная задача исследования в постановке (13)–(24) заключается в вычислении распределения ионных компонент в межэлектродном промежутке и вычислении ВАХ, то есть зависимости полного тока J от напряжения U : $J = J(U)$, где

$$J = \int_{S_1 \text{ пол}} \sum |\mathbf{j}_k \cdot \mathbf{k}| dS + \int_{S_2 \text{ омп}} \sum |\mathbf{j}_k \cdot \mathbf{k}| dS. \quad (25)$$

5. ОБЩИЙ АНАЛИЗ ЗАДАЧИ

Краевая задача (13)–(24) решалась многими авторами при различных упрощающих предположениях [3, 8–10]. Наиболее последовательно, на наш взгляд, она исследовалась в работе [3] в геометрии коаксиальных электродов при температурах $T = 300\text{--}1000\text{K}$ и давлениях порядка атмосферного. В этой работе, как и в большинстве других [8–10], предполагалась неподвижность газа как целого, то есть считалось, что гидродинамическая скорость V значительно меньше миграционной:

$$V \ll bE. \quad (26)$$

Это предположение нуждается в обосновании, так как хорошо известно, что наличие высокого поля и объемного заряда вызывает так называемый «электрический ветер», скорости которого в некоторых газах могут достигать 1 м/с.

Вторым существенным недостатком расчетов [3] является предположение о самостоятельности разряда, которое обычно записывается в виде (цилиндрическая геометрия)

$$\int_{R_2}^{R_1} \alpha dr = \ln \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right), \quad (27)$$

где α, γ – первый и второй коэффициенты Таунсенда, r – радиальная координата.

Условие (27) выполняется при определенном напряжении U^* , которое называют напряжением зажигания самостоятельного разряда. Обратим внимание на то, что граничные условия в виде (23), (24) не требуют выполнения (27), отсюда альтернатива: либо условие (27) определяет второй коэффициент Таунсенда $\gamma = \gamma_1 + \gamma_3$, либо оно является следствием граничного условия (24). Таким образом, при независимом определении коэффициентов γ_1, γ_3 требование выполнения (27) не обязательно, в противном случае задача (13)–(24) будет переопределена.

6. РАЗРЯД В ПЛОТНОМ ГАЗЕ ПРИ ПОЛОЖИТЕЛЬНОМ ВЫСОКОВОЛЬТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Плотный газ определяется условием $l_c < L$, где $l_c = 1/(\sqrt{2}n_0d^2)$ – длина свободного пробега, d – диаметр молекулы, L – характерный внешний размер. При нормальных условиях (0°C , $p = 1\text{ ат}$) $n_0 = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $l_c = 10^{-5} \text{ см}$. Поэтому при $L \sim 1 \text{ см}$ условие $l_c \ll L$ выполняется. Для идеального газа $n = p/(k_B T)$, поэтому при $T = 273\text{K}$ условие $l_c \ll L$ выполняется вплоть до давлений $p = 10^{-4} \text{ ат} = 10 \text{ Па}$.

В датчиках измерения низкого давления обычно используется коаксиальная электродная система с положительным центральным электродом (рис. 1).

В этом случае основные ионизационные процессы в воздухе определяются реакциями (1)–(9) [3]. Отметим, что при отрицательном высоковольтном электроде ионы O^-, O_2^- конвертируются в O_3^-, O_4^- с последующей перезарядкой на молекулах CO_2 в ионы CO_3^-, CO_4^- [3]. Следует также отметить, что реакции (1)–(9), как правило, многоступенчаты: промежуточные стадии происходят через возбуждения молекул с последующим излучением УФ-фотонов, которые в свою очередь могут участвовать в ионизации газа. Например, ионизация кислорода O_2 по схеме [2]:

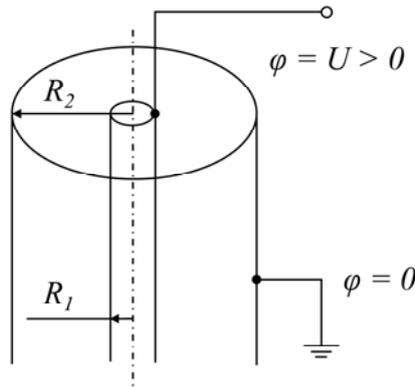
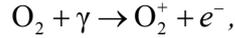
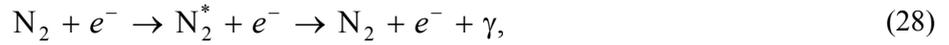


Рис. 1. Электродная система

где γ обозначает фотон, излучаемый возбужденной молекулой N_2^* . В практических расчетах обычно используют экспериментальные аппроксимационные формулы [2, 3]. Так, реакции (3), (4) записывают в виде $\text{M} + e^- \rightarrow \text{M}^+ + e^- + e^- (K_1)$, константа скорости прямой ионизации которой выражается как [2]:

$$K_1 = 10^{-8,25+18(E/n)} \text{ см}^3/\text{с}, \quad (29)$$

где n , см^{-3} – концентрация молекул N_2 , O_2 ; E , В/см – напряженность электрического поля. Формула (29) справедлива при условии

$$E/n > 10 \text{ В} \cdot \text{см}^2. \quad (30)$$

Коэффициент K_2 в реакции (2) аппроксимируется соотношением [2, 3]:

$$K_2 = \eta_3 V_e \text{ см}^3/\text{с}, \quad (31)$$

где $V_e = b_e E$, см/с – дрейфовая скорость электронов, η_3 – экспериментальный коэффициент, значение которого представлено на рис. 2 [2].

Константы K_5 , K_6 , K_8 согласно [2, 3, 10] определяются как

$$K_i = \sigma_i \left(\frac{8T_{\text{эф}}}{\mu} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{\varepsilon_p}{T_{\text{эф}}} \right), \quad (i = 5, 6, 8), \quad (32)$$

где σ_i – сечение столкновения с ионом, $\mu = m_i m / (m_i + m)$ – приведенная масса сталкивающихся частиц (m_i – масса иона, m – нейтральной молекулы), ε_p – пороговая энергия отрыва электрона от иона, $T_{\text{эф}}$ – эффективная температура, которая определяется как

$$T_{\text{эф}} = \frac{m_i T + m T_i}{m_i + m}, \quad (33)$$

$$T_i = T + \frac{1}{3} (m_i + m) V_i^2 (1 + \delta), \quad (34)$$

где V_i – дрейфовая скорость иона, T , T_i и $T_{\text{эф}}$ записываются в энергетических единицах.

Для ионов O_2^+ , O^+ имеем соответственно $\text{O}_2^+ : \varepsilon_p = 0,5 \text{ эВ}$; $\text{O}^+ : \varepsilon_p = 1,46 \text{ эВ}$. Параметр δ подгоночный и изменяется в пределах $\delta = 0,07 \div 0,1$.

Константы K_7 , K_9 можно определить как [3]:

$$K_7 = 0,013 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{0,066}{T_{эф}}\right) \text{ см}^3/\text{с}, \quad (35)$$

$$K_9 = 0,8 \cdot 10^{-30} \exp\left(-\frac{0,026}{T_{эф}}\right), \text{ см}^3/\text{с}. \quad (36)$$

Наконец, коэффициенты $K_{1(1)}$, $K_{1(2)}$ можно определить по методике [10].

Обозначая n_1 концентрацию ионов M^+ , $n_6 - O_3^-$ и сохраняя прежние обозначения (см. п. 2), для скоростей реакций получим:

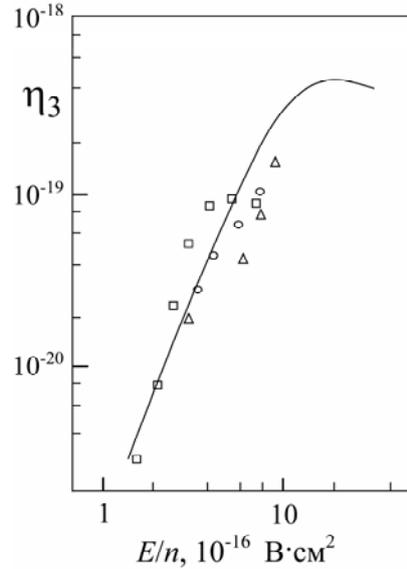


Рис. 2. Экспериментальные точки и аппроксимационная зависимость η_3 от E/n

$$M^+ : \xi_1 = K_1 c_0 n_e; \quad (37)$$

$$e^- : \xi_e = \xi_1 + K_5 c_0 n_2 + K_6 c_0 n_4 + K_8 c_1 n_4 - K_2 c_2 n_e - K_{1(1)} c_2 n_e - K_{1(2)} c_0 c_2 n_e; \quad (38)$$

$$O_2^- : \xi_2 = K_{1(1)} c_2 n_e + K_{1(2)} c_0 c_2 n_e + K_8 c_2 n_4 - K_5 c_0 n_1; \quad (39)$$

$$O^- : \xi_4 = K_2 c_2 n_e - K_6 c_0 n_4 - K_7 c_2 n_4 - K_9 c_0 c_2 n_4; \quad (40)$$

$$O_3^- : \xi_6 = K_9 c_0 c_2 n_4. \quad (41)$$

Таким образом, уравнения (13), (14), (20)–(22), в которых источники вычисляются согласно (37)–(41) и граничные условия имеют вид (23), (24), определяют замкнутую задачу для определения концентраций ионных компонент. Вычисляя затем ионный ток по формуле (25), можно найти зависимость $J = J(U, c_0)$, где $c_0 = c_1 + c_2$ – концентрация ионных компонент, удовлетворяющая уравнению состояния $p = c_0 k_B T$, откуда видно, что ВАХ зависит от температуры и давления газа:

$$J = J(U, p, T),$$

что позволяет при известной температуре по ВАХ определить давление в газе.

В дальнейших исследованиях мы планируем определить численную реализацию сформулированной задачи, проведение экспериментов по измерению давления в вакуумной камере и сравнение теории с экспериментом.

ВЫВОДЫ

1. Дан анализ плазмохимических реакций в азотно-кислородной среде с примесью углекислого газа.

2. Приведены аппроксимационные формулы для констант скорости плазмохимических реакций в случае плотных газов при давлении $p > 10$ Па.

3. Сформулирована краевая задача, определяющая ВАХ, по которой можно установить взаимнооднозначное соответствие между полным током и давлением в газе.

Работа выполнена в рамках ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия №1.2.2 «Проведение научных исследований научными группами под руководством кандидатов наук», проект «Разработка аппаратуры для исследования физических свойств околоземной среды».

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. СССР № 697850. *Ионизационный вакуумметр*. Биршерт А.А., Григорьев А.М., Творогов И.В., Абрамович С.М. и Берман Л.Г. Приоритет от 13.04.78. Опубл. 15.11.79, Бюл. № 42.
2. Мацаканян А.Х., Найдис Г.В. Процессы образования и гибели частиц в азотно-кислородной плазме. *Химия плазмы: сб. статей, вып. 14, под ред. Б.М. Смирнова*, М.: Энергоиздат, 1987. 296 с.
3. Мацаканян А.Х., Найдис Г.В., Солозобов Ю.М. К теории коронного разряда в нагретом воздухе. *Теплофизика высоких температур*. 1986, **24**(6), 1060–1066.
4. Мак-Ивен М., Филипс Х. *Химия атмосферы*. Пер. с англ. М.: Мир, 1978.
5. Смирнов Б.М. *Отрицательные ионы*. М.: Атомиздат, 1978.
6. Смирнов Б.М. *Физика слабоионизированного газа (в задачах с решениями)*. М.: Наука, 1985.
7. Жакин А.И. *Физико-химическая гидродинамика многокомпонентных и дисперсных сред*. Курск: Курск. гос. техн. ун-т, 1999.
8. Грановский В.Л. *Электрический ток в газе. Установившийся ток*. М.: Физматгиз, 1971.
9. Sigmond R.S. *Electrical Breakdown of Gases*. N.Y.: Wiley, 1978, p. 319.
10. Александров Н.Л. *Химия плазмы*. Под ред. Б.М. Смирнова, вып. 8. М.: Энергоиздат, 1981. С. 90.

Поступила 08.07.11

После доработки 22.07.11

Summary

The analysis of plasma-chemical reaction in nitrogen-oxygen plasma of low pressure ($p > 1$ Pa) in electric field is given. The basic system of equation is proposed. It is shown on the VAC data the gas pressure can be determined.

ЦИКЛИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ОКСИДНО-НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА С ОДНОРОДНОЙ ДВУХФАЗНОЙ СТРУКТУРОЙ

Н.Д. Кошель*, М.В. Костыря**

*ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
пр. Гагарина, 8, г. Днепропетровск, 49005, Украина, kkknd@ua.fm

**Институт транспортных систем и технологий НАН Украины,
ул. Писаржевского, 5, г. Днепропетровск, 49005, Украина, kmv@westa-inter.com

Предложена математическая модель зарядно-разрядных процессов в электроде NiOOH/Ni(OH)₂ при работе в режиме циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Объект анализа – плоский кристалл активного вещества толщиной h , моделирующий частицу размером $2h$. Физико-химические свойства системы NiOOH/Ni(OH)₂ оценивались на основе представлений о двухфазной однородной структуре материала с переменным соотношением концентраций фаз. Предложено уравнение для зависимости локального коэффициента активности протонов в кристаллической решетке от степени заряженности. Коэффициент активности протонов входит в уравнения равновесного потенциала, кинетики заряда и разряда и коэффициента диффузии протонов. Введено понятие барьерного слоя, определяющего гистерезис равновесного потенциала. Учтены влияние переменного омического сопротивления твердой фазы и эффект миграции протонов под действием электрического поля.

УДК 541.546

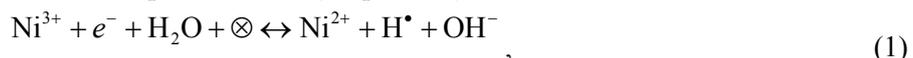
ВВЕДЕНИЕ

Для оценивания качества гидроксида никеля как активного вещества химического источника тока полезно иметь надежный метод измерений. Таким методом является циклическая вольтамперометрия (ЦВА) с линейной разверткой потенциала. Этот метод позволяет делать заключения о кинетической активности материала (плотность тока обмена), транспортных свойствах (кинетика диффузии протонов) и характере структуры (удельная внутренняя поверхность). Однако классическая теория метода ЦВА [1] разработана для электрохимических процессов на границе электрод-жидкофазный электролит, поэтому ее применение к реакциям в твердой фазе [2] нельзя считать корректным.

В настоящей работе предложена числовая математическая модель динамических процессов в оксидно-никелевом электроде (ОНЭ) при циклировании в режиме ЦВА.

Электрод представлен как единичная частица состава NiOOH/Ni(OH)₂ в виде плоского кристалла толщиной h и удельной поверхностью $S/V = 1/h$ см²/см³. Через одну грань кристалла протекает разрядный ток плотностью i_s А/см². Объемная плотность тока равна $i_V = i_s/h$ А/см³. Протоны при разряде перемещаются в глубь кристалла в направлении, перпендикулярном рабочей грани. Тыльная плоскость, параллельная рабочей грани, является электронным контактом. Такая модель соответствует тонкому пористому электроду, изготовленному из частиц радиусом h . При малых значениях h можно принять распределение процесса по глубине однородным. Принято, что структура частицы состава NiOOH/Ni(OH)₂ – это однородная двухфазная смесь с непрерывно изменяющимися физико-химическими свойствами, зависящими от соотношения концентраций фаз.

В редокс-системе NiOOH/Ni(OH)₂ протекает реакция $\text{Ni}^{3+} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}$, сопровождающаяся обратимым интеркалированием протона H^\bullet в кристаллическую решетку NiOOH по схеме



где H^\bullet – протон, \otimes – нейтральная протонная вакансия. В кристалле возникает неоднородное распределение степени заряженности α и концентрации протонов (C^\bullet) по глубине, вследствие чего по глубине изменяются удельное сопротивление твердой фазы и коэффициент диффузии протонов D . Как было доказано в [3], параллельно с диффузией протоны мигрируют в электрическом поле решетки по цепочкам межслоевой воды. Роль этого фактора зависит от строения частиц Ni(OH)₂, в свою очередь зависящего от способа их получения.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЛОКАЛЬНОЙ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА

Равновесный термодинамический потенциал E_p реакции (1) определяется уравнением Нернста и зависит от состояния поверхностного слоя плоского кристалла:

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{F} \operatorname{Ln} \frac{C^{\oplus} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{C^{\bullet} \cdot C_{\text{OH}}}, \quad (2)$$

где C^{\oplus}, C^{\bullet} – концентрации протонных вакансий и протонов в поверхностном слое. Концентрации воды и гидроксильных ионов можно считать константами. Максимальные концентрации обеих частиц ($C_{\text{MAX}}^{\bullet}, C_{\text{MAX}}^{\oplus}$) приблизительно одинаковы и равны концентрации ионов никеля, поэтому отношение C^{\oplus}/C^{\bullet} можно представить в виде $\alpha/(1-\alpha)$, где $\alpha = C^{\oplus}/C_{\text{MAX}}^{\oplus}$ – степень заряженности активного вещества.

Уравнение (2) обычно уточняют введением коэффициентов активности заряженной и незаряженной фаз, зависящих от степени заряженности. Известен целый ряд таких уточнений, имеющих вид эмпирических аппроксимаций алгебраическими многочленами (Margules, Van Laar, Redlich-Kistler, Poxton and Newmann, Conway and Gileadi) [4, 5]. Нами было предложено [6] ввести в уравнение Нернста формальное уравнение для коэффициента активности (или подвижности) протонов ξ^{\bullet} в кристаллической решетке:

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{F} \operatorname{Ln} \left(\frac{\alpha \cdot (1 - \xi^{\bullet})}{1 - \alpha} \right). \quad (3)$$

Коэффициент $1 < \xi^{\bullet} < 0$ отражает электростатическое взаимодействие между протонами внутри кристаллической решетки, которое возрастает по мере разряжения активного вещества ($C^{\bullet}/C_{\text{MAX}}^{\bullet} \rightarrow 1$). Он определяется экспоненциальной функцией:

$$\xi^{\bullet} = 1 - \left[\exp\left(\frac{1-\alpha}{A}\right) - 1 \right] / \left[\exp\left(\frac{1}{A}\right) - 1 \right], \quad (4)$$

где A – параметр формы. При отрицательных значениях A резкое изменение значений ξ^{\bullet} происходит в области больших α , при положительных A – в области малых α (рис. 1). Характерно, что эта функция при $A = -0,5$ почти совпадает с аппроксимацией Буэ (Bouet) [4] для зависимости коэффициента диффузии от степени заряженности активного вещества.

Протонные вакансии не являются физическими частицами, поэтому в модели и уравнении (3) их коэффициент активности принят постоянным и равным единице.

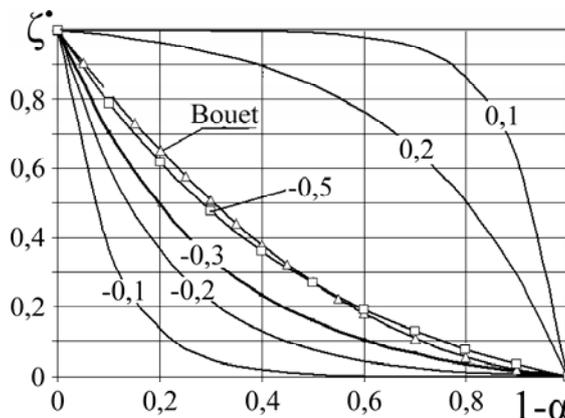


Рис. 1. Зависимость коэффициента активности протонов по (4) от степени разряженности активного вещества $1-\alpha$. Числа на кривых – значения коэффициента A

Отметим, что уравнение (3) из-за введения коэффициента активности в виде (4) тоже становится формальной аппроксимацией, тем не менее предложенная аппроксимация обоснована логически и допускает возможность более строгого теоретического обоснования.

Гистерезис равновесного потенциала состоит в том, что реально измеряемая величина E_p зависит от способа достижения состояния заданной степени заряженности $0 < \alpha < 1$ – путем зарядки или разрядки. В [7, 8] приведено объяснение механизма гистерезиса, основанное на аналогии с гистерезисом намагниченности ферромагнетиков. Разность между двумя значениями E_p , измеренными двумя способами при $\alpha = \text{const}$, порядка 0,1 В. По нашим измерениям на тонких (100 мкм) пористых электродах после отключения тока потенциал приближается к величине E_p экспоненциально с характерным масштабом времени $\tau^* \approx 0,15-0,2$ часа. Поэтому в динамических условиях линейной развертки потенциала параметр E_p всегда находится в интервале между двумя значениями, вычисляемыми по уравнению (3). Первое соответствует общей степени заряженности α кристалла (индекс ^{INT}), второе – степени заряженности поверхностного слоя (индекс ^S). Это свойство выражено уравнением

$$E_p = E_p^{INT} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta E}{V \cdot \tau^*}\right) \right] + E_p^S \cdot \left[\exp\left(-\frac{\Delta E}{V \cdot \tau^*}\right) \right]. \quad (5)$$

Здесь ΔE – интервал сканирования потенциала, $V = dE/d\tau$ – скорость развертки, $\Delta E/V$ – длительность развертки. Из (5) следует, что при больших скоростях развертки истинное значение E_p будет приближаться к E_p^S , то есть эффекты гистерезиса усиливаются. В модели для упрощения принято постоянное значение $\tau^* = 720$ с, хотя оно зависит и от потенциала, и от направления процесса.

В качестве локальной кинетической модели электрохимического процесса приняли уравнение, по форме аналогичное уравнению Фольмера:

$$i(E) = i_0 \cdot \left[\frac{C^{\bullet} \xi^{\bullet}}{C_{MAX}^{\bullet}} \exp\left(+\frac{(E - E_p)}{RT/F}\right) - \frac{C^{\otimes}}{C_{MAX}^{\otimes}} \exp\left(-\frac{(E - E_p)}{RT/F}\right) \right]. \quad (6)$$

В состоянии равновесия обменный процесс на границе кристалл-раствор представляет собой межфазный двусторонний переход протонов. Поэтому множитель i_0 , который можно условно назвать плотностью тока обмена, должен зависеть от подвижности протонов в поверхностном слое кристалла. В простейшем случае эта зависимость может иметь вид $i_0 \approx i_0^* \cdot \xi^{\bullet}$, где i_0^* – значение параметра i_0 в состоянии полной заряженности при $\xi^{\bullet} = 1$. Это уточнение отличает уравнение (6) от описанной ранее в [6] кинетической модели. Коэффициент ξ^{\bullet} входит также в концентрационный множитель первого слагаемого в (6).

Омическое падение напряжения на электронном сопротивлении кристалла ρ вычисляется, как интеграл $\Delta U = \int_0^h (i_G \cdot \rho)_x dx$. Локальная габаритная плотность тока i_G в точке x – результат интегрирования локальной плотности тока по глубине, $i_G = \int_0^x i(x) dx$. Локальная удельная электропроводность кристалла $1/\rho$ представлена как аддитивная сумма электропроводностей двух фаз в однородной смеси, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и NiOOH , $\frac{1}{\rho} = \frac{\alpha}{\rho^{\otimes}} + \frac{1-\alpha}{\rho^{\bullet}}$, поэтому она тоже зависит от локальной степени заряженности $\alpha(x)$.

Уравнение переноса протонов механизмами диффузии и электромиграции задает их концентрацию как функцию координаты x глубины плоского кристалла:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left[-D \frac{\partial C^{\bullet}}{\partial x} + \frac{i_G \mu}{F} \right], \quad (7)$$

где i_G – габаритная плотность тока в точке x , μ – доля тока, переносимая миграционным механизмом в суммарном протонном потоке.

Граничное условие на фронтальной ($x = 0$) поверхности кристалла определяется двумя процессами – потоком протонов внутрь кристалла из раствора при разряде с плотностью тока i и диффузионно-миграционным потоком протонов от границы внутрь кристалла. На тыльной поверхности ($x = h$) – отсутствие массовых потоков:

$$g = \frac{i}{F} + \left[-D \cdot \frac{dC^{\bullet}}{dx} + \frac{i\mu}{F} \right]_{x=0}, \quad \frac{dC^{\bullet}}{dx} \Big|_{x=h} = 0. \quad (8)$$

Процессы интеркаляции-деинтеркаляции протонов в ОНЭ принципиально отличаются от переноса в жидкой фазе тем, что движение происходит в среде с изменяющимися свойствами. Это выражается в зависимости величины локального коэффициента диффузии $D(x)$ от степени локальной заряженности $\alpha(x)$. В нашей модели принята формальная зависимость $D(\alpha)$ в виде аддитивной функции для двухфазной однородной смеси:

$$D = D_{MAX} \cdot \alpha \cdot (1 - \xi^*) + D_{MIN} \cdot (1 - \alpha), \quad (9)$$

где D_{MAX} и D_{MIN} – коэффициенты диффузии протонов в фазах $NiOOH$ и $Ni(OH)_2$. По приведенным в [4, 5] данным измерений на тонких пленках $Ni(OH)_2$, $D_{MAX} = 3,4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_{MIN} = 6,14 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$, по другим данным для пористых электродов, интервал изменения составляет $10^{-7} - 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$. Заметим, что $D_{MAX} \gg D_{MIN}$, поэтому влияние второго слагаемого в (9) проявляется только в критической области $\alpha \rightarrow 1$.

Точность решения диффузионной задачи контролировали, сравнивая отношение полученной емкости $Q = \int_0^\tau (i \cdot \tau) d\tau$ к теоретическому значению $Q_T = C_{MAX}^{\circ} \cdot h \cdot F$ и отношение общей массы протонов в кристалле $m^* = \int_{x=0}^h C^*(x) dx$ к предельной массе $m_{MAX}^* = C_{MAX}^* \cdot h$. Решение считалось корректным, если расхождение между значениями α , вычисленными обоими независимыми способами при условии отсутствия миграции, не превышало величину 10^{-4} .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ

1. **Динамика процессов в режиме ЦВА.** На рис. 2,а приведены вольтамперограммы (ВА-граммы) для двух циклов развертки потенциала, начинающейся от равновесного термодинамического потенциала (точка А, степень заряженности $\alpha = 0,78$) в катодную область. Данные сканирования показывают на первом цикле (0,49→0,2 В) наличие первой характерной точки В, когда на поверхности кристалла достигается предельная концентрация протонов (рис. 2,б). С этого момента на поверхности образуется барьерный слой $Ni(OH)_2$, в котором скачкообразно уменьшаются коэффициент диффузии, удельная электронная проводимость $1/\rho$ и величина множителя i^0 в (5). Протонный поток и ток снижаются до минимума, определяемого величиной D_{min} . Так как $dE/d\tau = \text{const}$, при обратном ходе развертки (0,2→0,7 В) из-за торможения в барьерном слое ток остается низким на всем участке 0,2 В→С. И только после накопления достаточного заряда $\Delta\alpha$ происходит прорыв барьерного слоя (участок С→D), начинается анодный процесс и формируется анодный пик ВА-граммы. Образование инерционного барьерного слоя и есть причина проявления гистерезиса равновесного потенциала (рис. 2,в) в режиме линейной развертки потенциала.

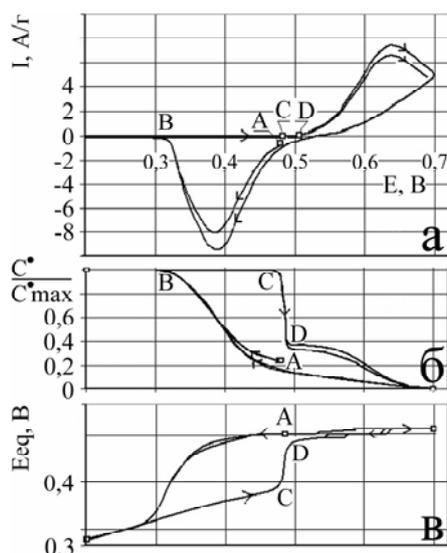


Рис. 2. Рассчитанная ВА-грамма электрода (а), зависимость от потенциала относительной поверхностной концентрации протонов (б) и динамического равновесного потенциала (в). $D_{MAX} = 1 \cdot 10^{-8}$, $D_{MIN} = 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$, $\mu = 0$, $i_0^* = 0,5 \text{ А/г}$, $V = 5 \text{ мВ/с}$, $\Delta E = 0,2 - 0,7 \text{ В}$

2. **Концентрационный профиль протонов.** При циклировании электрода в режиме ЦВА последовательные ВА-граммы постепенно смещаются и деформируются (рис. 2,а), дрейфуя к некоторому установившемуся виду. Дрейф связан в данном случае с постепенным установлением регулярного циклического состояния концентрационного профиля протонов, когда емкости $\int id\tau$ на прямом и обратном ходе развертки потенциала уравниваются. Характерно, что по мере приближения к регулярному состоянию (на рис. 3 циклы 20 и 21) в глубине кристалла устанавливается определенный постоянный профиль $C(x)$, а периодические колебания концентрации сохраняются только вблизи внешней поверхности.

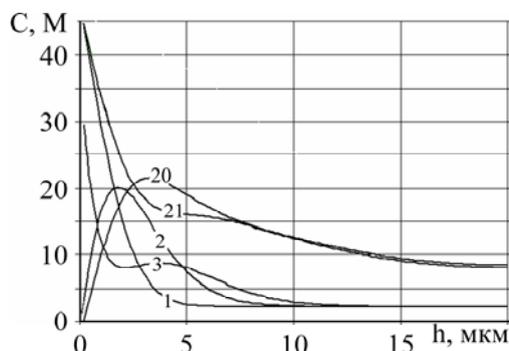


Рис. 3. Изменение концентрационного профиля протонов $C^*(x)$ в плоском кристалле $h = 20$ мкм при многократном циклировании. Числа на кривых — номера шага (нечетные — разряд $0,8 \rightarrow 0$ В, четные — заряд $0 \rightarrow 0,8$ В). $D_{MAX} = 1 \cdot 10^{-8}$ см²/с, $h = 20$ мкм, $A = -0,5$ А/г, $dE/d\tau = 1$ мВ/с, $i_0^* = 0,2$ А/г

Показанные на рис. 3 концентрационные профили $C(x)$ характерны для небольших скоростей развертки и малых значений i_0^* , когда концентрация протонов на поверхности не достигает предельного уровня и не формируется барьерный слой. В обратном случае на внешней поверхности $C(x=0) \rightarrow C_{MAX}$ возникают барьерный слой и большой градиент dC^*/dx , изменяющийся за счет изменения концентрации протонов на внутренней границе слоя.

3. **Электрохимическая обратимость** характеризуется расстоянием между потенциалами катодного и анодного пиков. На рис. 4 приведены ВА-граммы для различных значений параметра i_0^* при двух циклах развертки потенциала в направлении $E_p \rightarrow 0,2$ В $\rightarrow 0,72$ В. Токи пиков не отличаются по величине, то есть скорость процесса определяется только кинетикой переноса протонов. При разных i_0^* различаются интервалы между потенциалами пиков ΔE_{MAX} , так что этот параметр является хорошим критерием для оценки электрохимической активности материала i_0^* по экспериментальным ВА-граммам, полученным на быстрых развертках. Анодный пик в аналитическом смысле менее интересен, так как в экспериментальных ВА-граммах он расположен в области выделения кислорода.

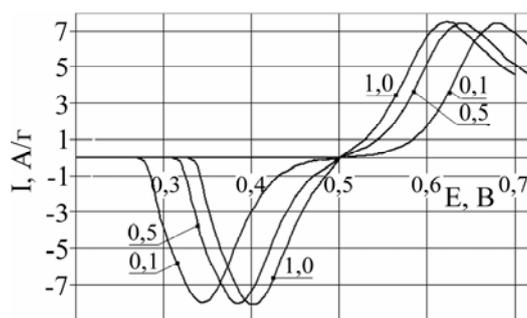


Рис. 4. ВА-граммы электрода при разных значениях i_0^* (числа на кривых, А/г). $dE/d\tau = 5$ мВ/с, $D_{MAX} = 1 \cdot 10^{-8}$ см²/с, $h = 10$ мкм, $A = -0,5$ А/г, $\mu = 0$

Величина интервала ΔE_{MAX} зависит не только от i_0^* , но и от коэффициента диффузии. Зависимость $\Delta E_{MAX} = f(\text{Log}(i_0^*))$ имеет «тафелевскую» линейную форму в области малых токов обмена, то есть при условии $i \gg i_0^*$. При больших i_0^* линейность нарушается, и «чувствительность» критерия ΔE_{MAX} (точность оценки i_0^*) уменьшается.

4. **Диффузия протонов.** Зависимость пикового катодного тока от $\sqrt{D_{max}}$ и $\sqrt{dE/d\tau}$ близка к линейной, как и в уравнении Рэндлса-Шевчика для жидкофазных систем. Однако от величины коэффициента диффузии D_{max} зависит не только пиковый ток, но и значение ΔE_{MAX} (рис. 5).

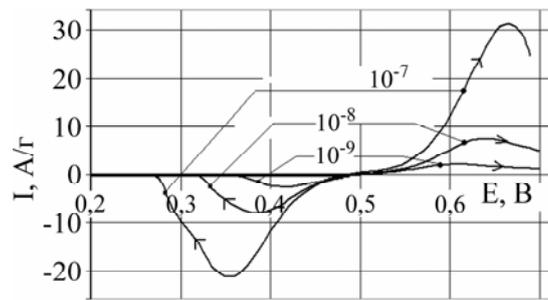


Рис. 5. ВА-граммы электрода при разных значениях D_{MAX} (числа на графиках, $\text{см}^2/\text{с}$), $h = 10$ мкм, $A = -0,5 \text{ A}/\text{г}$, $dE/d\tau = 5 \text{ мВ}/\text{с}$

Таким образом, в значениях каждого из характерных параметров ВА-грамм, и ΔE_{MAX} и i_{MAX} , содержится связанная информация о величинах D_{MAX} и i_0^* . Поэтому поиск значений этих параметров по опытным ВА-граммам можно выполнить путем одновременного их варьирования.

Ранее нами было показано [3], что решение диффузионной задачи при $D = \text{const}$ инвариантно относительно критерия структурной активности $D \cdot S^2$, характеризующего свойства материала на микро- (D) и макроуровне (S). Из экспериментальных данных (быстрый гальваностатический разряд или метод ЦВА) его можно было бы легко вычислить. Однако эта закономерность при переменном значении коэффициента диффузии не имеет смысла, а в виде $D_{MAX} S^2$ – не соблюдается.

5. Влияние электромиграции протонов. В соответствии с уравнениями (7) и (8) миграционный поток протонов пропорционален локальной габаритной плотности тока, поэтому роль этого фактора сводится к пропорциональному константе μ увеличению токов в катодной и анодной областях ВА-граммы. Значение ΔE_{MAX} при этом практически не изменяется. Величину μ есть принципиальная возможность оценить количественно [3]. Однако этот параметр определяется количеством воды в кристаллической решетке $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и должен очень сильно зависеть от условий его синтеза.

6. Падение напряжения в твердой фазе проявляется как составляющая общей поляризации. Эффект обнаруживается в виде снижения высоты пиков тока. Расширяется и интервал ΔE_{MAX} между потенциалами пиков, то есть действие фактора аналогично действию активационной поляризации. Однако реально в системе $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ удельное сопротивление твердой фазы, измеренное разными методами, составляет менее 1 Ом·см [8, 9], что связано с наличием межслоевой воды в структуре кристаллов $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ и шунтированием тока по ионным каналам проводимости. Заметный эффект от падения напряжения в твердой фазе обнаруживается при ее удельном сопротивлении, на порядки большем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из результатов моделирования следует, что форма ВА-граммы содержит в себе вполне определенную информацию о характеристиках электрохимической и диффузионной кинетики активного вещества, миграционном переносе протонов, удельном сопротивлении. Эта информация доступна для извлечения путем специальной обработки на математической модели экспериментальных ВА-грамм, полученных в определенных условиях эксперимента. Такой способ оценки характерных кинетических параметров активного вещества можно считать вполне корректным для сравнительного анализа свойств гидроксида никеля, полученного различными способами.

Однако найденные этим способом характерные кинетические параметры материала, такие как i_0^* , D , являются относительными величинами, поскольку их значения зависят от выбора гипотез, положенных в основу модели. Например, введенная в уравнения термодинамики и кинетики функция (4) для коэффициента активности протонов содержит параметр A , который может зависеть от свойства конкретного материала.

В модели использована общепринятая гипотеза о микроструктуре активного вещества как однородной смеси двух фаз с их непрерывно изменяющимся соотношением при разряде или заряде. Эта гипотеза вероятна, но не единственна. Есть данные о том [10], что на поверхности частицы при разряде образуется и распространяется вглубь слой приблизительно постоянного состава. Образуется система с двумя фазами, разделенными движущейся границей. В этом случае функция $D(x)$ будет иметь существенно отличающуюся от (9) форму, а результаты моделирования будут отличаться от изложенных здесь.

Следует отметить и неопределенность кинетического уравнения (6). Сегодня нет строгого теоретического обоснования электрохимической кинетики реакции (1), и была использована аппрок-

симация, основанная на более или менее вероятных гипотезах. По указанным причинам результаты, получаемые путем обработки на математической модели опытных данных, в определенной мере условны. С другой стороны, математическая модель в целом может быть использована именно для проверки правильности отдельных гипотез.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плэмбек Дж. *Электрохимические методы анализа. Основы теории и применения*. Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 496 с.
2. Wang X.Y., Yan J., Zhang Y.S., Yuan H.T., Song D.Y. Cyclic Voltammetric Studies of Pasted Nickel Hydroxide Electrode Microencapsulated by Cobalt. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1998, **28**, 1377–1382.
3. Кошель Н.Д., Коток В.А. Оценка кинетической активности твердофазной редокс-системы NiOOH/Ni(OH)₂. *Электрохимическая энергетика*. 2010, **10**(2), 91–96.
4. Jain Muku, Elmore Amanda L., Matthews Michael A. and Weidner John W. Thermodynamic Considerations of the Reversible Potential for the Nickel Electrode. *Electrochimica acta*. 1998, **43**(18), 2649–2660.
5. Srinivasan Venkat, Weidner John W., White Ralph E. Mathematical Models of Nickel Hydroxide Active Material. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2000, **4**, 367–382.
6. Koshel' N.D. and Kostyrya M.V. Mathematical Model of Local Kinetics of Nickel Oxide Electrode. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2011, **47**(5), 408–412.
7. Srinivasan Venkat, Weidner John W. and Newman John. Hysteresis During Cycling of Nickel Hydroxide Active Material. *Journal of the Electrochemical Society*. 2001, **148**(9), A969–A980.
8. Weidner John W., Timmerman Paul. Effect of Proton Diffusion, Electron Conductivity, and Charge-transfer Resistance on Nickel Hydroxide Discharge Curves. *Journal of the Electrochemical Society*. 1994, **141**(2), 346–351.
9. Koshel' N.D. and Malyshev V.V. Measurement of the Resistivity of the Electrode NiOOH/Ni(OH)₂ Solid Phase Active Substance During the Discharge Process. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, **46**(4), 348–351.
10. Матвеев В.В. Теория электрохимической перекристаллизации твердых реагентов в пористых электродах. *Вопросы химии и химической технологии*. 2011, **4**(2), 55–58.

Поступила 11.08.11

Summary

A mathematical model of charge-and-discharge processes in the NiOOH/Ni(OH)₂ electrode during operation in the mode of cyclic volt-amperometry with A-display of potential is presented. An object of the analysis is a flat crystal of active substance of “*h*” thickness which simulates a particle with the dimension of $2h$. Physical and chemical properties of NiOOH/Ni(OH)₂ system were appreciated on the basis of conception of biphasе homogeneous structure of the material with a variable ratio of phases concentration. The equation for charging degree dependence of local factor of protons activity in a crystal lattice is offered. The factor of protons activity is included into the equations of equilibrium potential, kinetics of charge and the category and factor of protons diffusion. The concept of barrier layer which determines hysteresis of the equilibrium potential is accepted. The influence of variable ohmic resistance of the solid phase and the effect of protons migration under the action of electric field is taken into account.

ИССЛЕДОВАНИЯ КОНСТРУКЦИЙ ПЛЕНОЧНОГО ДИЭЛЕКТРИКА ДЛЯ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ

В.И. Гунько, А.Я. Дмитришин, Л.И. Онищенко, С.О. Топоров, Т.А. Фещук

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина, dphc@iipt.com.ua*

Рассмотрены результаты исследований кратковременной и длительной электрической прочности различных конструкций пленочного диэлектрика для высоковольтных импульсных конденсаторов. Проанализированы факторы, влияющие на электрическую прочность таких конструкций, и даны рекомендации по их использованию в производстве конденсаторов.

УДК 621.319.4

ВВЕДЕНИЕ

Анализ научно-технической информации показывает, что мировые центры силового конденсаторостроения таких стран, как Россия, Казахстан, США, Германия, Япония, Китай, постоянно ведут работы по совершенствованию высоковольтных импульсных конденсаторов для повышения удельных энергетических характеристик и ресурса и снижения тангенса угла потерь, чтобы обеспечить повышение частоты следования зарядов-разрядов [1–5].

АНАЛИЗ ПРОБЛЕМЫ

Исследования различных конструкций пленочного диэлектрика [6, 7, 9, 10] показали, что применение пленочной изоляции в конденсаторах позволяет повысить рабочую напряженность электрического поля в диэлектрике и увеличить по сравнению с бумажно-пленочной удельную запасаемую энергию конденсатора от 1,3 до 1,8 раза при одновременном увеличении ресурса, который зависит от режима эксплуатации. Однако согласно анализу этих работ на электрическую прочность пленочного диэлектрика влияют различные факторы. Так, в [7] изучался пленочный диэлектрик на основе полиэтилентерефталатной пленки, где пропитывающими диэлектриками служили фенолксилилэтан (ФКЭ) и его аналог – жидкость АЗИ. Электрическая прочность секций с пропиткой АЗИ оказалась на 45% выше, чем при пропитке ФКЭ. Поэтому авторы работы [7] для пропитки полиэтилентерефталатного диэлектрика рекомендовали жидкость АЗИ. Однако, с нашей точки зрения, проблема состоит в неправильном подборе пропитывающей жидкости для пленочного диэлектрика [8]. Аналогичная ситуация имеет место и в работах [9, 10], где для пропитки диэлектрика на основе полипропиленовой плёнки применялись трансформаторное и касторовое масла с кинематической вязкостью $9 \cdot 10^{-6}$ и $1030 \cdot 10^{-6}$ м²/с соответственно. При этом длительная электрическая прочность (ресурс) секций с пропиткой касторовым маслом почти на порядок ниже, чем у секций с пропиткой трансформаторным маслом. Таким образом, для пропитки плёночного диэлектрика должны применяться жидкости с малой вязкостью. В [9] сказано, что при пропитке секций трансформаторным и касторовым маслами использовалась стандартная технология. При этом, как показано в [10], при одной и той же напряженности электрического поля в диэлектрике ресурс секций с двухслойным пленочным диэлектриком оказался почти в два раза выше ресурса секций с трехслойным пленочным диэлектриком, что свидетельствует о некачественной пропитке трехслойного пленочного диэлектрика, то есть стандартная технология при пропитке пленочных диэлектриков не работает. В [9, 10] максимальная наработка секций на основе полипропиленового диэлектрика с пропиткой трансформаторным маслом составила порядка 10^4 зарядов-разрядов, что можно объяснить снижением электрической прочности трансформаторного масла в результате контактирования с полипропиленовой пленкой [11].

Исследование различных конструкций пленочного диэлектрика по определению их кратковременной и длительной (ресурса) электрической прочности позволит разработчикам высоковольтных импульсных конденсаторов обоснованно подойти к выбору как рабочего диэлектрика, так и напряженности электрического поля в нем в зависимости от заданного ресурса и режима работы конденсатора.

Цель данной работы – исследование факторов, влияющих на электрическую прочность конструкций плёночного диэлектрика для высоковольтных импульсных конденсаторов.

Основная часть. Для достижения поставленной цели проводились экспериментальные исследования на макетах секций с тремя конструкциями трёхслойного полипропиленово-полиэтилентерефталатного диэлектрика толщиной 30, 34 и 39 мкм, пропитанного трансформаторным маслом Т-1500. Данные диэлектрики выбрали по результатам проведенных ранее исследований [5], в которых между двумя слоями шероховатой полипропиленовой плёнки толщиной 12 мкм располагался один слой полиэтилентерефталатной плёнки толщиной 6, 10 или 15 мкм. При пропитке макетов секций была задействована технология, разработанная специально для пленочного диэлектрика [12].

Кратковременная электрическая прочность указанных конструкций диэлектрика производилась путем доведения секций до электрического пробоя.

Результаты испытаний полипропиленово-полиэтилентерефталатного диэлектрика, пропитанного трансформаторным маслом Т-1500, на кратковременную электрическую прочность на макетах секций приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты испытаний полипропиленово-полиэтилентерефталатного диэлектрика на кратковременную электрическую прочность

Толщина диэлектрика, мкм	$E_{np.ср}$, кВ/мм	Коэффициент вариации, %	Место пробоя в секции, %		
			на изгибе	на ровной поверхности	на складке
30	433,3	4,6	28,6	14,3	57,1
34	418,2	2,5	14,3	–	85,7
39	388,3	2,3	28,6	–	71,4

Из анализа полученных результатов для полипропиленово-полиэтилентерефталатного диэлектрика толщиной 39 мкм видно, что средняя величина пробивной напряженности электрического поля для этого диэлектрика составляет 388,3 кВ/мм при коэффициенте вариации 2,3%. При дефектации секций выявлено, что у 71,4% секций электрический пробой произошел под обкладками секции, на складке диэлектрика, а 28,6% секций пробивались на изгибе секции.

Средняя пробивная напряженность электрического поля для диэлектрика толщиной 34 мкм составила 418,2 кВ/мм при коэффициенте вариации 2,5%. При этом у 85,7% секций пробой выявлен под обкладками, на складке диэлектрика, а у 14,3% – на изгибе секции.

Диэлектрик толщиной 30 мкм пробивался при средней напряженности электрического поля 433,3 кВ/мм при коэффициенте вариации 4,6%. При дефектации у 57,1% секций пробой выявлен под обкладками секции, на складке диэлектрика, у 28,6% – на изгибе секции, а у 14,3% – на ровной поверхности диэлектрика.

Ускоренные ресурсные испытания макетов секций с различными конструкциями диэлектрика проводились в режиме колебательного разряда с декрементом колебаний разрядного напряжения 10 и частотой следования зарядов-разрядов 0,2 Гц при значениях напряженности электрического поля в диэлектрике от 153,8 до 220,6 кВ/мм.

Для сравнения макетов секций одной и той же конструкции, испытывавшихся на ресурс при различных величинах напряженности электрического поля в диэлектрике, необходимо ввести величину коэффициента запаса по электрической прочности $K_{зан}$, равную отношению $E_{np.ср}$ к $E_{раб}$.

Результаты ресурсных испытаний полипропиленово-полиэтилентерефталатного диэлектрика, пропитанного трансформаторным маслом Т-1500, на макетах секций приведены в табл. 2.

Согласно анализу результатов ресурсных испытаний макетов секций с различными структурами диэлектрика, средний ресурс макетов секций с толщиной диэлектрика 30 мкм при рабочей напряженности электрического поля 200 кВ/мм составил $3,38 \cdot 10^5$ зарядов-разрядов при коэффициенте вариации 16,3%.

Проведенная дефектация макетов секций показала, что большинство пробоев макетов секций каждого варианта исполнения наблюдалось под обкладками, на складке диэлектрика.

При сравнении результатов ресурсных испытаний макетов секций с толщиной диэлектрика 34 мкм и коэффициентом запаса по электрической прочности 1,9 с результатами испытаний макетов секций с толщиной диэлектрика 30 мкм и коэффициентом запаса по электрической прочности 2,17 видно, что при меньшем коэффициенте запаса коэффициент вариации выше.

Более сильно эта зависимость от коэффициента запаса по электрической прочности заметна при испытании на ресурс макетов секций с толщиной диэлектрика 34 мкм. Так, макеты секций с ко-

эффицентом запаса по электрической прочности, равным 1,9 ($E_{\text{раб}}=220,6$ кВ/мм), имеют средний ресурс $9,74 \cdot 10^4$ зарядов-разрядов, в то время как у секций с коэффициентом запаса, равным 2,37 ($E_{\text{раб}} = 176,5$ кВ/мм), средний ресурс равен $5,3 \cdot 10^5$ зарядов-разрядов.

Аналогично эта зависимость проявляется и у диэлектрика толщиной 39 мкм.

Таблица 2. Результаты испытаний полипропиленово-полиэтилентерефталатного диэлектрика на длительную электрическую прочность (ресурс)

Толщина диэлектрика, мкм	$U_{\text{раб}}$, кВ	$E_{\text{раб}}$, кВ/мм	$K_{\text{зап}}$	$N_{\text{ср}}$, зарядов-разрядов	Средне-квадратичное отклонение	Коэффициент вариации, %
30	6	200	2,17	$3,38 \cdot 10^5$	$5,5 \cdot 10^4$	16,3
34	6	183,8	2,28	$5,3 \cdot 10^5$	$4,8 \cdot 10^4$	9,1
	7,5	220,6	1,9	$9,74 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^4$	31,6
39	6	153,8	2,52	$1,2 \cdot 10^6$	$7,4 \cdot 10^4$	6,2
	7,5	192,3	2,02	$4,83 \cdot 10^5$	$5,1 \cdot 10^4$	10,6

ВЫВОДЫ

1. По результатам проведенных исследований с целью обеспечения высокой электрической прочности пленочного диэлектрика необходимо соблюдение следующих условий:

- для пропитки пленочного диэлектрика должны применяться жидкости с низкой вязкостью;
- пленочный диэлектрик не должен ухудшать электрофизические характеристики пропитываемой жидкости;
- секции с пленочным диэлектриком должны пропитываться жидким диэлектриком по специальной технологии.

2. Так как большинство мест пробоя происходит на складках диэлектрика, технологическая операция намотки секций с пленочным диэлектриком должна производиться с минимальным складкообразованием.

3. В конструкциях высоковольтных импульсных конденсаторов должны применяться пленочные диэлектрические структуры с коэффициентом запаса по электрической прочности не менее двух.

ЛИТЕРАТУРА

1. Конденсаторы широкого диапазона характеристик. Элкод. <http://www.elcod.spb.ru/catalog.asp>.
2. Конденсаторы импульсные. ЗАО «Русская технологическая группа». <http://www.rustechgroup.ru/rus/index.htm>.
3. General Atomics Energy Products. High Voltage Capacitors. <http://www.gaep.com/capacitors.html>.
4. Capacitors. High Voltage Products. Maxwell Technologies. <http://www.maxwell.com/highvolt/products/index.asp>.
5. Гребенников И.Ю., Гунько В.И., Дмитришин А.Я., Онищенко Л.И., Швец И.С. О повышении удельных энергетических характеристик и ресурса высоковольтных импульсных конденсаторов. *Электротехника*. 2005, **12**, 47–51.
6. Гунько В.И., Дмитришин А.Я., Онищенко Л.И., Швец И.С. Оценка достигнутого уровня в области создания высоковольтных импульсных конденсаторов с высокой удельной запасаемой энергией. *Электронная обработка материалов*. 2004, **4**, 87–90.
7. Ермилов И.В. Современные импульсные высоковольтные конденсаторы с пленочным диэлектриком. *Прикладная физика*. 2001, **5**, 77–87.
8. Gun'ko V.I., Onishchenko L.I., Grebennikov I.Yu., Dmitrishin A.Ya., Toporov S.O. and Slepets E.N. Study of the Compatibility of Phenyltrinitroxylenethane (Phenylxylilethane) with Structural Materials. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2008, **44**(2), 154–158.
9. Кравченко Ю.В. Ресурс секций импульсных конденсаторов с полипропиленовой изоляцией. *Физика импульсных разрядов в конденсированных средах: Материалы XIII междунар. научн. школы-семинара (август 2007)*. Николаев: КП «Николаевская областная типография», 2007. С. 138–139.
10. Кравченко Ю.В. Ресурс пропитанной бумажно-полипропиленовой изоляции в импульсном режиме. *Вестник НТУ «ХПИ»*. 2008, **1**(21), 107–116.

11. Гунько В.И., Дмитришин А.Я., Топоров С.О., Фещук Т.А. Исследование совместимости трансформаторного масла Т-1500 с конструкционными материалами. *Электронная обработка материалов*. 2006, **5**, 77–79.
12. UA 57999 15.03.2011. Гунько В.И., Гребенников И.Ю., Дмитришин А.Я., Онищенко Л.И., Топоров С.О. Способ пропитки электрических конденсаторов с пленочным диэлектриком.

Поступила 15.07.11

Summary

Results of researches of short-time and long-time dielectric strength of various structures of film dielectric for high-voltage pulse capacitors are reviewed. Factors, which influenced on dielectric strength those constructions, are analyzed and recommendations about its using in capacitor's manufacture are given.

ТОНКОСЛОЙНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ ГИДРОКСИД НИКЕЛЯ Ni(OH)₂ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ КОНДЕНСАТОРЕ

Р.Д. Апостолова*, Ю.А. Ткаченко*, О.В. Коломоец*, Е.М. Шембель****

* ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
пр. Гагарина, 8, г. Днепрпетровск, 49005, Украина, shembel@onil.dp.ua

** Enerize Corporation, Coral Springs, FL, USA

Тонкослойный гидроксид никеля Ni(OH)₂ получали из растворов сульфата и нитрата никеля. Псевдоконденсаторные свойства Ni(OH)₂ исследовали по методу циклической вольтамперометрии в зависимости от способа и технологических параметров синтеза, тепловой обработки осадка, условий его хранения, концентрации КОН, скорости развертки потенциала и в связи с побочным процессом выделения кислорода в ЭК. Предложен метод определения участия активного материала и выделения кислорода в электродном процессе Ni(OH)₂/NiOOH в зависимости от концентрации КОН в ЭК. Определена оптимальная концентрация КОН в растворе ЭК, равная 0,1 моль/л, позволяющая получать разрядную емкость основного активного материала 427–457 Ф/г. Дополнительная анодная поляризация катодно осажденного Ni(OH)₂ позволяет стабилизировать разрядные характеристики полученной смеси Ni(OH)₂+NiO в процессе хранения. Установлено, что лимитирующей стадией электродного процесса системы Ni(OH)₂/NiOOH в щелочной среде являются процессы массопереноса в твердой фазе.

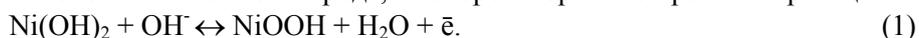
УДК 541.136

Электрохимические конденсаторы (ЭК) находят применение в качестве источников питания в вычислительной, звуковой и видеотехнике, в медицинских и бытовых электроприборах, в часах, электронных играх, фотоаппаратах, системах с гибридным запуском двигателей, резервных источниках питания и других устройствах. Поскольку потребность в источниках питания высокой энергии, мощности и повышенного ресурса непрерывно растет, все более привлекательными становятся гибридные устройства, объединяющие батареи типа литий-ионных интеркаляционных или других систем и электрохимические конденсаторы типа фарадеевских псевдоконденсаторов или конденсаторов нефарадеевской, двойнослойной природы. В связи с этим расширяется круг исследований по модификации и разработке электродных материалов для ЭК [1–3].

Авторы считают перспективными электродными материалами для тонкослойных ЭК электролитические оксиды и сульфиды переходных металлов, полученные в тонких слоях на металлической основе [4]. Исследования электролитического тонкослойного сульфида никеля NiS в щелочной среде показали, что сульфид никеля преобразуется в оксидное соединение никеля, которое при циклировании на протяжении более 200 циклов способно отдавать 147 Ф/г [5]. Электродные материалы на основе никелевых оксидных соединений представляют интерес для ЭК. В значительной мере их характеристики зависят от метода получения активной массы. Электролитически полученные композиты наноразмерных пластинок NiO на углеродных нановолокнах в растворе КОН (1 моль/л) в ряду 0–0,45 В (относительно Ag/AgCl) обеспечивают емкость 465 Ф/г [6]. Композитные углеродные наноразмерные трубки с NiO в растворе КОН (2 моль/л) отдают 102,6 Ф/г [7]. Конденсаторные характеристики пленок NiO, полученных гидротермальным способом, уступают характеристикам электрохимически осажденных пленок NiO с емкостью 148 Ф/г, которые имеют подобную кристаллическую структуру, но отличаются морфологией поверхности [8]. По данным работы [9], емкость электрода NiO достигает лишь 10 Ф/г, работы [10] – 59 Ф/г, тогда как электроосажденного Ni(OH)₂ – 2595 Ф/г [11].

В продолжение предыдущей работы [5] в данном сообщении представлены результаты псевдоконденсаторных свойств электролитического тонкослойного гидроксида никеля Ni(OH)₂ в растворах КОН.

Гидроксид никеля Ni(OH)₂ используют в электродах, в частности в щелочных аккумуляторах в качестве активного материала положительного электрода, в котором обратимо протекает реакция:



Обратимость реакции (1) объясняется высокой эффективностью редокс-переходов между основными фазами α-Ni(OH)₂, β-Ni(OH)₂, β-NiOOH, γ-NiOOH в соответствии со схемой, предложенной

Н. Bode et al. [12], в дальнейшем дополненной [13] и остающейся предметом споров в исследованиях $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Важнейшие характеристики – структура и площадь поверхности, определяющие конденсаторные свойства $\text{Ni}(\text{OH})_2$, зависят от условий синтеза и изменений, происходящих с $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в процессе работы и хранения.

Ниже представлены результаты исследований электролитического тонкослойного гидроксида $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в щелочной среде в зависимости от способа и технологических параметров синтеза, тепловой обработки осадка, условий его хранения, концентрации КОН, скорости развертки потенциала и в связи с побочным процессом выделения кислорода в ЭК.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электролитический гидроксид никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$ массой 1–4 $\text{мг}/\text{см}^2$ осаждали на катоде (из стали 18Н12Х9Т площадью 1x1 см) из водных растворов сульфата и нитрата никеля в стеклянном сосуде емкостью 200 см^3 в гальваностатическом режиме по методу [14]. Отдельную часть представляет исследование оксидных соединений никеля, полученных на катоде с последующей анодной поляризацией (9 мин при $i_{\text{анод}} = 1\text{--}2 \text{ мА}/\text{см}^2$).

Для приготовления растворов использовали химические реактивы заводского изготовления классификации ЧДА без дальнейшей очистки и дистиллированную воду. В составе электролита для осаждения гидроксида никеля содержится, г/л: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 20$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 5$; $\text{H}_3\text{BO}_3 - 25$; рН 3,8–4,0. Технологические параметры электролиза: $T = 20\text{--}22^\circ\text{C}$; (i_k) = 0,5–5,0 $\text{мА}/\text{см}^2$; продолжительность электроосаждения – 9–270 мин; аноды – пластины из технического титана ВТ, $S_k:S_a=1:10$. Осадки сушили в атмосфере воздуха в сушильном шкафу при 60, 150 или 300°C , а также при вакуумировании и сохраняли в герметичной емкости над слоем влагопоглотителя P_2O_5 .

Электрохимическое преобразование синтезированных электродных материалов исследовали в трехэлектродной ячейке с растворами КОН (0,1; 1,0; 3,0; 6,0 моль/л) по методу циклической вольтамперометрии при скорости развертки потенциала, В/с: 1; 5; 10; 20; 50. Вспомогательный электрод площадью 5 см^2 изготовили нанесением пасты из смеси ацетиленовой сажи (90% масс.) с фторопластовым связующим Ф–4 (10% масс.) на сетку из нержавеющей стали 18Н12Х9Т; электрод сравнения – Ag/AgCl (насыщ.).

Регистрацию вольтамперограмм осуществляли на аналитическом радиометре VoltaLab PJZ 301.

Расчет псевдоемкости ($C, \text{Ф}/\text{г}$) проводили по формуле

$$C = \frac{1}{m \nu \Delta E} \int_0^{0.65} i dE, \quad (2)$$

где m – масса осадка, $\text{г}/\text{см}^2$; ν – скорость развертки потенциала, В/с; i – плотность тока, $\text{А}/\text{см}^2$; ΔE – окно потенциалов, В.

Структуру синтезированных материалов определяли с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре (ДРОН–2, Россия). Морфологию поверхности осадков отслеживали методом оптической микроскопии (МБС–9; Optical microscope NU–2, Carl Zeiss).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В отличие от работ [11] и [15], где $\text{Ni}(\text{OH})_2$ получали на Ni (Pt, С или Ni), соответственно в данной работе $\text{Ni}(\text{OH})_2$ осаждали на нержавеющей стали.

Сажевый противоэлектрод в макетной ячейке ЭК в щелочной среде показывает конденсаторные характеристики (рис. 1), обеспечивающие в растворе КОН (0,1 моль/л) при $\nu = 10 \text{ мВ}/\text{с}$ разрядную емкость 60,7 $\text{мКл}/\text{см}^2$ (86,7 $\text{мФ}/\text{см}^2$).

Осаждение $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на катоде

Цвет, морфология поверхности осадков зависят от катодной плотности тока. Осадки (16 Кл), полученные при плотности тока $i = 0,5\text{--}1,0 \text{ мА}/\text{см}^2$, чаще всего черного цвета с равномерным покрытием, тогда как при $i = 3,0 \text{ мА}/\text{см}^2$ формируются осадки зеленой окраски или зеленые с черным оттенком. Адгезия осадков $\text{Ni}(\text{OH})_2$ к металлической основе снижается с увеличением плотности тока осаждения выше 3 $\text{мА}/\text{см}^2$.

На микрофотографиях осадков в оптическом микроскопе (x350) нет четко выраженных особенностей морфологии поверхности. Рентгеновские дифрактограммы осадков характерны для мелкокристаллических образований $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [14]. При плотности тока $\leq 0,5 \text{ мА}/\text{см}^2$ в осадке присутствует смесь α -, β -фаз $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

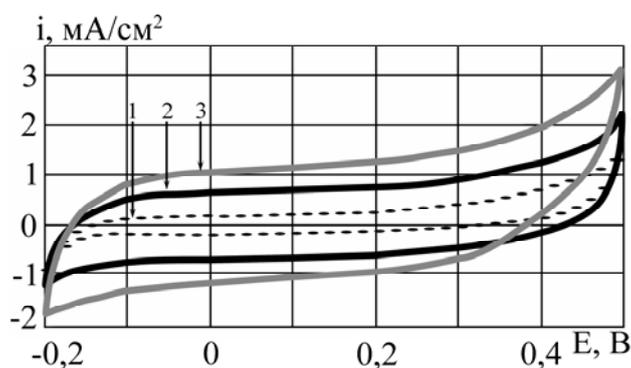


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы электрода на основе ацетиленовой сажи в растворе KOH (0,1 моль/л). v , мВ/с: 1 – 2; 2 – 5; 3 – 10

На циклограммах осадков (16 Кл), полученных при плотности тока $i = 1 \text{ mA/cm}^2$, разница между потенциалами катодного и анодного пиков тока возрастает с увеличением скорости развертки потенциала, свидетельствуя о кинетических ограничениях электродного процесса (рис. 2). Установленная линейная зависимость пиков тока от \sqrt{v} (рис. 2, а, б) характерна для процессов, в которых лимитирующей стадией являются процессы массопереноса.

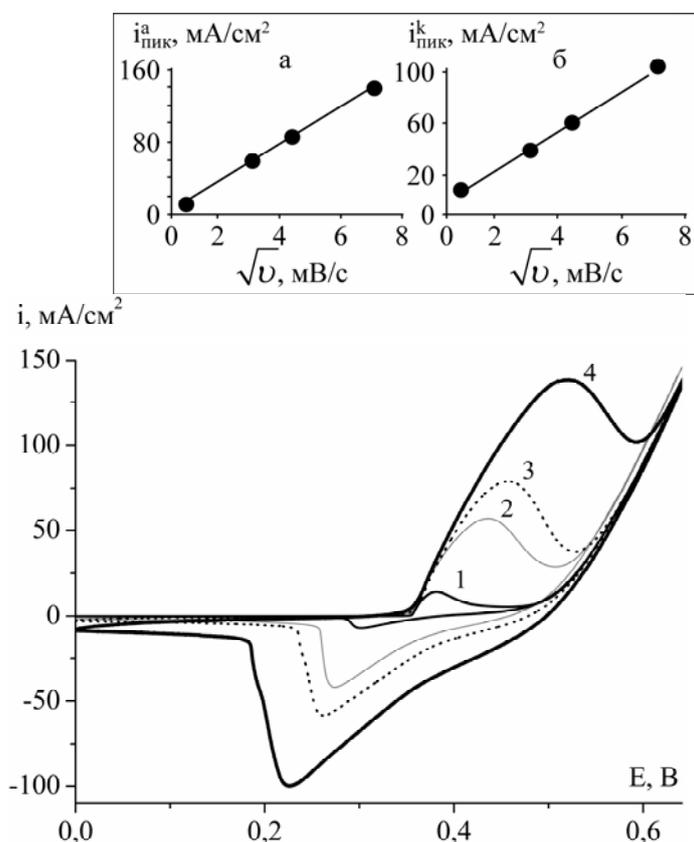


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы Ni(OH)_2 в растворе KOH (1 моль/л) относительно Ag/AgCl-электрода. v , мВ/с: 1 – 1; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50. Вставка: $i_{\text{пик}}$ в зависимости от \sqrt{v} ; а – анодный пик тока; б – катодный пик тока

Для определения оптимальной концентрации KOH (C_{KOH}) в ЭК проанализированы циклограммы Ni(OH)_2 , осажденного при $i_k = 1 \text{ mA/cm}^2$, в растворах KOH (0,1; 1,0; 3,0; 6,0 моль/л) с окном потенциалов 0–0,65 В (рис. 3). Анализ циклических вольтамперограмм в координатах i – τ (τ – время, с) способствует разделению общей зарядной емкости электродного процесса (Q , к) на отдельные составляющие: емкость основного процесса образования NiOOH – $Q_{\text{заряд Ni(OH)}_2}$, емкость побочного процесса выделения кислорода – $Q_{\text{выдел. O}_2}$ в сравнении с емкостью разряда NiOOH – $Q_{\text{разряд NiOOH}}$.

Величины Q , $Q_{\text{заряд}} \text{Ni(OH)}_2$, $Q_{\text{выдел. O}_2}$, $Q_{\text{разряд}} \text{NiOOH}$ определяются площадью, ограниченной анодной кривой, участком анодных кривых 1 и 3 и катодной кривой 2 соответственно (рис. 4). Уменьшение концентрации KOH способствует расширению окна потенциалов основного процесса. Установлено, что оптимальной концентрацией, при которой практически не достигается выделение кислорода в интервале потенциалов 0,0–0,65 В относительно AgCl/Ag-электрода при $\nu = 10$ мВ/с, является концентрация KOH, равная 0,1 моль/л (рис. 4,а). Разрядная емкость Ni(OH)_2 достигает при этом 427–457 Ф/г. При увеличении концентрации KOH потенциал выделения O_2 смещается в катодную сторону. В растворах с концентрацией KOH 3,0 (рис. 4,б); 1,0; 6,0 моль/л (не показано) на выделение O_2 расходуется значительная часть зарядного тока. Потенциал выделения кислорода образца Ni(OH)_2 , полученного при $i_k = 3$ мА/см², более положителен, чем образца с такой же массой, синтезированного при $i_k = 1$ мА/см².

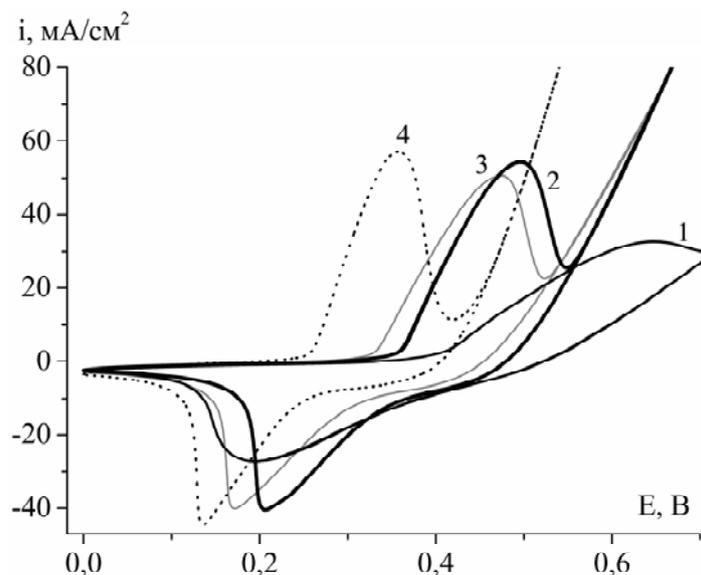


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы Ni(OH)_2 в зависимости от концентрации KOH при $\nu = 10$ мВ/с. C_{KOH} , моль/л: 1 – 0,1; 2 – 1,0; 3 – 3,0; 4 – 6,0

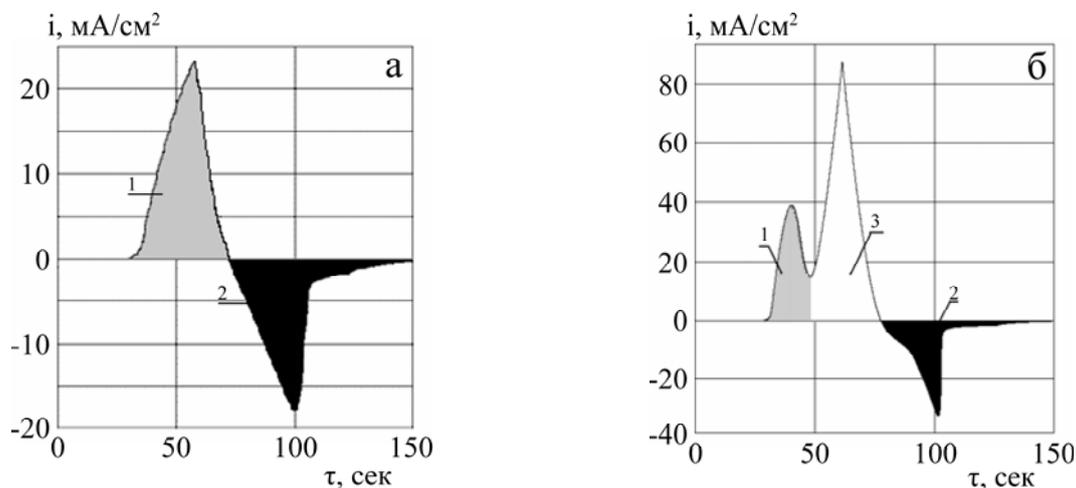


Рис. 4. Разрядно-зарядные кривые Ni(OH)_2 в координатах i – τ . C_{KOH} , моль/л: а – 0,1; б – 3,0; 1 – $Q_{\text{заряд}} \text{Ni(OH)}_2$; 2 – $Q_{\text{разряд}} \text{NiOOH}$; 3 – $Q_{\text{выдел. O}_2}$

Нагрев осадков гидроксида никеля при 60°C мало сказывается на его разрядно-зарядных характеристиках в сравнении с таковыми свежеосажденного образца (рис. 5, кривые 1, 2). При более интенсивном термовоздействии (150, 300°C) изменяется форма вольтамперограмм. Разрядная емкость существенно снижается в случае теплового воздействия при 300°C, когда, по данным [14], образуется оксид NiO (рис. 5, кривая 4), но сохраняется высокой у образцов с $T_{\text{обр}} = 150^\circ\text{C}$ (рис. 5, кривая 3).

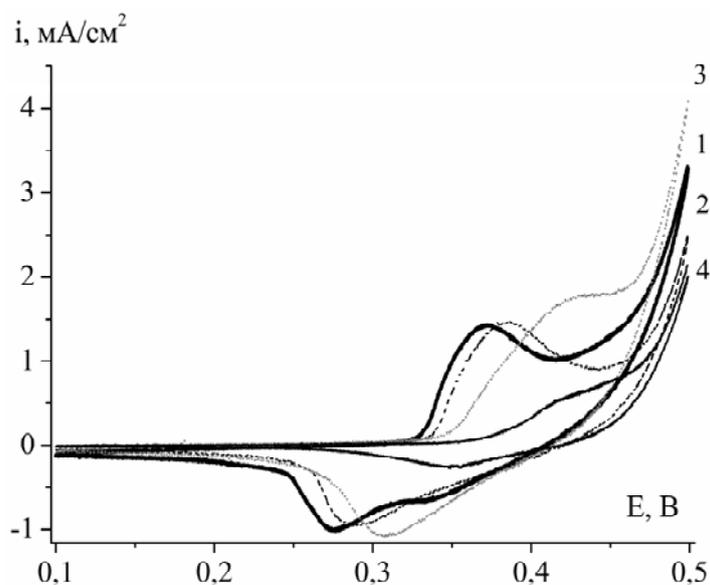


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы $Ni(OH)_2$ в зависимости от термообработки осадка, снятые в KOH (1 моль/л), при $v = 10$ мВ/с. $T_{обр}$, °С (1 ч): 1 – без термообработки; 2 – 60; 3 – 150; 4 – 300

Осаждение $Ni(OH)_2$ на катоде с последующей анодной поляризацией

Черный осадок в таком варианте синтеза представляет смесь $Ni(OH)_2 + NiO$ (рис. 6).

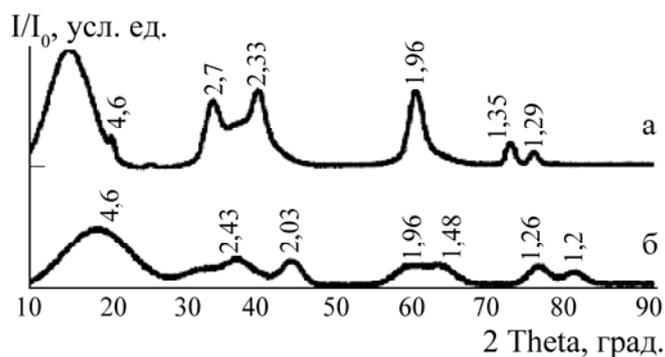


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы: а – $Ni(OH)_2$ (синтез на катоде); б – $Ni(OH)_2 + NiO$ (синтез на катоде + анодная поляризация)

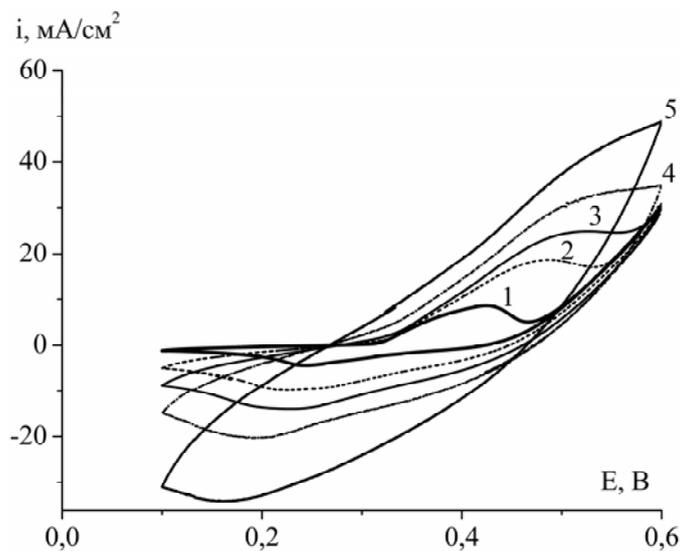


Рис. 7. Вольтамперограммы образца $Ni(OH)_2$, синтезованного на катоде с анодной поляризацией, в KOH (1 моль/л) в зависимости от скорости развертки потенциала. v , мВ/с: 1 – 1; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 50

Форма вольтамперограмм осадков, полученных на катоде с дополнительной анодной поляризацией, изменяется с сохранением довольно высоких значений пиков тока (рис. 7), но меньше, чем у осадков без анодной поляризации. Известно, что на воздухе происходит процесс образования дефектных зон на границах кристаллов Ni(OH)₂. При хранении в водной среде добавляется процесс рекристаллизации. Размер кристаллитов растет особенно в щелочном растворе за счет образования гидроксидных комплексов никеля. Достоинством электрода с анодной обработкой является повышенная стабильность электрохимических характеристик при хранении на воздухе и в щелочном электролите. Вакуумная сушка и хранение синтезированных образцов над слоем P₂O₅ повышают их сохранность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исследовании электролитических оксидных соединений никеля установлено: оптимальная плотность тока катодного осаждения Ni(OH)₂ на стали 18Н12Х9Т в электролите (NiSO₄·7H₂O – 20, Ni(NO₃)₂·6H₂O – 5; H₃BO₃ – 25; pH 3,8–4,0) $i_{\text{катод}} = 0,5\text{--}1,0$ мА/см²; оптимальная активная масса Ni(OH)₂ – электрода в щелочном ЭК $m = 1\text{--}3$ мг/см². Предложен метод определения участия активного материала и выделения кислорода в электродном процессе Ni(OH)₂/NiOOH в зависимости от концентрации КОН в ЭК. В растворах КОН (1; 3; 6 моль/л) значительная часть тока в зарядном процессе расходуется на выделение кислорода. С помощью указанного метода определена оптимальная концентрация КОН в растворе ЭК, равная 0,1 моль/л, позволяющая получать разрядную емкость основного активного материала 427–457 Ф/г в интервале 0–0,65 В (относительно Ag/AgCl) при скорости развертки потенциала 10 мВ/с. Это равноценно суммарной емкости электродного процесса NiO, осажденного на углеродных нановолокнах, с неопределенной долей выделения кислорода в ЭК с электролитом КОН (1 моль/л) [6]. Величина емкости Ni(OH)₂ 2595 Ф/г в работе [11], очевидно, завышена, поскольку определена для образцов массой менее 0,6 мг кулонометрически при условии, что весь ток расходуется на преобразование Ni(OH)₂.

Установлено снижение разрядной емкости системы Ni(OH)₂/NiOOH при повышении температуры сушки синтезированного Ni(OH)₂ выше 150°C. Дополнительная анодная поляризация катодно осажденного на катоде Ni(OH)₂ позволяет стабилизировать разрядные характеристики полученной смеси Ni(OH)₂+NiO в процессе хранения. Определено, что лимитирующей стадией электродного процесса системы Ni(OH)₂/NiOOH в щелочной среде являются процессы массопереноса в твердой фазе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang Y., Xia Y. A New Concept Hybrid Electrochemical Supercapacitor: Carbon/LiMn₂O₄ Aqueous System. *Electrochem. Commun.* 2005, **7**, 1138–1142.
2. Malak A., Fic K., Lota G., Vix-Guterl C., Frackowiak E. Hybrid Materials for Supercapacitor Application. *J. Solid State Electrochem.* 2010, **14**, 811–816.
3. Rawikumar M.K., Niranjana E., Sundar Rajan A., Banerjee A., Gaffoor S.A., Shukla A.K. Electrical-energy Storage in Hybrid Ultracapacitors. *J. of the Indian Institute of Science.* 2009, **89**(4), 455–463.
4. Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Шембель Е.М. Синтез и электрохимические характеристики электролитических металлооксидных и металлосульфидных материалов для литиевых аккумуляторных систем. Днепропетровск: УГХТУ, 2008. С. 260.
5. Apostolova R., Kolomojets O., Tkachenko U., Shembel E. Electrolytic Sulfide Films in Electrochemical Capacitor. *Int. conf. ABA 2010: abstr. 11 th Advanced Batteries and Accumulators – ABA 2010.* Brno, 2010. P. 30–33.
6. Mao-Sung Wu and Min-Jyle Wang. Electrochemical Preparation of Highly Regulated Nickel Oxide Nanoflakes on Carbon Nanofiber for Electrochemical Capacitors. *J. Electrochem. Solid-State Lett.* 2010, **13**(1), A1–A3.
7. Gao B., Yuan C.-Z., Su L.-H., Chen L., Zhang X.-G. Nickel Oxide on Ultrasonically Pretreated Carbon Nanotubes for Supercapacitor. *J. Solid State Electrochem.* 2009, **13**(8), 1251–1257.
8. Xi Y.Y., Li D., Djuricic A.B., Xie M.H., Man K.Y.R. and Chan W.K. Hydrothermal Synthesis vs. Electrodeposition for High Specific Capacitance Nanostructured NiO Films. *J. Electrochem. Solid State Letters.* 2008, **11**(6), D56–D59.
9. Jae-Hun Kim, Soon Hyung Kang, Kai Zhu, Jin Young Kim, Nathan R. Neale and Arthur J. Frank. Ni-NiO Core-shell Inverse Opal Electrode for Supercapacitors. *Supplemen. Mater. (ESI) for Chem. Communic. Royal Soc. of Chem.* 2011, P. 1–3.
10. Srinivasan V. and Weidner J.W. An Electrochemical Route for Making Porous Nickel Oxide Electrochemical Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* 1997, **144**(8), L210–L213.

11. Guo-rui Fu, Zhong-ai Hu, Li-jing Xie, Xiao-qing Jin, Yu-long Xie, Yao-xian Wang, Zi-yu Zhang, Yu-ying Yang, Hong-ying Wu. Electrodeposition of Nickel Hydroxide Films on Nickel Foil and Its Electrochemical Performances for Supercapacitor. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2009, **4**, 1052–1062.
12. Bode H., Dehmelt K. and Witte J. Zur Kenntnis der Nickelhydroxidelektrode – I. Über das Nickel (II)-hydroxidhydrat. *Electrochim. Acta.* 1966, **11**(8), 1079–1087.
13. Barnard R., Randell C.F. and Tye F.L. Studies Concerning Charged Nickel Hydroxide Electrodes. I. Measurement of Reversible Potentials. *J. Appl. Electrochem.* 1980, **10**, 109.
14. Шембель Е.М., Апостолова Р.Д., Нагирный В.М. Электролитические оксиды никеля в электродах литиевых аккумуляторов. *Электрохимия.* 2004, **40**(1), 45–52.
15. Visscher W. and Barendrecht E. Investigation of thin-film α - and β -Ni(OH)₂ Electrodes in Alkaline Solutions. *J. Electroanal. Chem.* 1983, **154**, 69–80.

Поступила 18.07.11

Summary

Thin-layer electrolytic nickel hydroxide Ni(OH)₂ have been obtained from aqueous solution of nickel sulfate and nickel nitrate. Capacitor characteristics of Ni(OH)₂ have been investigated by cycling voltammetry on dependence synthesis technology parameters, thermal treatment and storage conditions of the deposits, KOH concentration, potential scanning rates and the relation with the parasitic process of oxygen evolution in electrochemical capacitor. It was established that KOH optimal concentration in solution of electrochemical capacitor equal to 0,1 M allows attain discharge capacity of the active material of 427–457 F/g. The additional anode polarization of deposited on the cathode Ni(OH)₂ stabilizes the discharge characteristics of the obtained Ni(OH)₂+NiO mixture at the storage processes. It was established that the mass transport process in solid state phase is the limited stage of the electrode process of Ni(OH)₂/NiOOH system in KOH environment.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГЕНЕРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В МДП-СТРУКТУРАХ С ДИЭЛЕКТРИКОМ НА ОСНОВЕ СВИНЦОВО-БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЁКОЛ

П.Б. Парчинский*, Л.Г. Лигай*, А.А. Насиров*, М.М. Алламбергенов**, К.А. Исмаилов**

*Национальный университет Узбекистана,
Вузгородок, г. Ташкент, 100174, Республика Узбекистан, pavelphys@mail.ru
**Каракалтакский государственный университет,
ул. Академика Ч. Абдирова, 1, г. Нукус, 742000, Республика Узбекистан

При помощи метода изотермической релаксации неравновесной ёмкости МДП-структуры исследованы генерационные характеристики границы раздела кремний–свинцово-боросиликатное стекло. Установлено, что величина поверхностного генерационного тока немонотонно зависит от температуры. Показано, что обнаруженная немонотонность может быть результатом наличия в общей величине поверхностного генерационного тока компоненты, связанной с наличием токов туннельной и туннельно-активационной перезарядки ловушечных центров, локализованных в стекле вблизи границы с кремнием, которая становится доминирующей при понижении температуры.

УДК 621.315.592

Применение легкоплавких свинцово-боросиликатных стёкол (СБС) для пассивации и герметизации поверхности кремния в процессе изготовления полупроводниковых приборов [1–5] вызывает интерес к исследованиям электрофизических характеристик границы раздела кремний–стекло. Одним из основных параметров, определяющих качество границы раздела полупроводник–диэлектрик, является темп процессов поверхностной генерации – рекомбинации, определяющий характер протекания неравновесных процессов в прилегающей к границе раздела области полупроводника. Одним из наиболее распространенных методов исследования генерационных характеристик границы раздела полупроводник–диэлектрик служит измерение скорости изменения значений неравновесной ёмкости области пространственного заряда (ОПЗ) полупроводника в процессе формирования инверсионного слоя у границы раздела при изменении значений поверхностного потенциала [6]. При этом режимы измерения могут быть выбраны таким образом, что скорость процесса формирования инверсионного заряда будет определяться только темпом процессов генерации неосновных носителей заряда на границе раздела полупроводник–диэлектрик и в прилегающей к этой границе ОПЗ полупроводника. В настоящей работе для исследования генерационных характеристик границы раздела Si–свинцово-боросиликатное стекло использовалась методика измерения процесса изотермической релаксации ёмкости МДП-структуры, предложенная в [7] и модифицированная авторами [8], позволяющая разделять вклады поверхностных генерационных токов и токов генерации в ОПЗ полупроводника и тем самым оценивать степень влияния процессов поверхностной генерации на ход неравновесных процессов в приповерхностной области Si.

Исследуемая граница раздела формировалась при нанесении СБС на поверхность Si при помощи электрофореза из суспензии, содержащей мелкодисперсную шихту стекла, с последующим оплавлением и отжигом. Температура оплавления составляла 680⁰С, время оплавления – 10 минут, температура отжига – 400⁰С, время отжига – 30 минут. Толщина получаемого стеклянного покрытия составляла $(2 \pm 0,2) \times 10^{-4}$ см. Состав и электрофизические свойства стекла соответствовали описанному в [9]. В целом процесс пассивации соответствовал стандартным технологическим режимам пассивации поверхности Si легкоплавкими стёклами. В качестве подложки использовались пластины кремния p типа проводимости с кристаллографической ориентацией <111> и удельным сопротивлением 60–80 Ом·см.

Для реализации метода изотермической релаксации ёмкости путём вакуумного напыления алюминиевого управляющего электрода площадью 0,01 см² на слой стекла создавались тестовые МДП-структуры. Измерения процесса релаксации неравновесной ёмкости полученных МДП-структур проводились в температурном интервале 0 ÷ -60⁰С при подаче на структуру, находящуюся в состоянии равновесия при напряжении инверсии U_0 , напряжения ΔU , переводящего структуру в

состояние более глубокой инверсии. Отметим, что использование такого режима измерений позволяет пренебречь вкладом, обусловленным перезарядкой поверхностных состояний, в изменение величины заряда инверсионного слоя [10]. Напряжение U_0 , соответствующее напряжению инверсии, определялось при помощи метода высокочастотных вольт-фарадных характеристик и составляло $32 \div -48$ В.

На рис. 1 представлены типичные релаксационные зависимости одной из исследованных структур, измеренные при различных значениях температуры для значений $\Delta U = 8$ В. На рис. 2 – те же зависимости, обработанные согласно [8] и построенные в координатах Q и W . Здесь величина W определяется как $W = h/h_m$, где h_m – толщина ОПЗ в начальный момент процесса релаксации, h – мгновенное значение толщины ОПЗ, а величина Q определяется как t/t^* , где t – текущее время процесса релаксации, а t^* – характерное время, определяемое как время, до которого процессы на границе раздела между ОПЗ и квазинейтральным объёмом полупроводника не оказывают существенного влияния на ход процесса релаксации неравновесной ёмкости. Оценки показывают, что в нашем случае в качестве t^* может быть выбрано время, при котором значение ёмкости $C(t) = 0,95C_{ст}$, где $C_{ст}$ – стационарное значение ёмкости в момент окончания процесса релаксации. Согласно [8] вид зависимостей Q от W определяется соотношением поверхностных j_s и объёмных j_v генерационных токов $\alpha(\alpha=j_s/j_v)$ и распределением генерационных центров в ОПЗ полупроводника $N_i(x)$. Как видно из рис. 2, зависимости Q от W изогнуты вниз, что согласно [11] свидетельствует о наличии профиля генерационных центров в ОПЗ полупроводника, соответствующих профилю обратной диффузии. Кроме того, необходимо отметить, что вид зависимостей Q от W определяется температурой, что, очевидно, связано с температурной зависимостью величины α .

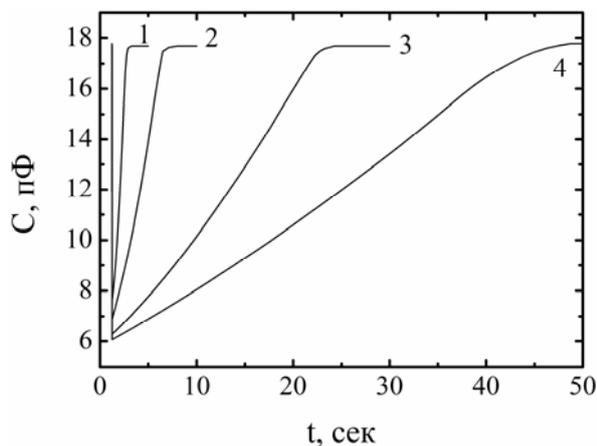


Рис. 1. Релаксация неравновесной ёмкости исследованных МДП-структур, определённая при различных температурах T , °С: 1 – 0; 2 – -20; 3 – -40; 4 – -60

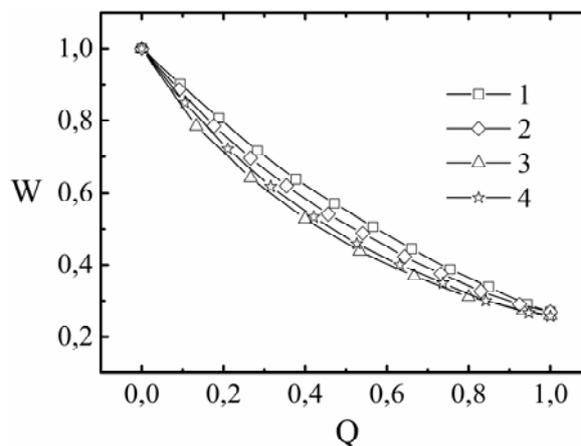


Рис. 2. Релаксационные зависимости неравновесной ёмкости МДП-структуры, построенные в координатах W и Q , при T , °С: 1 – 0; 2 – -20; 3 – -40; 4 – -60

Обработка представленных на рис. 2 зависимостей согласно методике, предложенной в работах [8, 10], показала, что профиль генерационных центров в ОПЗ полупроводника может быть приближенно описан формулой

$$N_i(x) = N_i(h_m)(1 - \operatorname{erf}(-x/h_m)), \quad (1)$$

где $N_i(h_m)$ – концентрация генерационных центров на границе раздела между неравновесной ОПЗ и квазинейтральным объёмом полупроводника, $x = 0$ – на границе раздела полупроводник–диэлектрик. Зависимость величины α от температуры, определённая с учётом наличия профиля распределения генерационных центров, представлена на рис. 3. Можно заметить, что эта зависимость носит немонотонный характер – при уменьшении температуры от 0°С до -40°С значения α уменьшаются от 1,35 до 1,1 в то время как при дальнейшем понижении температуры эти значения повышаются до 1,15. Данный вид зависимости α от T свидетельствует о том, что при понижении температуры от 0°С до -40°С поверхностные генерационные токи убывают быстрее, чем объёмные, в то время как при дальнейшем понижении температуры темп уменьшения поверхностных генерационных токов, напротив, несколько меньше, чем объёмные.

Рассмотрим теперь причины, обуславливающие различный вид температурных зависимостей поверхностных и объёмных генерационных токов. Согласно существующим представлениям [12] величины j_v и j_s определяются как

$$j_v = q \int_0^W G_v(x) dx, \quad (2)$$

$$j_s = q G_s, \quad (3)$$

где q – заряд электрона, W – толщина ОПЗ полупроводника, G_v и G_s – темпы объёмной и поверхностной генерации носителей заряда соответственно. Поскольку при заданном значении ΔU ширина ОПЗ практически не зависит от температуры, очевидно, что вид температурной зависимости величины α будет определяться температурными зависимостями величин G_v и G_s .

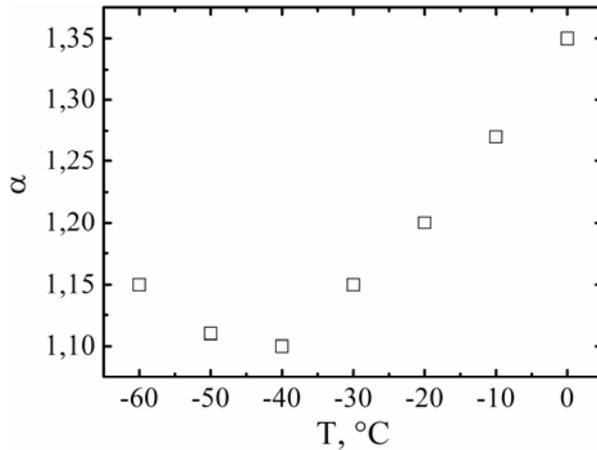


Рис. 3. Зависимость величины α от температуры, определённая в температурном интервале $0 \div -60^\circ\text{C}$

Темп генерации неосновных носителей через генерационный центр с энергией E_t и концентрацией N_t , лежащий в области пространственного заряда, определяется выражением

$$G_v = \frac{\gamma_n \gamma_p N_t n_i^2}{\gamma_n (n_1 + n) + \gamma_p (p_1 + p)}, \quad (4)$$

где γ_n и γ_p – коэффициенты захвата электронов и дырок соответственно, n_i – собственная концентрация носителей заряда, n и p – равновесные концентрации электронов и дырок в зоне проводимости и валентной зоне соответственно (при этом принимается во внимание, что равновесные концентрации носителей заряда в приповерхностной ОПЗ полупроводника отличаются от таковых в его объёме), n_1 и p_1 – концентрации носителей заряда в разрешенных зонах при совпадении уровня Ферми с уровнем генерационного центра E_t . Значения n_1 и p_1 определяются формулами

$$n_1 = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{kT}\right), \quad (5)$$

$$p_1 = N_v \exp\left(-\frac{E_t - E_v}{kT}\right), \quad (6)$$

где N_c и N_v – эффективная плотность состояний в зоне проводимости и валентной зоне соответственно, E_c – энергия дна зоны проводимости, E_v – энергия потолка валентной зоны, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. При наличии нескольких генерационных центров с энергиями E_{ij} и концентрациями N_{ij} суммарный темп генерации определяется как

$$G_v = \sum_i \frac{\gamma_{nj} \gamma_{pj} N_{ij} n_i^2}{\gamma_{nj} (n_{1j} + n) + \gamma_{pj} (p_{1j} + p)}. \quad (7)$$

Аналогичным образом можно определить и темп поверхностной генерации через поверхностный генерационный центр с энергией E_{ts} и концентрацией N_{ts} :

$$G_s = \frac{\gamma_n \gamma_p N_{ts} n_i^2}{\gamma_n (n_{1s} + p_s) + \gamma_p (p_{1s} + p_s)}. \quad (8)$$

Здесь n_s и p_s – поверхностные концентрации электронов и дырок, n_{1s} и p_{1s} – поверхностная концентрация носителей заряда при совпадении уровня Ферми с уровнем поверхностного генерационного центра. Поскольку поверхностные генерационные центры распределены по ширине запрещённой зоны непрерывным образом, суммарный темп поверхностной генерации определяется интегрированием

$$G_s = \int_{E_v}^{E_c} \frac{\gamma_n \gamma_p N_{ts}(E) n_i^2}{\gamma_n (n_{1s} + n_s) + \gamma_p (p_{1s} + p_s)} dE, \quad (9)$$

где $N_{ts}(E)$ – функция, описывающая распределение поверхностных генерационных центров по ширине запрещённой зоны; E_c – энергия дна зоны проводимости; E_v – энергия потолка валентной зоны.

При рассмотрении процессов генерации носителей заряда необходимо принять во внимание, что эффективность генерационного центра зависит от его энергии ионизации. Так, для объёмных генерационных центров процессы генерации наиболее эффективно будут протекать в таких центрах, где выполняются следующие условия:

$$p_1 \gg p \quad (10)$$

и

$$n_1 \gg n. \quad (11)$$

Ранее нами было показано [13], что в исследуемых структурах генерационные центры расположены вблизи середины запрещённой зоны Si. Легко показать, что для таких генерационных центров изменение температуры в пределах исследованного температурного интервала практически не изменяет ширину области (в пределах неравновесной ОПЗ полупроводника), в которой выполняются условия (10) и (11), что позволяет считать концентрацию генерационных центров в неравновесной ОПЗ полупроводника не зависящей от температуры. При этом вид температурной зависимости j_v будет определяться только температурной зависимостью величин n_i , n_1 и p_1 .

В случае поверхностных генерационных центров условия (9) и (10) можно заменить аналогичными:

$$p_{1s} \gg p_s, \quad (12)$$

$$n_{1s} \gg n_s. \quad (13)$$

При выбранном нами режиме измерений, когда структура находится в состоянии равновесия при напряжениях инверсии, условие (12) выполняется только для части поверхностных энергетических уровней, причём при заданном p_s энергетический интервал, в котором расположены такие уровни (а следовательно, и число таких уровней), тем больше, чем выше температура. Таким образом, число эффективных поверхностных генерационных уровней уменьшается с понижением температуры, что приводит к более быстрому убыванию темпа поверхностной генерации по сравнению с темпом объёмной генерации и, следовательно, к уменьшению значений α при понижении температуры измерений. Однако, как уже упоминалось ранее, такой вид зависимости $\alpha(T)$ наблюдается только в температурном интервале $0 \div -40^\circ\text{C}$, в то время как при температурах измерения $-40 \div -60^\circ\text{C}$ значения α , напротив, даже несколько уменьшаются с повышением температуры, что позволяет предположить наличие дополнительного механизма, определяющего вид зависимости $\alpha(T)$ в данной области температур.

На наш взгляд, немонотонность зависимости $\alpha(T)$ может быть объяснена следующим образом: ранее нами было показано, что величина поверхностных генерационных токов определяется не только процессами генерации носителей заряда через поверхностные генерационные центры, но также и процессами обмена носителей заряда между разрешенными зонами полупроводника и ловушечными центрами, локализованными в области диэлектрика, прилегающей к границе раздела. Тогда величина j_s будет определяться как

$$j_s = j_{ss} + j_d = q(G_s + G_d), \quad (14)$$

где j_{ss} – величина токов, обусловленных генерацией через поверхностные центры; j_d – величина токов, обусловленных перезарядкой ловушечных центров в диэлектрике; G_d – величина, характеризующая темп процессов обмена носителями заряда между полупроводником и ловушечными центрами в диэлектрике.

Процессы перезарядки ловушечных центров в диэлектрике носят туннельный и туннельно-активационный характер, и, следовательно, величина G_d не зависит или слабо зависит от температу-

ры, в то время как величина G_s согласно формулам (8) и (9) убывает с температурой пропорционально n_i (и даже несколько быстрее, если учитывать уменьшение числа эффективных поверхностных генерационных центров). В области температур $-40 \div 0^\circ\text{C}$ вклад j_d в величину j_s мал, и температурная зависимость величины j_s определяется температурной зависимостью темпа процесса поверхностной генерации. Однако при понижении температуры вклад процессов перезарядки ловушечных центров в диэлектрике в поверхностные генерационные токи становится сравнимым с вкладом процессов поверхностной генерации, что приводит к ослаблению температурной зависимости величины j_s и, как следствие, к изменению характера зависимости $\alpha(T)$ в области температур $-40 \div -60^\circ\text{C}$.

Таким образом, в результате проведённых исследований процесса релаксации неравновесной ёмкости МДП-структур установлено, что величина поверхностных генерационных токов и токов генерации неосновных носителей заряда в ОПЗ полупроводника зависит от температуры различным образом. Такие различия являются следствием того, что величина поверхностных генерационных токов определяется как темпом процесса генерации носителей заряда через поверхностные генерационные центры, так и темпом процессов обмена носителями заряда между ловушечными центрами, локализованными в области стекла, прилегающей к границе раздела с полупроводником, и разрешёнными зонами полупроводника. При этом процессы перезарядки ловушечных центров в стекле носят туннельный или туннельно-активационный характер и их скорость слабо зависит от температуры, поэтому их вклад в величину поверхностных генерационных токов увеличивается с понижением температуры. В области температур $0 \div -40^\circ\text{C}$, когда величина токов, обусловленных процессами перезарядки ловушечных центров в стекле, мала, поверхностные генерационные токи убывают с понижением температуры быстрее, чем объёмные, что связано с тем, что при выбранном нами режиме измерений понижение температуры сопровождается уменьшением числа эффективных генерационных центров на границе раздела полупроводник–стекло. Напротив, в области более низких температур объёмные генерационные токи убывают быстрее поверхностных, ослабление температурной зависимости которых обусловлено тем, что темп процессов перезарядки ловушечных центров в диэлектрике становится по своей величине сравним с темпом процессов поверхностной генерации. В заключение отметим, что, поскольку температура, при которой наблюдается изменение характера температурной зависимости поверхностных генерационных токов, зависит от темпа обмена носителями заряда между разрешёнными зонами полупроводника и объёмом диэлектрика, а следовательно, и от концентрации ловушечных центров в диэлектрике, измерения температурной зависимости процессов релаксации неравновесной ёмкости МДП-структур могут быть использованы для оценки качества диэлектрических покрытий, наносимых на поверхность полупроводника.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shimbo M., Furukawa K., Tanzawa K., Fukada K. Surface Charge Studies on Lead – Borosilicate Glass Contain Trace Sodium. *J. Electrochem. Soc.* 1987, **134**(1), 156–160.
2. Пичугин И.Г., Таиров Ю.М. *Технология полупроводниковых приборов*. М.: Высшая школа, 1984. 228 с.
3. Vlasov S.I. and Saparov F.A. Effect of Pressure on the Electric Properties of Passivating Coatings Based on Lead Borosilicate Glasses. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2011, **47**(4), 338–339.
4. Власов С.И., Овсянников А.В., Заверюхин Б.Н. Влияние ультразвуковой обработки на генерационные характеристики границы раздела полупроводник–стекло. *Письма в ЖТФ*. 2009, **35**(7), 41–45.
5. Vaccaro S. Monica, Sharma G., Thind K.S., Singh D., Cecillia A. Analysis of Structural Modifications in γ Irradiated PbO-B₂O₃-SiO₂ Glasses by FTIR Spectroscopy. *Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. B*. 2007, **260**(2), 613–618.
6. Kang J.S., Schroder D.K. The Pulsed MIS Capacitor. *Phys.St.Sol.(a)*. 1985, **89**(13), 13–43.
7. Zerbst M. Relaxation Effekte an Halbleiter-isolator Grenzflächen. *Z. Angew. Math. Phys.* 1966, **22**(1), 3039–3046.
8. Зайнабидинов С.З., Власов С.И., Насиров А.А. *Неравновесные процессы на границе раздела полупроводник – диэлектрик*. Ташкент: Изд-во университета, 1995. 112 с.
9. Власов С.И., Парчинский П.Б., Олматов Б.А. Плотность поверхностных состояний на границе раздела кремний–свинцово-боросиликатное стекло. *Неорганические материалы*. 2000, **36**(5), 608–610.
10. Берман Л.С., Лебедев А.А. *Ёмкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках*. Л.: Наука, 1981. 176 с.

11. Берман Л.С., Абдурахманов К.П., Власов С.И., Зинчик Ю.С., Котов Б.А., Санин К.В. Исследование остаточных глубоких центров в приборах с переносом заряда. *Известия АН УзССР. Серия физ.-мат. наук.* 1980, (5), 55–58.
12. Чистов Ю.С., Сыноров В.Ф. *Физика МДП-структур*. Воронеж: Издательство ВГУ, 1989. 224 с.
13. Парчинский П.Б., Власов С.И. Генерационные характеристики границы раздела кремний – свинцово-боросиликатное стекло. *Микроэлектроника*. 2001, **30**(6), 201–204.

Поступила 05.07.11

После доработки 26.09.11

Summary

The generation properties of the silicon – lead-borosilicate glass interface are studied by the method of pulsed MIS capacitor. It was shown that surface generation current nonmonotonically depends on temperature. This nonmonotonic dependence may be the result of tunnel and tunnel activated current from traps states in lead-borosilicate glasses localized close to the silicon-glass interface which contributes to the total surface generation current and becomes dominant with decreasing temperature.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВОВ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТОКОМ НА ПРОЦЕСС ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

А.В. Иванов, А.В. Синчук, А.С. Рубан

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

Показано, что наряду с силой тока в импульсе напряжение на емкостном накопителе, емкость накопителя, индуктивность разрядного контура и тип электродной системы являются важными технологическими параметрами, определяющими характер электровихревых течений, величину магнитного давления и скорости перемешивания жидкого металлического проводника при пропускании через него импульсного тока. Наиболее эффективной среди исследованных электродных систем для обработки цилиндрического проводника считается система «острие – острие», обеспечивающая интенсивное перемешивание расплава, благоприятную структуру и улучшенный комплекс механических свойств сплавов после кристаллизации.

УДК 537.528: 669.017.16

ВВЕДЕНИЕ

В металлургической промышленности и литейном производстве достаточно широко распространены различные технологии с применением больших электрических токов, протекающих через ванну расплава. Типичным примером является пропускание через расплав, находящийся в разливочном ковше или изложнице, импульсного тока, который, в отличие от постоянного или переменного тока, достигает десятков и сотен килоампер. Использование таких токов, а также наличие нескольких токоподводов к расплаву приводит к формированию в нем непотенциальных электромагнитных полей и протеканию ряда физико-химических процессов, которые могут оказывать значительное влияние на состояние расплава. Например, при неоднородном растекании тока в замкнутом объеме проводящей жидкости электромагнитная сила, возникающая как результат взаимодействия тока с собственным магнитным полем, приобретает вихревой характер и, уравниваясь силами гидродинамического происхождения, инициирует в расплаве электровихревые течения (ЭВТ). Именно с ЭВТ, а не с электродиффузией химических элементов, скорость которой крайне мала, связывают перемешивание расплава в ванне, а значит, и получение качественного однородного продукта.

Активное изучение ЭВТ и электромагнитных сил, воздействующих на ванну расплава при электродуговом и электрошлаковом переплаве, началось в 50–60-х годах прошлого века [1, 2]. Теоретические и экспериментальные исследования этого явления при прохождении постоянного тока через проводник рассмотрены в работе [3]. В частности, установлено, что в отсутствие внешнего магнитного поля основное влияние на характер ЭВТ оказывают сила тока и геометрические условия его растекания в объеме жидкости (геометрия жидкого проводника, расстояние между электродами, плотность и вязкость расплава). В настоящее время ЭВТ изучаются преимущественно в процессах, происходящих в плавильных агрегатах [4], и крайне редко (например, в [5]) – применительно к внепечной обработке расплава. Анализ современных публикаций, где представлены результаты обработки расплавов импульсным током, не позволяет однозначно определить роль ЭВТ. Между тем при протекании через проводник кратковременного мощного импульса тока, когда, в отличие от постоянного тока, Джоулев нагрев и электродиффузия сведены к минимуму, объемные электромагнитные силы и вихревые течения могут быть ключевыми механизмами в изменении состояния жидкого проводника.

Ранее в работе [6] нами показано, как ЭВТ возникают во время обработки цилиндрических емкостей с расплавом разрядными импульсами тока с амплитудой I_{max} от 4 до 6,5 кА. Происходит это из-за концентрации электромагнитного поля в характерных областях проводника – стыках стенок и приэлектродных зонах (использована электродная система «острие-острие»), где имеют место скачки магнитного давления порядка 1 атм. На примере этой же электродной системы показано, что ЭВТ определяется не только силой импульсного тока, но и такими параметрами, как частота тока в импульсе, длительность импульса и геометрия проводника [7]. Однако возможности управлять характером ЭВТ этим не ограничиваются, так как метод обработки расплавов импульсным током (в част-

ности, периодически повторяющимися разрядными импульсами микросекундной длительности, источником которых является высоковольтный генератор импульсных токов с емкостным накопителем) позволяет варьировать множество других параметров (энергия в импульсе, частота следования импульсов, скважность, его форма, спектр и т.д.).

Цель данной работы – путем математического моделирования определить влияние электрических параметров разрядной цепи и типа электродной системы на ЭВТ в жидком алюминиевом проводнике цилиндрической формы и получить экспериментальные результаты, подтверждающие эффективность перемешивания расплава при обработке периодически повторяющимися импульсами.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Как и в работе [7], рассматривается процесс прохождения одиночного импульса с частотой колебаний тока порядка 10^5 Гц по жидкому алюминиевому проводнику при температуре 700°C . Проводник имеет форму цилиндра высотой $H_0 = 100$ мм и радиусом $R_0 = 40$ мм. Форма импульса тока $I(t)$ задается в виде затухающей синусоиды:

$$I(t) = \frac{U_0}{\sqrt{\frac{L}{C}}} \cdot e^{(-R/2L)t} \cdot \sin(\omega \cdot t), \quad (1)$$

где U_0 – напряжение заряда конденсаторной батареи, В; C – емкость конденсаторной батареи, мкФ; L – индуктивность разрядного контура, мкГн; R – активное сопротивление разрядного контура, Ом; ω – круговая частота импульса тока, рад·с $^{-1}$.

Напряженность магнитного поля H_φ находим из уравнения Максвелла, записанного в цилиндрической системе координат (Z, r, φ) :

$$\mu_0 \mu \frac{\partial H_\varphi}{\partial t} + \nabla \times (\sigma^{-1} (\nabla \times H_\varphi - \mathbf{J}^e) - \mathbf{v} \times (\mu_0 \mu H_\varphi)) = 0, \quad (2)$$

где ∇ – оператор Гамильтона; \mathbf{v} – скорость объекта, м/с; \mathbf{J}^e – плотность наведенных токов, А/м 2 ; μ_0 – магнитная постоянная, $4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м; μ – относительная магнитная проницаемость, $\mu = 1$; σ – удельная проводимость металла (Ом·м) $^{-1}$.

Величину магнитного давления P_m определяем из выражения

$$P_m(t, r) = \frac{\mu_0 \mu H_\varphi^2(t, r)}{2}. \quad (3)$$

Гидродинамические поля в проводнике определим путем численного решения уравнения Навье–Стокса для несжимаемой жидкости при $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} + \gamma \Delta \mathbf{v} - \frac{1}{\rho} \nabla P_m + \frac{\mathbf{F}_{эм}}{\rho}, \quad (4)$$

где $\mathbf{F}_{эм}$ – электромагнитная сила, Н; Δ – оператор Лапласа; γ – коэффициент кинематической вязкости, м 2 /с; ρ – плотность расплава, кг/м 3 .

Примем, что плотность сторонних токов $\mathbf{J}^e = 0$ и на оси $Z H_\varphi = 0$. Зададим начальные условия:

$$H_\varphi|_{t=0} = 0; \quad I|_{t=0} = 0; \quad \mathbf{v}|_{t=0} = 0.$$

Рассмотрим три наиболее технологичные электродные системы, с помощью которых производится токоподвод к жидкому проводнику.

Электродная система «острие–острие» (рис. 1,а) – система для обработки расплава в емкости, выполненной из непроводящего материала. Состоит из верхнего погружаемого электрода и нижнего неподвижного противоэлектрода с равными радиусами $R_e = 2$ мм. Материал электродов – медь.

Электродная система «острие–плоскость» (рис. 1,б) – система для обработки расплава в емкости с футерованными непроводящими боковыми стенками. Роль противоиэлектрода выполняет открытое металлическое дно емкости ($R_e = R_0 = 40$ мм).

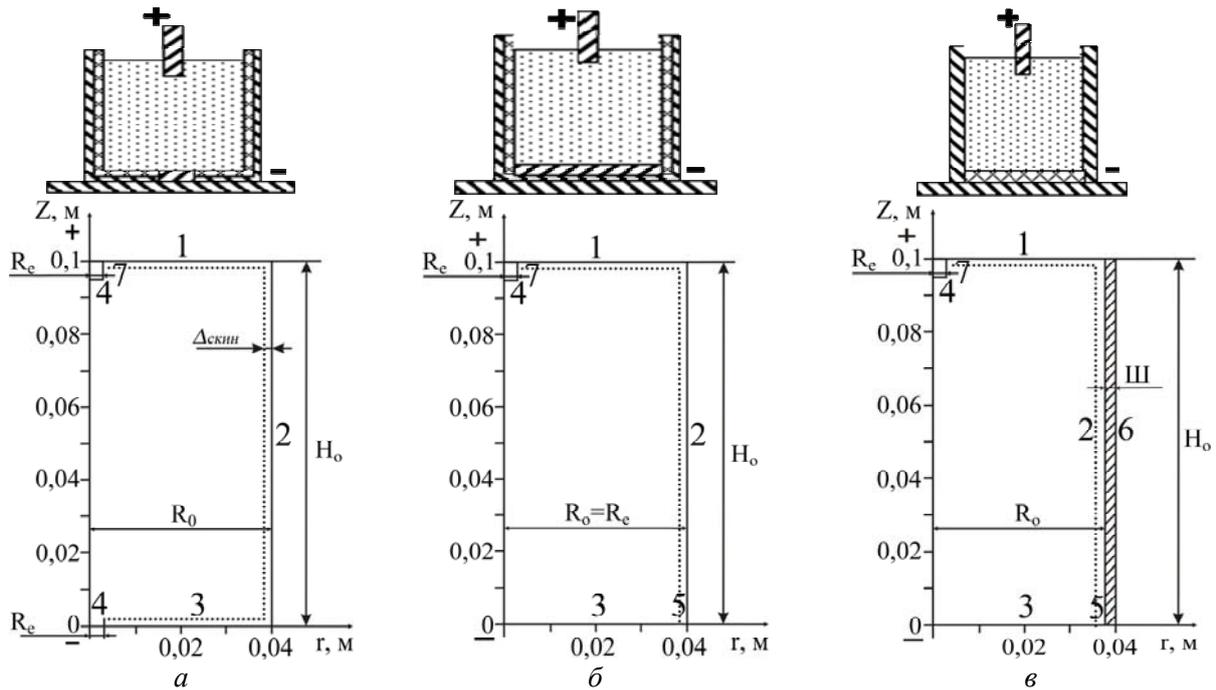


Рис. 1. Геометрическая модель жидкометаллического проводника: а – «острие–острие»; б – «острие–плоскость»; в – «острие–стенки». 1 – зеркало расплава; 2 – внешняя боковая поверхность проводника; 3 – нижняя торцевая стенка проводника; 4 – электрод и противоелектрод; 5 – область стекания тока; б – внешняя боковая стенка проводящей емкости; 7 – боковая поверхность электрода; Ш – проводящая стенка емкости толщиной 0,005 м

Электродная система «острие–стенки» (рис. 1,в) – система для обработки расплава в емкости с проводящими боковыми стенками и изолированным внутри дном.

Приняв, что погружаемый в расплав верхний электрод может быть изолированным и неизолированным по боковой поверхности, зададим граничные условия согласно табл. 1.

Таблица 1. Граничные условия

Область	«Острие–острие»	«Острие–плоскость»	«Острие–стенки»
1	$H_\varphi = \frac{I(t)}{2 \cdot \pi \cdot r}$	$H_\varphi = \frac{I(t)}{2 \cdot \pi \cdot r}$	$H_\varphi = \frac{I(t)}{2 \cdot \pi \cdot r}$
2	$H_\varphi = \frac{I(t)}{2 \cdot \pi \cdot R_0}$	$H_\varphi = \frac{I(t)}{2 \cdot \pi \cdot R_0}$	$H_\varphi = \frac{I(t)}{2 \cdot \pi \cdot R_0}$
3	$H_\varphi = \frac{I(t)}{2 \cdot \pi \cdot r}$	$H_\varphi = 0$	$\mathbf{n} \times \mathbf{E} = 0^{**}$
4	$H_\varphi = \frac{I(t) \cdot r + \Delta_{скин}}{2 \cdot \pi \cdot R_e^2 \cdot \Delta_{скин}}$	$H_\varphi = \frac{I(t) \cdot r}{2 \cdot \pi \cdot R_e^2}$	$H_\varphi = \frac{I(t) \cdot r}{2 \cdot \pi \cdot R_e^2}$
5	–	$H_\varphi = \frac{I(t) \cdot (r - R_0 + \Delta_{скин})}{2 \cdot \pi \cdot R_0 \cdot \Delta_{скин}}$	$H_\varphi = \frac{I(t) \cdot (r - (R_0 + Ш) + \Delta_{скин})}{2 \cdot \pi \cdot (R_0 + Ш) \cdot \Delta_{скин}}$
6	–	–	$H_\varphi = \frac{I(t)}{2 \cdot \pi \cdot (R_0 + Ш)}$
7*	$H_\varphi = 0$	$H_\varphi = 0$	$H_\varphi = 0$

*Изолированная боковая поверхность погружного электрода.

** \mathbf{E} – напряженность электрического поля; \mathbf{n} – нормаль.

Выбрав в качестве некоторой исходной точки значения $U_0 = 30$ кВ; $C = 1$ мкФ; $L = 2$ мкГн, при которых в работе [6] нами получены положительные изменения структуры и свойств алюминиевого сплава, проанализируем влияние на ЭВТ параметров разрядного контура, изменяющихся в пределах: $U_0 = 10\text{--}50$ кВ; $C = 0,25\text{--}5$ мкФ; $L = 1\text{--}8$ мкГн. Указанный диапазон без особых сложностей реализуется экспериментально существующими источниками и задает импульсы тока с I_{max} от 3,5 до 80 кА и $\omega \approx (160\text{--}1900) \cdot 10^3$ рад·с⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Численное решение уравнений производилось с помощью пакета мультифизического моделирования Comsol 3.3. На рис. 2 для различных электродных систем с неизолированным погружным электродом представлены векторные изображения ЭВТ, возникающие в жидком проводнике в тот момент, когда разрядный ток достигает первого максимума $I_{max} = 21$ кА (U_0 , C и L взяты для исходной точки). Отмечается схожий характер ЭВТ для электродных систем «острие–плоскость» и «острие–стенки», образующих одноконтурное поле в основном, центральном, объеме проводника и периферийные зоны с хаотическим распределением скоростей. Для электродной системы «острие–острие» наблюдается двухконтурное поле скоростей течений с двумя противоположно направленными потоками в центральной части проводника, ограниченными периферийной зоной с хаотическим распределением скоростей. Эти потоки устремлены к центральному сечению проводника, в котором они сходятся, и далее жидкость движется в радиальном направлении. Турбулентность особенно сильно выражена вблизи остриевых электродов, где напряженность электрического и магнитного полей максимальна, и в зонах, где действуют разнонаправленные силы $F_{эм}$, то есть в углах цилиндрического проводника. Исходя из максимальных значений скорости движения в центральном диаметральной сечении проводника $v_{ц}$ и максимальных значений скорости движения жидкости в скин-слое v_{Δ} (табл. 2), определенных расчетным путем, можно также полагать, что именно электродной системой «острие–острие» обеспечивается наиболее интенсивное перемешивание расплава. Следовательно, применяемая электродная система не только выполняет функцию токоподвода, но и является важным технологическим параметром, с помощью которого можно управлять характером ЭВТ в расплаве.

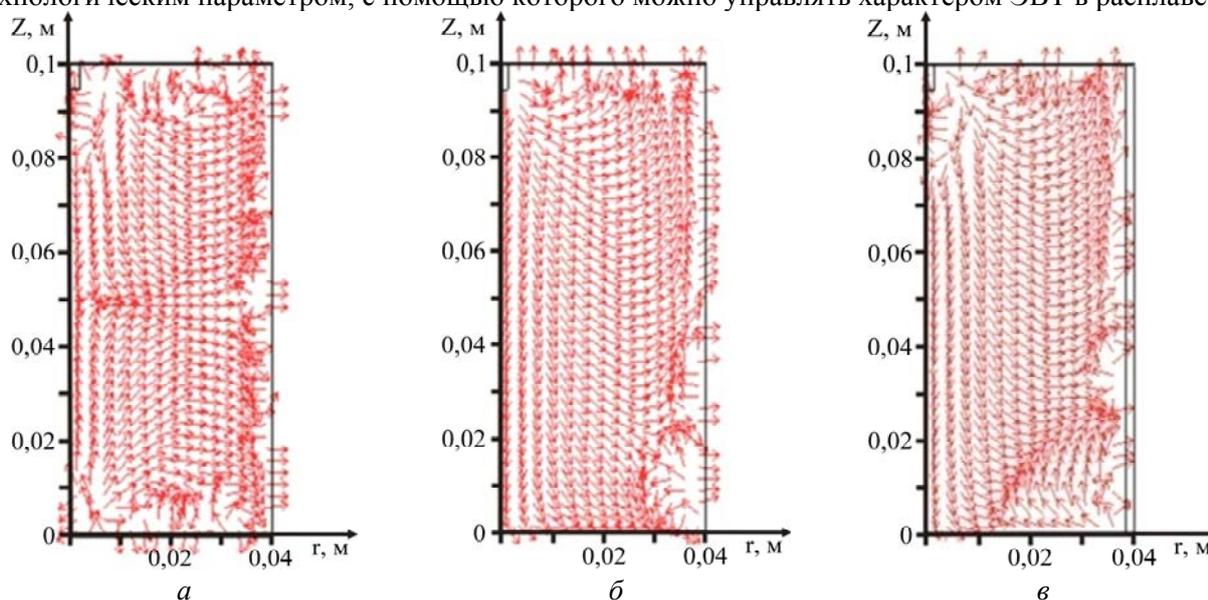


Рис. 2. Поля скоростей в жидкометаллическом проводнике в момент достижения током первого максимума (неизолированный погружной электрод; $U_0 = 30$ кВ; $C = 1$ мкФ; $L = 2$ мкГн): а – «острие–острие»; б – «острие–плоскость»; в – «острие–стенки»

Таблица 2. Максимальные скорости течений в центральном диаметральной сечении $v_{ц}$ и в скин-слое v_{Δ} ($U_0 = 30$ кВ; $C = 1$ мкФ; $L = 2$ мкГн)

Электродная система	Неизолированный погружной электрод			Изолированный погружной электрод		
	«острие–острие»	«острие–плоскость»	«острие–стенки»	«острие–острие»	«острие–плоскость»	«острие–стенки»
$v_{ц}$, м/с	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,66 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$2,14 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$
v_{Δ} , м/с	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$1,44 \cdot 10^{-3}$	$2,28 \cdot 10^{-3}$	$6,24 \cdot 10^{-4}$	$1,42 \cdot 10^{-3}$

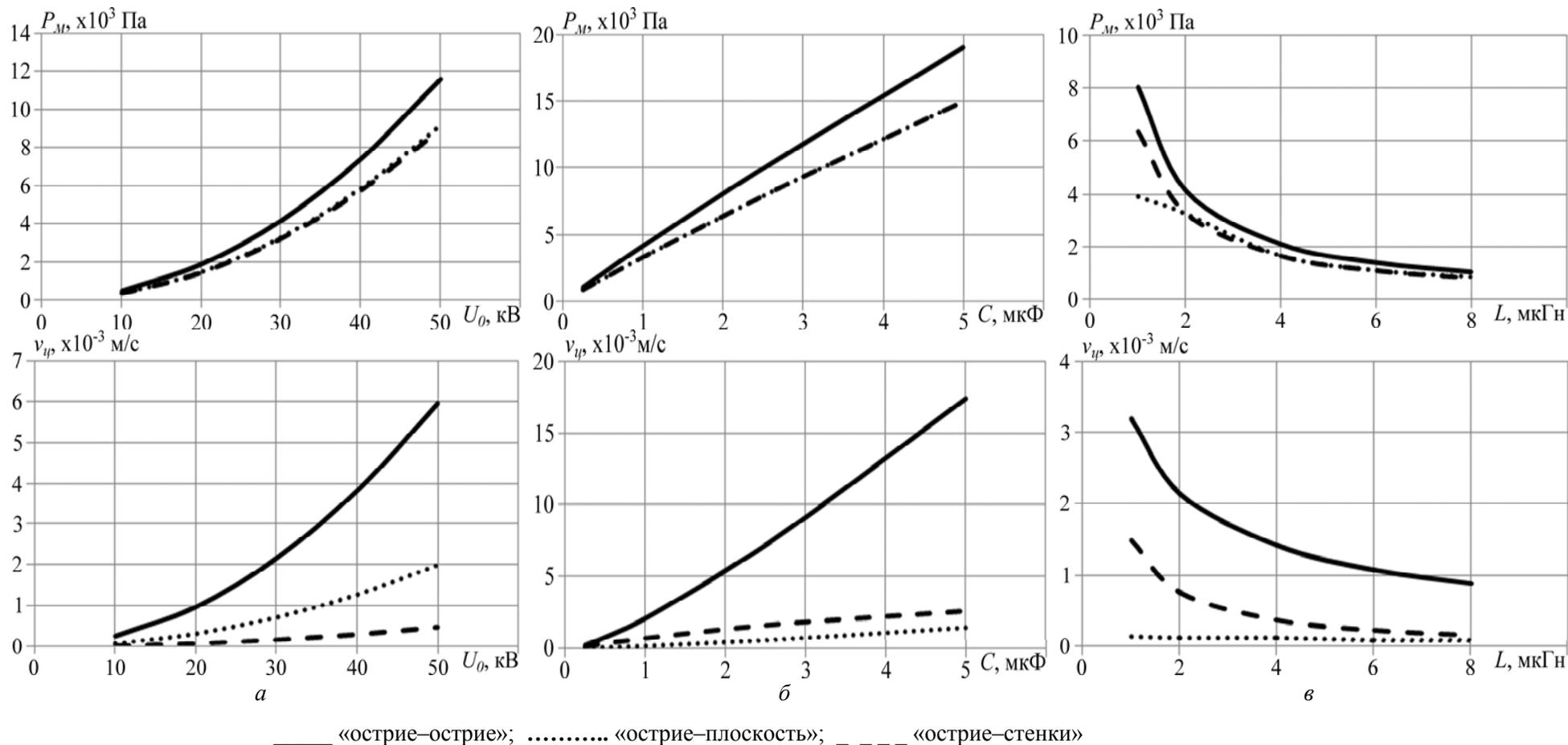


Рис. 3. Магнитное давление на боковой поверхности и максимальные скорости течений в центральном диаметральной сечении жидкометаллического проводника в момент достижения током первого максимума в зависимости от параметров разрядного контура: а – $C = 1$ мкФ и $L = 2$ мкГн; б – $U_0 = 30$ кВ и $L = 2$ мкГн; в – $U_0 = 30$ кВ и $C = 1$ мкФ

На рис. 3 приведены зависимости максимального магнитного давления на боковую поверхность цилиндрического проводника и максимальных скоростей движения в центральном диаметральном сечении проводника от параметров разрядного контура U_0 , L , C (в момент, соответствующий первому максимуму тока в импульсе). Как и сила тока в импульсе, магнитное давление и скорости ЭВТ находятся в прямо пропорциональной зависимости от напряжения на накопителе и емкости и в обратно пропорциональной зависимости от индуктивности разрядного тока. Можно видеть, что варьирование напряжением зарядки накопителя и емкостью накопителя позволяет существенно изменять магнитное давление и скорости ЭВТ в расплаве (для электродной системы «острие–острие» – в 10 раз и более). Варьирование индуктивностью L изменяет магнитное давление и скорости ЭВТ в гораздо более узком диапазоне, что допускает возможность увеличения индуктивности разрядного контура за счет удлинения токоподводящих проводов к расплаву без «ущерба» для процессов перемешивания. Напомним также, что в соответствии с полученными нами ранее в работе [7] данными ЭВТ существенно зависят от того, каким набором U_0 , L , C реализуется одна и та же сила тока в импульсе. Импульсы, сформированные за счет изменения емкости или индуктивности при неизменном напряжении, влекут за собой изменение частоты тока, следовательно, ширины скин-слоя $\Delta_{скин}$. Таким образом, несмотря на существующую взаимосвязь (см. соотношение (1)), U_0 , L , C и I_{max} являются технологическими параметрами, независимо определяющими характер ЭВТ.

Диаграмма, представленная на рис. 4, позволяет наблюдать влияние на скорость ЭВТ глубины погружения неизолированного верхнего электрода в расплав h , за счет которой также можно в несколько раз увеличить скорость перемешивания. При этом в различных электродных системах проявляется принципиально различный характер зависимостей $v_i(h)$. Возможно, это связано с изменением условий растекания тока, когда с увеличением глубины погружения электрода увеличивается доля тока, проходящего через его боковую неизолированную поверхность. Косвенно это предположение можно подтвердить, анализируя поля скоростей в проводнике с изолированным погружным электродом (рис. 5) и данные табл. 2. Как видно из рис. 5, изоляция погружного электрода не вносит принципиальных изменений в картины ЭВТ – в электродной системе «острие–острие» поле остается двухконтурным, в других системах – одноконтурным. Однако при отсутствии протекания тока через боковую поверхность электрода становятся более очерченными контуры течений, в пределах которых меняется направление движения жидкости на противоположное, и не столь выраженными, как в случае неизолированного электрода, периферийные хаотические течения. Расчеты показывают также, что в системах с изолированным электродом значения v_i несколько выше, а скорости периферийных течений v_{Δ} , наоборот, меньше по сравнению с системами с неизолированным электродом. Но в конечном итоге принятие решения о необходимости изоляции электрода должно быть сопряжено с поиском подходящих высокотемпературных изоляционных материалов.

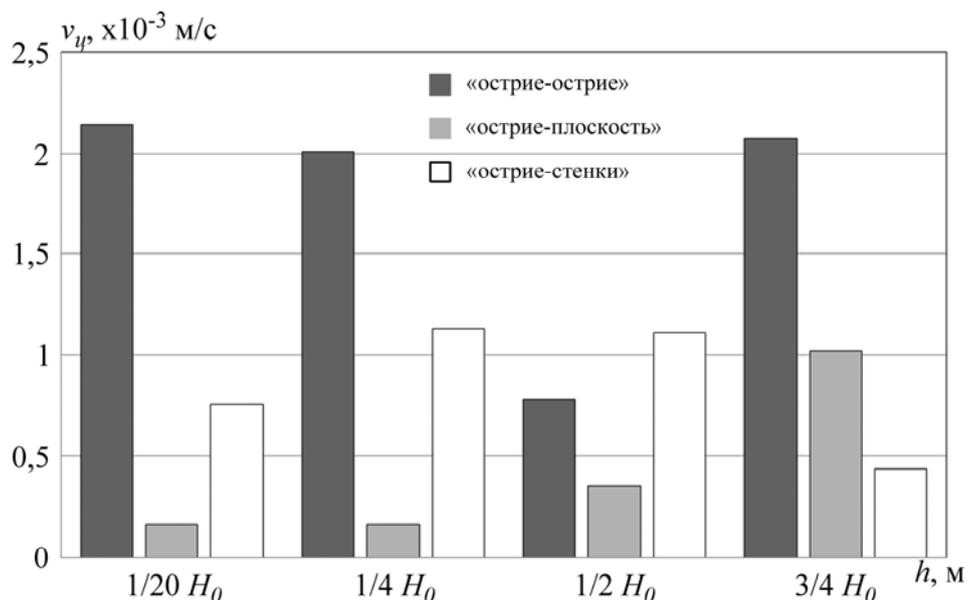


Рис. 4. Зависимость максимальной скорости течений в центральном диаметральном сечении в момент достижения током первого максимума от глубины погружения электрода (электродная система «острие–острие»; неизолированный погружной электрод; $U_0 = 30$ кВ; $C = 1$ мкФ; $L = 2$ мкГн)

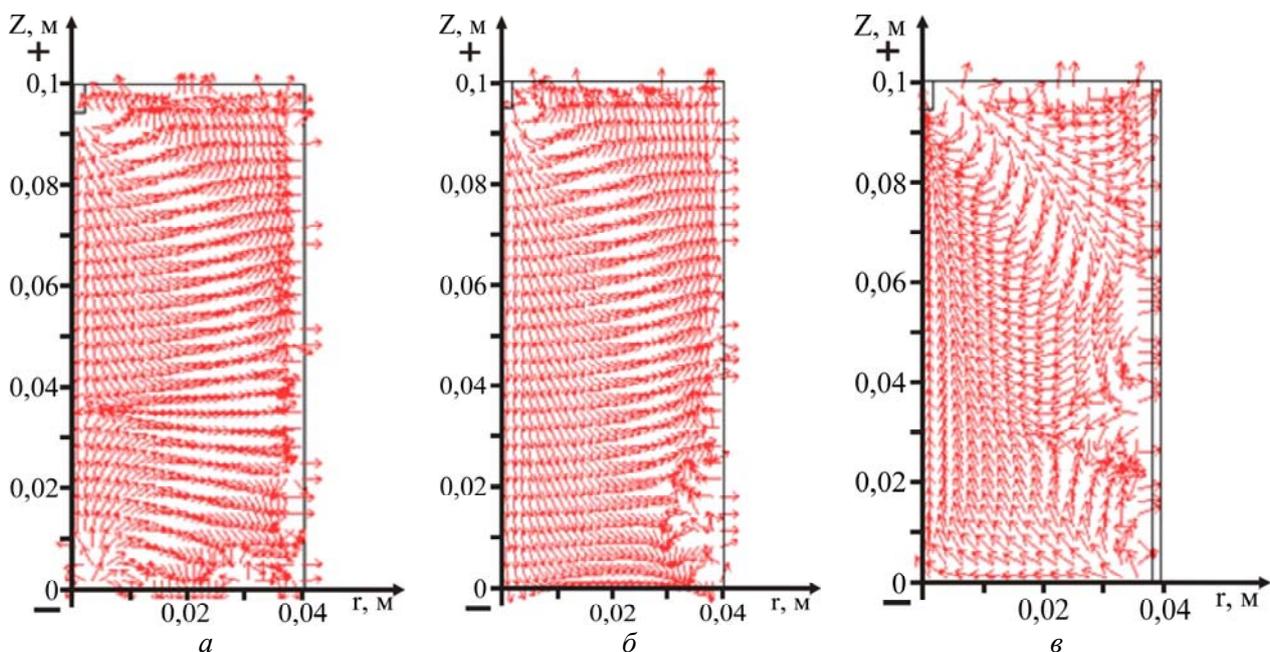


Рис. 5. Поля скоростей в жидкометаллическом проводнике в момент достижения током первого максимума (изолированный погружной электрод; $U_0 = 30$ кВ; $C = 1$ мкФ; $L = 2$ мкГн): а – «острие–острие»; б – «острие–плоскость»; в – «острие–стенки»

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В ходе экспериментальных исследований оценивали влияние напряжения зарядки накопителя U_0 как одного из самых значащих по воздействию на ЭВТ технологических параметров и типа электродной системы на характеристики проводника, закристаллизовавшегося после пропускания импульсного тока. При этом исходили из металлургических представлений, что из хорошо перемешанной жидкости образуется макроскопически изотропная и однородная по химическому составу структура. Наряду с измельчением зерна твердого раствора это обеспечивает понижение содержания водорода, повышение плотности литого металла и улучшение механических свойств.

Таблица 3. Характеристики сплава АК9 ($C = 1$ мкФ, $L = 2$ мкГн), электродная система «острие–острие»

U_0 , кВ	Предел прочности σ_b , МПа	Относительное удлинение δ , %	Средний диаметр макрозерна D , мкм
Без обработки	150	2	42
14	150	5	41
20	165	5	40
30	190	6	36,5

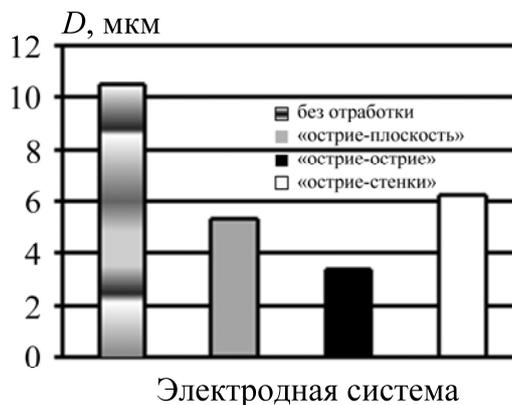


Рис. 6. Диаметр макрозерна в сплаве АК7 ($U_0 = 30$ кВ, $C = 1$ мкФ, $L = 2$ мкГн)

Соблюдая условия, принятые при математическом моделировании, обрабатывали алюминиевые расплавы АК9 и АК7, физические характеристики которых (удельную проводимость, плотность, вязкость) можно считать одинаковыми. Импульсы тока пропускали с частотой 2 Гц в течение 1 минуты.

В табл. 3 и на рис. 6 приведены характеристики структуры и свойств сплавов, которые дают представление об эффективности импульсной электротокковой обработки. Видно, как зеренная структура и механические свойства сплавов улучшаются с увеличением U_0 , то есть с ростом силы тока в импульсе. И предпочтительной в этом отношении является электродная система «острие–острие», что косвенно подтверждает результаты моделирования ЭВТ.

ВЫВОДЫ

Отмечено, что электрические параметры разрядной $R-L-C$ цепи и системы токоподвода к расплаву являются управляемыми технологическими параметрами, с помощью которых можно реализовать контролируемый процесс перемешивания проводящей жидкости при пропускании через нее импульсов тока. С одной стороны, это определяет широкие технологические возможности метода импульсной токовой обработки реальных литейных расплавов: интенсификацию ЭВТ в стационарной емкости для перемешивания за счет наращивания электрических параметров и за счет варьирования электродными системами при определенных электрических параметрах, например если энергетические возможности источника тока ограничены. С другой стороны, возникает задача сведения множества влияющих на ЭВТ параметров к единому универсальному, использование которого позволит принимать оптимальные решения для эффективной обработки расплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марков Н.А., Чердовских П.П. Распределение электрического тока в ванне дуговой печи. М.; Л.: Энергия, 1966. 104 с.
2. Мошняга В.Н., Шарамкин В.И. Экспериментальное исследование электровихревого течения в цилиндрической емкости. *Магнитная гидродинамика*. 1980, (1), 77–80.
3. Бояревич В.В., Фрейберг Я.Ж., Шилова Е.И., Щербинин Э.В. *Электровихревые течения*. Рига: Зинатне, 1985. 315 с.
4. Казак О.В., Семко А.Н. Электровихревые течения в осесимметричных сталеплавильных печах постоянного тока с подовым электродом. *Вестник Донецкого национального университета. Сер. А: Природничі науки*. 2010, (2), 116–122.
5. Жилин В. М., Ивочкин Ю. П., Оксман А.А. Исследование тепловых и гидродинамических эффектов, сопровождающих растекание электрического тока в объеме жидкого металла. *VI Minsk International Heat and Mass Transfer for UM MIF 2008. Proceedings*. (Minsk, May 19–23, 2008). Minsk, 2008. P. 9–16.
6. Борисов Г.П., Цуркин В.Н., Синчук А.В., Иванов А.В. О высоковольтной электроимпульсной обработке расплава. *Металлургия машиностроения*. 2010, (5), 33–39.
7. Ivanov A.V., Sinchuk A.V. and Bogoslavskaya A.S. A Study of the Electromagnetic and Hydrodynamic Processes in a Liquid-metal Conductor Exposed to Current Pulses. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2011, **48**(1), 28–34.

Поступила 07.07.11

Summary

It is shown, that the voltage of the capacitor integrator the capacity of the integrator, inductance of a discharge contour and the type of electrode system are the important technological parameters, that alongside with magnitude of a current in an impulse, defining character of electrovortical currents, value of magnetic pressure and speed of mixing a liquid metal conductor during passing a pulse current through it. The most effective among the investigated electrode systems for processing a cylindrical conductor is the system «an edge – an edge», providing intensive mixing the melt, favorable structure and the improved complex of mechanical properties of alloys after crystallization.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ ВОЗДУШНЫХ ПОТОКОВ В ПОДЗЕМНЫХ СООРУЖЕНИЯХ МЕТРОПОЛИТЕНА ПРИ ПОЖАРЕ

А.Б. Садыгов

*Институт кибернетики НАНА,
ул. Ф. Агаева, 9, г. Баку, AZ-1141, Азербайджанская Республика, aminaga@box.az*

Рассмотрено моделирование движения воздушных потоков в подземных сооружениях метрополитена при пожаре с помощью численных методов маркеров и ячеек, а также Simpler-метода Патанкара. Получено аналитическое выражение динамики расхода газа в тоннеле в зависимости от источников принудительной и свободной конвекции, с учётом теплового сопротивления и депрессии инерционных сил. Показано, что период стабилизации вентиляции в отдельных случаях соизмерим со временем эвакуации пассажиров из тоннеля, что создаёт дополнительную угрозу их безопасности. Установлено, что проведение вентиляционных манёвров в период эвакуации может ухудшить тепловую и газовую обстановку в тоннеле. Поэтому выбор аварийного режима должен производиться только после прогноза результатов его реализации с учётом длительности периода стабилизации.

Предлагаемая модель плоского течения газа в технических и служебных помещениях метрополитена позволяет исследовать поля скоростей при различном расположении и произвольных размерах тепловых источников как при наличии, так и при отсутствии принудительной вентиляции. Данный метод численного моделирования плоского течения может быть использован и для условий пожара подвижного состава в путевых тоннелях с целью прогноза возникновения дымовых шлейфов в период развития пожара.

УДК 614.49

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время проблема обеспечения безопасности людей при пожарах в метрополитене приобретает все большую остроту. Это обусловлено не столько ростом количества пожаров, сколько масштабами их последствий. Большое количество людей, которые могут одновременно пребывать в ограниченном пространстве строений метрополитена, а также объективные и субъективные трудности проведения спасательных работ, локализации и ликвидации пожара могут привести к катастрофическим последствиям.

В этой связи представляются актуальными исследования, направленные на разработку методов прогнозирования движения в замкнутом пространстве газоздушных потоков как опасного проявления пожара, что и является целью этой работы.

Обеспечение безопасности людей при тушении пожаров в метрополитенах в первую очередь зависит от размеров зоны поражения пожаром (ЗПП). Она представляет собой область распространения опасных факторов пожара: высокой температуры и токсичных продуктов сгорания (оксиды углерода, твердые частицы и т.д.).

При разработке мероприятий по противопожарной защите объектов метрополитена необходимо иметь объективные данные о закономерностях распределения скоростей газовых потоков и теплоты в помещениях этих объектов. Поля температуры и токсичных примесей формируются под воздействием депрессии вентиляторов проветривания или тепловых источников тяги естественной (свободной) конвекции. В свою очередь температурный и газовый режимы объекта сказываются на режиме вентиляции аварийного объекта. Как правило, физические свойства газовой среды при пожаре отличаются пространственной неоднородностью.

В настоящей работе предполагается, что процессы тепломассопереноса и горения в объёме аварийного объекта практически не зависят от одной или двух пространственных координат и являются одномерными (двумерными плоскими). Такая постановка задачи возможна в случае сосредоточения пожарной нагрузки вдоль направления вентиляционной струи (подвижной состав метрополитена в путевом тоннеле) или при точечном (сферическом) очаге пожара (эскалаторный тоннель, технические и служебные помещения). При исследовании более сложных случаев распределения горючих материалов на объекте предполагается очаг пожара задавать эквивалентным источником по двум характерным размерам [1].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Перенос количества движения, массы и теплоты моделируется системой уравнений обобщённого вида [2–4]:

$$\frac{\partial}{\partial \tau}(\rho\Phi) + \frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} = I, \quad (1)$$

где τ – время; x, y – пространственные координаты; ρ – плотность газа; $J_x = \rho u\Phi - \Gamma \frac{\partial \Phi}{\partial x}$;

$J_y = \rho v\Phi - \Gamma \frac{\partial \Phi}{\partial y}$ – суммарные конвективно-диффузионные потоки массы, количества движения, теплоты или газовой примеси, размерность которых зависит от вида переносимой субстанции; Φ – физическая переменная (скорость, плотность, температура, содержание примеси); I – источник, размерность которого зависит от вида переносимой субстанции.

В частности, в двумерной постановке, на основании (1), при $\Gamma = \mu$ – динамической вязкости газа и составляющих скоростей по $x(\Phi = u)$ и по $y(\Phi = v)$:

$$\frac{\partial}{\partial \tau}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^2 - \mu \frac{\partial u}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v u - \mu \frac{\partial u}{\partial x}) = -\frac{\partial u}{\partial x} + I_x, \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau}(\rho v) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u v - \mu \frac{\partial v}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v^2 - \mu \frac{\partial v}{\partial y}) = -\frac{\partial v}{\partial y} + I_y, \quad (3)$$

где ρ – плотность газовой среды, кг/м^3 ; P – давление, Па; I_x, I_y – источники тяги (движения), Н/м^3 .

При $\Gamma=0$; $\Phi=1$ и массовом источнике $I = I_m$, $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$, из (1) получается уравнение неразрывности (сплошности) газового потока:

$$\frac{\partial}{\partial \tau}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^2) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho u v) = I_m. \quad (4)$$

Двумерная постановка задачи гидродинамики газовых потоков производится при исследовании тепломассопереноса для объектов с соизмеримыми размерами в направлениях x и y (технические и служебные помещения метрополитена). Продольные размеры тоннелей значительно превышают поперечные. Например, высота поперечного сечения путевого тоннеля не превышает $H = 5 \text{ м}$; характерная длина от станции до перегонной вентиляционной шахты $L = 500 \text{ м}$. Поэтому для случая пожара в тоннеле рассматривается уравнение движения (в том числе и дымовых шлейфов), полученное в результате осреднения физических переменных, входящих в (2)–(3), по сечению газового потока, в направлении y . Содержание входящих в (2)–(3) величин также характеризуется на основании этого уравнения, имеющего вид

$$\frac{\partial}{\partial \tau}(\rho u) + \frac{k}{2} \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^2) = -\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\lambda}{2D} \rho u^2 + I_d, \quad (5)$$

где средние величины физических переменных обозначены, как и фактические. Коэффициент k (Кориолиса) характеризует поправку на неравномерность распределения скорости в поперечном сечении S потока с периметром Ω и гидравлическим диаметром $D = 4S/\Omega$. Для ламинарных потоков $k = 2$, для турбулентных $k = 1,1$.

Величина коэффициента λ пропорциональна динамической вязкости газа, шероховатости стенок канала движения и уменьшается с повышением скорости потока, то есть зависит от вязкостных свойств газа и режима его движения. Она определяет силы трения (напряжение внутреннего трения) между слоями потока, а также между потоком и стенками канала. В общем случае

$$\lambda = \left[\frac{1}{D} (\varepsilon \lambda_0 + \frac{v}{u_0} \lambda_1) \right]^m, \quad (6)$$

где ε – шероховатость стенок канала движения потока; λ_0, λ_1, m – эмпирические константы; $\nu = \mu / \rho_0$ – кинематическая вязкость; p_0 – характерная плотность газа; u_0 – характерная скорость потока.

В рудничной аэрологии [5] и при аэродинамических расчётах тоннелей метрополитенов [6] вместо λ используется комплекс $\alpha_{TP} = 9,81 \text{ кг/м}^3$, связанный с λ соотношением

$$\frac{\lambda p_0}{2D} = \frac{\lambda \gamma_0 \cdot \Omega}{8 \cdot g \cdot S} = \alpha_{TP} \frac{\Omega}{S}, \quad (7)$$

где γ_0 – удельный вес воздуха.

Выражение

$$f_{II} = \frac{k}{2} \frac{\partial}{\partial x} (\rho u^2) \quad (8)$$

представляет инерционные силы в единице объёма газа. За счёт этих сил изменение режима движения потока происходит с определённым запаздыванием по сравнению с динамикой источников движения. При оценке устойчивости вентиляционных струй этим фактором обычно пренебрегают, что не допустимо при исследованиях ЗПП.

Потери давления потока по пути движения (первое слагаемое правой части уравнения (5)) обусловлены силами трения

$$f_T = \frac{\lambda}{2} \frac{\partial}{\partial x} (\rho u^2), \quad \text{Н/м}^3, \quad (9)$$

противодействующими изменению во времени массового расхода газа (первое слагаемое левой части уравнения) и силам инерции. Главной характеристикой потока является отношение сил инерции к силам трения. Принято, что источник движения I_D обусловлен гравитационными силами, возникающими ввиду неравномерности распределения плотности газовой среды в пределах объекта и существенного её отличия от плотности окружающей среды. В соответствии с [7] величина источников представляется двумя проекциями вектора гравитационных сил на направление потока:

$$I_D = \left(\frac{1}{2} \frac{dp}{dx} H \cos \beta + \rho \sin \beta \right) \cdot g. \quad (10)$$

Первая из них, $I_L = \frac{1}{2} \frac{dp}{dx} H g \cos \beta$ – величина гравитационных сил на единицу объёма тоннеля, возникающих в результате изменения плотности воздуха, в направлении воздушного потока по мере его движения. Эти силы формируются за счёт локального статического давления \vec{p}_{CL} столба воздуха в поперечном сечении потока [7] в направлении x (рис. 1). Вторая, $f_B = \rho g \sin \beta$ – обусловлена воздействием статического давления \vec{p}_{CB} столба воздуха в пределах всего тоннеля в том же направлении. Несмотря на одинаковую природу формирования, эти две составляющие гравитационных сил могут иметь разные знаки. Величина f_L становится отрицательной, если поток движется к очагу пожара (плотность снижается, температура повышается).

Приращение давления в тоннеле, вызванное наличием первой составляющей, не превышает давления столба воздуха высотой, равной половине высоты поперечного сечения тоннеля. При постоянной плотности воздуха в тоннеле оно отсутствует. Обычно локальное давление не учитывается ввиду малости по сравнению с барометрическим или нивелирным (глобальным статическим давлением). При нормальных условиях проветривания это вполне правомерно, так как плотность воздуха в пределах тоннеля практически не изменяется. Однако при пожаре, особенно в горизонтальных тоннелях, локальное давление имеет принципиальное значение, так как именно под его воздействием происходит расслоение воздушного потока на два противоположных: тёплый, под сводом тоннеля, и холодный, у его основания. При этом величина f_L характеризует Архимедовы силы всплытия нагретых масс воздуха в поперечном сечении тоннеля. Возникающая за счёт этого тепловая депрес-

сия в дальнейшем обозначается $h_{л}$ и называется локальной тепловой депрессией, а известная в аварийной вентиляции тепловая депрессия пожара [8], обусловленная второй составляющей статического давления, обозначается общепринятым символом $h_{г}$ и называется глобальной тепловой депрессией.

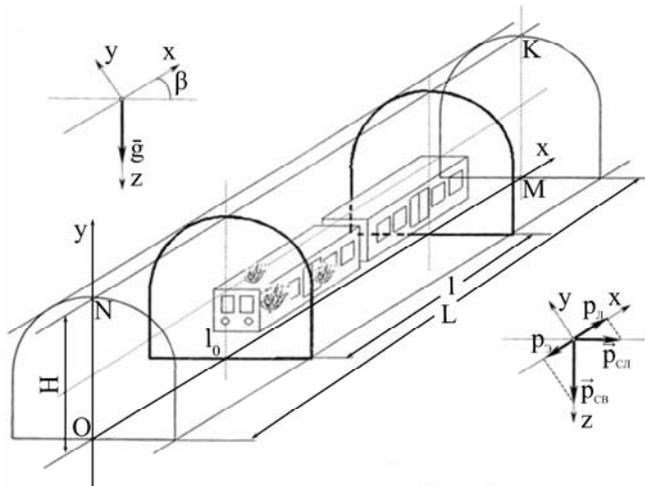


Рис. 1. Расчетная схема аварийного участка метрополитена

Так как скорость вентиляционных струй в подземных сооружениях метрополитена в редких случаях достигает 2 м/с и далека от скорости звука, газовую среду можно считать несжимаемой. Тогда уравнение неразрывности (4) для условий тоннеля представляется в стационарном виде (локальное изменение плотности во времени за счёт сжимаемости газа не учитывается):

$$\rho u = \rho_0 u_0. \quad (11)$$

Вместе с тем газовая среда считается термически деформируемой и моделируется уравнением состояния газа вида [9]:

$$\rho T = \rho_0 T_0, \quad (12)$$

где T_0 – температура воздуха при нормальных условиях, K .

В качестве $\rho_0 \cdot u_0$ и T_0 могут быть приняты значения этих физических переменных в начальном сечении тоннеля со стороны свежей вентиляционной струи.

В результате интегрирования (5) по длине тоннеля на участке l_0 , перед очагом пожара со стороны свежей вентиляционной струи, с учётом (10)–(12) получаем следующее уравнение:

$$\frac{\partial q}{\partial \bar{\tau}} = Eu - rq^2 - (F_r + Ri), \quad (13)$$

где $q = \frac{uS}{u_0 S_0}$ – относительная величина расхода воздуха в тоннеле $Q = uS$; S_0 – площадь поперечного сечения на входе вентиляционной струи в тоннель; $\rho_0 = 1,2$; $\bar{\tau} = u_0 \tau / l_0$ – относительная величина времени; $\tau = l_0 / u_0$ – характерное время; $Eu = h_{kp} / P_0$ – число Эйлера; h_{kp} – первый параметр приведенной характеристики вентилятора в соответствии с выражением: $h_{ВЕНТ} = h_{kp} - b \cdot Q^2$, величина которого равна максимальной депрессии вентиляторов, приходящейся на аварийный тоннель; b – второй параметр приведенной характеристики вентилятора, величина которого равна эквивалентному аэродинамическому сопротивлению вентиляционной сети метрополитена; $P_0 = \rho_0 u_0^2$ – харак-

терное давление в тоннеле; $r = (k_T - K_H) \cdot r_T + r_c$ – относительная величина аэродинамического сопротивления тоннеля и вентиляционной сети; $k_T = T_{cp} / T_0$ – коэффициент теплового сопротивления;

$T_{cp} = \frac{1}{l_0} \int_0^{l_0} T dx$ – средняя температура газовой среды в тоннеле; T_K – температура в очаге пожара;

$r_T = \frac{\lambda \Omega}{8S} l_0$ – относительная величина аэродинамического сопротивления тоннеля; $r_c = \frac{bS^2}{\rho_0}$ – относительная величина аэродинамического сопротивления примыкающей к тоннелю вентиляционной сети;

$k_H = \frac{1+k}{2 \cdot r_T} \cdot \left(\frac{T_K}{T_0} - 1\right)$ – коэффициент сопротивления (проводимости), обусловленный силами инерции;

$Fr = \left(1 - \frac{T_0}{T_{cr}}\right) \cdot \frac{g \Delta z}{\rho_0 u_0^2} = h_T / P_0$ – число Фруда, или относительная величина глобальной тепловой депрессии; $\Delta z = l_0 \sin \beta$ – приращение глубины тоннеля на участке l_0 ; β – угол наклона (уклон) тоннеля;

$T_{cr} = \frac{1}{l_0} \int_0^{l_0} \frac{dx}{T}$ – среднегармоническое значение температуры; $Ri = \left(\frac{T_K}{T_0} - 1\right) \cdot \frac{g \Delta \delta}{\rho_0 u_0^2} = h_L / P_0$ – число Ричардсона, или относительная величина локальной тепловой депрессии; $\Delta \delta = \frac{1}{2} H \cos \beta$ – поперечный

размер газового потока.

Аналогичным образом можно представить уравнение движения газа в тоннеле на участке за очагом пожара по направлению вентиляционной струи.

Таким образом, в соответствии с (13) динамика массового расхода газового потока в тоннеле обусловлена депрессией принудительной конвекции (Eu) и свободной конвекции (Fr , Ri). Потери депрессии за счёт сил трения складываются из теплового сопротивления (k_T); аэродинамического сопротивления вентиляционной сети (r_T, r_c) и сопротивления инерционных сил (k_H). При нормальных условиях проветривания $T_{cp} = T_{cr} = T_0$; $k_T = 1$; $k_H = 0$; $Fr = Ri = 0$ и расход воздуха в тоннеле составляет

$$Q_0 = u_0 S_0 = \sqrt{\frac{h_{kp}}{R_T + p}}, \quad (14)$$

где $R_T = \frac{\lambda \Omega \rho_0}{8S^3} L$ – аэродинамическое сопротивление тоннеля. При этом всюду $Q = 1$.

Для условий пожара (13) имеет решение

$$q = \text{Sign}(Eu - Fr - Ri) \cdot \sqrt{\frac{|Eu - Fr - Ri|}{R}} \text{th}(\sqrt{(Eu - Fr - Ri) \cdot R} \cdot \bar{\tau}) + q^*, \quad (15)$$

где q^* – относительная величина начального расхода воздуха.

Из (15) следует, что опрокидывание газового потока возможно в случае $Fr + Ri > Eu$. В соответствии с [7] для стабилизации вентиляционной струи необходимо произвести мероприятия по повышению критической депрессии вентиляционного канала.

Если предположить, что массовый расход газового потока (дымового шлейфа) после опрокидывания составляет половину расхода при нормальных условиях проветривания $q^* = -0,5$, то для восстановления прежнего направления вентиляционной струи с расходом $q = 0,5$, как показывают расчёты по формуле (15), при $Eu = 2,0$; $Fr = 1,0$; $Ri = 0,0$; $k_T = 1,0$; $r_T = 1,0$; $r_c = 0,0$ потребуются время $\bar{\tau} = 2,5$ (рис. 2, кривая 1).

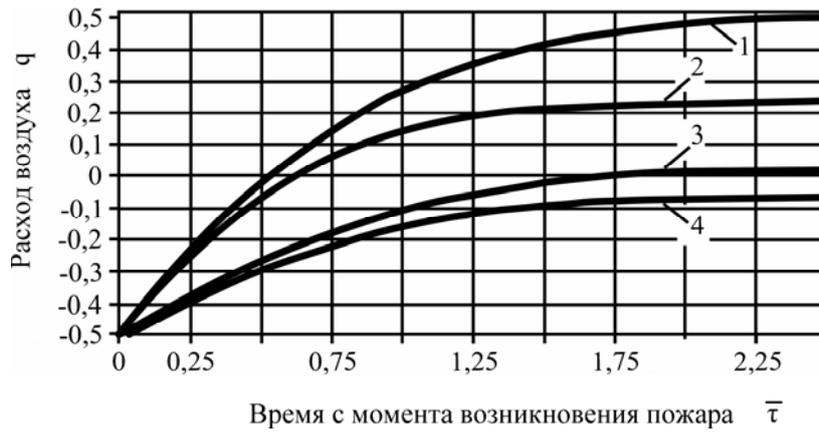


Рис. 2. Динамика расхода газа при различных соотношениях свободно-принудительных источников тяги. 1 – $Fz = 1,0$; $Ri = 0,0$; $k_T = 1,0$; $r_T = 1,0$; $r_C = k_H = 0,0$; 2 – $k_T = 2,0$; 3 – $Ri = 0,5$; 4 – $k_H = 1,0$

Если в качестве характерной скорости выбрать $u_0 = 2,0$, то для участка тоннеля длиной $l_0 = 600$ м и характерного времени $\tau_0 = l_0 / u_0 = 5,0$ мин переход на стабильный вентиляционный режим займёт более 10 мин. Это время соизмеримо со временем эвакуации пассажиров из горящего в тоннеле поезда до станции. Следует учитывать, что в начале периода стабилизации на маршруте эвакуации возможен всплеск содержания токсичных примесей ввиду того, что в очаг пожара будут возвращаться продукты горения.

Если учесть наличие теплового сопротивления (рис. 2, кривая 2), то за время стабилизации расход воздуха составит $q = 0,2$, то есть менее половины ожидаемого значения. Наличие локальной тепловой депрессии и инерционных сил приводит к тому, что проветривание тоннеля прекращается, то есть $q = 0,0$ (рис. 2, кривые 3 и 4).

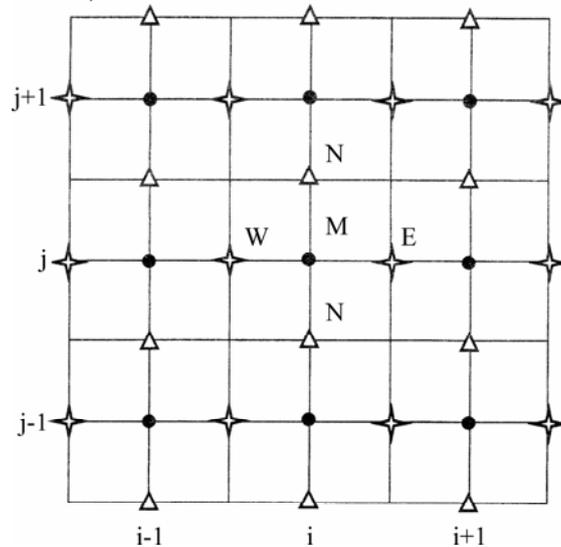


Рис. 3. Система ячеек и позиции для расчёта в методе маркеров и ячеек. • – узел давления (центр ячейки); * – узел продольной скорости; Δ – узел поперечной скорости

Таким образом, проведение вентиляционных манёвров в период эвакуации может ухудшить тепловую и газовую обстановку в тоннеле. Поэтому выбор аварийного режима должен производиться только после прогноза результатов его реализации с учётом длительности периода стабилизации.

Моделирование плоских течений газовых потоков в технических и служебных помещениях производилось на основании системы уравнений (2)–(3) с помощью численных методов маркеров и ячеек (MAS) [2], а также Simplex-метода Патанкара [3]. В обоих методах используется шахматная (гибридная) сетка (рис. 3). В основных узлах $M(i, j)$ вычисляется давление, а в фиктивных, отстоящих от основных на некотором расстоянии $\delta x/2$ и $\delta y/2$, определяются продольная и поперечная составляющие скорости. В методе Патанкара профили скорости в пределах окрестности основных узлов представляются различными зависимостями от числа Рейнольдса (Пекле, Прандтля). В результа-

те конвективно-диффузионные потоки заменяются конечно-разностными аналогами, например, вдоль продольной координаты:

$$J_x = B\Phi_i - A\Phi_{i+1}, \quad (16)$$

где i – номер узла сетки; $\Phi_i - \Phi_{i+1}$ – значения физической переменной в соответствующих узлах;

A и B – функции сеточного числа Рейнольдса, $Re = \frac{\rho_0 u_0 \delta x}{\mu}$; μ_0 – динамическая вязкость газа при нормальных условиях.

При линейной аппроксимации профиля скорости Simplex-методом конечно-разностный аналог уравнений движения совпадает с их конечно-разностным представлением по методу MAS. Однако вычисления поправок давления производились по Simplex-методу, так как решение уравнения Пуассона для давления в MAS сопровождалось возникновением рециркуляционных потоков на границах расчётной области и отличалось медленной сходимостью. На рис. 4, 5 представлены результаты моделирования поля скоростей газовых потоков при различных вариантах расположения очага пожара в помещении. В случае горения нижней границы (пола) и отсутствия принудительной вентиляции (рис. 4) наблюдается симметричное поле скоростей, обусловленное свободной конвекцией. Расчёты производились в безразмерных величинах скорости, отнесенных к характерной скорости 1 м/с. В области 1 наблюдаются концентрические линии равных скоростей, причём значения скоростей убывают по мере удаления от центра области. Вторая область – симметрична первой, в неё входят потоки с отрицательными скоростями. Симметрия существенно нарушается при наличии притоков воздуха в помещения за счёт депрессии вентиляторов проветривания.

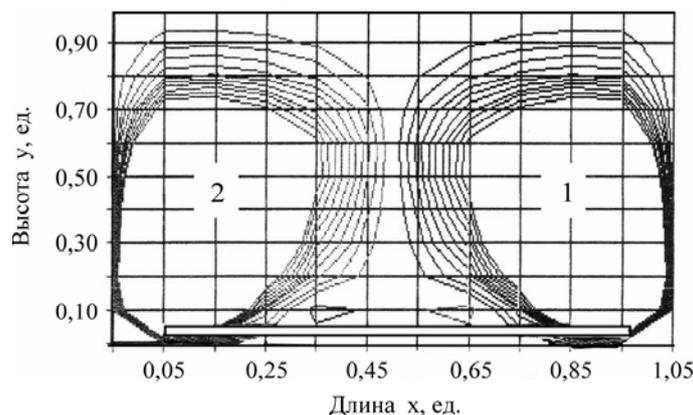


Рис. 4. Результаты моделирования поля скоростей в объеме помещения при отсутствии вентиляции и горении нижней границы. 1 – область положительных значений скорости в диапазоне 0,01–0,10 от характерного значения 1,00 м/с, с шагом 0,01; 2 – симметричная область отрицательных значений

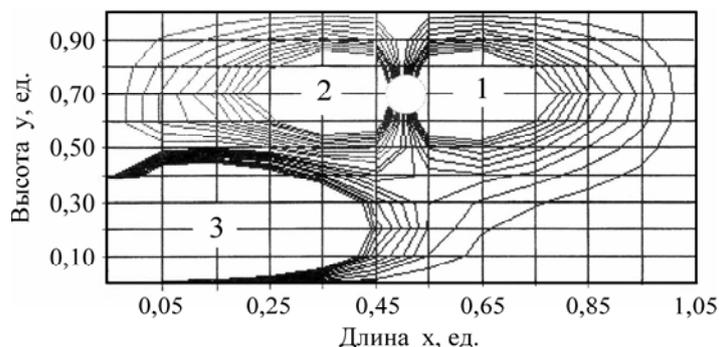


Рис. 5. Результаты моделирования поля скоростей в объеме помещения при поступлении вентиляционной струи в нижней части левой границы и точечном тепловом источнике у середины верхней границы. 1 – область положительных значений скорости в диапазоне 0,01–0,10 от характерного значения 1,00 м/с, с шагом 0,01; 2 – симметричная область отрицательных значений; 3 – область поступающей вентиляционной струи в диапазоне скоростей области 1

На рис. 5 показаны три области полей скорости газовых потоков. Третья область поступающих свежих воздушных масс со временем нарушает симметрию полей свободной конвекции.

Данный метод численного моделирования плоского течения может быть использован и для условий пожара подвижного состава в путевых тоннелях с целью прогноза возникновения дымовых шлейфов в период развития пожара.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате проведенных теоретических исследований получено аналитическое выражение (15) динамики расхода газа в тоннеле в зависимости от источников принудительной и свободной конвекции, с учётом теплового сопротивления и депрессии инерционных сил. Показано, что период стабилизации вентиляции в отдельных случаях соизмерим со временем эвакуации пассажиров из тоннеля, что создаёт дополнительную угрозу их безопасности. Однако реальное время переходных процессов в ходе проведения вентиляционных манёвров при пожаре подвижного состава в путевых тоннелях может быть определено после проведения экспериментальных исследований.

Представленная численная модель плоского течения газа в технических и служебных помещениях метрополитена позволяет исследовать поля скоростей при различном расположении и произвольных размерах тепловых источников как при наличии, так и при отсутствии принудительной вентиляции. Практическое применение этой модели возможно только после создания базы данных о типичных пожарах в подземных сооружениях метрополитена и проведения статистического анализа тепловой мощности и размеров очагов пожара, а также вентиляционной обстановки в объёме аварийных объектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лойцянский Л.Г. *Механика жидкости и газа*. М.: Недра, 1970. 904 с.
2. Роуч П. *Вычислительная гидродинамика*. М.: Мир, 1980. 616 с.
3. Патанкар С. *Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкостей*. М.: Энергоатомиздат, 1993. 150 с.
4. Косарь А.М., Пашковский П.С. Моделирование движения воздушных потоков в подземных сооружениях. *Науковий вісник УКРНДППБ*. Киев, 2002, 2(6), 38–47.
5. Бодягин М.Н. *Рудничная вентиляция*. М.: Недра, 1967. 310 с.
6. Виноградов Ю.И., Бондарев В.Ф. Исследование аэродинамических параметров сооружений метрополитена для создания аварийных режимов вентиляции. *Сб. науч. трудов. Противопожарная защита подземных сооружений метрополитенов*. М., 1984. С. 64–68.
7. Ильин В.В. Основные принципы физического моделирования пожаров в метрополитенах. *Пожаровзрывобезопасность*. 1994, (3), 37–44.
8. *Руководство по выбору эффективных режимов проветривания шахт при авариях*. Донецк, ВНИИГД, 1986. 123 с.
9. Болбат И.Е., Смоланов С.Н., Ревякин А.В. Исследование температурных условий в пожарной выработке при “нулевом” режиме вентиляции. *Известия Донецкого горного института*. 1996, (2), 39–44.

Поступила 14.07.11

Summary

The modeling of movement of airflows during the fire in underground constructions of metropoliten by the numerical methods of markers and cells and Simpler-method of Patankar is considered in the paper. By taking into accounts the thermal resistance and depression of the inertial forces an analytical expression of the dynamics of gas flow in the tunnel, depending on the source of forced and free convection, is obtained. It is shown that the stabilization period of ventilation in some cases is commensurable to the time of evacuation from the tunnel, creating an additional threat to their security. It has been found out that carrying out of air maneuvers during the evacuation may deteriorate the thermal and gas environment in the tunnel. Therefore the choice of emergency operation should be performed only after the forecast of the results of its implementation, taking into account the duration of the stabilization period. The proposed model of plane flow of gas in the technical and commercial buildings of metropoliten allows investigating the velocity field at different positions and sizes of arbitrary heat sources, both in presence and in absence of forced ventilation. This method of numerical simulation of plane flow can be used for fire conditions in the rolling track in tunnels for the purpose of prediction of smoke plumes during the fire development.

VI УКРАИНСКИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СЪЕЗД

19–23 сентября 2011 года в Днепропетровске состоялся VI Украинский электрохимический съезд. Его организаторы - Научный совет НАН Украины по проблеме «Электрохимия», ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара, Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины.

В работе съезда участвовало более 160 делегатов, представлявших практически все регионы Украины, а также Россию, Польшу, Белоруссию, Молдову, Чили и Израиль. Согласно регламенту в первый день было проведено пленарное заседание, а в следующие два дня – заседания четырех секций: 1-я – электрохимическая кинетика и катализ, аналитическая электрохимия и электрохимия органических соединений; 2-я – источники тока, новые материалы; 3-я – электроосаждение металлов, оксидные и конверсионные покрытия; 4-я – растворы электролитов, электрохимические проблемы коррозии, высокотемпературная электрохимия).

Было сделано 107 устных докладов – 22 ключевых и более 60 стендовых. Съезд, проходивший в рамках Международного 2011 года химии, был посвящен выдающимся электрохимикам Украины М.А. Лошкареву и В.В. Стендеру – основателям современной Днепропетровской электрохимической школы. Об их научно-организационной деятельности и главных научных достижениях на пленарном заседании рассказал Ф.И. Данилов (ГВУЗ УГХТУ). Ключевые доклады охватили практически все аспекты теоретической электрохимии и химической технологии.

С большим интересом встретили участники форума доклад С.В. Волкова, Ю.П. Зайкова, А.А. Омельчука, В.А. Хохлова «Некоторые современные проблемы высокотемпературной электрохимии» (Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН РФ, г. Екатеринбург, ИОНХ НАН Украины, г. Киев), в котором определены основные направления развития исследований в области электрохимии расплавленных солей, имеющих целью решение важнейших актуальных проблем металлургии и материаловедения, энергетики и экологии. Об электрохимических исследованиях коррозионно-механического разрушения металлов говорилось в докладе В.И. Похмурского, М.С. Хомы (ФМИ НАН Украины, г. Львов). Предложен критерий склонности нержавеющей сталей к коррозионной усталости. Показано, что при их циклическом деформировании коэффициенты селективного растворения хрома и никеля уменьшаются, вследствие чего их поверхностная концентрация растет и повышается коррозионная стойкость нержавеющей сталей.

Закономерности электрохимической дезактивации в режимах стационарной ванны и выносного электрода, обеспечивающего не только извлечение радионуклидов из поверхностного слоя технологического оборудования, но и эффект полировки, были представлены в сообщении А.А. Омельчука и И.М. Юденковой (ИОНХ НАН Украины, г. Киев). Н.О. Мчедлов-Петросян (ХНУ им. Каразина, Харьков) осветил проблему использования водных растворов катионных дендримеров и каликсаренов как среды для протекания протеолитических реакций. Свойства указанных соединений сопоставлены со свойствами мицелл-катионных ПАВ и других положительно заряженных наноразмерных коллоидных частиц. Методологию прогнозирования функциональных свойств гальванических покрытий сплавами с применением искусственных нейронных сетей предложили М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко (НТУ «ХПИ», Харьков). Определены факторы коррозионной стойкости сплавов Co (Ni)-W в средах различной агрессивности, проанализировано влияние состава и морфологии покрытий сплавами и их микротвердость. О метансульфонатах – новом поколении электролитов для электрохимических систем - доложил Ф.И. Данилов (ГВУЗ УГХТУ, г. Днепропетровск). На основании анализа ряда показателей установлено, что электролиты на основе метансульфоновой кислоты обладают комплексом уникальных свойств: высокой растворимостью компонентов, электропроводностью, биоразложением, низкой токсичностью, отсутствием окислительного и коррозионного воздействия и т.д., что делает их перспективными для использования в таких областях, как электроосаждение металлов и сплавов, обработка металлов, электроорганический синтез, источники тока, ионные жидкости. Обзор исследований электрохимических процессов, протекающих в условиях значительного удаления от состояния термодинамического равновесия (в условиях классической "макро-" электрохимической размерной обработки), сделал А.И. Дикусар в своем докладе «Электрохимическая размерная обработка: от макро- к микро- и нанообработке» (Институт прикладной физики АН Молдовы, г. Кишинев). Показано, что эти исследования привели к созданию основ описания термокинетических явлений в электрохимических реакциях, а электрохимическая размерная обработка имеет внутреннюю логику развития – от макро- к микро- и нанообработке.

«Нанопористые слои диоксида титана, полученные электрохимическим анодированием» – тема доклада, представленного GD Sulka, J. Kapusta-Kolodziej, A. Brozozka, M. Jaskula (Department of Physical Chemistry and Electrochemistry Jagiellonian University, Krakow, Poland). Титан, обработанный в условиях самоорганизации электрохимического процесса, можно получить трехстадийным электрохимическим анодированием в потенциодинамическом режиме. Изучено влияние потенциала анодирования на структурные параметры пористого титана, включая диаметр пор, расстояние между ними, толщину стенки, пористость и плотность пор. А.Г. Кривенко (Институт проблем химической физики РАН, РФ, г. Черноголовка) представил анализ значительного массива литературных данных по исследованию электрохимического поведения наноструктур углерода (одно- и многостенных нанотрубок, графена, нановолокон и т.д.), а также традиционных электродов, модифицированных такими структурами. Показано качественное отличие протекания электродных реакций на наноструктурированных и «гладких» элементах поверхности электродов, заключающееся в существенном облегчении электровосстановления и электроокисления деполаризаторов. Проанализировав данные по катодным материалам на основе литированных фосфатов подгруппы железа за последнее десятилетие, Э.В. Панов, С.М. Малеваный,

Ю.А. Тарасенко, Н.Т. Каргель (ИОНХ НАН Украины, Институт химии поверхности НАН Украины, г. Киев) обсудили методики синтеза проводящих фосфатов со структурой оливина, методы увеличения заряда и стабильности заряд-разрядных характеристик катодного материала. О композиционных материалах на основе диоксида свинца, их получении, физико-химических свойствах и электрокаталитической активности говорилось в докладе А.Б. Величенко, В.А. Кныш, Л.В. Дмитриковой, Д. Девильи (ГВУЗ УГХТУ, г. Днепропетровск, Университет Пьера Кюри, Париж, Франция). Об основных преимуществах свинцово-кислотных аккумуляторных батарей корпорации «ВЕСТА» (г. Днепропетровск) и инновационных технологиях их серийного производства, перспективах дальнейшего развития производства электрохимических источников тока на предприятии было сказано в докладе В.А. Дзензерского, Д.В. Дзензерского, А.В. Роменского, С.В. Бурилова.

С ключевых докладов начинались и секционные заседания. На первой секции В.С. Кублановский (ИОНХ НАН Украины) рассказал о методологических аспектах электрокатализа, систематизации различных проявлений электрокаталитических явлений в электрохимической кинетике, рассмотрел основные требования к промышленным электрокатализаторам и задачи теории электрокатализа.

Закономерности ингибирования электродных реакций ионогенным органическим адсорбатом рассмотрены в докладе В.Б. Образцова, А.Г. Капитонова (ГВУЗ УГХТУ, г. Днепропетровск). Установлено, что высокое ингибирующее действие катионоактивного олигомера при разряде на амальгамном электроде связано с проявлением активационного фактора торможения. Изучению процессов электрохимической активации фреонов С-2 и их совместной конверсии из диоксида углерода и серы посвящен доклад В.Е. Титова, А.М. Мишуры, В.Г. Кошечко (ИФХ им. Л.В. Писаржевского НАН Украины). Установлено, что катодное восстановление фреонов протекает по пути их дегалогенирования, либо в присутствии CO_2 и SO_2 приводит к образованию соответствующих фторсодержащих карбоновых и сульфоновых кислот в зависимости от состава и строения реагентов, условий проведения электролиза. О новых перспективных композитных материалах для положительного, отрицательного электродов и электролита литий-ионных аккумуляторов, возможности их использования для создания безопасных и эффективных литий-ионных аккумуляторов крупных габаритов, прежде всего для электромотобильного применения, говорилось в докладе В.З. Барсукова, В.Г. Хоменко, К.В. Лихницкого (КНУТД, г. Киев), который открыл работу второй секции. Авторами доклада «Концептуальная модель электрохимического процесса в оксидно-никелевом электроде» Н.Д. Кошелем и М.В. Костырей (ГВУЗ УГХТУ, г. Днепропетровск) предложена математическая модель локальной кинетики твердофазных зарядно-разрядных процессов на оксидно-никелевом электроде, которая была использована для анализа зарядно-разрядных процессов в режиме циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Работу третьей секции открыло сообщение В.А. Середюка, В.Ф. Варгалюка (ДНУ им. О. Гончара, г. Днепропетровск) о неэмпирических квантово-химических и электрохимических расчетах вероятных стадий восстановления катионов хрома до металла в присутствии муравьиной кислоты и фторид-ионов. Наибольшая скорость восстановления ионов хрома достигается при создании условий, обеспечивающих присутствие в составе электроактивного билигандного интермедиата $[\text{Cr}_2 + \text{L}_2]$ двух анионов.

Механизм электрической проводимости анодной парогазовой оболочки, основанный на эмиссии анионов электролита и их переносе на анод электрическим полем, предложил П.Н. Белкин (Костромской государственной университет им. Н.А. Некрасова). Представлены особенности анодного растворения ряда металлов и сплавов в условиях анодного электролитного нагрева. Четвертая секция начала свою работу с сообщения Я.Ю. Тевтуля, В.Р. Водянки, Г.А. Копцевича (ЧНУ им. Ю. Федьковича, г. Черновцы, Подольский государственный аграрно-технический университет, г. Каменец-Подольский), в котором представлен анализ транспортных процессов электроактивных фрагментов некоторых лечебных препаратов в средах с большой вязкостью под действием градиентов концентрации и электрического потенциала. Об антикоррозионных свойствах покрытий на основе полианилина говорилось в докладе А.А. Пуда и Н.А. Огурцова (ИОНХ НАН Украины). Результаты исследования транспортных свойств (электропроводность, вязкость) бинарных систем на основе ацетонитрила и ионных жидкостей как функции состава и температуры приведены О.Н. Калугиным с Ю.В. Ворошиловой, А.В. Рябчуновой, О.В. Лукиновой, В.В. Чабан (ХНУ им. Каразина, г. Харьков, University of Rochester, Rochester, USA). Микроскопическая структура и динамика частиц в системах исследована методом молекулярно-динамического моделирования.

Работа четырех секций позволила заслушать и обсудить значительное число устных докладов, в том числе доклады молодых исследователей, в основном аспирантов и соискателей. Материалы съезда изданы в двух, прекрасно полиграфически оформленных томах журнала «Вопросы химии и химической технологии» (вып. № 4, в двух томах) благодаря эффективной редакционно-издательской деятельности днепропетровской группы оргкомитета.

В последний день съезда состоялось заседание Научного совета НАН Украины по проблеме «Электрохимия», на котором была представлена информация о подготовке кадров высшей квалификации по электрохимии, а также заслушаны доклады по темам докторских диссертационных работ В.В. Матвеева (ГВУЗ «УГХТУ»), О.Н. Калугина (ХНУ им. Каразина) и др.

Съезд, проходивший в живописном гостиничном центре под Днепропетровском, был прекрасно организован благодаря усилиям организационного комитета во главе с профессором Ф.И. Даниловым. Следующий, VII Украинский съезд по электрохимии планируется провести в Крыму, на базе Таврического национального университета им. В.И. Вернадского.

Т.С. Глушак