Температурно-частотная дисперсия диэлектрических характеристик композитов на основе полиэтилена с включениями $TlInS_2$

М. М. Кулиев, О. А. Самедов, Р. С. Исмайилова

Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Б. Вахабзаде, 9, г. Баку, Az-1143, Азербайджанская Республика, e-mail: rafiqa55@rambler.ru

Представлены результаты исследования дисперсионных зависимостей диэлектрических характеристик композитных структур на основе полиэтилена высокой плотности с включениями сегнетоэлектрического полупроводника $TlInS_2$. Они получены из гомогенной смеси порошков компонентов методом горячего прессования в широком диапазоне концентрации наполнителя, температур и частот измерительного электрического поля. Показано, что температурно-частотная дисперсия диэлектрических характеристик исследуемых композитных пленок испытывает существенные изменения в области частот $f = 10^3$–$5\cdot10^4$ Гц и температур $T = 60$–115^0C. Определено, что гистерезисные явления, в основе которых лежит эффект «асимметрии» температурной эволюции электрически активных дефектов, при нагревании и охлаждении в этих гетерогенных макросистемах возникают при температурах $T < 115^0$C.

УДК 541.64:539.26:537.529

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние развития твердотельной электронной техники, в том числе и диэлектроники, характеризуется повышением плотности интеграции электронных устройств, которые нуждаются в расширении функциональных возможностей создаваемых новых материалов. Успех в этой области определяется особыми свойствами используемых гибридных материалов – композитов, состоящих из органических полимеров (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, поливинилиденфторид и др.) и введенных в них дисперсных неорганических частиц (сегнетоэлектрики, полупроводники и др.). Они привлекают к себе особое внимание как перспективные материалы для активных элементов многофункциональных электронных устройств [1–8]. К важным преимуществам композитов относятся их более высокая функциональность и электрическая стабильность по сравнению с полимерными аналогами. Функционирование композитных структур в качестве активного элемента связано, в частности, с явлениями зарядообразования. Поэтому при разработке новых активных диэлектрических композитов (АДК) внимание исследователей в основном концентрируется на получении и изучении диэлектрических, электрических, магнитных и других свойств последних, а также на их поведении при различных внешних воздействиях (температуры, частоты приложенного внешнего электрического поля, различного рода излучения и т.д.) [9–15]. Эти исследования могут служить основой при выборе компонентов композиции для получения элементов с заранее заданными параметрами и оценки возможности их применения в диэлектронике. Однако в настоящее время вопросы, связанные с температурными исследованиями диэлектрических характеристик, электропроводности, поляризационных и релаксационных процессов в таких АДК на переменном токе, остаются наименее изученными. Поэтому требуется продолжение изучения электропроводности и диэлектрических свойств полимерных композиционных материалов на переменном токе в широком температурном и частотном диапазонах. В то же время известно [16], что полимерные композиты представляют собой многокомпонентную гетерогенную систему, характеризующуюся хаотическим пространственным распределением частиц компонентов, и относятся к материалам с Максвелл-Вагнерской поляризацией. В таких композитах при определенных концентрациях наполнителя возникают кластеры, соединяющие противоположные стороны образца, что приводит к перколяционным фазовым переходам, которые сопровождаются диэлектрическим усилением, релаксацией физических констант, ростом эффективных удельной проводимости и магнитоэлектрической проницаемости [17–19]. Все это открывает новые возможности эффективного управления физическими свойствами путем изменения частоты прикладываемого к образцу электрического поля, что делает полимерные композиты перспективными как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения, так как при простоте изготовления они обладают достаточной стабильностью свойств. Прогнозирование с приемлемой для практических целей

© Кулиев М.М., Самедов О.А., Исмайилова Р.С., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(2), 1–7.

точностью характеристики композитных материалов для различных типов наполнителей и их объемных долей требует проведения значительного объема предварительных экспериментальных исследований.

Для разработки новых типов АДК представляет интерес исследование сегнетоэлектрического полупроводника $TlInS_2$. Поскольку $TlInS_2$ представляет собой гетерогенную систему, АДК на его основе могут быть хорошей моделью для исследования особенностей диэлектрических и электрических свойств композитов с негомогенным наполнителем.

В связи с этим цель настоящей работы – экспериментальное исследование температурно–частотной дисперсии диэлектрических характеристик композитной среды на основе частиц $TlInS_2$ в полимерной матрице из полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) на переменном токе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали композиты на основе ПЭВП марки 20806-024, средняя молекулярная масса которого равнялась 95000, степень кристалличности – 52%, температура плавления 130^0С, плотность 958 кг/м^3. Содержание монокристаллического полупроводника $TlInS_2$ в композите варьировалось от 0 до 60%об. Размер частиц измельченного $TlInS_2$ составлял до 50 мкм. Композиты были получены из гомогенной смеси порошков компонентов с помощью ручного обогреваемого пресса при температуре 150^0С и давлении 15 МПа. Режим кристаллизации – закалка-быстрое охлаждение образца в смеси вода-лед. Образцы для измерения дисперсионных зависимостей диэлектрических характеристик в переменном электрическом поле готовили в виде дисков диаметром 20 мм и толщиной около 170 мкм. Надежный электрический контакт электродов из нержавеющей стали диаметром 15 мм обеспечивали, применяя прессованные электроды из алюминиевой фольги толщиной 7 мкм. Значение емкости C и тангенса угла диэлектрических потерь tgδ исследуемых сэндвич–структур определяли с помощью иммитанса – спектрометра Е7-20. Образцы помещались в измерительную ячейку с прижимными электродами, которая, в свою очередь помещалась в нагревательную систему. Измерения емкости и tgδ проводились на свежеприготовленных образцах в открытой атмосфере. Погрешности измерений не превышали 5%. Затем на основании измеренной емкости C и геометрических размеров образца определяли величину модуля комплекса диэлектрической проницаемости ε с применением формулы плоского конденсатора:

$$\varepsilon = \frac{\boldsymbol{Cd}}{\varepsilon_0 \boldsymbol{S}},$$

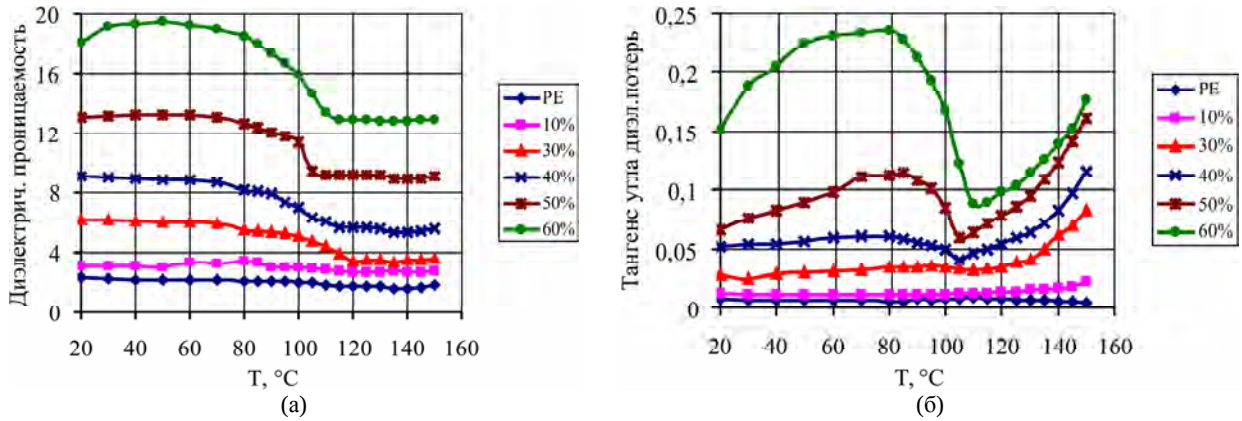
где C – измеренная емкость образца; $\boldsymbol{d}$ и $\boldsymbol{S}$ – его толщина и площадь; ε_0 – диэлектрическая постоянная.

В экспериментах частота подаваемого на образец электрического поля изменялась от 10^2 до 10^6 Гц, а диапазон температур T = 20–150^0С. Амплитуда измерительного напряжения $\boldsymbol{U}$ = 1 В. Полученные данные описывали зависимостью модуля комплексной диэлектрической проницаемости ε и тангенса угла диэлектрических потерь tgδ от частоты электрического поля и температуры. Температура определялась с помощью стандартной термопары медь-константан.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурная дисперсия ε и **tgδ**

На рис. 1а,б приведены температурные зависимости ε(а) и tgδ(б) исследуемых композитов на частоте 1 кГц. Как видно, с увеличением процентного содержания $TlInS_2$ в полиэтиленовой матрице до 60%об. наблюдается заметный рост ε. При 60%об. $TlInS_2$ ε достигает значение 18,1, что в 8 раз больше диэлектрической проницаемости чистого ПЭВП. Напомним, что ε самой матрицы ПЭВП составляет 2,3, а для $TlInS_2$ – 38. Такое поведение диэлектрической проницаемости композита с полупроводниковым наполнителем в значительной степени определяется Максвелл-Вагнеровской поляризацией [20], поверхностной энергией диэлектрика и наполнителя, проводимостью системы и ее близостью к порогу перколяции [21]. При малых концентрациях наполнителя в композите ε растет за счет Максвелл-Вагнеровской поляризации. Однако с ростом концентрации из-за разницы в поверхностной энергии компонентов структура композита становится неустойчивой, и частицы $TlInS_2$ образуют кластеры, поверхность которых меньше, чем суммарная поверхность составляющих их частиц. Увеличение числа кластеров с ростом концентрации наполнителя сопровождается уменьшением диэлектрической прослойки между частицами и приводит к росту электрической емкости (значит, и к росту ε). Из рисунка также видно, что для композитов с объемным содержанием наполнителя до 40%об. с ростом температуры до 90–95^0С ε незначительно уменьшается, в районе температуры плавления [22] кристаллитов (100–115^0С) происходит сравнительно резкое уменьшение ε, а затем до конца температурного интервала практически остается постоянным. С



(а) (б)

Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) композитов ПЭВП.

увеличением объемного содержания $TlInS_2$ выше 40%об. характер $\varepsilon = f(T)$ меняется, обнаруживаются следующие изменения: 1) по мере нагрева композитов их диэлектрическая проницаемость незначительно увеличивается; 2) в интервале температур плавления кристаллитов (~ 110^0C) матрицы степень уменьшения ε резко возрастает; 3) температура, при которой начинается уменьшение ε, смещается в низкотемпературную область на 10^0C.

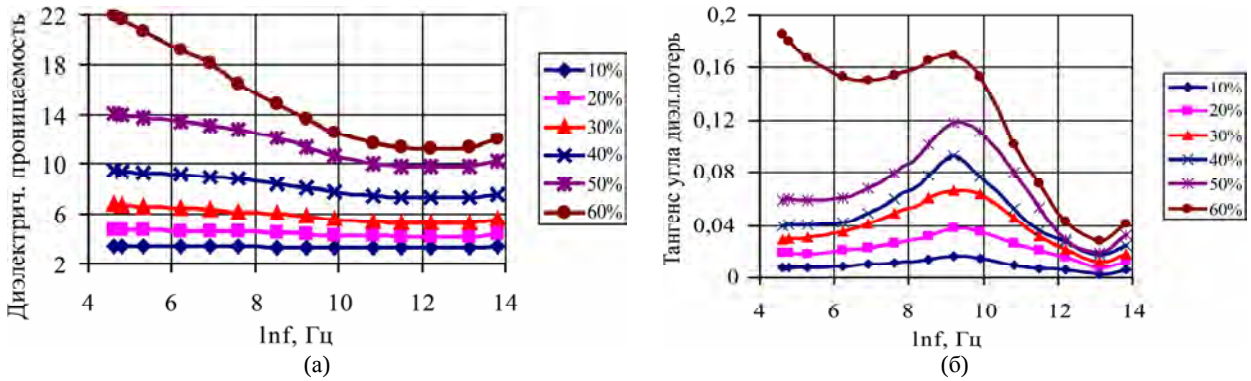
Перейдем к рассмотрению температурной дисперсии величины tgδ. Видно, что и в этом случае увеличение процентного содержания $TlInS_2$ в матрице до 60 приводит к существенному росту tgδ. Величина диэлектрических потерь при начальной температуре 20^0C составила 0,0079±0,0009 для ПЭВП и для композитов с концентрацией частиц наполнителя 60%об. возросла до 0,1508±0,0005. Большие диэлектрические потери композитов связаны с большей электрической проводимостью по сравнению с чистым ПЭВП. Концентрационные зависимости электропроводности исследуемых композитов на частоте 1 кГц показали, что введение до 60%об. $TlInS_2$ в ПЭВП увеличивает электропроводность от $3{,}0\cdot10^{-9}$ $(Ом\cdot м)^{-1}$ для чистого ПЭВП до $1{,}8\cdot10^{-7}(Ом\cdot м)^{-1}$ – для композитов.

Из рис. 1б видны отличия между температурными зависимостями tgδ в чистом ПЭВП и композитах: по мере повышения температуры диэлектрические потери в ПЭВП в интервале 90–115^0C незначительно растут, а затем до конца температурного интервала незначительно уменьшаются. А в случае композитов характер зависимости $tg\delta = f(T)$ меняется. С ростом температуры tgδ композитов растет, при температуре размягчения T_p матрицы достигает своего максимального значения, затем, уменьшаясь в районе температуры плавления кристаллитов, проходит через минимум. С дальнейшим ростом температуры tgδ до конца температурного интервала вновь растет. Следует отметить, что с увеличением концентрации $TlInS_2$ в матрице степень роста tgδ при низких и высоких температурах (как и степень уменьшения в интервале 90–110^0C) увеличивается, а температура, при которой наблюдается уменьшение tgδ, сдвигается в сторону низких температур на 10–15^0C. Такой ход диэлектрических потерь в композитах ПЭВП+$TlInS_2$ полностью коррелирует с температурной зависимостью их электропроводности в переменном электрическом поле, что подтверждает предположение авторов [15] о том, что в некоторых областях температур характер электропроводности и связанных с этим зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь, времени диэлектрической релаксации и энергии активации поляризационных процессов может быть одинаковым. Там же отмечается, что такое поведение диэлектрических характеристик полимерных композитных материалов указывает на тепловую природу некоторого «пускового» механизма его молекулярной подвижности и связанных с этим особенностей в диэлектрических свойствах материалов.

Частотная дисперсия ε и tgδ

На рис. 2а,б приведены дисперсионные кривые $\varepsilon(f)$ и $tg\delta(f)$ полимерных композиционных материалов на основе ПЭВП и сегнетоэлектрического полупроводника $TlInS_2$, измеренные при температуре 20^0C. Из приведенных результатов видно, что диэлектрическая проницаемость образцов монотонно уменьшается с увеличением частоты измерительного поля до $f < 5\cdot10^4$ Гц, а зависимость $tg\delta(f)$ обнаруживает наличие максимума при $1\cdot10^4$ Гц.

Такое поведение функции $\varepsilon(f)$ свидетельствует о релаксационном характере дисперсии диэлектрической проницаемости, которая для композитов с объемным содержанием наполнителя до 40%об. имеет почти одинаковую глубину и



(а) (б)

Рис. 2. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) композитов ПЭВП.

носит сумбатный характер. Характерное для исследуемых композитов первоначальное уменьшение (глубина дисперсии) ε при увеличении частоты для образцов с объемными содержаниями 50 и 60%об. $TlInS_2$ наибольшее и в диапазоне частот 10^2–10^4 Гц отвечает экспоненциальному закону. Диэлектрический отклик при низких частотах может быть обусловлен кинетикой отдельных элементов структуры композитного материала, которые с повышением частоты начинают принимать участие в релаксационном процессе. В диапазоне частот $5\cdot10^4$ – $5\cdot10^5$ Гц ε всех композитов практически остается постоянной, а при $f > 7{,}5\cdot10^5$ Гц наблюдается тенденция к возрастанию ε.

Как уже отмечалось во введении, в композитных структурах ПЭВП-$TlInS_2$ могут образоваться участки, содержащие изолированные скопления полупроводниковых частиц, – проводящие кластеры, хаотически распределенные в матрице ПЭВП. Увеличение объемного содержания наполнителя приводит к росту числа частиц $TlInS_2$, приходящихся на поперечное сечение композита, а это эквивалентно доле $TlInS_2$ в общей толщине образца. Замкнутые друг с другом кластеры по толщине образца можно рассматривать как активное сопротивление, включенное между электродами. Поскольку $TlInS_2$ обладает высокой по сравнению с ПЭВП проводимостью, можно считать, что сопротивление композита в основном будет определяться контактами между частицами $TlInS_2$. На границах кластеров (кластеры окружены тонкими прослойками ПЭВП, имеющего малую ε) в переменном электрическом поле происходят накопление и перераспределение свободных электрических зарядов (объемная поляризация Максвелла-Вагнера), которые искажают исходное внутреннее электрическое поле. Известно [23], что на низких частотах внутренние электрические поля распределяются соответственно проводимостям, а на высоких частотах – соответственно диэлектрическим проницаемостям. Следовательно, уменьшение ε при увеличении частоты измерительного поля можно объяснить возникновением сравнительно сильного внутреннего поля в полупроводниковых кластерах.

Анализ приведенных на рис. 2б дисперсионных кривых tgδ показывает, что для композитов с объемным содержанием $TlInS_2$ до 50%об. в диапазоне частот 10^2–10^4 Гц измерительного поля наблюдается положительный диэлектрический эффект (ПДЭ), а именно возрастание значения tgδ образцов. При этом максимальный ПДЭ соответствует частоте $f = 1\cdot10^4$ Гц. С увеличением частоты сказывается инерционность формирования пространственного заряда в структуре композита, приводящая к снижению диэлектрического отклика. На низких частотах поверхностный заряд успевает следовать за полем, и диэлектрические потери оказываются малы. В области высоких частот поляризация не успевает устанавливаться за полупериод поля, и диэлектрические потери уменьшаются. Наблюдаемый в средней частотной области измерительного диапазона ($f_{мах} = 1\cdot10^4$ Гц) максимум определяется, по-видимому, релаксационными потерями, характерными для большинства диэлектриков. В качестве релаксаторов здесь могут выступать структурные элементы композитного материала с различной степенью подвижности, а также ряд низкомолекулярных примесей, например полярные группы CO, которые появляются при изготовлении и обработке этого материала в результате частичного окисления полиэтилена. Рост диэлектрических потерь tgδ с увеличением частоты измерительного поля обусловлен поляризационными процессами. Действительно, оценки времени диэлектрической релаксации Максвелла ($\tau_м = \varepsilon\varepsilon_0\rho$, где ρ – удельное сопротивление образца в Ом·м) в исследуемых композитах показали, что время внешнего воздействия на образцы переменным сигналом с частотой $\omega = 2\pi/T$, где T – период колебаний, при низких частотах больше, а при высоких – меньше $\tau_м$. В нашем случае при $f = 1\cdot10^4$ Гц время внешнего воздействия сос-

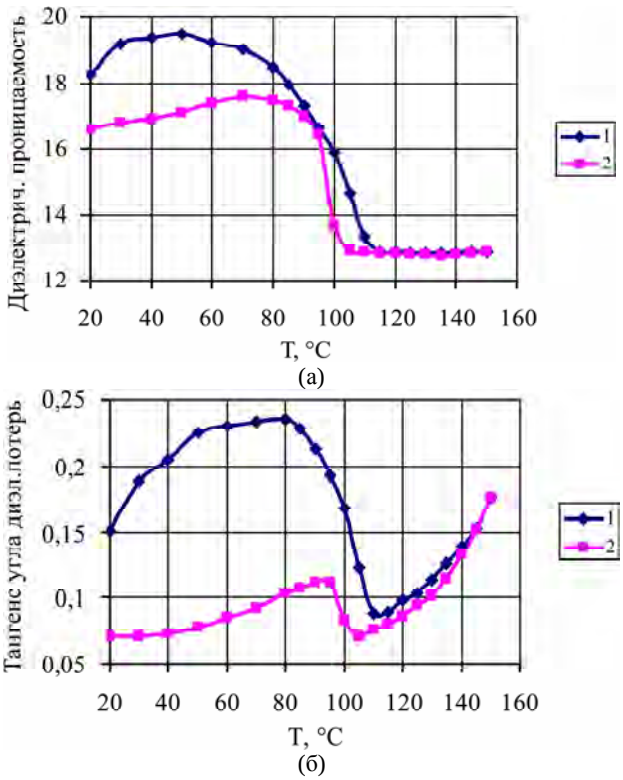


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) композитов ПЭВП+60% об. $TlInS_2$ (1 – нагрев; 2 – охлаждение).

тавило около 100 μs, а самое малое время релаксации Максвелла – около 200 μs, то есть выполняется условие $T < \tau_м$. Уменьшение значений tgδ с ростом частоты в случае композитов ПЭВП+60%об. $TlInS_2$ свидетельствует о том, что при частотах измерения $f \leq 1 \cdot 10^3$ Гц основным видом диэлектрических потерь в этих композитах являются потери на электропроводность. Следует отметить, что с увеличением объемного содержания $TlInS_2$ в матрице глубина дисперсии Δtgδ растет. Как следует из данных, приведенных на рис. 2б, значение частоты, при котором начинают проявляться высокочастотные релаксационные потери для всех композитов, практически одинаково ($f > 5 \cdot 10^5$ Гц).

Дисперсия ε и tgδ в условиях нагрева – охлаждения

Рис. 3а,б иллюстрируют типичные температурные зависимости ε и tgδ для композита ПЭВП+60%об. $TlInS_2$ в процессе нагрев-охлаждение, которые обнаруживают температурный гистерезис в области фазового перехода (95–110^{0}C) полиэтиленовой матрицы. Выбор указанного композита для иллюстрации эффекта гистерезиса обусловлен большим динамическим диапазоном («размах» гистерезиса – разница величин электрофизических параметров в прямой (нагревание) и обратной (охлаждение) ветвях и особенно – на начальных и конечных значениях температур) изменения ε и tgδ по сравнению с композитами с меньшей концентрацией наполнителя, то есть для всех исследованных композитов с объемным содержанием меньше, чем 60%об., разница между прямыми и обратными значениями ε и tgδ при комнатной температуре была невелика или вовсе отсутствовала. Следовательно, на рис. 3 изображен экспериментально полученный максимальный “размах”. Поведение графиков при прямом ходе до 150^{0}C и процессы, происходящие при этом, уже рассмотрены (рис. 1). Из рис. 3 видно, что температурные зависимости ε и tgδ образцов в процессе охлаждения из высокотемпературной фазы до температуры 115^{0}C практически полностью совпадают с кривыми нагрева, то есть эффект гистерезиса проявляется при $T < 115^0$C, и значение ε и tgδ для одних и тех же температур меньше при охлаждении, чем при нагревании образца. Начиная с 105^{0}C, значения ε и tgδ начинают расти, достигают максимума при соответствующих температурах (ε – при 70^{0}C, а tgδ – при 95^{0}C), а затем медленно уменьшаются. В результате цикла нагрев-охлаждение диэлектрические характеристики образцов принимают новые значения, сохраняющиеся некоторое время (по меньшей мере – в течение пяти дней). Такое поведение композита согласно [15] связано с термостимулированным процессом перераспределения заряда на границе частица–матрица, его накоплением на более глубоких ловушках и, как следствие, возникновени-

ем неравновесных состояний среды. В таком состоянии образцы композита после охлаждения до комнатных температур могут находиться длительное время. По мнению авторов [24], эта особенность композитов обусловливает гистерезисные явления, в основе которых лежит эффект «асимметрии» температурной эволюции электрически активных дефектов. Даже при небольших скоростях охлаждения макросистема не успевает достигать квазиравновесия (начальное состояние дефектов): исходные концентрации комплексов дефектов сразу не восстанавливаются, и возвращение образца в равновесное состояние требует длительной выдержки при комнатной температуре. Образование электрически активных дефектов в таких композитах при остывании может быть обусловлено и деформацией полимерной матрицы, возникновением механических напряжений на границе раздела полупроводник–полимер из-за различия в значениях коэффициента термического расширения и теплопроводности, а также электропроводности компонентов композита.

Относительное изменение диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь с изменением температуры составило примерно 8 и 54% соответственно в ходе цикла нагрев-охлаждение.

Таким образом, результаты настоящей работы позволяют сделать вывод о том, что высоконаполненные композитные пленки системы ПЭВП+$TlInS_2$ весьма чувствительны к температурным и частотным изменениям и могут представлять интерес для практического применения, например в датчиках температуры, и т.д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Young R.H., Fitzgerald J.J. Effect of Polar Additives on Dielectric Properties and Charge Transport in a Molecularly Doped Polymer: A Test of Dielectric Polarization Models. ***J. Chem. Phys***. 1995, **102**(15), 6290–6300.
2. Shik A., Ruda H. and Sargent E.H. Photoelectric Phenomena in Polymer-based Composites. ***J. Appl. Phys.*** 2000, **88**(6), 3448–3453.
3. Гашимов А.М., Гасанлы Ш.М., Мехтизаде Р.Н., Азизова Ш.М., Байрамов Х.Б. Нелинейный резистор на основе композиции полимер-керамика. *ЖТФ*. 2007, **77**(8), 127–130.
4. Александрова Е.Л., Лебедов Э.А., Константинова Н.Н., Алешин А.Н. Эффекты переключения в композитных пленках на основе сопряженного полимера – полифлуорена и наночастиц ZnO. ***ФТТ***. 2010, **52**(2), 393–396.
5. Bordovsky G.A., Gorokhovatsky I.Yu., Temnov D.E. Electret Properties of Polyethylene Films with Nanodimension Inclusions of SiO_2. ***Proceedings of Third international Conference on Advances in Processing. Testing and Application of Dielectric Materials (APTADM).*** Wroclaw, Poland, 2007, 194–197.
6. Ouyang J., Chu C.W., Tseng R.J., Prakash A., Yang Y. Electrical Bistable Polymer Films and their Applications in Memory Devices. ***Handbook of Conducting Polymers.*** Eds T.A. Skotheim, J.R. Reynolds. 3d ed.CRC Press 2007, 2(8), 8–1–16–21.
7. Лушейкин Г.А. Новые полимерсодержащие пьезоэлектрические материалы. *ФТТ*. 2006, **48**(6), 963–964.
8. Магеррамов А.М., Годжаев Э.М., Османова С.С., Нуриев М.А., Аллахяров Э.А. Зарядовое состояние композиций на основе полиэтилена с полупроводниковым наполнителем $TlInS_2$. *Электронная обработка материалов*. 2007, (2), 84–88.
9. Чмутин И.А., Рывкина Н.Г., Соловьева А.Б., Кедрина Н.Ф., Тимофеева В.А., Рожкова Н.Н., Mc. Queen D.H. Особенности электрических свойств композитов с шунгитовым наполнителем. ВМС. А. 2004, **46**(6), 1061–1070.
10. Калинин Ю.Е., Ремизов А.Н., Ситников А.В. Электрические свойства аморфных нанокомпозитов $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(Al_2O_3)_{1-x}$. ***ФТТ.*** 2004, **46**(11), 2076–2082.
11. Ушаков Н.М., Кособудский И.Д., Юрков Г.Ю., Губин С.П., Запсис К.В., Кочубей В.И., Ульзутуев А.Н. Новые композиционные наноматериалы с управляемыми свойствами для радиотехники и электроники. *Радиотехника*. 2005, **10**, 105–109.
12. Александрова У.Л., Лебедев Э.А., Константинова Н.Н., Алешин А.Н. Эффекты переключения в композитных пленках на основе сопряженного полимера – полифлуорена и наночастиц ZnO. *ФТТ*. 2010, **52**(2), 393–396.
13. Лебедев Э.А., Александрова У.Л., Алешин А.Н. Неустойчивость тока с S-образной вольт-амперной характеристикой в тонких пленках композитов на основе полимеров и неорганических частиц. *ФТТ*. 2009, **51**(1), 195–197.
14. Алешин А.Н., Александрова У.Л. Эффекты переключения и памяти, обусловленные прыжковым механизмом переноса носителей заряда в композитных пленках на основе проводящих полимеров и неорганических наночастиц. *ФТТ*. 2008, **50**(10), 1895–1900.
15. Ушаков Н.М., Ульзутуев А.Н., Кособудский И.Д. Термодиэлектрические свойства полимерных композитных наноматериалов на основе медь-оксид меди в матрице полиэтилена высокого давления. *ЖТФ*. 2008, **78**(12), 65–69.
16. Torquato S. ***Random Heterogeneous Materials. Microstructure and Macroscopic Properties***. Springer – Verlag, N.Y.-Berlin- Heidelberg. 2002. 702.
17. Турик А.Б., Гармашов С.И. Диэлектрические потери в статистических смесях. *ФТТ*. 2011, **53**(6), 1129–1132.
18. Турик А.В.,Чернобабов А.И., Родинин М.Ю., Толокольников Е.А. Магнитоэлектричество в дву-

мерных статистических смесях. *ФТТ*. 2009, **51**(7), 1395–1398.

19. Турик А.В., Чернобабов А.И., Родинин М.Ю. Гетерогенные мультиферроики: магнитоэлектричество и пьезоэффект. *ФТТ*. 2009, **51**(8), 1580–1584.
20. Хиппель А.Р. Диэлектрики и волны. М.: ИЛ, 1960.351 с.
21. Мурадян В.Е., Соколов Е.А., Бабенко С.Д., Моравский А.П. Диэлектрические свойства композитов, модифицированных углеродными наноструктурами, в микроволновом диапазоне. *ЖТФ*. 2010, **80**(2), 83–87.
22. Eyubova N.A., Kuliyev M.M., Ismayilova R.S. and Abdullayev A.P. Derivatographic Studies of Polyethylene Containing a Dispersed Semiconductor. ***Surface Engineering and Electrochemistry***. 2011, **47**(3), 253–255.
23. Турик А.Б., Родинин М.Ю. Диэлектрические потери в материалах с ограниченной областью распределения времени релаксации. *Письма в ЖТФ*. 2010, **36**(1), 37–43.
24. Соцков В.А., Борисов В.А. Эволюция аттрактора макросистемы в зависимости от концентрации проводящей фазы и температуры. *ЖТФ*. 2007, **77**(11), 103–108.

Поступила ***13.02.12***

Summary

The study presents the results of dispersion dependences of dielectric characteristics of composite structures based on polyethylene of high density with inclusions of ferroelectric semiconductor $TlInS_2$, which have been manufactured from a homogeneous mixture of powder components by hotpressing in a wide range of filler concentration, temperatures and frequencies of the measuring electric field. It is shown that, the temperature-frequency dispersion of dielectric characteristics of the composite films under study undergoes substantial changes in the ranges of frequencies of $\boldsymbol{f} = 10^3–5\cdot10^4$ and temperatures of $\boldsymbol{T} = 60–115^0$C. It is determined that, the hysteresis phenomena appear at temperatures of $\boldsymbol{T} < 115^0$C, whose main mechanism is the effect of “asymmetry” of temperature evolution of electrically active defects upon heating and cooling in these heterogeneous macrosystems.

Влияние электротермополяризации на электретные свойства и зарядовое состояние нанокомпозиций полиэтилена с добавками Cr и $PbCrO_4$

М. А. Рамазанов[a], А. С. Гусейнова[b]

[a]*Бакинский государственный университет,*
ул. З. Халилова, 23, г. Баку, AZ-1148, Азербайджанская Республика
[b]*Институт физики НАН Азербайджана,*
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, AZ-1143, Азербайджанская Республика
e-mail: mamed_r50@mail.ru, nanomaterials@bsu.az

Представлены результаты исследования влияния электротермополяризации на электретные свойства и зарядовое состояние композиций ПЭ+Cr и ПЭ+$PbCrO_4$. Показано, что с увеличением напряженности поля поляризации до $E_п = 5\cdot10^6$ В/м улучшаются поляризационные процессы в композиции, а после $E_п > 5\cdot10^6$ В/м, по-видимому, увеличивается концентрация объемных зарядов, а это приводит к ухудшению электретных свойств. Наблюдаемый эффект может быть связан с повторным перезахватом электронов в более глубокие ловушки за счет внутреннего электрического поля. Кроме того, интенсивность пиков ТСД, а следовательно, количество стабилизированных зарядов, поляризованных при высоких напряженностях, выше, чем поляризованных при низких напряженностях.

УДК 537.226.83

При введении значительного количества наполнителей свойства полимерного материала определяются как структурными изменениями в полимерной матрице, так и изменениями в приповерхностном слое наполнителя. Наполнители влияют на скорость кристаллизации или отвердевания, температуру релаксационных переходов, электрических, механических, теплофизических и других свойств. В настоящее время актуальными задачами являются применение результатов, получение которых обеспечивает феноменологическая теория, к конкретным электретам и расчет параметров, характеризующих релаксационные процессы. Это в свою очередь позволит перейти к объяснению электретного состояния на молекулярном уровне [1–4]. Релаксация электретного состояния сопровождается уменьшением величины избыточного заряда, накопленного электретом, поверхностного потенциала, протеканием тока в объеме образца и другими явлениями. Она может происходить как при постоянной температуре, так и при ее повышении со временем по определенному закону [5, 6].

В данной работе излагаются результаты исследования электретных свойств нанокомпозиции на основе ПЭ+Cr и ПЭ+$PbCrO_4$. Образец композита получают методом горячего прессования при температуре плавления полимера и давлении 15 МПа в течение 10 минут с последующим охлаждением под давлением до комнатной температуры.

Полимерные нанокомпозиции были подвергнуты электротермополяризации при температуре $T_п$ = 353–413К и интенсивности электрического поля $E_п = (3–12)\cdot10^6$ В/м в течение одного часа с последующим охлаждением под действием электрического поля до комнатной температуры.

Поверхностная плотность электретных зарядов $\sigma_{эл}$ в зависимости от времени хранения изучена индукционным методом, зарядовое состояние и энергия активации зарядов – методом термостимулированной деполяризации (ТСД) [3, 4].

На рис. 1 приведены зависимости поверхностной плотности электретных зарядов Q от времени хранения $t_{хр}$ полимерных композиций ПЭ, ПЭ+Cr и ПЭ+$PbCrO_4$. Присутствие добавки существенным образом влияет на проявление в полиэтилене электретного эффекта. Из рисунка видно, что нанокомпозиция ПЭ+$PbCrO_4$ обладает лучшими электретными свойствами, чем ПЭ и ПЭ+Cr. Экспериментально установлено, что поверхностная плотность электретных зарядов и время хранения, измеренные индукционным методом, для нанокомпозиции ПЭ+$PbCrO_4$ достигают своего максимального значения.

На рис. 2 приведены зависимости поверхностной плотности электретных зарядов Q от времени хранения $t_{хр}$ полимерных композиций ПЭ+$PbCrO_4$, подвергнутых электротермополяризации различных $E_п$ при температуре $T_п$ = 373К. Экспериментально установлено, что поверхностные плотности электретных зарядов и время хранения зависят от условия поляризации, то есть Q и $t_{хр}$ получают свое максимальное зна-

© Рамазанов М.А., Гусейнова А.С., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(2), 8–11.

чение при $E_п = 5\cdot10^6$ В/м. С увеличением напряженности поля поляризации до $5\cdot10^6$ В/м улучшаются поляризационные процессы в композиции, а после $E_п > 5\cdot10^6$ В/м, по-видимому, увеличивается концентрация объемных зарядов, а это приводит к ухудшению электретных свойств.

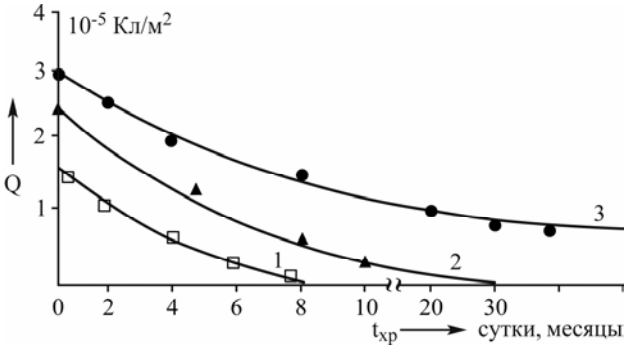


Рис. 1. Зависимость поверхностной плотности электретных зарядов Q от времени хранения $t_{хр}$ композиций: 1 – ПЭ; 2 – ПЭ+Cr; 3 – ПЭ+$PbCrO_4$.

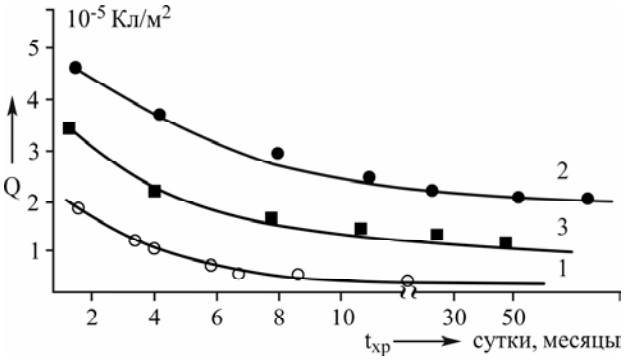


Рис. 2. Зависимости поверхностной плотности электретных зарядов Q от времени хранения $t_{хр}$ композиций ПЭ+$PbCrO_4$, подвергнутых электротермополяризации различных $E_п$ (В/м) при $T_п$ = 373К: 1 – $3\cdot10^6$; 2 – $5\cdot10^6$; 3 – $7\cdot10^6$.

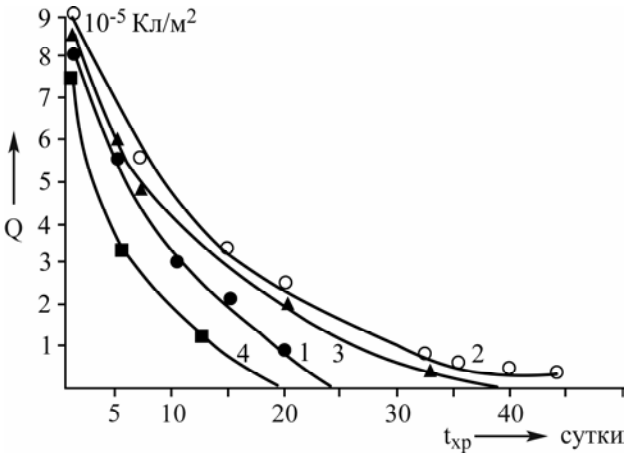


Рис. 3. Зависимости поверхностной плотности электретных зарядов Q от времени хранения $t_{хр}$ композиций ПЭ+Cr, подвергнутых электротермополяризации различных $E_п$ (В/м) при $T_п$ = 373К: 1 – $3\cdot10^6$; 2 – $5\cdot10^6$; 3 – $7\cdot10^6$; 4 – $9\cdot10^6$ В/м.

На рис. 3 приведены зависимости поверхностной плотности электретных зарядов Q от времени хранения $t_{хр}$ полимерных композиций ПЭ+Cr, подвергнутых электротермополяризации различных $E_п$ при температуре $T_п$ = 373К. Здесь Q и $t_{хр}$ тоже получают свои максимальные значения при $E_п = 5\cdot10^6$ В/м.

Для прогнозирования стабильности электретных зарядов и исследования механизма их образования используют метод термостимулированной поляризации одновременно с методом термостимулированной деполяризации (ТСД), который успешно применяется для исследования зарядовых состояний и релаксационных процессов в диэлектриках [7, 8].

По кривым тока ТСД можно определить следующие параметры диполей, электронных или ионных центров захвата носителей заряда: энергию активации, частотный фактор, концентрацию. Наиболее просто эти параметры определяются по кривым тока ТСД, полученным в режиме линейного нагрева у объектов, содержащих один сорт электрически активных центров.

Энергия активации максимума рассчитывалась из кривых ТСД по методу температурного положения максимумов тока ТСД:

$$E = k\frac{T_m\left(T_m - \Delta T\right)}{\Delta T}.$$

Из площади ТСД рассчитана величина накопленного заряда [4] в процессе поляризации образцов.

В результате структурирования на межфазных границах образуются глубокие ловушки для электрических зарядов, о которых свидетельствуют кривые ТСД (рис. 4) по смещению температурного положения максимумов.

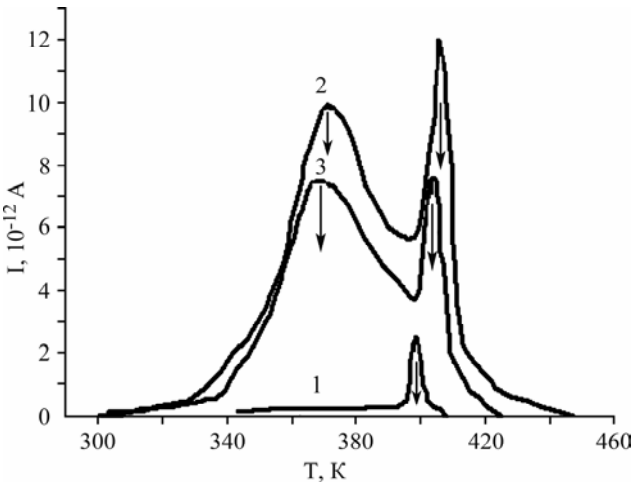


Рис. 4. Кривые токов термостимулированной деполяризации для композиции ПЭ+Cr, предварительно подвергнутых электротермополяризации различных $E_п$ (В/м) при T = 373К в течение часа: 1 – $1\cdot10^6$; 2 – $4\cdot10^6$; 3 – $6\cdot10^6$. Скорость нагрева 6 град/мин.

Эти кривые непосредственно измерены после применения термостимулированной деполяризации. По оси ординаты приведены значения тока ТСД. Из кривых ТСД видно, что в зависимости

от $E_п$ площадь кривых ТСД, вычисляющих количество поляризационных зарядов, изменяется с экстремумом. В спектрах тока ТСД электретов из ПЭ+Cr после электротермополяризации при напряженности $E_п = 1{\cdot}10^6$ В/м наблюдается максимум при температуре 400 К (кривая *1*). Из кривых ТСД видно, что для композиции ПЭ+Cr наблюдаются два максимума, то есть при температурах 370 и 403–410К (кривые *2, 3*). Из рис. 4 видно, что количество зарядов *Q* увеличивается, а затем постепенно уменьшается. У электретов из поляризационных пленок при высоких напряженностях (кривые *2, 3*) начинает проявляться новая область поляризации.

Кроме того, интенсивность пиков ТСД, а следовательно, количество стабилизированных зарядов у поляризованных при высоких напряженностях поля поляризации выше, чем поляризованных при низких напряженностях поля поляризации. В табл. 1 приведены энергия активации максимума и количество зарядов в зависимости от напряженности электротермополяризации.

На рис. 5 показаны кривые ТСД, снятые для композиции ПЭ+$PbCrO_4$, подвергнутых электротермополяризации при температуре $T_п$ = 373К в течение часа. Из кривых тока ТСД получена детальная информация о плотности, времени релаксации и энергии активации зарядов, ответственных за электретное состояние. Из кривых ТСД видно, что в зависимости от $E_п$ площадь кривых ТСД, вычисляющих количество поляризационных зарядов, изменяется.

В спектрах тока ТСД электретов из ПЭ+$PbCrO_4$ после электротермополяризации при напряженности $E_п = 1{\cdot}10^6$ В/м наблюдается максимум при температуре 393К (кривая *1*), а после электротермополяризации при напряженности $E_п = 6{\cdot}10^6$ В/м – два максимума при 365–402К (кривая *2*).

Таблица 1. Энергия активации максимума ТСД и количество зарядов в зависимости от напряженности электротермополяризации композитов ПЭ+Cr

$E_п$, 10^6 В/м	1	4		6	
		$T_{мах}$= 370К	$T_{мах}$= 403–410К	$T_{мах}$= 370К	$T_{мах}$= 403–410К
$E_а$, эВ	2,6	0,27	1,25	0,24	4,6
Q, 10^{-10} Кл	1,89	60,5	23	46	15
σ, 10^{-6} Кл/м^2	0,27	8,64	3,29	6,53	2,12

У электретов из поляризационных пленок (кривая *2*) начинает проявляться новая область деполяризации при 406–410К. В табл. 2 приведены энергия активации максимума и количество зарядов в зависимости от напряженности электротермополяризации композитов ПЭ+$PbCrO_4$.

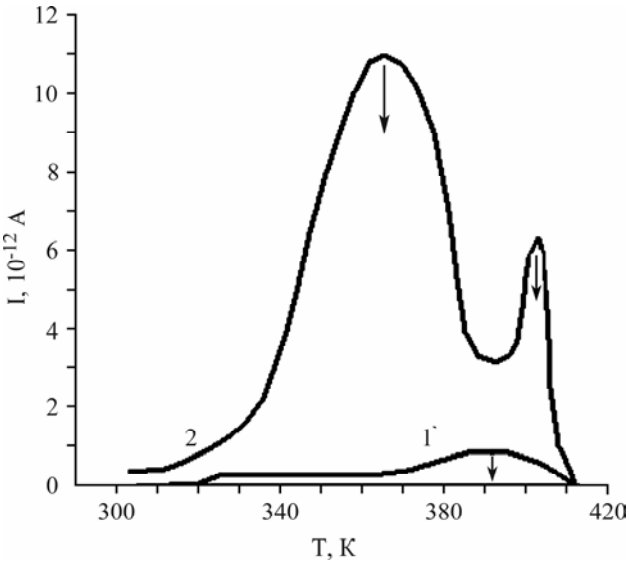


Рис. 5. Кривые токов термостимулированной деполяризации для композиции ПЭ+$PbCrO_4$, предварительно подвергнутых электротермополяризации различных $E_п$ (В/м) при $T_п$ = 373К в течение часа: 1 – $1{\cdot}10^6$; 2 – $6{\cdot}10^6$. Скорость нагрева 6 град/мин.

Таблица 2. Энергия активации максимума ТСД и количество зарядов в зависимости от напряженности электротермополяризации композитов ПЭ+ $PbCrO_4$

$E_п$, 10^6 В/м	1	6	
		T_{max} = 365К	T_{max} = 406К
$E_а$, эВ	0,52	0,25	1,3
Q, 10^{-10} Кл	5,41	56	10,1
σ, 10^{-6} Кл/м^2	0,77	8,12	1,4

Анализ экспериментальных результатов свидетельствует о том, что тип полимера и состав компонентов композиции существенно влияют на электретное и зарядовое состояние. У электретов из поляризационных пленок начинает проявляться новая область деполяризации. Этот эффект может быть связан с повторным перезахватом электронов в более глубокие ловушки под действием высокой напряженности поля поляризации. Кроме того, интенсивность пиков ТСД, а следовательно, количество стабилизированных зарядов, поляризованных при высоких напряженностях, выше, чем поляризованных при низких напряженностях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кравцов А.Г. О методах исследования электретного состояния полимерных материалов. *Пласт. массы*. 2000, (8), 6.
2. Рамазанов М.А., Ибрагимова Х.А., Абасов С.А., Гасанов А.М. Влияние предварительной электрообработки на зарядовое состояние и прочностные свойства композиции на основе полиэтилена и пьезокерамик. *Электронная обработка материалов*. 2005, **41**(4), 57–61.

3. Лушейкин Г.А. *Полимерные электреты*. М.: Химия, 1984. 183 с.

4. Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. *Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков.* М.: Наука, 1991. С. 248.

5. Рамазанов М.А., Гусейнова А.С., Мехтиева С.И. Влияние электротермополяризации на структуры и свойства композиции на основе полиэтилена и $Co(AlO_2)_2$. *Электронная обработка материалов*. 2008, **44**(3), 77–81.

6. Бутенко А.Ф., Сергеева А.Е., Федосов С.Н. Фракциональная поляризация в коронном разряде и электрическая релаксация в электретных пленках. *Физика и химия твердого тела*. 2007, **8**(3), 634–637.

7. Годжаев Э.М., Магеррамов А.М., Османова С.С., Нуриев М.А., Аллахяров Э.А. Зарядовое состояние композиций на основе полиэтилена с полупроводниковым наполнителем. *Электронная обработка материалов*. 2007, **43**(2), 84–88.

8. Mitra Tulika, Keller J. M., Bajpai R. A Thermally Stimulated Depolarization Current Investigation of Poly (phenylene oxide): Poly(styrene) Polymer Blends. *Indian J. Physics*. 2005, **79**(4), 361–366.

Поступила 17.11.11
После доработки 02.12.11

Summary

The results of the research of electrothermopolarization effect on electret properties and charge state of PE+Cr and PE+$PbCrO_4$ compositions are presented. It is shown that with an increase of polarization field intensity up to $E_p = 5\cdot10^6$ V/m the polarization processes in the composition are improved, however after $E_p > 5\cdot10^6$ V/m the concentration of space charges seems to be increased which deteriorates the electret properties. The observed effect may be due to the re-retake of electrons into deeper traps induced by the internal electric field. In addition, the TSD peaks, and therefore the number of stabilized charges polarized at high intensities is higher than of those polarized at low intensities.

Влияние высокочастотного электромагнитного поля на свойства хромовых покрытий

А. Г. Анисович[a], В. В. Ажаронок[c], В. Ф. Гологан[b], М. К. Болога[b], Л. В. Бисюк[a], Ж. И. Бобанова[b], С. Х. Ивашку[b], Л. Е. Кратько[c]

[a]*Физико-технический институт НАН Беларуси,*
ул. Купревича, 10, г. Минск, 220141, Республика Беларусь,
[b]*Институт прикладной физики АН Молдовы,*
ул. Академией, 5, MD-2028, г. Кишинев, Республика Молдова, e-mail: vgologan@mail.ru
[c]*Институт физики НАН Беларуси,*
пр. Независимости, 68, г. Минск, 220072, Республика Беларусь

Представлены результаты влияния высокочастотной магнитно-импульсной обработки гальванических хромовых покрытий на их структуру. Показано, что степень влияния магнитно-импульсного воздействия зависит от условий осаждения покрытий, благодаря которым происходит существенное изменение исходной структуры и микротвердости покрытий.

УДК 621.35+621.9.047

Электролитическое хромирование широко распространено в промышленности благодаря высокому сопротивлению износу и коррозионностойкости осадков. Обладая повышенной твердостью, осадки хрома являются хрупким материалом, и в процессе трения на их поверхности возникают микротрещины, по краям которых происходят сколы покрытия. Интенсивность процесса зависит от условий трения [1]. Такие материалы можно отнести к полухрупким, поскольку образование микротрещин сопровождается незначительной пластической деформацией при вдавливании индентора [2]. Покрытия упрочняются незначительно, и в случае достижения номинального наклепа мельчайшие частицы хрома отделяются с поверхности [3]. Поэтому основной эффект от применения поверхностно упрочняющих технологий, например алмазного выглаживания, обеспечивается главным образом за счет формирования благоприятной шероховатости поверхности [4]. Эти свойства осадков обусловлены мелкокристаллической структурой, наличием остаточных напряжений и высокой плотностью дислокаций. Свойства покрытий, формируемых при электролизе, могут быть изменены в результате магнитно-импульсного воздействия, которое оказывает существенное влияние на структуру и физико-механические характеристики материалов [5, 6].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для определения степени воздействия магнитно-импульсной обработки (МИО) образцов из стали Ст3 (диаметром 20 мм и высотой 10 мм) полированный торец покрывался в течение семи часов в универсальном электролите хромирования (CrO_3 – 250 г/л, H_2SO_4 – 2,5 г/л, температура электролита – 55^0С). Использовали однофазный с двухполупериодным выпрямлением и трехфазный источники питания мощностью 60 Вт, к ним подключалось последовательно в гальваническую цепь индуктивно-емкостное устройство (ИЕУ) (индуктивность L – 6,3 Гн, емкость C – 17600 мкФ), параметры которого выбраны на основе предварительных исследований. Покрытия осаждали при плотностях тока 55 и 85 А/дм^2. Высокочастотную магнитно-импульсную обработку проводили на экспериментальной установке Института физики НАН Беларуси в модулированном по амплитуде синусоидальном электромагнитном поле с частотой f = 5,28 МГц, амплитудные значения напряженностей магнитной и электрической составляющих поля достигали 17960 В/м и 835 А/м соответственно. Обработку проводили при двух импульсах (условия выбраны по результатам предварительных исследований) согласно циклограмме [7]. Образец размещали в рабочей зоне индуктора покрытием вверх. Морфологию и структуру покрытий изучали на металлографическом микроскопе МИКРО-200, электронной модели TESCAN, а также рентгеновских установках PDF-2 и DRON-3. Для определения микротвердости применяли микротвердомер ПМТ-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение морфологии покрытий, осажденных при использовании однофазного источника питания при плотности тока 55 А/дм^2 (I = = 1,65 А), показало, что на поверхности покрытия формируются сфероидальные агрегаты, количество которых при подключении ИЕУ увеличивается, что свидетельствует о возрастании количества центров кристаллизации, с преоблада-

© Анисович А.Г., Ажаронок В.В., Гологан В.Ф., Болога М.К., Бисюк Л.В., Бобанова Ж.И., Ивашку С.Х., Кратько Л.Е.,
Электронная обработка материалов, 2013, **49**(2), 12–17.

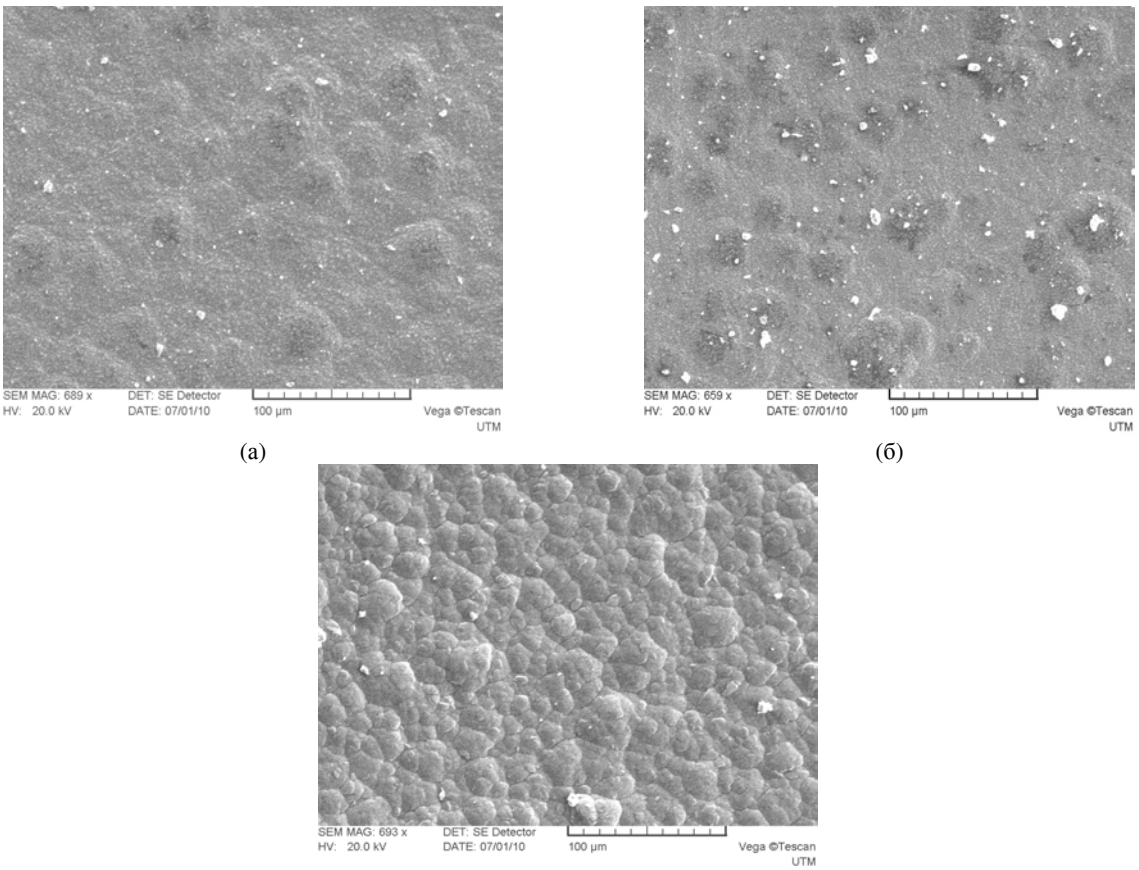


Рис. 1. Влияние условий осаждения на морфологию хромовых покрытий (однофазный источник питания): (а) – без ИЕУ, i_k – 5,5 кА/м^2 (обр. 1); (б) – с ИЕУ, i_k – 5,5 кА/м^2 (обр. 3); (в) – с ИЕУ, i_k – 8,5 кА/м^2 (обр. 4, табл. 1).

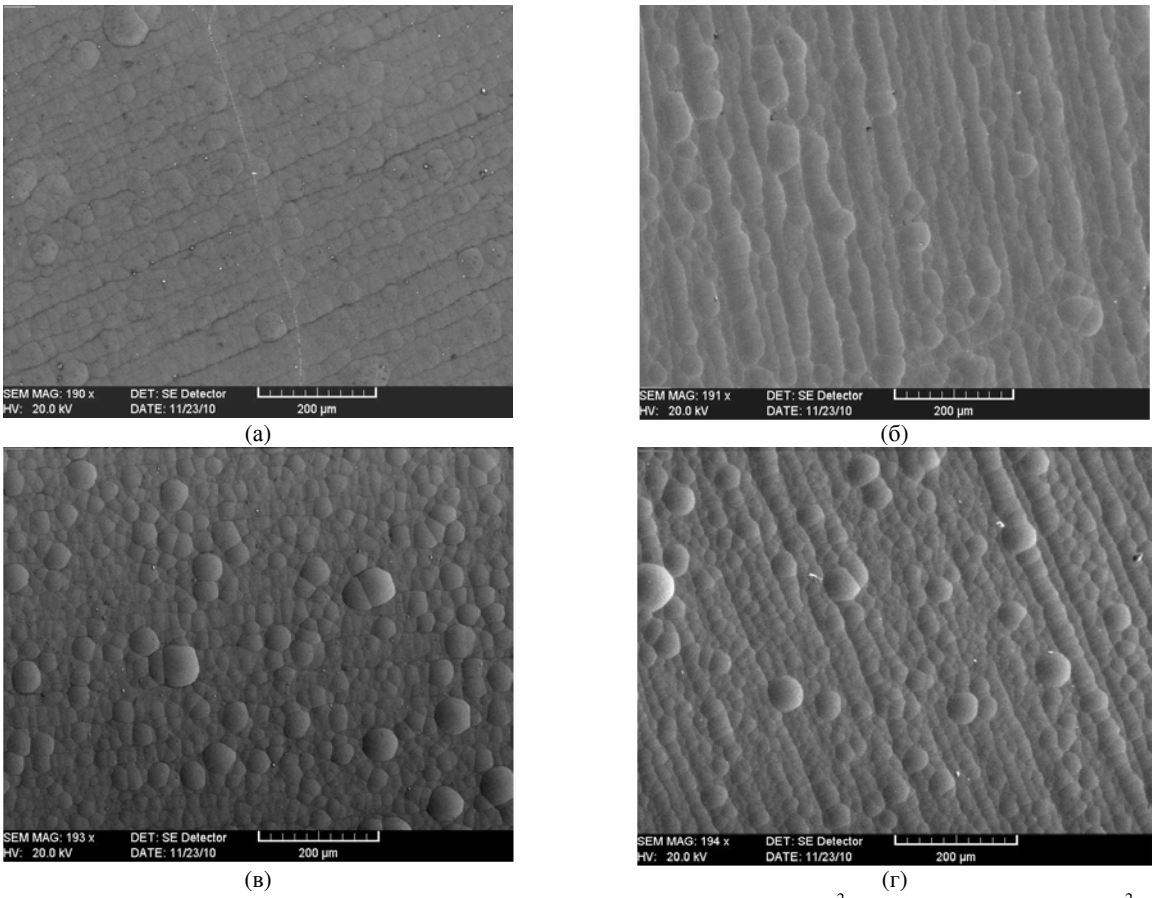
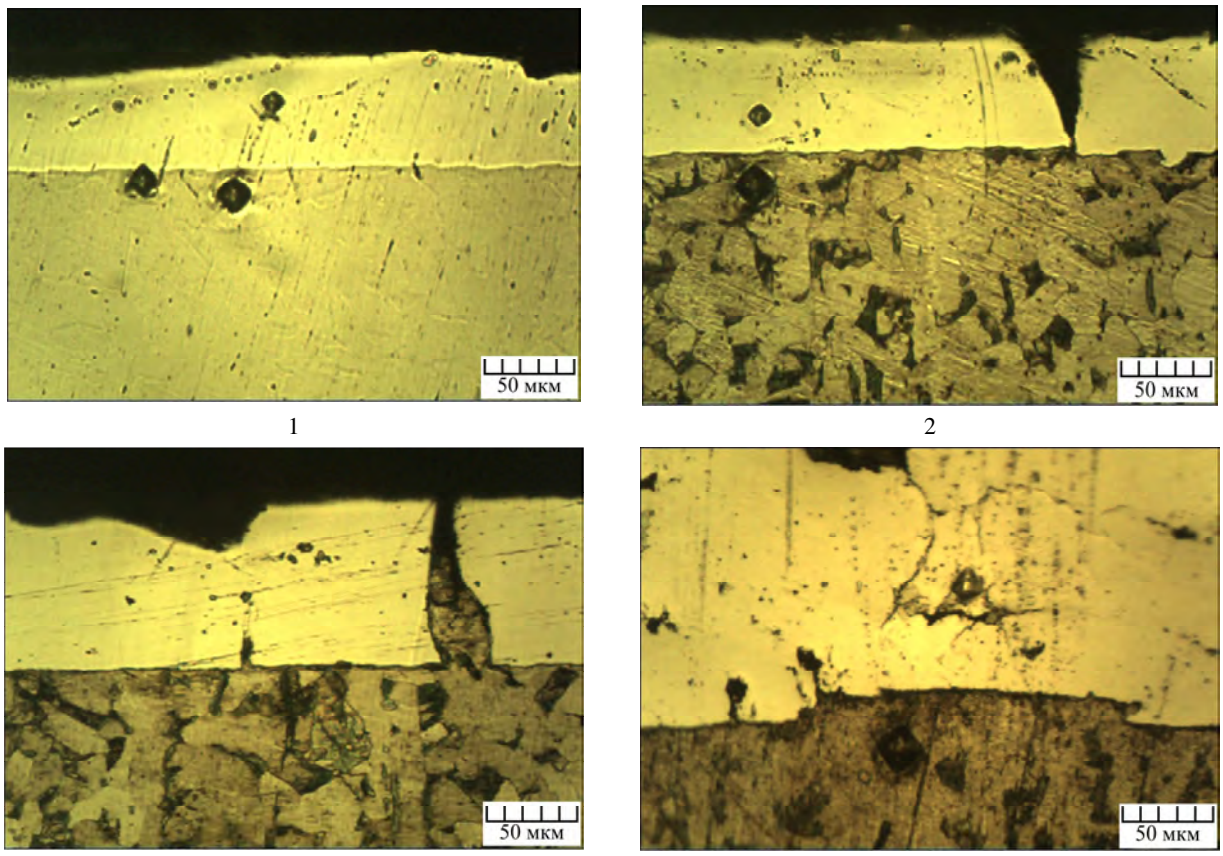


Рис. 2. Морфология осадков хрома (трехфазный источник питания): (а) – i_k – 5,5 кА/м^2 (обр. 5); (б) – i_k – 8,5 кА/м^2 (обр. 6); (в) – с ИЕУ, i_k – 5,5 кА/м^2 (обр. 7); г – с ИЕУ, i_k – 8,5 кА/м^2 (обр. 8).

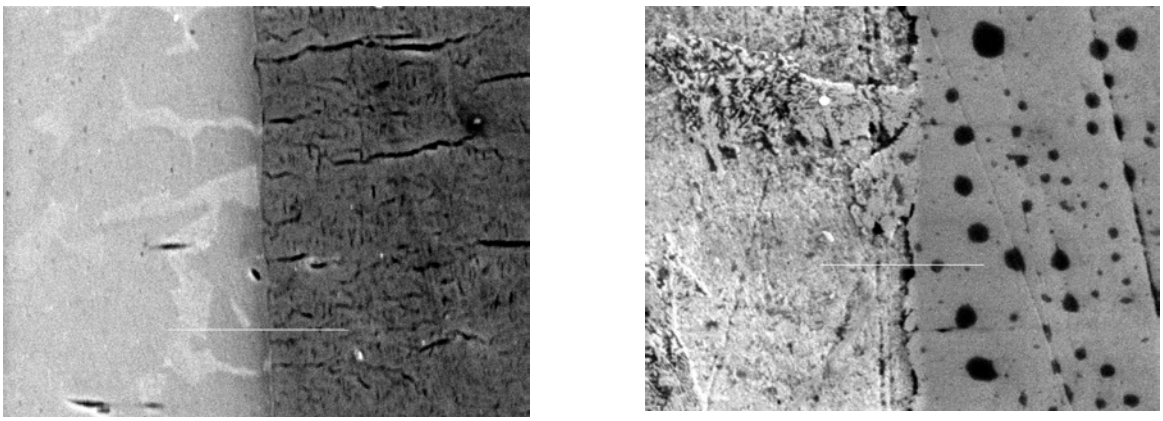
Таблица 1. Влияние условий осаждения и МИО на микротвердость покрытий

№ Образца	Условия электролиза	Микротвердость, МПа		
		Однофазный источник питания	Трехфазный источник питания	После МИО
1	i_k 5,5 кА/м^2	5320		4300
2	i_k 5,5 кА/м^2 $t_{эл}$ 40^{0}С	4300		4650
3	i_k 5,5 кА/м^2, ИЕУ	6270		3900
4	i_k 8,5 кА/м^2, ИЕУ	4660		3100
5	i_k 5,5 кА/м^2		6330	6200
6	i_k 8,5 кА/м^2		7120	6700
7	i_k 5,5 кА/м^2, ИЕУ		9200	7300
8	i_k 8,5 кА/м^2, ИЕУ		8770	7000



1 2 3 4

Рис. 3. Влияние МИО на границу раздела композиции сталь-покрытие: 1 – исходное состояние (обр. 2); 2, 3 – после МИО (обр. 2); 4 – после МИО (обр. 4).



(а) (б)

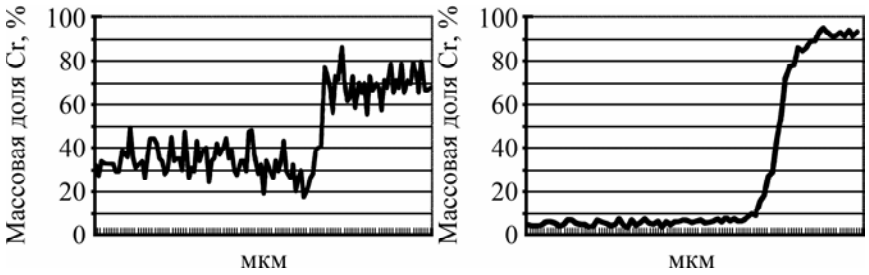
Рис. 4. Структура осадков хрома (обр. 4, х312): (а) – исходное состояние; (б) – после МИО.

Таблица 2. Остаточные напряжения в покрытиях

№ образца	Остаточные напряжения, МПа			
	Исходные значения		После МИО	
	По линии {200}	По линии {211}	По линии {200}	По линии {211}
5	1270,5	534,7	1270,5	-675,9
6	1546,7	-675,9	1546,7	-272,4
7	2375,3	-1079,5	1270,5	131,1
8	718,1	-272,4	1546,7	-474,1

Таблица 3. Размеры высоты линий

№ образца	(110) Н, мм		(200) Н, мм		(211) Н, мм	
	Исход. сост.	После МИО	Исход. сост.	После МИО	Исход. сост.	После МИО
5	–	–	26	26	10	7
6	7,7	–	32	27	23	18
7	7,7	–	38	30	24	23
8	5,0	4	33	32	29	21



(а) (б)

Рис. 5. Распределение хрома на границе подложка-покрытие в исходном состоянии (а), после МИО (б).

Таблица 4. Содержание элементов в стали на расстоянии 10 мкм от зоны раздела основа-покрытие

Элементы	Массовые % в исходном состоянии	Массовые % после МИО
Cr	20,0	2,11
Fe	75,27	97,89

Таблица 5. Параметры решетки

№ образца	Исходные значения		После МИО	
	Параметры решетки	Объем элементарной ячейки	Параметры решетки	Объем элементарной ячейки
По линии (200)				
5	2,8802	23,892	2,8802	23,892
6	2,8786	23,8525	2,8786	23,8525
7	2,8786	23,8525	2,8802	23,892
8	2,8786	23,8525	2,8794	23,8722
По линии (211)				
5	2,8825	23,9506	2,886	24,0377
6	–	–	2,8848	24,0086
7	2,886	24,0377	–	–
8	2,8831	23,9651	2,8854	24,0232

нием меньших размеров агрегатов (поверхность менее шероховатая). У покрытий, осажденных при i_k = 85 А/дм^2 (I = 2,58 А) с ИЕУ, формируются более четкие агрегаты со скругленными гранями (рис. 1).

При осаждении покрытий с использованием трехфазного источника тока морфология осадков существенно отличалась от вышерассмотренных (рис. 2). Более однородное формирование покрытия установлено при плотности тока 55 А/дм^2 с ИЕУ (рис. 2в). Наименьшие размеры агрегатов наблюдались на поверхности покрытий, осажденных при 85 А/дм^2 с ИЕУ (рис. 2г). У покрытий, полученных при i_k–5,5 кА/м^2 без ИЕУ, образуются микротрещины между отдельными полосами осаждения хрома (рис. 2а).

Выбранные условия электролиза оказали существенное влияние на микротвердость покрытий (табл. 1). Большей микротвердостью обладают покрытия, полученные с использованием трехфазного источника питания, что, видимо, связано с величинами пульсаций после выпрямления и амплитудно-частотными характеристиками переменных составляющих тока [8].

В результате МИО поверхность покрытий, видимая в растровом электронном микроскопе, не претерпела существенных изменений. Измерение микротвердости в середине образца показало, что только у покрытий с наименьшей исходной твердостью (Hμ = 4300 МПа) произошло их упрочнение (Hμ = 4650 МПа), у остальных она уменьшалась. Наибольшее влияние МИО оказывает на покрытия, которые в исходном состоянии обладали большей микротвердостью (обр. 3, 7, 8, табл. 1), что, возможно, вызвано отрывом дислокаций от точек их закрепления, и это сказалось на пластических свойствах осадков хрома [9].

Изучение структуры поперечных шлифов показало, что после МИО поверхность пограничной зоны из-за низкой твердости стали Ст3 деформировалась неравномерно, что приводило к образованию трещин в покрытии, выдавливанию подложки в образовавшиеся трещины, а также вдавливанию покрытия в основу (рис. 3). Для устранения деформаций основа должна обладать большей твердостью, так как деформационные изменения в зоне раздела покрытие-основа оказывают существенное влияние на циклическую прочность композиции [10].

Существенно изменяется структура покрытия после МИО (рис. 4). В исходном состоянии покрытия обладали большим количеством микротрещин и других дефектов (рис. 4а), а после обработки образуются поры, которые свидетельствуют о значительной пластической деформации покрытия. Возникновения пор можно избежать подбором условий МИО. С учетом полученных результатов влияния МИО на структуру осадков стало целесообразным определение напряженного состояния покрытий.

Макронапряжения определяли по формуле [11]:

$$G = \frac{E}{\mu}\mathrm{ctg}\theta\Delta\theta,$$

где E и μ – модуль Юнга и коэффициент Пуассона; θ – положение максимума линии (град.); $\Delta\theta$ – смещение максимума относительно эталона (град.). В нашем случае E = 250000 МПа; μ = 0,25, положение линии на эталонном спектре (град.) – 64,578 (справочные данные) [11]; излучение – меди.

Оказалось, что остаточные напряжения существенно изменяются в зависимости от условий осаждения и МИО (табл. 2). Значительное отличие наблюдается по линиям {200} и {211}, что может быть связано с текстурой покрытий [12].

Фазовый анализ показал, что при осаждении получена αCr фаза, которая сохранилась и после МИО. Однако дифрактограммы заметно отличаются у покрытий, полученных при выбранных условиях электролиза: высота линий (110), (200), (211) изменяется, а в отдельных образцах отсутствует линия (110) (табл. 3). Микрохиманализ покрытий свидетельствует о присутствии в покрытии кислорода, что, видимо, вызвано включением в осадок окиси хрома Cr_2O_3 из коллоидной пленки [13]. В зоне раздела установлено изменение концентрации хрома в стали Ст3 в результате диффузии в сталь (рис. 5). На глубине 10 мкм МИО способствует значительному уменьшению количества хрома (табл. 4).

В результате определения параметров решетки и объема элементарной ячейки установлено, что условия электролиза и МИО не оказывают существенного влияния на их значения (табл. 5).

Таким образом, установлено, что при выбранных условиях экспериментов магнитно-импульсная обработка заметно влияет на структуру, микротвердость и остаточные напряжения покрытий. Благодаря эффекту электропластичности в процессе воздействия МИО происходит деформация покрытия, которая вызывает ликвидацию микротрещин и других микродефектов, а также формирование пористого покрытия. При МИО мягкая подложка претерпевает изменения в зоне раздела основа-покрытие. В основе, вблизи границы раздела, также изменяется концентрация хрома, продиффундировавшего при электролизе.

Об изменении структуры покрытия свидетельствует и фазовый анализ осадков. Однако влияние МИО на параметры решетки не установлено. Выполненные исследования свидетельствуют, что магнитно-импульсная обработка влияет в основном на факторы, которые играют роль при пластической деформации покрытия и связаны с формированием осадка при электролизе. В зависимости от исходной микротвердости после МИО она может увеличиваться или уменьшаться. Поэтому варьированием условиями электролиза и МИО можно обеспечить формирование новой структуры и физико-механических свойств осадков, существенно отличающихся от свойств исходных покрытий.

Исследования профинансированы по гранту в рамках Программы сотрудничества «БРФФИ-АНМ».

ЛИТЕРАТУРА

1. Gologan V.F., Eyre T.S. Friction and Wear of Some Engineering Materials Against Hard Chromium Plating. *Wear*. 1974, **28**(1), 107–114.
2. Гологан В.Ф. Влияние условий электролиза на физико-механические свойства твердых износостойких покрытий. *Электронная обработка материалов*. 1982, (5), 37–40.
3. Гаркунов Д.Н. Старосельский А.А. Свойства электролитического хрома и области его применения. *Твердые износостойкие электролитические покрытия в машиностроении и при ремонтных работах*. М.: МДНТП, 1966. Т.1, 13–16.
4. Хворостухин Л.А., Машков В.Д., Торбачев В.А., Ильин Н.Н. *Обработка металлопокрытий выглаживанием*. М.: Машиностроение, 1980. 64 с.
5. Спицин В.И., Троицкий О.А. *Электропластическая деформация металлов*. М.: Наука, 1985. 159 с.
6. Анисович А.Г. *Закономерности процессов структурообразования и термодинамический аспект организации структуры металлов нестационарного энергетического воздействия*. Автореферат дисс. докт. физ.-мат. наук. Минск, 2005. 32 с.
7. Анисович А.Г., Румянцева И.Н., Марукович Е.И., Ажаронок В.В., Гончарук С.В. Изменение структуры чугуна С4-35 в модульном по амплитуде высокочастотном магнитном поле. *Электронная обработка материалов*. 2009, **45**(2), 7–36.
8. Gologan V.F., Bobanova Zh.I., Bukar' S.V., Ivashku S.V., Unguryanu V.N. The Use of Induction-capacitance Devices in Electrotechnical Processes. *Surf. Eng. Applied Electrochem*. 2011, **47**(3), 284–289.
9. Загуляев Д.В., Коновалов С.В., Громов В.Е. Изменение микротвердости технически чистого алюминия А85 в импульсном магнитном поле. *Вестник Челябинского государственного университета*. 2010, **12**(7), 21–22.
10. Гологан В.Ф., Ейре Т.С., Дутта К.К. Особенности влияния гальванических покрытий железа и сплава железо-никель на прочность стали 45 при статических и циклических нагружениях. *Электронная обработка материалов*. 1981, (3), 33–37.
11. Горелик С.С. и др. *Рентгеноструктурный и электронно-оптический анализ*. М.: Металлургия, 1977. 584 с.
12. Кочергин С.М., Леонтьев А.В. *Образование текстуры при электрокристаллизации металлов*. М.: Металлургия, 1973. 184 с.
13. Шлугер М.А., Тока Л.Д. *Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник*. Т.1. М.: Машиностроение, 1985. 240 с.

Поступила 19.03.12

Summary

The results of the effect of high-frequency magnetic-pulse treatment of galvanic chromium coatings on their structure are presented. It is shown that the degree of the influence of magnetic-pulse action depends on the conditions of deposition of coatings: a substantial change in the initial structure and microhardness of the coatings occur.

Гетерогенная рекомбинация атомов $O(^3P)$ на поверхности алюминия в плазме воздуха

Н. В. Холодкова, И. В. Холодков, А. В. Абрамов

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Ф. Энгельса, 7, г. Иваново, 153000, Россия, e-mail: kholodkova@isuct.ru

Методом электронного парамагнитного резонанса исследованы процессы гибели атомов кислорода на поверхности алюминия в положительном столбе тлеющего разряда постоянного тока в воздухе при давлениях газа 50–400 Па и токах разряда 5–100 мА. Определены значения вероятностей рекомбинации атомов $O(^3P)$, которые изменяются в зависимости от условий проведения эксперимента, от $3\cdot10^{-3}$ до $3\cdot10^{-2}$.

УДК 537.525 + 539.19

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные свойства алюминия – лёгкость, податливость штамповке, коррозионная стойкость, высокая теплопроводность – сделали его чрезвычайно популярным в различных сферах производства. Алюминий и его сплавы выполняют роль конструкционного материала плазмохимических установок, применяются в электронной технике при изготовлении изделий микроэлектроники [1], могут выступать в качестве составляющего компонента при создании нанопористых материалов и покрытий [2, 3].

Цель данной работы – исследование процесса гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на поверхности алюминия в плазме воздуха методом электронного парамагнитного резонанса.

Низкотемпературная плазма воздуха широко используется для модификации поверхности с целью улучшения адгезионных свойств [4], травления различных материалов [5], а также для плазменной очистки после процессов фотолитографии в технологии микроэлектроники [6].

При исследовании плазмохимических процессов важное место занимает математическое моделирование. Вероятности гетерогенной гибели активных частиц на различных поверхностях выступают в роли варьируемых параметров моделей [7]. Для оценки адекватности таких моделей требуются экспериментально полученные данные о вероятностях гетерогенной рекомбинации в широком диапазоне условий.

Экспериментальное определение коэффициента гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на поверхности алюминия в основном ограничивается областью послесвечения [8–10], в то время как в зоне плазмы систематические измерения вероятностей гетерогенной рекомбинации не проводились.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились в проточной системе на установке, представленной на рис. 1 и подробно описанной в работах [11, 12]. Образец алюминия в форме кольца помещался на стенке цилиндрического реактора радиусом 0,75 см непосредственно в зоне плазмы. Давление плазмообразующего газа варьировалось от 50 до 400 Па при токах разряда 5–100 мА. В качестве плазмообразующего газа использовался воздух.

Определение вероятности гетерогенной гибели атомов кислорода на поверхности алюминия было основано на методике, подробно описанной в работе [11]. Для обнаружения и регистрации атомов кислорода детектором служил радиоспектрометр РЭ-1301, принцип работы которого основан на методе электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Суть этого метода заключается в том, что парамагнитный образец (атомы кислорода $O(^3P)$), помещенный в постоянное магнитное поле, может избирательно (резонансно) поглощать энергию подаваемого на него электромагнитного поля [13].

Для наблюдения спектральных линий медленно изменяют магнитное поле с амплитудой, большей чем ширина линии поглощения. В момент резонанса происходит поглощение СВЧ энергии, регистрируемое СВЧ детектором (рис. 2).

ЭПР спектр атомарного кислорода состоит из шести линий, концентрирующихся около g-фактора = 1,5. Две из них приписывают метастабильному состоянию $^3P_1$ и четыре – основному состоянию $^3P_2$. Вид спектра зависит от давления газа. При давлениях от 1 до 10 Па ЭПР спектр содержит шесть линий, амплитуда которых возрастает с ростом давления. Дальнейшее увеличение давления до 350 Па приводит к быстрому уширению линий. В результате четыре линии, отвечающие состоянию $^3P_2$, сливаются в одну, ширина которой при p = 270 Па составляет около 4 Э (рис. 3) [14].

Размеры образца выбирались исходя из возможности получения кинетической кривой, имеющей четко выраженную область насыщения при достаточно большом удалении анода от области резонатора. Для этого были проведены из-

© Холодкова Н.В., Холодков И.В., Абрамов А.В., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(2), 18–21.

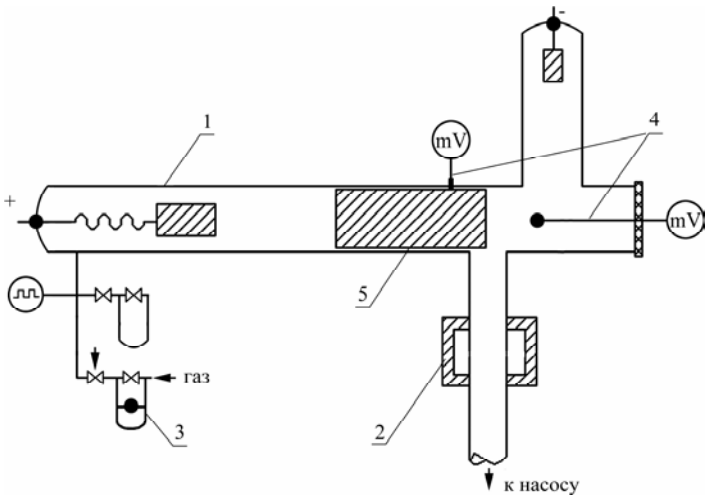


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – реактор (стекло С-52); 2 – резонатор радиоспектрометра ЭПР; 3 – расходомер; 4 – термопара; 5 – образец алюминия.

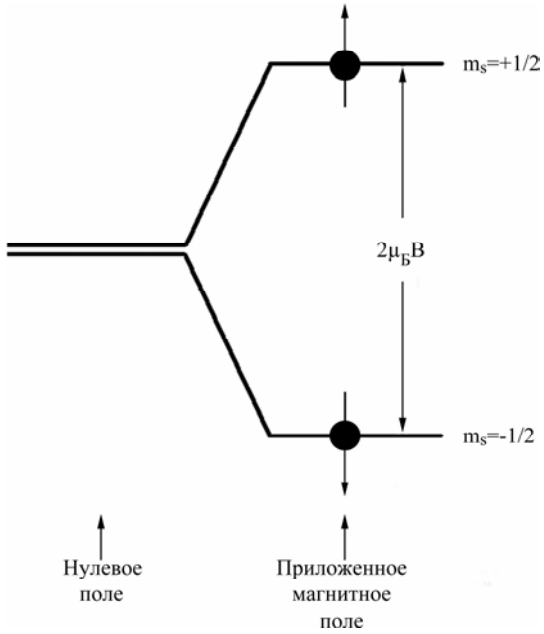


Рис. 2. Расщепление энергетического уровня электронного спина в постоянном магнитном поле.

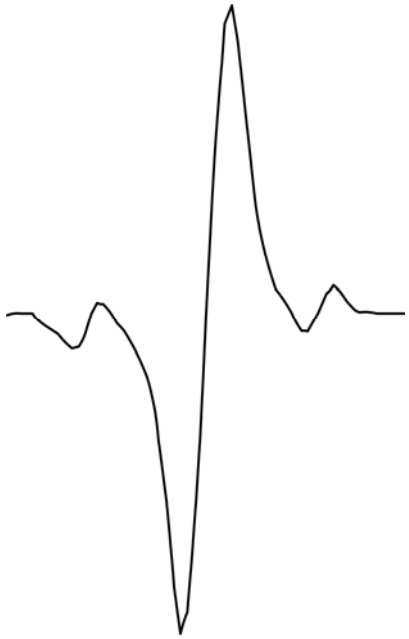


Рис. 3. ЭПР спектр кислорода.

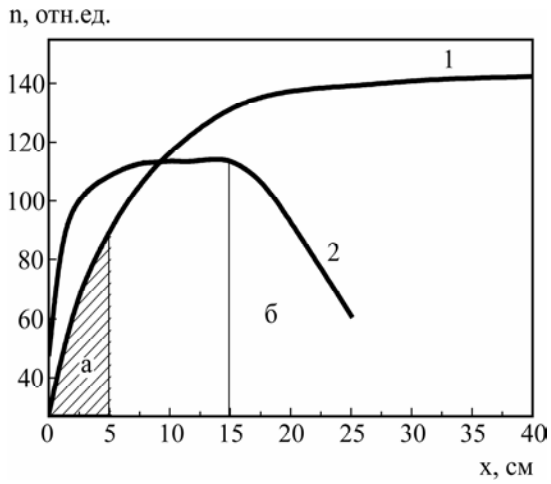


Рис. 4. Кинетические кривые процесса гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на образцах алюминия: 1 – длиной 5 см; 2 – длиной 25 см; *а* – расположение образца ***1***; *б* – свечение положительного столба тлеющего разряда отсутствовало.

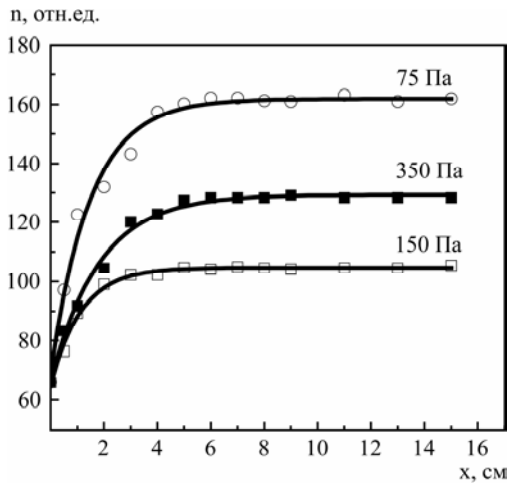


Рис. 5. Кинетические кривые процессов гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на образце алюминия (15 см).

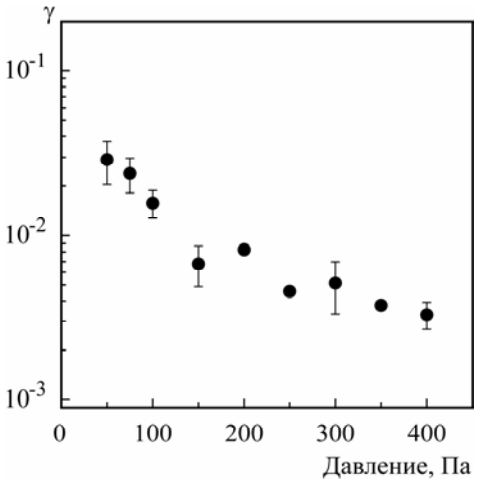


Рис. 6. Вероятности гетерогенной рекомбинации атомов $O(^3P)$ в плазме воздуха (50 мА) на поверхности алюминия в зависимости от давления газа в системе.

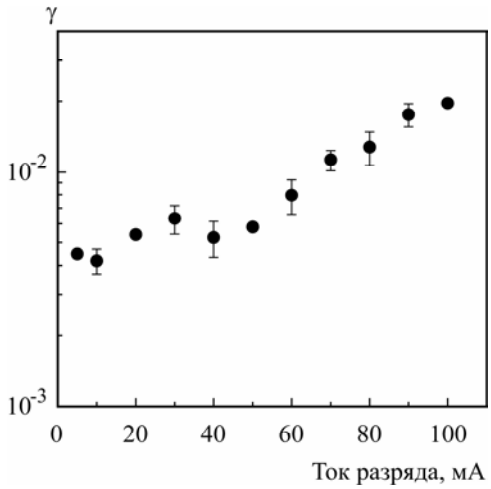


Рис. 7. Вероятности гетерогенной рекомбинации атомов $O(^3P)$ в плазме воздуха (200 Па) на поверхности алюминия в зависимости от тока разряда.

мерения с образцами длиной 1, 5, 10, 15, 25 см.

Исследования, проведенные на образцах длиной менее 10 см, показали (рис. 4, кривая ***1***), что участок насыщения на кинетической кривой в этом случае лежит за пределами образца и соответствует материалу вакуумного реактора. Увеличение длины образца более 15 см оказалось нецелесообразным. Измерения, проведенные на образце длиной 25 см, показали (рис. 4, кривая ***2***), что, начиная с 15 см, свечение положительного столба тлеющего разряда отсутствовало и на кинетической кривой наблюдалось монотонное снижение сигнала радиоспектрометра. Данное поведение зависимости обусловлено, по-видимому, шунтирующим действием поверхности образца, часть которого выступает в роли анода.

В связи с этим был выбран образец длиной 15 см. Полученные кинетические кривые в этом случае имеют участок насыщения достаточной протяженности (рис. 5), что позволяет использовать граничные условия при решении уравнения непрерывности для плотности потока атомов кислорода, как описано в работе [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода (γ_O) в плазме воздуха на поверхности алюминия представлены на рис. 6 и 7.

Анализ зависимостей показал, что с ростом тока разряда наблюдается монотонное увеличение γ_O, тогда как повышение давления в системе приводит, наоборот, к снижению вероятности гетерогенной гибели атомов кислорода на поверхности алюминия.

В целом в исследуемом диапазоне условий значения γ_O лежат в пределах от $3\cdot10^{-3}$ до $3\cdot10^{-2}$, что не противоречит данным [15, 16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментальных исследований определены значения вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода в положительном столбе тлеющего разряда постоянного тока в воздухе на поверхности алюминия в широком диапазоне значений давления газа в системе и тока разряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дидилев С. Особенности использования золота и алюминия в мощных СВЧ-транзисторах, работающих в импульсном режиме. *Компоненты и технологии*. 2010, (5), 15–18.
2. Базанова И.Н., Холодкова Н.В., Голубкова Г.В., Лебедева А.Н. Восстановление 4,4'-динитростильбен-2,2'-дисульфокислоты водородам на никелевых катализаторах, полученных механохимическим методом. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2003, **46**(2), 28–30.
3. Базанова И.Н., Холодкова Н.В., Лебедева А.Н., Голубкова Г.В. Влияние состава Ni-Al-Ti сплава, полученного механохимическим методом, на активность и селективность соответствующего скелетного катализатора в реакциях восстановления. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2005, **48**(4), 40–45.
4. Титов В.А., Кувалдина Е.В., Смирнов С.А., Иванов А.Н., Рыбкин В.В. Особенности обработки текстильных материалов в плазме воздуха. *Химия высоких энергий*. 2002, **36**(2), 148–152.
5. Kuvaldina E.V. Loading Effect at Air Plasma Etching of Fabric of Polyethylene Terephthalate Fibers. ***Surf. Eng. Appl. Electrochem.*** 2008, **44**(2), 127–132.
6. Lee E.S., Choi J.H., Baik H.K. Surface Cleaning of Indium Tin Oxide by Atmospheric Air Plasma Treatment with the Steady-state Airflow for Organic Light Emitting Diodes. ***Surface and Coatings Technology***. 2007, **201**(9–11), 4973–4978.

7. Smirnov S.A., Rybkin V.V., Kholodkov I.V., Titov V.A. Simulation of the Processes of Formation and Dissociation of Neutral Particles in Air Plasma: Kinetics of Neutral Components. ***High Temperature***. 2002, **40**(3), 323–330.

8. Кислюк М.У. Гетерогенная рекомбинация атомов водорода, кислорода и азота на поверхности металлов. *Химическая физика*. 1989, **8**(1), 59–72.

9. Wickramanayaka S., Meikle S., Kobayashi T., Hosokawa N., Hatanaka Y. Measurements of Catalytic Efficiency of Surfaces for the Removal of Atomic Oxygen using NO^*_2 Continuum. ***J. Vac. Sci. Technol. A.*** 1991, **9**(6), 2999–3002.

10. Balat-Pichelin M., Bedra L., Gerasimova O., Boubert P. Recombination of Atomic Oxygen on α-Al_2O_3 at High Temperature under Air Micro-wave-induced Plasma. ***Chemical Physics***. 2007, (340), 217–226.

11. Brovikova I.N., Kholodkova N.V., Kholodkov I.V., Kol'tsov R.M. Probabilities of the Hetero-geneous Recombination of Oxygen Atoms in O_2–Ar Plasma. ***Surf. Eng. Appl. Electrochem***. 2008, **44**(4), 293–296.

12. Kholodkova N.V., Kholodkov I.V., Brovikova I.N. The Effect of Argon Addition on the Dissociation of Oxygen Molecules in a DC Glow Discharge. ***High Temperature***. 2009, **47**(3), 432–435.

13. Инграм Д. Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах. М.: Иностр. лит., 1961. 345 с.

14. Бровикова И.Н. *Диссоциация неорганических молекул и рекомбинация атомов в неравновесной газовой плазме*. Автореф. дис. канд. хим. наук. Иваново, 1980.

15. Cvelbar U., Vujoševič D., Vratnica Z., Mozetič M. The Influence of Substrate Material on Bacteria Sterilization in on Oxygen Plasma Glow Discharge. ***J. Phys. D: Appl. Phys.*** 2006, (39), 3487–3493.

16. Stafford L., Guha J., Khare R., Mattei S., Boudreault O., Clain B., Donnelly V.M. Experimental and Modeling Study of O and Cl Atoms Surface Recombination Reactions in O_2 and Cl_2 Plasmas. ***Pure Appl. Chem***. 2010, **82(**6), 1301–1315.

Поступила ***07.02.12***
После доработки ***11.05.12***

Summary

The electron paramagnetic resonance method is used for investigations of the loss processes oxygen atoms on the aluminum surface in the positive column of a dc glow discharge in air at gas pressures of 50–400 Pa and discharge currents of 5–100 mA. The probabilities of heterogeneous recombination of oxygen atoms are determined and varied from $3\cdot10^{-3}$ to $3\cdot10^{-2}$.

Влияние тока разряда на скорость неравновесного массопереноса электролита под действием тлеющего разряда атмосферного давления

А. И. Максимов, А. В. Хлюстова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН,
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия, e-mail: kav@isc-ras.ru

Представлены экспериментально полученные скорости массопереноса для водных растворов неорганических кислот и щелочи. Показано, что зависимость скорости неравновесного испарения от тока разряда имеет S-образный вид. Предположено, что область излома на токовой зависимости отвечает изменению механизма массопереноса.

УДК 537.525

ВВЕДЕНИЕ

Зажигание разряда между металлическим анодом и раствором электролита, служащим катодом, приводит к эффекту, аналогичному катодному распылению в условиях тлеющего разряда пониженного давления. Этот эффект можно назвать неравновесным испарением или неравновесным переносом компонентов раствора в зону плазмы. Его отличие от равновесного испарения состоит в наличии переноса в газовую фазу нелетучих компонентов раствора. Ранее мы нашли, что в случае водных растворов солей зависимость суммарной скорости неравновесного переноса от тока разряда носит нелинейный *S*-образный характер, вероятно, связанный со сменой механизма переноса [1, 2]. В настоящей работе была исследована кинетика неравновесного переноса в случае разрядов атмосферного давления с растворами кислот и щелочи в качестве катода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Скорость неравновесного массопереноса растворов электролитов измерялась гравиметрическим методом. Методика подробно описана в [3]. В качестве рабочих электролитов использовались растворы HCl, HNO_3, H_2SO_4 (pH=1) и NaOH (pH=12). Ток разряда варьировался от 5 до 70 мА, начальное межэлектродное расстояние составляло 0,8 мм. Поверхность раствора продувалась потоком воздуха для предотвращения скапливания испарившегося раствора на стенках ячейки. Разряд горит между кончиком металлического анода и поверхностью электролитного катода. По внешнему виду, имеющему форму конуса, а также по его электрическим параметрам, катодному падению потенциала и напряженности поля в положительном столбе [4] он относится к нормальному тлеющему разряду. Эксперимент проводился в три стадии. На первой стадии без включения разряда регистрировалась убыль массы в результате естественного (равновесного) испарения раствора при комнатной температуре. После этого он включался, и убыль массы регистрировалась в процессе его горения. Наконец, после выключения разряда регистрировался ход естественного испарения раствора, разогретого его действием. Продолжительность каждой стадии составляла 10 минут. Типичный ход гравиметрической кривой показан на рис. 1.

Первый и третий участки исходной гравиметрической кривой использовались для учёта вклада естественного (равновесного) испарения в суммарную скорость массопереноса. Дифференцирование этих участков зависимости (линейная аппроксимация) даёт скорость естественного испарения перед зажиганием разряда и после его гашения. Вклад естественного испарения в измеряемую скорость массопереноса в активной фазе горения разряда находился экспоненциальной интерполяцией между этими двумя величинами.

Вид зависимости скорости массопереноса (за вычетом естественного испарения) от времени показан на рис. 2. Полученные таким образом кинетические кривые хорошо описываются нелинейным соотношением вида

$$w = w_\infty \left(1 - \exp\left(-t/\tau\right)\right) . \qquad (1)$$

В выражении (1) w_∞ – асимптотическое значение скорости массопереноса; τ – характерное время процесса изменения скорости. Зависимости асимптотической скорости массопереноса от тока разряда для исследованных электролитов показаны на рис. 3. На рисунке приведена аппроксимация экспериментальных данных *S*-образной зависимостью вида

© Максимов А.И., Хлюстова А.В., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(2), 22–24.

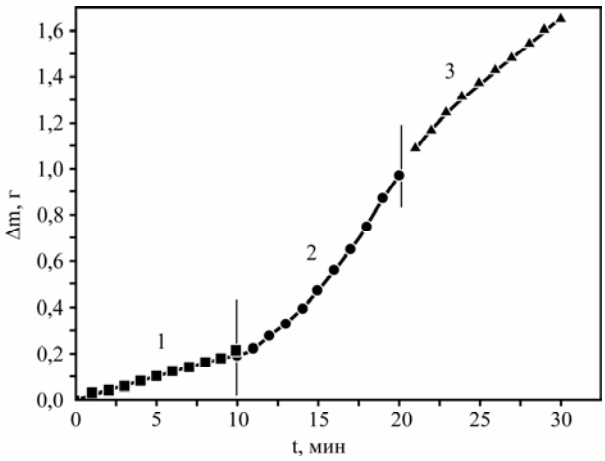


Рис. 1. Типичный ход кривой изменения массы раствора в процессе горения разряда. Раствор HCl, pH=1, ток разряда 30 мА.

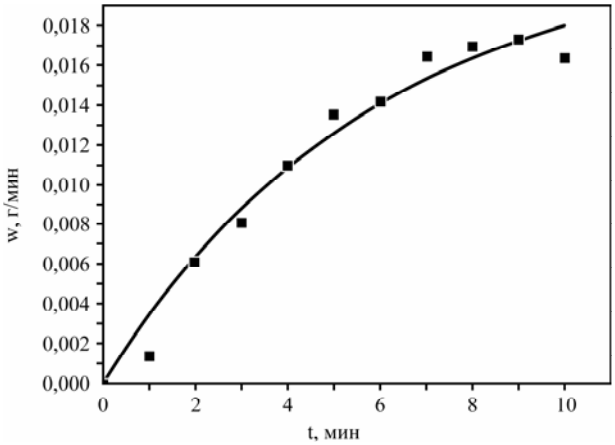


Рис. 2. Изменение скорости неравновесного испарения в процессе горения разряда. Раствор HCl, pH=1, ток разряда 20 мА.

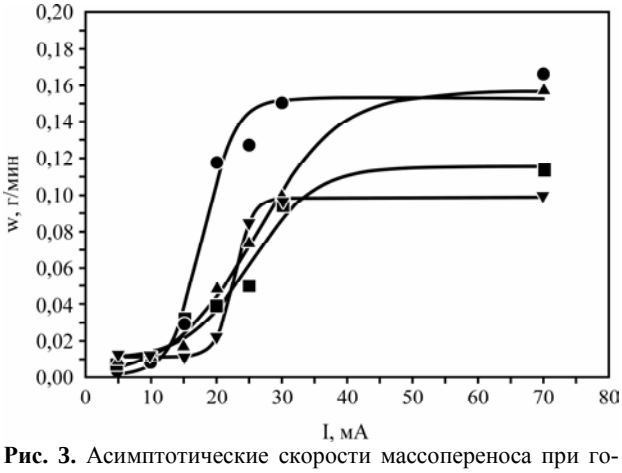


Рис. 3. Асимптотические скорости массопереноса при горении разряда с растворами щелочи и кислот в качестве катода: ● – H_2SO_4, ■ – NaOH, ▼ – HCl, ▲– HNO_3.

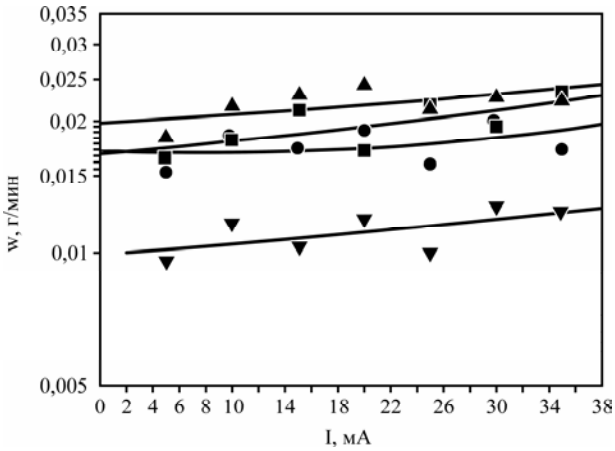


Рис. 4. Начальные скорости массопереноса растворов кислот и щёлочи: ▼– NaOH, ● – NHO_3, ■ – HCl, ▲– H_2SO_4.

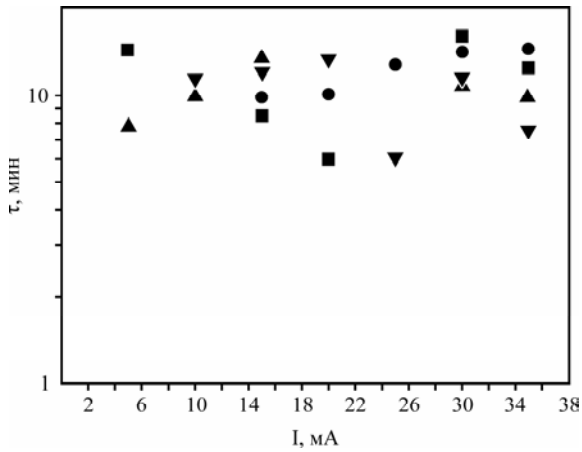


Рис. 5. Характерное время изменения свойств растворов под действием тлеющего разряда: ■ – HCl, ● – HNO_3, ▲– H_2SO_4, ▼– NaOH.

$$w_\infty = w_{пр} + \frac{w' - w_{пр}}{1 + \exp\left(\left(I - I_0\right)/dI\right)}. \qquad (2)$$

Здесь $w_{пр}$ – предельное значение величины w_∞, w', I_0, dI – параметры подгонки. Значения этих величин, полученные обработкой экспериментальных зависимостей, приведены в таблице.

Параметр	HCl	HNO_3	H_2SO_4	NaOH
$w_{пр}$, г/мин	0,104	0,173	0,168	0,115
w', г/мин	0,011	0,006	-0,008	0,01
I_0, мА	23	27	18,5	25,2
dI, мА	1,5	5,1	4	4,8

Несложно убедиться в том, что при указанных в таблице параметрах величина I_0 представляет с достаточной точностью значение тока, при

котором скорость массопереноса составляет половину предельной. Таким образом, эта величина характеризует положение излома на токовой зависимости скорости массопереноса, характеризующего, на наш взгляд, область изменения его механизма. Параметр *dI* представляет собой значение крутизны функции токовой зависимости.

Аппроксимация (2) плохо описывает зависимости в области малых токов, поэтому эти начальные участки мы проанализировали отдельно. Полученные результаты (рис. 4) свидетельствуют о медленном росте скорости массопереноса в области малых токов, что подтверждает *S*-образный характер полной зависимости.

В [5] было высказано предположение, что изменение механизма массопереноса в области средних токов разряда заключается в переходе от молекулярного испарения к кластерному, что происходит при достижении критических (разных для разных электролитов) значений степени разрушения водородных связей. Это значит, что время τ характеризует кинетику восстановления водородных связей в растворе, подвергаемом действию разряда. Оценки по данным наших измерений показывают, что это время составляет около 10 минут (рис. 5).

ВЫВОДЫ

Зависимость скорости переноса компонентов раствора в зону плазмы описывается *S*-образной функцией, что может быть связано с изменением при токах около 20 мА механизма массопереноса от молекулярного к кластерному. Условия перехода предполагают достижение критической степени разрушения водородных связей в растворе под действием разряда. Протекающий самопроизвольно обратный процесс имеет характерное время – около 10 минут.

ЛИТЕРАТУРА

1. Maximov A.I., Khlyustova A.V., Sirotkin N.A. Transfer Coefficients of Cations and Anions Upon Glow Discharge-induced Nonequilibrium Vaporization of Solutions of Alkaline Earth Metal Salts. *High Energy Chemistry*. 2010, **44**(1), 75–76.
2. Khlyustova A.V. Maximov A.I., Sirotkin N.A. The Nonequilibrium Mass Transfer of Nonvolatile Solution Components under the Action of a Glow Discharge. *Surf. Eng. Applied Electrochem.* 2010, **47**(2), 158–161.
3. Хлюстова А.В., Дыдыкин М.Г., Максимов А.И., Поляков М.С. Исследование кинетики переноса растворителя весовым методом в условиях тлеющего разряда атмосферного давления. *Электронная обработка материалов*. 2007, **44**(5), 48–51.
4. Хлюстова А.В., Максимов А.И. Катодное падение потенциала в тлеющем разряде с электролитным катодом и эффективный коэффициент эмиссии электронов из раствора. *Электронная обработка материалов*. 2002, **39**(5), 35–40.
5. Максимов А.И., Хлюстова А.В., Хорев М.С. Исследование корреляции между излучением тлеющего разряда и потоком распыляемых компонентов раствора. *Прикладная физика*. 2008, **8**, 40–44.

Поступила 29.02.12
После доработки 30.03.12

Summary

The mass transfer velocities for aqueous solution of inorganic acids and alkali are presented. It is shown that the dependences of nonequilibrium evaporation rate from discharge current have *S* curve. It is suggested that the area of knee at the current dependence fits with the change of the transfer mechanism.

Положительный столб тлеющего разряда с пылевыми частицами

Д. Н. Поляков, В. В. Шумова, Л. М. Василяк

Объединенный институт высоких температур РАН,
ул. Ижорская, 13, строение 2, г. Москва, 125412, Россия, e-mail: cryolab@ihed.ras.ru

Экспериментально и численно исследовано влияние микрочастиц на вольт-амперные характеристики (ВАХ) и распределения компонент плазмы в положительном столбе тлеющего разряда в воздухе. Анализ проведен на основе диффузионного описания плазмы разряда и описания потоков ионов и электронов на поверхность пылевых частиц в приближении ограниченного орбитального движения. Показано, что изменение ВАХ связано с увеличением объемных потерь заряда на частицах и уходом значительной доли свободных электронов на частицы. Рассчитаны радиальные распределения компонент плазмы, радиальное электрическое поле и заряды частиц. Проанализировано влияние пылевого облака на конфигурацию электрического поля и ВАХ положительного столба тлеющего разряда.

УДК 533.922, 537.525

ВВЕДЕНИЕ

Плазма с конденсированной дисперсной фазой (КДФ) в экспериментальных и технологических реакторах служит рабочей средой, где происходят плазмохимические процессы, используемые для модификации поверхности и нанесения ориентированных покрытий на частицы микронных и субмикронных размеров [1–3]. Плазма электрических разрядов применяется для синтеза частиц субмикронных размеров, которые левитируют в реакционном объеме и образуют пылевую плазму [4–6]. Плазма с конденсированной дисперсной фазой образуется также вследствие распыления (эрозии) поверхности разрядных устройств либо как побочный продукт в различных технологических процессах, например при производстве полупроводниковых элементов или при плазменном травлении поверхности [7]. С помощью плазмы с введенной в нее конденсированной дисперсной фазой возможно получение принципиально новых наноструктурированных и композитных материалов вследствие синергетического эффекта, возникающего при комбинированном воздействии на вещество радиационных, плазмохимических и тепловых процессов [8]. Частицы с покрытиями, обладающими заданными физико-химическими характеристиками и новыми поверхностными свойствами, применяются либо могут применяться в различных современных промышленных технологиях и медицине [1, 4, 9]. Для реализации плазменно-пылевых технологий используется, как правило, пылевая плазма [10, 11], образованная электрическими разрядами переменного тока, либо комбинированная плазма электрического и плазменно-пучкового разрядов [12].

К настоящему моменту перспективным вариантом среды для создания новых плазменных технологий с участием частиц КДФ является пылевая плазма в разрядах постоянного тока. Это связано с тем, что удалось получить такую плазму с большим количеством частиц в объеме [13], что важно при увеличении полезного выхода продуктов плазмохимических процессов.

При внесении частиц КДФ в неравновесную плазму газового разряда низкого давления ее свойства изменяются. Образующаяся пылевая плазма представляет собой диссипативную синергетическую систему [14], в которой вкладываемая извне в плазму энергия переходит в энергию элементарных и коллективных процессов самоорганизации пылевой плазмы и к образованию плазменно-пылевых структур из состояния детерминированного хаоса [15, 16]. В этом случае поверхность твердых частиц может служить источником дополнительной гибели или рождения заряженных частиц [17]. Заряженные пылевые частицы и их структуры, образующиеся в плазме газовых разрядов, изменяют свойства окружающей плазмы вследствие диссипации энергии в объеме и гибели электронов на поверхности пылевых частиц. Гибель электронов на поверхности частиц КДФ может превышать величину диффузионных потерь на стенку разрядного устройства, что может приводить к уменьшению концентрации электронов в плазме. Этот процесс сопровождается самоорганизацией плазмы и может способствовать развитию в ней различного рода неустойчивостей, стратификации разряда и др. Так, например, наблюдается автоколебательный режим горения тлеющего разряда с частицами КДФ [15]. Увеличение концентрации частиц КДФ увеличивает частоту ионизации,

© Поляков Д.Н., Шумова В.В., Василяк Л.М., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(2), 25–35.

необходимой для поддержания газового разряда, что обусловливает рост величины напряженности продольного электрического поля в области положительного столба тлеющего разряда. Также могут реализоваться условия, когда наличие частиц в плазме приводит к увеличению в ней концентрации свободных электронов, когда значимым процессом является фотоэлектронная или вторичная электронная эмиссия с поверхности частиц. В этом случае величина напряженности электрического поля разряда может уменьшаться с ростом концентрации частиц КДФ. Синергетичность плазмы с КДФ выражается в том, что изменение параметров фоновой плазмы влечет за собой изменение свойств образующихся пылевых структур (фазовые переходы и пр.) и изменяет направление процессов их самоорганизации. При этом изменение самоорганизации таких структур влечет изменение свойств фоновой плазмы (электрического поля, концентрации заряженных частиц, температуры электронов, функции распределения и пр.). Синергетичность процессов дает возможность описания плазмы с КДФ в приближении термодинамической системы через параметр неидеальности (кинетическую температуру частиц) и представлять ее свойства в гидродинамическом приближении через транспортные характеристики сплошной среды.

Наличие в плазме частиц КДФ изменяет функцию распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), так как на частицах гибнут электроны высоких энергий, которые могут преодолеть отрицательный потенциальный барьер микрочастиц [18]. Может изменяться также состав плазмы, например за счет гибели возбужденных атомов и ионов на частицах, что также изменяет ФРЭЭ. Уменьшение концентрации свободных электронов, увеличение их гибели и обеднение в энергетическом спектре высокоэнергетичных электронов – все это должно увеличивать эффективное напряжение на разрядном промежутке. Изменение параметров плазмы может привести, в свою очередь, к изменению направления плазмохимических процессов. Это реализует возможность управления реакционным объемом с частицами КДФ в зависимости от технологических условий эксперимента. Форму пылевого облака, его динамику и плотность можно задавать путем наложения дополнительных температурных и магнитных полей, изменением энерговклада в плазму, внешними импульсными электродинамическими воздействиями [19–21].

Получить численные экспериментальные данные по влиянию частиц КДФ на свойства неизотермического слаботочного разряда низкого давления довольно сложно. Проведенные в работе [22] оптико-спектральные исследования пылевых структур в тлеющем разряде в неоне позволяют получить лишь качественную картину влияния пылевых частиц на характеристики плазмы. Обнаружено возрастание интенсивности излучения плазмы с пылевой структурой по сравнению с разрядом без частиц КДФ. Исследование пространственного профиля спектральной мощности излучения в области страты показало влияние инжекции частиц на форму его контура. Это дало возможность авторам сделать вывод об изменении свойств плазмы в исследуемой области после образования в ней пылевой структуры. Практически нельзя провести точные зондовые измерения характеристик плазмы из-за налипания заряженных частиц КДФ на зонд или его экранировки ими. По этим причинам с помощью зондов Ленгмюра в работе [23] измерялись параметры невозмущенной плазмы перед введением пылевых частиц в тлеющий разряд. В [24] с помощью зондов параметры плазмы были измерены в ВЧ разряде с очень низкой концентрацией пролетающих сквозь разряд пластиковых частиц, которые использовались для диагностики электрического поля разряда. В [25] представлены результаты зондовых измерений в достаточно плотной пылевой плазме, полученные с использованием специальной технологии очистки зонда и скоростного сбора данных. Адекватность этих результатов и сложность использованной методики [25], с нашей точки зрения, должны стать предметом дальнейшего изучения.

В последние несколько лет проведены многочисленные исследования свойств пылевых структур и коллективных явлений в пылевой плазме, результаты которых суммированы в изданиях [10, 26]. В [27] проведено одно из недавних исследований образования, пространственного распределения и динамики пылевых структур в плазме. Тем не менее только в нескольких работах рассматривается влияние пылевых структур на параметры плазмы. Причина заключается в проблемах, которые возникают в процессе измерения параметров плазмы внутри или близко к пылевому образованию (они упомянуты выше). Среди работ, в которых эти проблемы решались, отметим следующие. В [28] исследовано влияние микрочастиц на аксиальные распределения возбужденных состояний аргона в ВЧ разряде. Распределения, измеренные при одинаковых параметрах разряда без частиц и разряда с частицами, продемонстрировали нелокальное влияние облака микрочастиц на плазму разряда: влияние частиц было зафиксировано за пределами границ пылевой структуры. В [29] обнаружено и исследовано укорочение остаточного свечения плазмы в присутствии пылевых

частиц. В работе [30] исследовано влияние пылевых частиц на амбиполярную диффузию в лабораторной и ионосферной пылевой плазме и показано, что оно проявляется в существенном обеднении электронной плотности и уменьшении длины диффузии. Обзор исследований рекомбинации, вторичной электронной эмиссии, фотоэмиссии и влияния частиц на ФРЭЭ представлен в [10].

Изменение параметров плазмы вблизи пылевых частиц подробно изучено в ряде работ методом молекулярно-динамического (МД) моделирования. Так, в [31] выполнено моделирование распределений компонент плазмы и потенциала вокруг неподвижной пылевой частицы, находящейся в ионном потоке, в зависимости от скорости потока. В [32] рассмотрено влияние концентрации пылевых частиц на заряд частицы и усредненные концентрации ионов и электронов в однородной плазме несамостоятельного разряда в гелии. Тем не менее в рамках МД-подхода возникает ряд проблем, связанных с моделированием специфических геометрических факторов задачи, что затрудняет проведение сравнения расчетов с данными конкретных экспериментов. Другим широко используемым подходом к локальной задаче взаимодействия плазмы с КДФ является решение кинетического уравнения Больцмана для ФРЭЭ. В [33] сформулирована самосогласованная кинетическая модель тлеющего разряда низкого давления с пылевыми частицами на основе решения уравнения Больцмана для ФРЭЭ и представлен анализ зависимости параметров пылевой частицы от концентрации частиц. В [34] рассчитаны ФРЭЭ на оси разрядной трубки, заряд частиц, напряженность радиального электрического поля и распределение электронов в неравновесной плазме стратифицированного тлеющего разряда в предположении, что присутствие пылевых частиц не влияет на величину среднего продольного электрического поля и радиальное распределение ФРЭЭ является Бесселевым. В [35] выполнено моделирование ВЧ разряда с наночастицами методом PIC-MCC (методом частиц в ячейках с розыгрышем столкновений методом Монте-Карло). Авторам удалось описать переход между емкостной и объемной модами горения разряда, связанный с ростом среднего размера частиц, используя экспериментально измеренную зависимость изменения напряжения разряда от размера частиц.

Исследования влияния облака, образованного пылевыми частицами, на плазму и газовый разряд в целом и их взаимное влияние друг на друга изучены недостаточно. Детали этого взаимодействия особенно важны при изучении систем с высокой плотностью пылевых частиц, как это имеет место в криогенной пылевой плазме [36] и в пылевых структурах с большим числом частиц в условиях микрогравитации [10, 37]. Теоретическая диффузионная модель для анализа данных систем сформулирована в работе [38]. Модель описывает механизм формирования радиального распределения компонент плазмы и изменения продольного электрического поля разряда под воздействием пылевой структуры и переход системы в новое равновесное состояние.

Цель данной работы – экспериментальное изучение влияния пылевых частиц на положительный столб тлеющего разряда и дальнейшее развитие указанной диффузионной модели.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты выполнены на установке, схема которой представлена на рис. 1. Тлеющий разряд в осушенном воздухе при давлении 13–80 Па и токе 0,1–3 мА зажигался в стеклянной цилиндрической разрядной трубке *1* с внутренним диаметром 16,5 см. Катодом служил полый алюминиевый электрод *2*, над которым располагался диэлектрический конус *6* с отверстием 2 мм. Конус являлся экраном, не позволяющим просыпающимся частицам КДФ попадать на стенки катода, изменять его эмиссионные характеристики и влиять на устойчивость разряда. Суживающаяся форма диафрагмы *6* позволяла стабилизировать положение первой страты за счет увеличения локальной напряженности продольного электрического поля. Расстояние от верхнего среза диафрагмы до нижнего измерительного кольца было подобрано таким образом, чтобы первая страта располагалась выше нижнего измерительного кольца во всем диапазоне экспериментальных параметров. Анодом *3* служил полый электрод из нержавеющей стали, сквозь который частицы КДФ поступали в разряд. И через его отверстие посредством поворотного зеркала *9* выводилось поперечное изображение пылевой структуры на видеокамеру *8*. Расстояния между катодом и анодом – 40 (L_1) и 20 см (L_2).

Пылевые структуры формировались из полидисперсных частиц Al_2O_3 (L_1) размером 3–5 мкм с максимумом распределения на 4 мкм (80%) и монодисперсных частиц меламин формальдегида (МФ) (L_2) размером 4,14 мкм. Исследовались структуры из микрочастиц, сформированные между тонкими измерительными металлическими кольцевыми зондами *4* с расстоянием 4 см между ними, которые располагались вдоль разрядной трубки. Ширина гальванического контакта зондов с плазмой составляла 0,05 см.

Проведена одновременная регистрация пара-

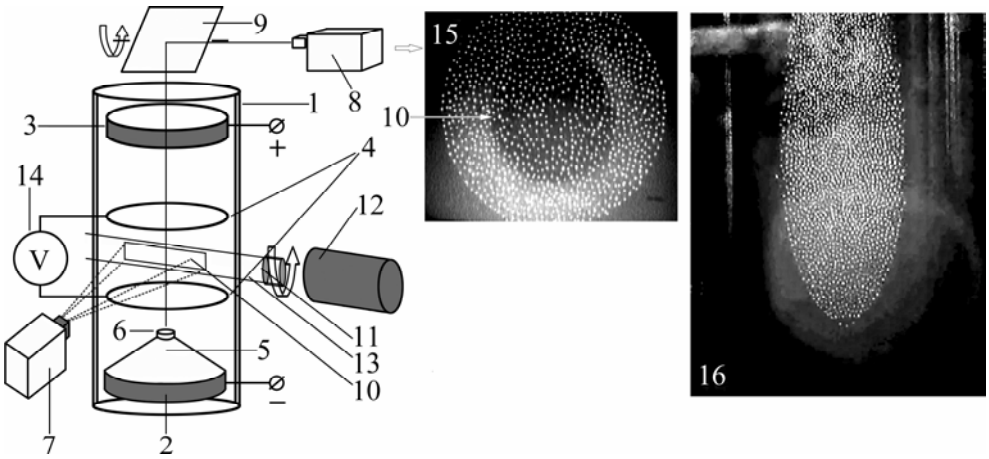


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – разрядная трубка; 2 – катод; 3 – анод; 4 – кольцевые электроды; 5 – диафрагма; 6 – отверстие диаметром 2 мм; 7 – микроскоп с видеокамерой; 8 – видеокамера; 9 – поворотное зеркало; 10 – изображение пылевых частиц; 11 – система формирования лазерного луча; 12 – лазер; 13 – лазерный нож; 14 – вольтметр; 15 – изображение поперечного сечения пылевой структуры; 16 – изображение продольного сечения пылевой структуры.

метров разряда (тока и падения напряжения на участке положительного столба с пылевыми частицами и в разряде без частиц) и параметров пылевых структур (размера пылевого облака и концентрации в нем частиц КДФ). Измерение параметров пылевых структур проводилось посредством оптической регистрации их изображения с помощью микроскопа и видеокамеры высокого разрешения *7* и *8*. Изображение структур частиц КДФ реализовалось в отраженном излучении лазера *12*, луч которого, проходя через оптическую систему из цилиндрических линз *11*, формировался в плоский лазерный нож. Толщина лазерного луча на краю пылевой структуры была меньше расстояния между частицами и составляла 150 мкм. Система формирования лазерного луча могла вращаться вдоль оптической оси, что позволяло подсвечивать частицы КДФ как в продольном, так и в поперечном сечении разрядной трубки и получать изображения частиц в поперечном сечении пылевой структуры *15* посредством видеокамеры *8* и поворотного зеркала *9* и в продольном сечении *16* посредством видеокамеры *7*. Все оптические элементы схемы были расположены на единой оптической плоскости многопозиционного оптического стола, что позволяло осуществлять 3D сканирование изображения пылевого облака. Полученные изображения пылевых структур были синхронизованы с измерениями давления в разрядной трубке и измерениями значений напряжения между кольцевыми зондами и выводились в единый видеофайл данных. Напряжение между измерительными зондами *4* определялось с помощью вольтметра *14* с высоким входным сопротивлением 1 ГОм и частотой измерений до 100 mps. Так как это осуществляется с помощью измерительного устройства, величина сопротивления которого на много порядков превышала сопротивление плазмы на участке измерения, то кольцевые электроды с подключенным вольтметром не вносили существенного возмущения плазмы в положительном столбе разряда.

МОДЕЛЬ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО СТОЛБА ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

Анализ и интерпретация экспериментальных результатов проведены на основе численной модели однородного положительного столба тлеющего разряда с постоянным продольным электрическим полем [38]. Данное приближение описывается моделью Шоттки в рамках представлений об амбиполярной диффузии ионов и электронов к стенкам разрядной трубки. Плазма является квазинейтральной. Напряженность электрического поля E представляет собой сумму постоянной продольной компоненты E_l и самосогласованной радиальной компоненты E_r, определяемой радиальным градиентом электрического потенциала. Плотности потоков электронов Γ_e и ионов Γ_i – это суммы дрейфовой и диффузионной составляющих:

$$\Gamma_e = -\mu_e n_e E - D_e \nabla n_e,\ \Gamma_i = \mu_i n_i E - D_i \nabla n_i,$$

где n_i и n_e – концентрации ионов и электронов, $\mu_{i,e}$ и $D_{i,e}$ – коэффициенты подвижности и диффузии соответственно, связанные между собой соотношением Эйнштейна. Подвижности электронов и ионов определяют их скорости дрейфа $u_{e,i}$ в самосогласованном электрическом поле. Потоки ионов и электронов Γ_i и Γ_e в режиме амбиполярной диффузии равны и удовлетворяют уравнению непрерывности, которое в предположении отсутствия рекомбинации в объеме плазмы может быть записано как

$$\nabla \Gamma_{i,e} = n_e \nu_i - n_d J_{i,e},$$

где $\nu_i = \alpha\mu_e E_l$ – частота ионизации электронным ударом; α – ионизационный коэффициент Таундсенда; n_d – концентрация пылевых частиц; $J_{i,e}$ – потоки ионов и электронов на поверхность частицы. Потоки на поверхность частицы J_e и J_i рассчитываются в приближении ограниченного орбитального движения (OML) [11]:

$$J_e = (8\pi)^{1/2} a^2 n_e V_e \exp(e\phi/T_e),$$
$$J_i = \sqrt{\pi}\, a^2 n_i V_i^2 / u_i\, [\sqrt{\pi}\,(1 + 2\xi^2 + 2\zeta\tau)$$
$$\mathrm{erf}(\xi) + 2\xi \exp(-\xi^2)],$$

где a – радиус частицы; $T_{i,e}$ – температуры ионов и электронов; $V_{i,e}=(T_{i,e}/m_{i,e})^{1/2}$ – тепловые скорости ионов и электронов; ϕ – поверхностный потенциал частицы; $\xi = u_i/\sqrt{2}\,V_i$, $\zeta = e\phi/T_e$, $\tau = T_e/T_i$.

Равновесный потенциал поверхности частицы ϕ определяется из условия постоянства заряда частицы, определяемого равенством потоков ионов потоку электронов на ее поверхность. Равновесный заряд частицы Z_d определяется из поверхностного потенциала как $Z_d = 4\pi\varepsilon_0 a\phi/e$. Условие электронейтральности плазмы дается уравнением $n_i = n_e + |Z_d|\, n_d$.

В разрядной трубке радиуса R распределения ионов и электронов должны удовлетворять нулевым краевым условиям $n_{i,e}|_{r=R} = 0$ и условиям, налагаемым на их производные, которые следуют из симметрии задачи: $(dn_{i,e}/dr)|_{r=0} = 0$. Последним условием является равенство интеграла от плотности потока электронов по сечению $\Gamma_{el} = \mu_e n_e E_l$ суммарному току разряда I:

$$I = 2\pi e \int_0^R \Gamma_{el} r dr \cdot$$

Сформулированная таким образом краевая задача решалась для заданных распределений частиц $n_d(r)$ и тока разряда I, в результате чего вычислены соответствующие распределения электронов и ионов и значения напряженности продольной E_l и радиальной самосогласованной $E_r(r)$ составляющих электрического поля.

Задача решалась для однородного положительного столба тлеющего разряда в соответствии с экспериментальными условиями и типичных для такого разряда температурах электронной и ионной компонент плазмы [10]. Численные значения коэффициентов переноса $\mu_{i,e}$ и $D_{i,e}$, а также коэффициента Таунсенда α в воздухе взяты из монографии [39]. Радиус введенных в разряд пылевых частиц принят равным $a = 2\cdot10^{-4}$ см, а их концентрация на оси разряда $n_{d,0}$ варьировалась в пределах от 0 до $3{,}0 \times 10^5$ см$^{-3}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ АНАЛИЗ

Качественная картина формирования пылевых структур в зависимости от тока разряда и давления газа была аналогичной экспериментам с частицами меньшего диаметра [40]. Увеличение тока разряда приводило к увеличению радиального и уменьшению продольного размеров пылевого образования и переходу эллипсоидальной формы к форме, напоминающей полый цилиндр. С увеличением тока количество частиц в структуре уменьшалось за счет их ухода на стенки разрядной трубки, и расстояние между ними увеличивалось. Структура разупорядочивалась, и наблюдались продольные колебания частиц. При токах от 0,1 до 0,8 мА имело место формирование упорядоченных структур длиной около 1 см. При токе свыше 1 мА были получены упорядоченные структуры диаметром от одной трети до четверти диаметра разрядной трубки. Диаметр структур увеличивался с ростом силы тока до двух третей диаметра трубки при токе 1–2 мА. Толщина структур уменьшалась с ростом силы тока, и при 1,5–2 мА наблюдались плоские структуры, состоящие из нескольких десятков слоев пылевых частиц. Обнаружено, что наиболее пространственно-устойчивые пылевые структуры с размером и формой, слабо зависящей от параметров разряда, образовывались при токе 0,6–2 мА и давлении 53–67 Па. Размер структур при этом составлял около половины радиуса разрядной трубки. Концентрации частиц в пылевых структурах из частиц Al_2O_3 составляли $(0{,}2–3{,}0)\cdot10^5$ см$^{-3}$ (рис. 2).

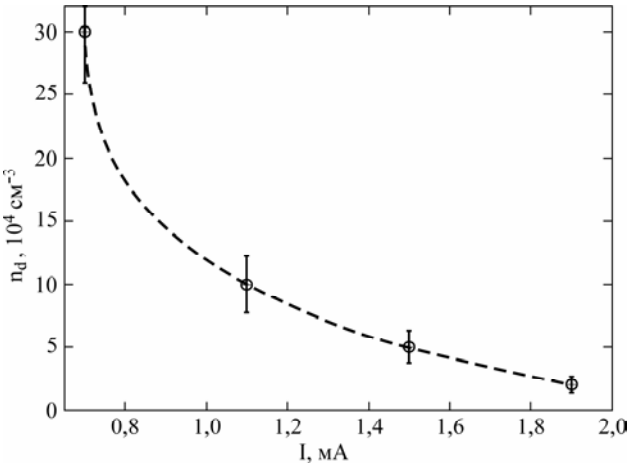


Рис. 2. Концентрация n_d частиц Al_2O_3, наблюдаемая в структурах при различных значениях тока разряда I.

Среднее расстояние между частицами в структуре составляло 170–200 мкм при токе 0,6–0,8 мА, возрастая до 230–250 мкм при 2 мА. Характерный вид пылевой структуры, наблюдаемый при токах менее 2 мА, показан на рис. 1 (*16*, *15*) в продольном и поперечном сечениях. Наблюдаемое светлое кольцо под структурой *15* соответствует отражению свечения плазмы от конической диафрагмы *5*. При токах больше

3 мА пылевые частицы уходили к стенке разрядной трубки. Во всем диапазоне параметров разряда напряжение в положительном столбе разряда в присутствии пылевых структур было выше, чем в разряде без частиц с тем же значением разрядного тока. Разница ВАХ разряда без частиц и разряда с малым количеством частиц Al_2O_3 составляла 5–10 В и возрастала до значений 20–30 В при их максимальном количестве в структурах. Максимальные различия ВАХ для частиц Al_2O_3 имели место при давлении 53–67 Па.

Расчеты по изложенной модели проведены в широком диапазоне параметров разряда, однако количественные выводы сделаны для условий, когда наблюдались наиболее устойчивые пылевые структуры, форма и размер которых слабо зависели от малых изменений тока и давления разряда. На рис. 3 приведены экспериментальные данные и результаты численного расчета ВАХ разряда, проведенного при измеренных экспериментально значениях концентраций пылевых частиц (рис. 2) и параметров разряда. В разряде без частиц расчетная напряженность продольного электрического поля E_l не зависит от тока разряда, что следует из постановки численной задачи. При наличии частиц эксперимент и расчет дают падающие с ростом тока ВАХ. С возрастанием тока разряда различие ВАХ в разряде с частицами и свободного разряда уменьшается, то есть возрастает устойчивость разряда по отношению к возмущающему действию пылевых частиц.

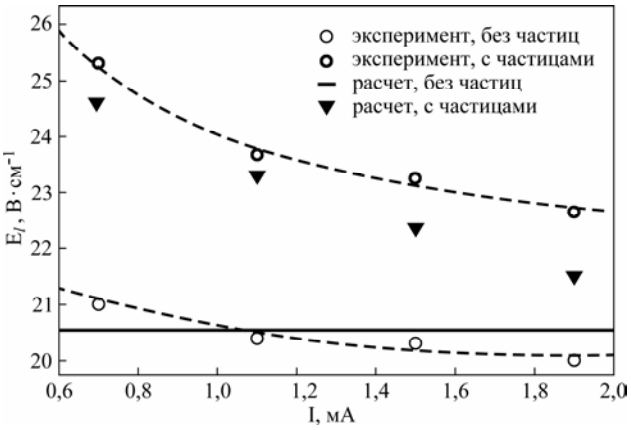


Рис. 3. ВАХ разряда в воздухе при P = 57,3 Па при различных концентрациях пылевых частиц.

Аналогично полученным ранее результатам [40] максимальное различие ВАХ с частицами и без частиц наблюдалось для больших по размеру пылевых структур (с большим количеством частиц) и более упорядоченных пылевых структур. Увеличение количества пылевых частиц в разряде приводит к изменению не только распределения компонент плазмы в положительном столбе тлеющего разряда, но и его интегральных характеристик. Увеличение концентрации пылевых частиц и пропорциональный рост потерь свободных электронов на их поверхности должны быть компенсированы увеличением продольной напряженности электрического поля E_l и соответствующим увеличением частоты ионизации для поддержания самостоятельного разряда с тем же значением полного тока.

Данные, представленные на рис. 3, позволяют оценить точность этой модели с точки зрения адекватности рассмотрения состава ионной компоненты системы. Действительно, возможно влияние отрицательных ионов, присутствующих в разряде в воздухе, на заряд пылевых частиц, концентрацию электронов и радиальное электрическое поле разряда. Состав плазмы и распределения ионов в разряде в воздухе, при сходных параметрах разряда, изучены в [41]. На основе результатов этой работы можно сделать вывод, что отрицательные ионы (в наших условиях – преимущественно ионы O^-) присутствуют в разряде в концентрациях, не влияющих на профиль распределения электронов, однако могут на 10–15% снизить их концентрацию. Снижение концентрации электронов потребует повышения напряженности электрического поля, вследствие чего соответствие между расчетной и экспериментальной ВАХ улучшится, так как концентрация O^- возрастает с ростом тока разряда.

На рис. 4 представлена зависимость приращения напряженности продольного электрического поля dE в разряде с пылевыми структурами из МФ частиц (по сравнению с разрядом без частиц) от концентрации частиц в пылевой структуре в области параметров разряда, где наблюдались наиболее устойчивые пылевые структуры. Изменить плотность пылевых частиц удалось при последовательном увеличении их количества в ловушке с большим значением тока и снижении тока разряда до величины, когда не наблюдалось высыпание частиц. Расчет проведен для структуры с размером 0,5 R, что близко к среднему размеру структур, наблюдавшихся в эксперименте при практически неизменных параметрах разряда. Как экспериментальные данные, так и расчет показывают, что приращение напряженности продольного поля разряда может быть аппроксимировано обратной экспоненциальной функцией концентрации частиц в пылевой структуре, то есть перестает зависеть от концентрации пылевых частиц в плотных пылевых структурах. Это означает, что плотные пылевые структуры становятся «непроницаемыми» для свободных электронов, вызывая практически полное перемещение тока разряда в свободное от

частиц сечение разрядной трубки. При концентрациях пылевых частиц выше 10^5 см$^{-3}$ расчет дает завышенное значение приращения напряженности поля по сравнению с экспериментом. Это может быть вызвано следующими приближениями, принятыми в модели. Первое – применение приближения OML, описывающего процесс зарядки уединенной пылевой частицы. Как известно [11], OML дает завышенное значение заряда пылевых частиц при значениях параметра Хавнеса $H = Z_d n_d\ n_e^{-1} \geq 1$ [10]. Второе – неучет влияния пылевых частиц на процессы передачи импульса электронов, в частности на эффективность ионизации электронным ударом в плазме в пределах пылевой структуры. Третье – расхождение результатов расчета и эксперимента при больших концентрациях частиц может быть связано с уменьшением точности расчета из-за возможных ограничений применимости приближения OML при высоких плотностях пылевых частиц. Это приводит к ограничению протекания тока внутри пылевой структуры и при определенных очень высоких концентрациях частиц ведет к случаю, аналогичному обтеканию током сплошного стержня, помещенного в разряд [42]. Распределение концентрации электронов по радиусу разрядной трубки при этом имеет параболический профиль, и для расчета по предложенной модели необходимо вводить дополнительное краевое условие внутри пылевой структуры.

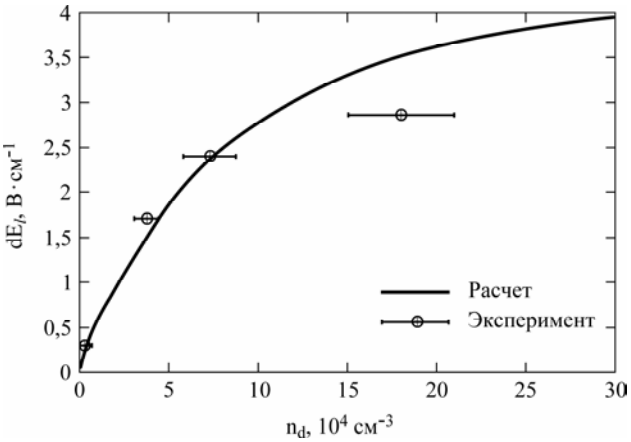


Рис. 4. Приращение напряженности продольного электрического поля *dE* разряда в воздухе в зависимости от концентрации МФ частиц при P = 57,3 Па, токе 0,9±0,1 мА для структур радиусом: эксперимент – (0,45÷0,6) R, расчет – 0,5 R.

Вызванное введением пылевых частиц пространственное перераспределение компонент плазмы вызывает изменение конфигурации всех электрических полей в разряде. Ниже приведены расчеты параметров плазмы при давлении воздуха P = 66,7 Па и величине разрядного тока I = 0,5 мА (рис. 5, 6, 8–10). На рис. 5 представлено рассчитанное по данной модели распределение радиального электрического поля для различных концентраций частиц КДФ диаметром 4 мкм. Вертикальная штриховая линия с абсциссой (1-λ/R), где λ – длина свободного пробега электронов, ограничивает справа область применимости диффузионного подхода для описания нелокальных характеристик положительного столба тлеющего разряда. В отсутствие пылевых частиц и при малой их концентрации в разряде радиальное электрическое поле, определяемое градиентами концентраций заряженных частиц плазмы, монотонно возрастает в направлении стенки трубки.

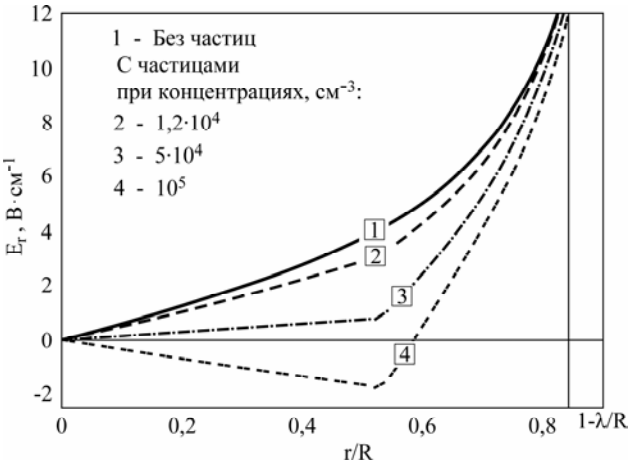


Рис. 5. Распределения радиальной компоненты электрического поля при различных концентрациях частиц на оси разрядной трубки в присутствии пылевого облака с размером R/2. Значения продольной компоненты электрического поля E, В/см: 23,2 (1); 23,8 (2); 24,9 (3); 26,1 (4).

Присутствие пылевых частиц снижает концентрацию свободных электронов в разряде, вследствие чего с ростом их концентрации напряженность радиального электрического поля падает. При достижении определенной концентрации пылевых частиц радиальное электрическое поле становится отрицательным, то есть меняет направление, в некоторой области внутри пылевого облака (кривая *4*). Из представленных на рис. 5 зависимостей радиальной компоненты поля E_r от координаты r можно определить направление потоков частиц плазмы, вызванных амбиполярной диффузией. В области отрицательных значений E_r эти потоки направлены к центру газоразрядной трубки, вследствие чего на пылевые частицы в данной области действует сила, стремящаяся сдвинуть их к оси разряда.

На рис. 6 представлено сравнение плотности радиального потока электронов в самосогласованном электрическом поле в присутствии пылевого облака и в свободном разряде.

Видно, что выравнивание радиального профиля концентрации электронов в присутствии пылевой структуры уменьшает напряженность самосогласованного радиального электрического поля и снижает потоки электронов на стенки

разрядной трубки по сравнению со значением, даваемым амбиполярной диффузией. При высоких значениях концентраций пылевых частиц в облаке поток электронов внутри пылевой структуры направлен к оси разрядной трубки. Абсолютное значение потока электронов на стенку разрядной трубки тем не менее возрастает вследствие возрастания напряженности продольного поля и степени ионизации газа.

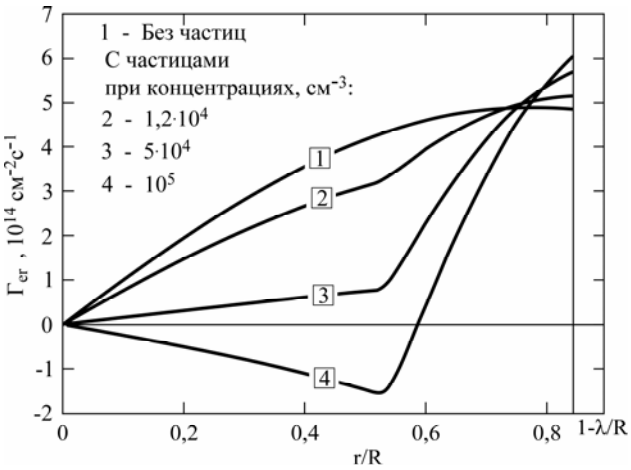


Рис. 6. Плотность радиального потока электронов в самосогласованном электрическом поле в разряде в присутствии пылевого облака с размером $R/2$ при различной концентрации частиц.

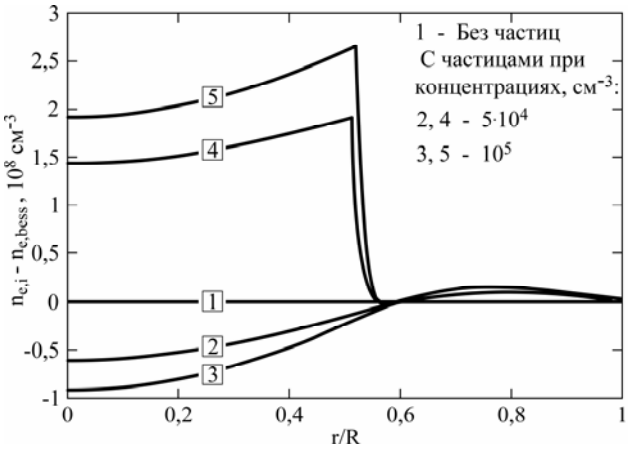


Рис. 7. Отклонение радиальных распределений электронной n_e (линии *1*, *2*, *3*) и ионной концентраций n_i (линии *1*, *4*, *5*) от невозмущенной концентрации электронов $n_{e,bess}$ в разряде без частиц при различных значениях концентрации частиц $n_{d,0}$.

В свободном от частиц КДФ разряде в соответствии с теорией Шоттки радиальные распределения электронов и ионов задаются функциями Бесселя $J_0(2{,}4r/R)$. Наиболее очевидным примером влияния на разряд частиц КДФ является изменение этих распределений, так же как и распределений продольного и радиального электрических полей. Расчет по модели разряда с пылевыми структурами позволяет рассчитать обеднение распределений частиц плазмы в результате их поглощения частицами. На рис. 7 представлены отклонения радиальных распределений ионов и электронов от невозмущенных для различных значений концентрации пылевых частиц $n_{d,0}$ в пылевой структуре с радиусом $r_d = R/2$ при токе разряда 1,0 мА и давлении 53 Па. Видно, что в пылевой структуре с концентрацией частиц $n_{d,0} = 1{,}0\times10^5$ см$^{-3}$ концентрация свободных электронов в 2 раза меньше, чем в разряде без пылевых частиц, и возрастает в свободном от частиц промежутке разряда.

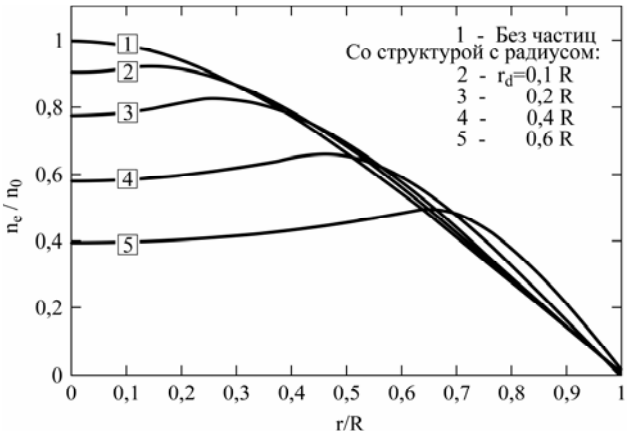


Рис. 8. Радиальные распределения концентрации электронов n_e (а), нормированные на концентрацию электронов на оси разрядной трубки в свободном разряде $n_0 = 1{,}64 \times 10^8$ см$^{-3}$ при разных радиальных размерах пылевой структуры.

Скорость гибели электронов в области разряда, заполненной пылевыми частицами, возрастает пропорционально увеличению концентрации последних. Неравномерность заполнения сечения разряда частицами приводит к тому, что при определенной их концентрации концентрация электронов вблизи внешней границы пылевого облака становится выше, чем на оси разряда, при этом радиальная функция распределения электронов сильно отличается от невозмущенной (рис. 7, 8). Такое существенное обеднение радиального распределения электронов в присутствии пылевых частиц означает, что поглощающая эффективность поверхности пылевых частиц при соответствующей их концентрации становится сравнимой с эффективностью диффузионных потерь электронов на стенках разрядной трубки. При дальнейшем увеличении концентрации частиц профиль электронной концентрации внутри структуры все более проваливается и в предельном случае переходит в параболический вид. Таким образом, задача, рассмотренная в работе [42], будет аналогична решаемой в нашем случае в предположении, что частицы плазмы полностью поглощаются пылевым облаком, расположенным на оси разрядной трубки, то есть она сводится к условиям введения в разрядную труб-

ку коаксиально расположенного на ее оси стеклянного стержня, выполняющего роль дополнительной рекомбинирующей поверхности.

Несмотря на поглощение ионов пылевыми частицами, их концентрация в пределах пылевой структуры возрастает по сравнению с разрядом без частиц при условии сохранения полного тока разряда. В случае, представленном на рис. 8, при $n_d = 1{,}0 \times 10^5$ см$^{-3}$ напряженность продольного поля разряда возрастала примерно на 3 В/см по сравнению с разрядом без частиц для компенсации потерь зарядов на пылевых частицах. Это заключение справедливо до тех пор, пока концентрация пылевых частиц не достигла значения, вызывающего тушение разряда.

Пылевая структура, действуя как дополнительный источник объемных потерь электронов, может работать как фактор повышения устойчивости разряда с варьируемыми параметрами. При увеличении линейного размера пылевой структуры с концентрацией пылевых частиц $1{,}0\times10^5$ см$^{-3}$ от 0,1 до 0,6 R радиальные профили электронов становятся все более плоскими (рис. 8). При сохраняющемся значении тока разряда присутствие пылевой структуры дает существенно более низкие градиенты концентраций электронов, что можно использовать для пространственной стабилизации разряда, предотвращая шнурование и развитие его перегревной неустойчивости. При введении пылевой структуры радиусом 0,6 R напряженность продольного электрического поля возрастает примерно на 4 В/см, что приводит к соответствующему повышению электронной температуры и заселенностей возбужденных молекулярных уровней.

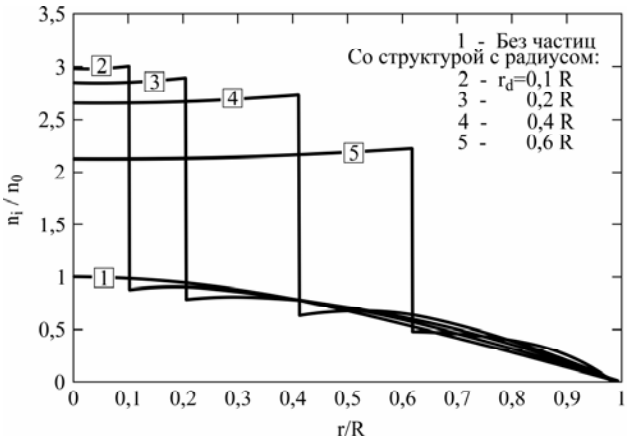


Рис. 9. Радиальные распределения концентрации ионов n_i, нормированные на концентрацию электронов на оси разрядной трубки в свободном разряде $n_0 = 1{,}64 \times 10^8$ см$^{-3}$ при разных радиальных размерах пылевой структуры.

Расчет показал, что в исследованных условиях концентрация ионов в разряде в пределах пылевых структур в 2–3 раза выше, чем в свободном разряде, а превышение концентраций ионов и электронов увеличивается с ростом размера пылевой структуры (рис. 9).

Этот результат влияния пылевой структуры на свойства разряда можно рассматривать как способ создания ловушки для положительно заряженных ионов, не сопровождающийся повышением тока разряда. Практическим приложением этого результата должен стать адекватный учет концентраций ионов в запыленной области разряда при моделировании плазмохимических реакций с участием КДФ (реакции плазмохимического синтеза частиц, нанесения покрытий на частицы).

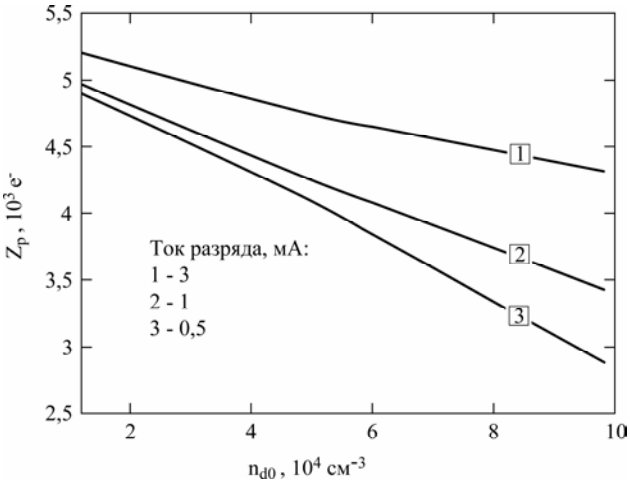


Рис. 10. Средний заряд пылевых частиц в зависимости от их концентрации.

В соответствии с условием электронейтральности концентрации ионов n_i превосходят соответствующие значения концентрации электронов n_e на величину произведения среднего заряда частиц на их концентрацию $Z_d n_d$. В отсутствие пылевых частиц концентрация ионов в разряде совпадает с концентрацией электронов. Величина заряда частицы Z_d может быть определена путем решения трансцендентного уравнения для потенциала поверхности частицы ϕ. Соответствующий равновесный заряд частицы определяется равенством потоков ионов и электронов на ее поверхность. Для заданного рабочего газа и размера частицы ее заряд определяется величиной тока разряда и концентрацией частиц. На рис. 10 показаны рассчитанные средние величины зарядов пылевых частиц при трех значениях тока разряда в зависимости от их концентрации. Из наклона кривых можно видеть, что при более высоком значении тока разряда заряд на частицах падает слабее с ростом их концентрации, то есть разряд с более высоким значением тока проявляет более высокую устойчивость к возмущающему действию, оказываемому на него пылевыми частицами. Это означает также, что падение напряжения на разряде при более высоком

значении тока последнего слабее реагирует на введение в разряд пылевых частиц. В рассмотренном в этой работе диапазоне параметров разряда рассчитанный заряд пылевых частиц находится в диапазоне (2,5–5,5) $\times 10^3$ элементарных зарядов, что хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными, например, в работе [43]. Из анализа рис. 10 и 3 можно сделать вывод, что с ростом величины силы тока разряда возрастает его устойчивость по отношению к дополнительному каналу поглощения частиц, участвующих в переносе электрического тока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Присутствие в разряде пылевых структур выравнивает радиальный профиль концентрации электронов и приводит к возрастанию продольного электрического поля, электронной температуры, а также повышает устойчивость разряда. Пылевые структуры можно использовать как способ организации ловушки для положительно заряженных ионов, в которой концентрация ионов может быть в несколько раз выше, чем в разряде без частиц. Плазменно-пылевые образования с увеличенной концентрацией ионов – для проведения плазменно-химических реакций. Полученные экспериментальные данные и результаты расчетов позволяют сделать вывод о перспективности применения пылевой плазмы тлеющего разряда при создании новых плазменных технологий с точки зрения прогнозируемости, контроля и управления параметрами пылевой плазмы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kersten H., Thieme G., Frohlich M., Bojic D., Tung D.H., Quaas M., Wulff H. and Hippler R. Complex (Dusty) Plasmas: Examples for Applications and Observation of Magnetron Induced Phenomena. *Pure Appl. Chem.* 2005, **77**(2), 415–428.
2. Василяк Л.М., Васильев М.Н., Ветчинин С.П., Поляков Д.Н., Фортов В.Е. Осаждение покрытий на пылевые частицы из паровой фазы в комбинированной плазме. *ПЖТФ*. 2005, **31**(19), 35–40.
3. Васильева Т. М. Экспериментальное исследование синтеза супрамолекулярных комплексов в гибридной пылевой плазме. *Химия высоких энергий*. 2011, **45**(1), 69–75.
4. Vladimirov S.V., Ostrikov K. Dynamic Self-organization Phenomena in Complex Ionized Gas Systems: New Paradigms and Technological Aspects. *Physics. Reports* 2004, **393**, 175–380.
5. Cavarroc M., Mikikian M., Tessier Y. and Boufendi L. Nanostructured Silicon thin Films Deposited under Dusty Plasma Conditions. *IEEE Transactions on Plasma Science.* 2008, **36**(4), 1016–1017.
6. Boufendi L., Jouanny M.Ch., Kovacevic E., Berndt J. and Mikikian M. Dusty Plasma for Nanotechnology. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011, **44**, 174035 (6).
7. Kersten H., Deutsch H., Stoffels E., Stoffels W.W., Kroesen G.M.W. Plasma–powder Interaction: Trends in Applications and Diagnostics. *International Journal of Mass Spectrometry.* 2003, **223–224**, 313–325.
8. Vasiliev M.N., Mahir A.H. Synthesis and Deposition of Coatings in the Electron-beam Plasma. *Surface and Coating Technology.* 2004, Special Issue. **180–181**, 132–135.
9. Поликарпов Н.А., Новикова Н.Д., Вальяно Г.Е., Василяк Л.М., Климовский И.И., Печеркин В.Я., Добринский Э.К., Малашин С.И. Влияние наночастиц углерода на жизнеспособность микроорганизмов различных видов. *Авиакосмическая и экологическая медицина*. 2010, (6), 40–45.
10. Fortov V.E., Morfill G.E. *Complex and Dusty Plasmas from Laboratory to Space*. CRC Press, Taylor&Francis Group, Boca Raton, 2009. 418 p.
11. Ваулина О.С., Петров О.Ф., Фортов В.Е., Храпак А.Г., Храпак С.А. *Пылевая плазма: эксперимент и теория*. М.: Физматлит, 2009. 316 с.
12. Василяк Л.М., Васильев М.Н., Ветчинин С.П., Поляков Д.Н., Фортов В.Е. Воздействие электронного пучка на пылевые структуры в плазме. *ЖЭТФ*. 2003, **123**(3), 498–502.
13. Podryadchikov S.F., Khakhaev A.D. Elongated Dusty Structures in a Glow Discharge Plasma. *IEEE Transactions on Plasma Science.* 2011, **39**(11), 2744–2745.
14. Лоскутов А.Ю., Михайлов А.С. *Введение в синергетику*. М.: Наука, 1990. 272 с.
15. Василяк Л.М., Ветчинин С.П., Поляков Д.Н., Фортов В.Е. Кооперативный характер образования пылевых структур в плазме. *ЖЭТФ*. 2002, **121**(3), 609–613.
16. Пригожин И., Стенгерс И. *Порядок из хаоса*. М.: Прогресс, 1986. 432 с.
17. Липаев А.М., Молотков В.И., Нефедов А.П., Петров О.Ф., Торчинский В.М., Фортов В.Е., Храпак А.Г., Храпак С.А. Упорядоченные структуры в неидеальной пылевой плазме тлеющего разряда. *ЖЭТФ*. 1997, **112**(6), 2030–2044.
18. Ostrikov K., Denysenko I., Yu M.Y., Xu S. Electron Energy Distribution Function in Low-pressure Complex Plasmas *J. Plasma Phys.* 2005, **71**, 217–224.
19. Василяк Л. М., Ветчинин С. П., Поляков Д.Н., Фортов В.Е. Способы изменения плотности частиц в кулоновских структурах КДФ в плазме. *Вестник ДГУ (Естественные науки)*. 2007, (4), 24–28.
20. Василяк Л.М., Поляков Д.Н. Управление реакционным объемом с пылевыми частицами в реакторе с неравновесной комбинированной плазмой. *Материалы 9-го Российского симпозиума «Проблемы физики ультракоротких процессов в сильнонеравновесных средах» (Новый Афон, 2–13 августа 2011)*. ОИВТ РАН 2011, 14–15.

21. Василяк Л.М., Ветчинин С.П., Ивлев А., Липаев А.М., Молотков В.И., Морфилл Г., Поляков Д.Н., Фортов В.Е., Томас Х. Воздействие низкочастотного электрического поля на пылевые структуры в условиях микрогравитации. *Материалы конференции «Физика низкотемпературной плазмы» (ФНТП-2007)*. 2, 253–257.

22. Луизова Л.А., Подрядчиков С.Ф., Хахаев А.Д. Оптико-спектральные исследования пылевых структур в тлеющем разряде неона постоянного тока. *Современные наукоемкие технологии*. 2004, (2), 71–73.

23. Usachev A., Zobnin A., Petrov O., Fortov V., Thoma M., Kretschmer M., Ratynskaya S., Quinn R., Hoefner H., Morfill G. The project "Plasmakristall – 4" (PK–4) is a Dusty Plasma Experiment in a Combined dc/rf(i) Discharge Plasma under Microgravity Conditions *Czechoslovak J. of Physics*. 2004, **54,** 1–10.

24. Klindworth M., Arp O., Piel A. Langmuir Probe Diagnostics in the IMPF Device and Comparison with Simulations and Tracer Particle Experiments *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006, **39,** 1095–1104.

25. Goertz I., Greiner F., Piel A. Effects of Charge Depletion in Dusty Plasmas. *Phys. of Plasmas.* 2011, **18,** 013703(10).

26. Morfill G.E., Ivlev A.V. Complex Plasmas: An Interdisciplinary Research Field. *Reviews of Modern Physics.* 2009, **81**(4), 1353–1404.

27. Mikikian M., Couëdel L., Cavarroc M., Tessier Y., Boufendi L. Dusty Plasmas: Synthesis, Structure and Dynamics of a Dust Cloud in a Plasma. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2010, **49,** 13106(7).

28. Mitic S., Pustylnik M.Y., Morfill G.E. Spectroscopic Evaluation of the Effect of the Microparticles on Radiofrequency Argon Plasma. *New J. of Physics.* 2009, **11,** 083020(16).

29. Couëdel L., Mikikian M., Boufendi L., Samarian A. Residual Dust Charges in Discharge Afterglow. *Phys. Rev. E.* 2006,**74**, 026403(9).

30. Losseva T.V., Popel S.I., Yu M.Y., Ma J.X. Ambipolar Diffusion in Laboratory and Ionospheric Dusty Plasmas. *J. Plasma Fusion Res. Series.* 2009, **8,** 277–281.

31. Maiorov S.A., Vladimirov S.V., Cramer N.F. Plasma Kinetics Around a Dust Grain in an Ion Flow. *Phys. Rev. E.* 2001, **63,** 017401(4).

32. Олеванов М.А., Манкелевич Ю.А., Рахимова Т.В. О влиянии пылевых частиц на свойства низкотемпературной плазмы. *ЖЭТФ*. 2003, **123**(3), 503–517.

33. Sukhinin G.I., Fedoseev A.V. Influence of Dust-particle Concentration on Gas-discharge Plasma *Phys. Rev. E.* 2010, **81**(1)**,** 016402(6).

34. Сухинин Г.И., Федосеев А.В. Зарядка пылевых частиц в неравновесной плазме стратифицированного тлеющего разряда. *Физика плазмы*. 2007, **33**(12), 1117–1126.

35. Швейгерт И.В., Питерс Ф.М. Влияние размера наночастиц на свойства емкостного высокочастотного разряда. *Письма в ЖЭТФ*. 2007, **86**(9), 657–661.

36. Василяк Л.М., Ветчинин С.П., Зимнухов В.С., Нефедов А.П., Поляков Д.Н., Фортов В.Е. Плазменно-пылевые структуры при криогенных температурах. *ДАН*. 2002, **382**(1), 50–53.

37. Lipaev A.M., Khrapak S.A., Molotkov V.I., Morfill G.E., Fortov V.E., Ivlev A.V., Thomas H.M., Khrapak A.G., Naumkin V.N., Ivanov A.I., Tretschev S.E., Padalka G.I. Void Closure in Complex Plasmas under Microgravity Conditions. *Phys. Rev. Lett.* 2007, **98** 265006 (5).

38. Polyakov D.N., Shumova V.V., Vasilyak L.M., Fortov V.E. Influence of Dust Particles on Glow Discharge. *Phys. Scr.* 2010, **82**(10), 055501(7).

39. Райзер Ю.П. *Физика газового разряда*. М.: Наука, 1992. 536 с.

40. Василяк Л.М., Жадина Е.В., Поляков Д.Н. *Физическая электроника. Материалы V Всероссийской конференции ФЭ-2008*. Махачкала 2008, 55–59.

41. Mahadevan S., Raja L.L. Simulations of Direct-current Air Glow Discharge at Pressures 1 Torr: Discharge Model Validation. *J. Appl. Phys.* 2010, **107**, 093304(11).

42. Kreher J., Stern W. Increased Power Concentration and its Effect on the Discharge Parameters on the Low Pressure Hg-rare Gas Positive Column III. Effects of an Axial Rod. *Contrib. Plasma Phys.* 1989, **29**(6), 643–654.

43. Khrapak S.A., Ratynskaya S., Zobnin A.V., Yaroshenko V.V., Thoma M.H., Kretschmer M., Usachev A.D., Hoefner H., Morfill G.E., Petrov O.F., Fortov V.E. Particle Charge in the Bulk of Gas Discharges. *Phys. Rev. E.* 2005, **72**, 016406(10).

Поступила 07.03.12

Summary

Influence of microparticles on voltage-current characteristics (VCC) and on distributions of plasma components in glow discharge is investigated experimentally and numerically. The analysis is carried out on the basis of diffusion description of a plasma discharge and the description streams of the ions and electrons on a surface of dust particles in the orbital motion limited approximation. It is shown, that change of VCC is connected with increase in volumetric losses of a charge at particles and a drift of a significant part of free electrons on particles. Radial distributions of plasma components, a radial electric field and charges of particles are calculated. Influence of a dust cloud on a configuration of an electric field and VCC of a positive column of glow discharge is analysed.

Причины ветвления положительного стримера в неоднородном поле

Л. А. Савельева, А. В. Самусенко, Ю. К. Стишков

Санкт-Петербургский государственный университет,
Научно-образовательный центр "Электрофизика" физического факультета,
ул. Ульяновская, д. 3, г. Санкт-Петербург, Петродворец, 198504, Россия, stishkov@paloma.spbu.ru

Проанализирован этап инициирования ветвления стримера в неоднородном электрическом поле в системе электродов игла-плоскость в осесимметричной модели в дрейфово-диффузионном приближении. В силу сложности анализа непосредственно этого решения цепь причинно-следственных связей, приводящих к ветвлению, проанализирована в рамках значительно упрощенной модели полуэллиптической идеально проводящей головки. Показано, что затупление головки может происходить даже при условии, что максимум напряженности поля находится в центре (“полюсе”) головки, если этот максимум не сильно выражен. Распределение напряженности поля на головке стримера зависит как от потенциала и формы головки, так и от близлежащих заряженных объектов, в частности активного электрода. А благодаря образованию минимума напряженности поля в месте контакта стримера и активного электрода максимум напряженности поля на полюсе головки стримера становится резким. При удалении головки стримера от активного электрода влияние последнего спадает, максимум напряженности становится менее выраженным, и в некоторый момент начинается ветвление. Таким образом, установлено, что в определенных условиях стример способен ветвиться даже в рамках полностью детерминированной модели, не учитывающей флуктуации концентраций заряженных частиц и ионизующего излучения.

УДК 537.523.3, 537.523.9

Стример – тонкий канал низкотемпературной плазмы, прорастающий за счет ионизации на оконечности канала (в так называемой головке стримера), в области максимальной напряженности поля [1, 2]. Механизм роста стримера – волна ионизации: ионизующее излучение головки образует затравочные электроны на некотором расстоянии от головки стримера. Дрейфующие к головке электроны лавинообразно размножаются благодаря ударной ионизации в сильно неоднородном поле стримера, и обеспечивают появление новых участков плазмы. Скорость волны ионизации может существенно превышать дрейфовую скорость электронов.

Одиночный положительный стример активно изучается методом конечно-элементного моделирования [12, 8, 7]. Стримеры в воздухе при атмосферном давлении интенсивно ветвятся, однако закономерности этого процесса до сих пор плохо изучены. Нет ясности и в вопросе о том, в какой мере ветвление определяется случайными флуктуациями концентраций заряженных частиц, а в какой – является детерминированным процессом.

ПРОБЛЕМА ВЕТВЛЕНИЯ СТРИМЕРА В ОСЕСИММЕТРИЧНЫХ МОДЕЛЯХ

В монографиях [1, 2] нет упоминания о каких-либо закономерностях ветвления стримеров. В [3] есть только следующее предположение: «Поскольку фотоны вылетают и поглощаются случайным образом, возможны ситуации, когда в какой-то момент появляется новое преимущественное направление, по которому идет много вторичных лавин. Так, видимо, появляются зигзагообразные изломы стримера (и искрового канала), которые наблюдаются на опыте». То есть согласно данному предположению эффект ветвления объясняется лишь случайными флуктуациями затравочных электронов. Если это так, в рамках стандартного численного моделирования системы дифференциальных уравнений в частных производных ветвления произойти не может, ведь элемент случайности в модель не включен.

Тем не менее уже многие годы при моделировании возникает эффект «псевдоветвления», когда максимум напряженности смещается с оси симметрии вбок. Поскольку задача осесимметричная, образуется объект, напоминающий полый цилиндр. Такое решение называют стримером-трубой (tube-like streamer). Далее мы будем называть этот эффект псевдоветвлением, чтобы подчеркнуть, что речь идет об осесимметричном решении.

В [4] авторы высказывают точку зрения, что псевдоветвление происходит, когда толщина заряженного слоя на головке стримера становится много меньше радиуса его кривизны, и явно ут-

© Савельева Л.А., Самусенко А.В., Стишков Ю.К., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(2), 36–47.

верждают, что процесс ветвления детерминирован, то есть ветвление может быть получено в рамках описания сплошной среды без учета случайных флуктуаций. Доказательством, по их мнению, служит неизменность решения задачи при измельчении сетки. Сходимость решения с псевдоветвлением по сетке подробно рассматривается в статье [5].

В [6] при помощи метода адаптивного улучшения сетки построена трехмерная модель стримера в дрейфово-диффузионном приближении. Рассматривались «слегка» асимметричные решения, то есть начальные условия (концентрация электронов) задавались в виде суммы осесимметричного распределения и небольшой асимметричной добавки. По порядку величины добавка составляла 10^{-8} от основной части. Анализировалась степень отклонения решения от осесимметричного в зависимости от времени. Показано, что псевдоветвление в осесимметричных моделях соответствует моменту потери осевой симметрии в трехмерной модели. Также высказывается предположение, что подобная нестабильность возникает перед переходом головки в невыпуклое состояние.

Подводя итоги, можно сказать, что псевдоветвление при моделировании стримеров не есть результат неустойчивости численной схемы. В осесимметричной постановке можно зарегистрировать и изучать начальный этап ветвления – смещение максимума напряженности с оси симметрии; дальше осесимметричное решение становится неустойчивым, и при моделировании трехмерной задачи осевая симметрия теряется. Таким образом, смещение максимума напряженности с оси симметрии модели можно отождествить с инициацией процесса ветвления стримера.

Однако до сих пор не предложен критерий ветвления стримера, который следовал бы из общепризнанных моделей последнего, объяснил бы закономерности этого процесса на опыте и который можно было бы подтвердить при помощи численного моделирования. То есть не сформулированы физические условия, при которых вероятно ветвление, и, напротив, физические условия, при которых стример прорастает устойчиво, как одиночный канал.

МОДЕЛЬ ПОЛУЭЛЛИПТИЧЕСКОЙ ГОЛОВКИ СТРИМЕРА

Решение в дрейфово-диффузионном приближении позволяет в рамках замкнутой модели зафиксировать псевдоветвление, однако проанализировать такое решение затруднительно. Поэтому сформулируем существенно упрощенную модель, включающую только элементы, наличие которых принципиально для псевдоветвления. А затем на основе выводов, сделанных в рамках упрощенной модели, проанализируем результаты более полной – дрейфово-диффузионной модели.

Проанализируем причинно-следственные связи, определяющие рост стримерной головки. Головка стримера прорастает за счет ионизации на ее поверхности. Скорость прорастания в разных точках головки различна и определяется в основном частотой ионизации в данной точке поверхности [2], которая, в свою очередь, зависит от локальной напряженности поля. Головка стримера – хорошо проводящая плазменная область (это показывают в том числе и численные решения [7]), поэтому распределение напряженности на поверхности головки зависит в первую очередь от ее формы, как в случае идеального проводника. Таким образом, в первом приближении ситуация выглядит следующим образом: форма головки в данный момент времени определяет распределение напряженности на поверхности, напряженность – частоту ионизации, а частота ионизации, в свою очередь – локальную скорость роста данного участка головки стримера, что позволяет определить форму головки через небольшой промежуток времени.

В таком наиболее простом виде эта схема должна быть справедлива для головок большого размера, у которых толщина слоя поверхностного заряда много меньше размера головки, а затравочные электроны образуются в непосредственной близости от ее поверхности. Расстояние, на котором образуются затравочные электроны, по порядку величины равно длине поглощения ионизующего излучения в воздухе, которая при атмосферном давлении составляет 0,22 мм [8].

Характер распределения скоростей по поверхности головки зависит не только от ее формы, но и от величины максимальной напряженности поля (поскольку связь напряженности с частотой ионизации нелинейная), а также от положения заряженных объектов вокруг стримера.

Таким образом, простейшая модель должна включать описание границы головки стримера (границы плазменной области), поскольку форма границы стримера определяет распределение напряженности вокруг него. Рост стримера в рамках данной модели описывается непрерывным изменением положения его поверхности.

Простейшей подобной моделью головки стримера является приближение идеально проводящей полусферической головки с цилиндрическим каналом [1], однако в такой модели максимум напряженности всегда находится на оси симметрии, на “полюсе” полусферы. Рассмотрим следующее приближение, в котором канал остается цилиндрическим, но головка может принимать не только форму полусферы, но и по-

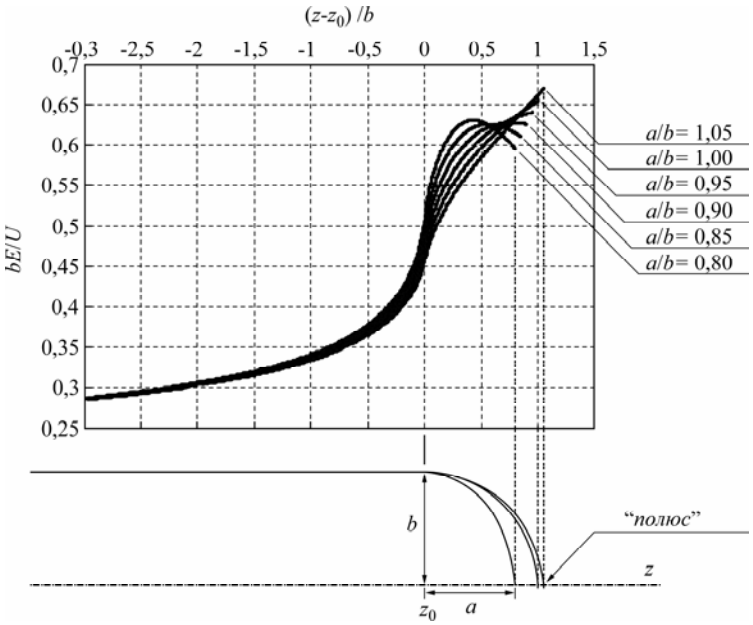


Рис. 1. Распределение напряженности поля на поверхности идеального проводника в форме цилиндра с эллиптической головкой. Полуоси эллипсоида – ***a*** и ***b***. ***U*** – потенциал проводника относительно земли; ***z*** – ось симметрии.

ловины эллипсоида вращения. Пусть размер полуоси, направленной по оси симметрии, – ***a***, а размер перпендикулярных оси симметрии полуосей – ***b***. Головка и канал считаются идеально проводящим объектом.

В модели полуэллиптической головки мы не рассматриваем концентрации заряженных частиц и ионизующего излучения, в результате закон, связывающий напряженность поля на поверхности стримера ***E*** со скоростью движения поверхности ***V***, остается неизвестным. Однако для целей данного рассмотрения будет достаточно считать, что имеется локальная связь $\boldsymbol{V} = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{E})$, где $\boldsymbol{f}$ – некая неизвестная функция.

Рассмотрим распределение напряженности поля на поверхности стримера с полуэллиптической головкой. Поскольку аналитического решения для такой задачи нет, используем численное моделирование, в котором ищется распределение электрического поля в воздухе вокруг стримера (сам стример считается идеально проводящим, а поле внутри него – равным нулю). Обозначим потенциал стримера ***U***, а поверхность с нулевым потенциалом удалим от головки на расстояние в 200 ***b***. Такое расстояние до заземленной поверхности достаточно велико – напряженность поля на головке определяется только ее потенциалом и геометрическими размерами.

Расчет электростатической задачи (уравнение Лапласа $\Delta\varphi = 0$) был проведен численно методом конечных элементов. Рассмотрим распределения напряженности поля по поверхности стримера, приведенные к безразмерному виду (рис. 1). При $\boldsymbol{a}/\boldsymbol{b} \geq 0{,}95$ максимум напряженности находится на "полюсе" головки. При дальнейшем затуплении головки $\boldsymbol{a}/\boldsymbol{b} \leq 0{,}90$ ситуация качественно иная – максимум смещается с полюса на поверхность головки. С учетом осевой симметрии получается, что максимальная напряженность поля наблюдается на окружности, охватывающей головку. Таким образом, положение максимума в первом приближении зависит от отношения продольного и поперечного размеров последней.

ДИНАМИКА ПОЛУЭЛЛИПТИЧЕСКОЙ ГОЛОВКИ

Рассмотрим ситуацию на простейшей модели стримера с полуэллиптической головкой в динамике. Будем считать, что стример растет, сохраняя эллиптическую форму, но, возможно, меняя параметры – величины полуосей $\boldsymbol{a}(\boldsymbol{t})$ и $\boldsymbol{b}(\boldsymbol{t})$ и положение центра головки $\boldsymbol{z}_0(\boldsymbol{t})$.

На простейшей модели попытаемся выяснить, какое распределение скорости роста поверхности стримера может привести к смещению максимума напряженности с оси симметрии.

Найдем распределение скоростей по поверхности головки стримера. В силу осевой симметрии задачи оно зависит только от одной переменной, удобно в качестве параметра взять радиальную координату ***r***. Поверхность головки в цилиндрических координатах $\{\boldsymbol{z}, \boldsymbol{r}\}$ в фиксированный момент времени описывается хорошо известным уравнением эллипса:

$$\left[\frac{\boldsymbol{z}-\boldsymbol{z}_0(\boldsymbol{t})}{\boldsymbol{a}(\boldsymbol{t})}\right]^2 + \left[\frac{\boldsymbol{r}}{\boldsymbol{b}(\boldsymbol{t})}\right]^2 = 1.$$

Отсюда можно выразить ***z*** как функцию ***r*** и ***t***. Поскольку мы имеем дело не с материальными

частицами, движущимися с определенной скоростью, а с волновым движением, то есть с изменением формально выделенной поверхности, необходимо договориться о направлении, в котором мы будем измерять скорость смещения поверхности. Естественным направлением является нормаль к поверхности: силовые линии электрического поля входят в стример по нормали, а, значит, электронные лавины, приводящие его головку в движение, вливаются в нее по этому направлению. Обозначим таким образом определенную скорость смещения поверхности $\boldsymbol{V}_n$. Можно показать, что:

$$\boldsymbol{V}_n(\boldsymbol{y},\boldsymbol{t}) = \frac{\partial \boldsymbol{z}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{t})}{\partial \boldsymbol{t}} \frac{1}{\sqrt{1+\left[\frac{\partial \boldsymbol{z}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{t})}{\partial \boldsymbol{r}}\right]^2}}.$$

Рассмотрим для простоты случай, когда в начальный момент времени головка была полусферической: $\boldsymbol{a} = \boldsymbol{b} = \boldsymbol{R}$. Как показывают численные модели, приблизительно такая форма головки наблюдается на ранней стадии развития стримера. Получаем:

$$\boldsymbol{V}_n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{t}=0) = \frac{d\boldsymbol{z}_0}{d\boldsymbol{t}}\sqrt{1-\left(\frac{\boldsymbol{r}}{\boldsymbol{R}}\right)^2} + \frac{d\boldsymbol{a}}{d\boldsymbol{t}}\left(1-\left(\frac{\boldsymbol{r}}{\boldsymbol{R}}\right)^2\right) + \frac{d\boldsymbol{b}}{d\boldsymbol{t}}\left(\frac{\boldsymbol{r}}{\boldsymbol{R}}\right)^2. \quad (1)$$

В предыдущем пункте мы выяснили, что в рамках модели полуэллиптической головки стримера смещение максимума напряженности с полюса на кольцо происходит при $\boldsymbol{a}/\boldsymbol{b} < 0{,}9$. Следовательно, если изначально головка полусферическая, смещение максимума напряженности с полюса произойдет в быстро расширяющемся стримере, если $\boldsymbol{b}$ будет расти быстрее, чем $\boldsymbol{a}$, то есть $\boldsymbol{db/dt} > \boldsymbol{da/dt}$.

Посмотрим, какой профиль скорости на поверхности головки приводит к смещению максимума напряженности. Для этого решим обратную задачу: будем считать, что профиль скорости нам известен, и, используя (1), найдем скорости изменения параметров головки $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ и $\boldsymbol{z}_0$. Поскольку в рамках данной модели есть три независимых параметра, характеризующих форму головки ($\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ и $\boldsymbol{z}_0$), достаточно рассмотреть значения скоростей в трех точках поверхности. Удобно взять характерные точки А с $\boldsymbol{r} = 0$ (полюс), $\boldsymbol{B}$ с $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{R}/2$ и $\boldsymbol{C}$ с $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{R}$ (граница головки и цилиндрического канала). Выписав по (1) соотношения для $\boldsymbol{V}_A$, $\boldsymbol{V}_B$ и $\boldsymbol{V}_C$ и решив систему из трех линейных уравнений, можно получить следующие выражения:

$$\frac{d\boldsymbol{z}_0}{d\boldsymbol{t}} = -6{,}5\boldsymbol{V}_A + 8{,}6\boldsymbol{V}_B - 2{,}2\boldsymbol{V}_C,$$

$$\frac{d\boldsymbol{a}}{d\boldsymbol{t}} = 7{,}5\boldsymbol{V}_A - 8{,}6\boldsymbol{V}_B + 2{,}2\boldsymbol{V}_C,$$

$$\frac{d\boldsymbol{b}}{d\boldsymbol{t}} = \boldsymbol{V}_C.$$

Как указано выше, смещение максимума с полюса на кольцо будет наблюдаться при $\boldsymbol{db/dt} > \boldsymbol{da/dt}$. Поэтому рассмотрим разницу:

$$\frac{d\boldsymbol{a}}{d\boldsymbol{t}} - \frac{d\boldsymbol{b}}{d\boldsymbol{t}} = 7{,}5\boldsymbol{V}_A - 8{,}6\boldsymbol{V}_B + 1{,}2\boldsymbol{V}_C. \quad (2)$$

Как видно из (2), коэффициент при $\boldsymbol{V}_C$ в несколько раз меньше коэффициентов при $\boldsymbol{V}_A$ и $\boldsymbol{V}_B$, к тому же сама $\boldsymbol{V}_C$ обычно невелика, как будет показано при более точном моделировании ниже. Поэтому в первом приближении разница между $\boldsymbol{da/dt}$ и $\boldsymbol{db/dt}$ определяется соотношением скоростей $\boldsymbol{V}_A$ и $\boldsymbol{V}_B$. Отбрасывая третье слагаемое из (2), получаем приближенное выражение для $\boldsymbol{da/dt}$-$\boldsymbol{db/dt}$:

$$\frac{d\boldsymbol{a}}{d\boldsymbol{t}} - \frac{d\boldsymbol{b}}{d\boldsymbol{t}} \approx 8{,}6(0{,}9\boldsymbol{V}_A - \boldsymbol{V}_B). \quad (3)$$

Общая закономерность такова – если скорость на полюсе головки существенно больше, чем скорость на ее боковой поверхности, стример утончается, $\boldsymbol{b}$-$\boldsymbol{a}$ уменьшается. В обратном случае $\boldsymbol{b}$-$\boldsymbol{a}$ растет, стример затупляется, что, как показано выше, приводит к смещению максимума из полюса вбок, а следовательно, к ветвлению.

Наиболее интересный вывод из (3) касается пограничной ситуации: (3) показывает, что головка может затупляться ($\boldsymbol{db/dt} > \boldsymbol{da/dt}$), даже если $\boldsymbol{V}_B < \boldsymbol{V}_A$, ведь из (3) следует, что $\boldsymbol{db/dt} > \boldsymbol{da/dt}$, если $\boldsymbol{V}_B/\boldsymbol{V}_A > 0{,}9$.

Таким образом разрешается кажущийся парадокс: несмотря на то что при возникновении стримера максимум напряженности и максимум скорости находятся на полюсе головки ($\boldsymbol{V}_B/\boldsymbol{V}_A < 1$), радиальный размер головки все же может с течением времени превысить аксиальный размер – если максимум выражен “не слишком сильно” (условие $\boldsymbol{V}_B/\boldsymbol{V}_A > 0{,}9$).

Далее на примере моделирования ветвления стримера в дрейфово-диффузионном приближении результаты этого рассмотрения будут сопоставлены с более точным и сложным подходом.

ДРЕЙФОВО-ДИФФУЗИОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ: СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ

Перейдем к решению задачи о росте положительного стримера в дрейфово-диффузионном приближении. Как отмечалось выше, это приближение наиболее часто используется для моделирования стримерных процессов [4–6, 7]. Решается система уравнений (4), описывающая ионизованный воздух:

$$
\begin{cases}
\nabla\varepsilon_0\nabla\varphi = -|e|(n_+ - n_e - n_n); \\
\dfrac{\partial n_e}{\partial t} + div\left[-D_e(E)\nabla n_e - \mu_e(E)n_e\vec{E}\right] = \\
\qquad = \nu_{ion}(E)n_e - \nu_{att}(E)n_e - c_{ei}(E)n_e n_+ + lcn_{ph}; \\
\dfrac{\partial n_+}{\partial t} + div\left[-D_i\nabla n_+ + \mu_i n_+\vec{E}\right] = \\
\qquad = \nu_{ion}(E)n_e - c_{ei}(E)n_e n_+ - c_{ii}n_- n_+ + lcn_{ph}; \\
\dfrac{\partial n_-}{\partial t} + div\left[-D_i\nabla n_- + \mu_i n_-\vec{E}\right] = \\
\qquad = \nu_{att}(E)n_e - c_{ii}n_- n_+; \\
-\Delta n_{ph} = -l^2 n_{ph} + g\dfrac{5l}{c}\nu_{ion}(E)n_e.
\end{cases}
\tag{4}
$$

В системе (4) искомые функции – концентрации электронов, положительных и отрицательных ионов n_e, n_+ и n; электрический потенциал φ, концентрация ионизующих фотонов n_{ph}. Используются общеизвестные константы: диэлектрическая проницаемость вакуума ε_0 (относительная диэлектрическая проницаемость воздуха считается равной единице), заряд электрона e, скорость света в вакууме c. Распределение ионизующих фотонов описывается уравнением диффузии с источником, данное приближение описано в [8]. Уравнения учитывают реакции ударной ионизации, фотоионизации, прилипания, отлипания, ион-ионной и электрон-ионной рекомбинации. Значения коэффициентов и их смысл приведены в табл. 1.

ГРАНИЧНЫЕ И НАЧАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ

Рассматривается система электродов игла-плоскости, где игла – цилиндр с полусферическим окончанием. Радиус цилиндра – 0,4 мкм, межэлектродное расстояние – 20 мм.

Модель разделена на два двумерных домена (рис. 2). В меньшем по площади домене “A” рассчитываются все уравнения системы (4), а в домене “B”, занимающем большую часть межэлектродного промежутка, – только уравнение Пуассона для электрического потенциала φ и уравнение на концентрацию фотонов n_{ph}. Концентрации электронов и ионов оказываются сосредоточены в стримерном канале и головке, а также в тонкой области вокруг стримера. Из-за того что скорость движения волны ионизации превышает скорости дрейфа частиц, электроны и ионы не присутствуют на значительном расстоянии от стримера, поэтому рассчитывать соответствующие уравнения можно только в области движения стримера. Устойчивость решения к изменению границ домена “A” проверялась.

Граничные условия указаны в табл. 2.

В качестве начальных условий задается концентрация электронов с Гауссовым профилем:

$$
n_e(r,z,t=0) = n_0\exp\left(-\frac{r^2+(z-z_0)^2}{a^2}\right). \tag{5}
$$

Здесь n_0 = 1,6·10^{13} м$^{-3}$, a = 4·10^{-4} м, z_0 = -700 мкм. Гауссов профиль (5) является аналитическим решением для электронной лавины в однородном поле [3] и часто используется при моделировании стримеров в качестве начального условия [12]. При заданных параметрах полное число электронов в модели составляет 5,7·10^3. Такое относительно небольшое число позволяет начать расчет с лавинной стадии процесса, когда объемный заряд еще не влияет на электрическое поле (лавинно-стримерный переход происходит при числе электронов в лавине порядка 10^7÷10^8 [3]). Если решение начато с лавинной стадии, стримерная стадия слабо зависит от начального числа электронов и профиля [12].

АНАЛИЗ РЕШЕНИЯ

Рассмотрим результаты решения.

В промежуток времени от 0 до 0,6 нс напряженность поля отличается от начальной (невозмущенной объемным зарядом) менее чем на 1%. Это говорит о том, что стример еще не образовался, процесс проходит лавинную стадию. Развитие лавины в неоднородном поле подробно рассмотрено в [7], здесь останавливаться на этом вопросе не будем. Далее следует этап лавинно-стримерного перехода, когда поле уже существенно искажено, но головка стримера еще не сформировалась.

На рис. 3 показано развитие стримера на этапе, когда максимум напряженности поля находится на оси симметрии модели: от 3,6 до 4,4 нс. Качественно картина соответствует предшествующим расчетам развития положительного стримера в неоднородном поле [7]: имеется выраженный максимум напряженности на оконечности головки; головка имеет почти полусферическую форму; радиус головки постепенно возрастает.

На рис. 4 представлены этапы инициации ветвления, начинающегося с 4,4 нс. Как показывают графики, при t ≈ 4,6 нс максимум напряженности смещается с оси симметрии на кольцо (с учетом осевой симметрии) на поверхности головки. Постепенно справа от оси симметрии образуется и ярко выраженный локальный максимум концентрации электронов и напряженности электрического поля, то есть стример начинает прорастать не вдоль оси симметрии, а вбок – инициируется ветвление.

Таблица 1. Значения коэффициентов в системе уравнений (4)

Обозначение	Величина	Значение либо источник данных
$\boldsymbol{D}_e(\boldsymbol{E})$	Коэффициент диффузии электронов	Аппроксимация по [9]
$\mu_e(\boldsymbol{E})$	Подвижность электронов	Аппроксимация по [3, 9]
$\nu_{ion}(\boldsymbol{E})$	Частота ударной ионизации	Аппроксимация по [2, 9, 10]
$\nu_{att}(\boldsymbol{E})$	Частота прилипания	Аппроксимация по [3, 11]
$\boldsymbol{c}_{ei}(\boldsymbol{E})$	Коэффициент электрон-ионной рекомбинации	Аппроксимация по [11]
$\boldsymbol{l}$	Коэффициент поглощения ионизующего излучения	4500 $м^{-1}$ [8]
$\boldsymbol{g}$	Коэффициент эффективности фотоионизации	10^{-4}
$\boldsymbol{D}_i$	Коэффициент диффузии ионов	10^{-3} $м^2/с$
μ_i	Подвижность ионов	$9\cdot10^{-5}$ $м^2/(В\cdot с)$
$\boldsymbol{c}_{ii}$	Коэффициент ион-ионной рекомбинации	10^{-13} $м^3/с$ (усредненное значение по разным типам ионов [3])

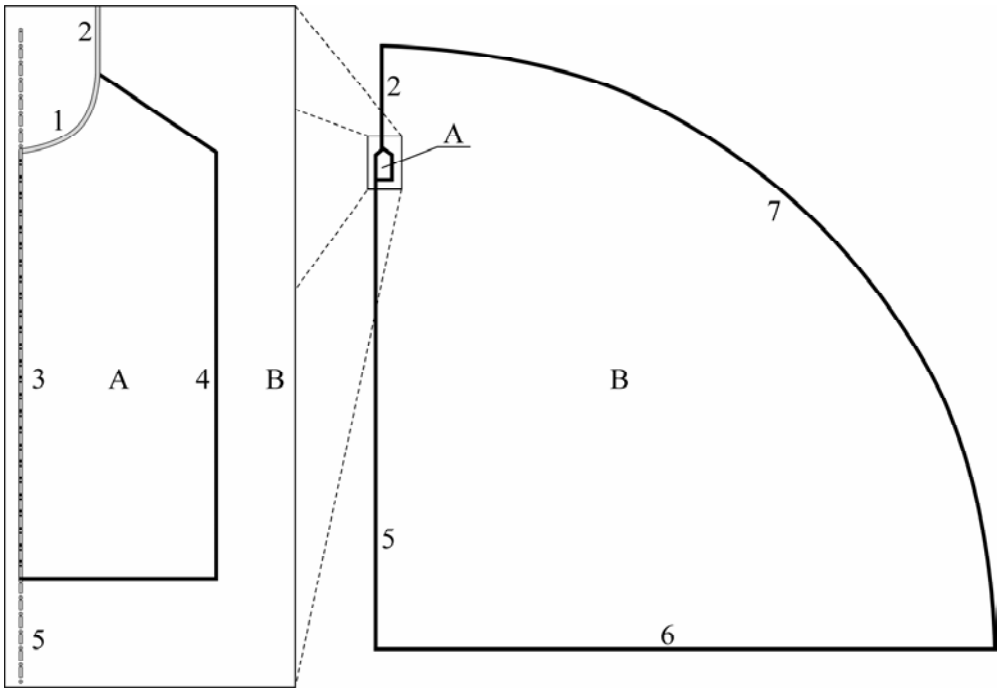


Рис. 2. Нумерация границ и доменов. Граничные условия описаны в табл. 2.

Таблица 2. Граничные условия. Нумерация границ соответствует рис. 2; условие осевой симметрии – равенство нулю производной по радиальной координате от соответствующей искомой функции

№ границы	φ	$\boldsymbol{n}_{ph}$	$\boldsymbol{n}_e$	$\boldsymbol{n}_-$	$\boldsymbol{n}_+$
1	$\varphi=+\boldsymbol{U}$	$\frac{\partial \boldsymbol{n}_{ph}}{\partial \boldsymbol{n}}=0$	Свободное прохождение		Нулевой поток
2	$\varphi=+\boldsymbol{U}$	$\frac{\partial \boldsymbol{n}_{ph}}{\partial \boldsymbol{n}}=0$	Свободное прохождение		Нулевой поток
3	Осевая симметрия				
4	–	–	Нулевой поток		Нулевой поток
5	Осевая симметрия		–	–	–
6	$\varphi=0$	$\frac{\partial \boldsymbol{n}_{ph}}{\partial \boldsymbol{n}}=0$	–	–	–
7	$\frac{\partial \varphi}{\partial \boldsymbol{n}}=0$	$\frac{\partial \boldsymbol{n}_{ph}}{\partial \boldsymbol{n}}=0$			

Напряжение $\boldsymbol{U}$ равнялось 6 кВ и было неизменно во времени.

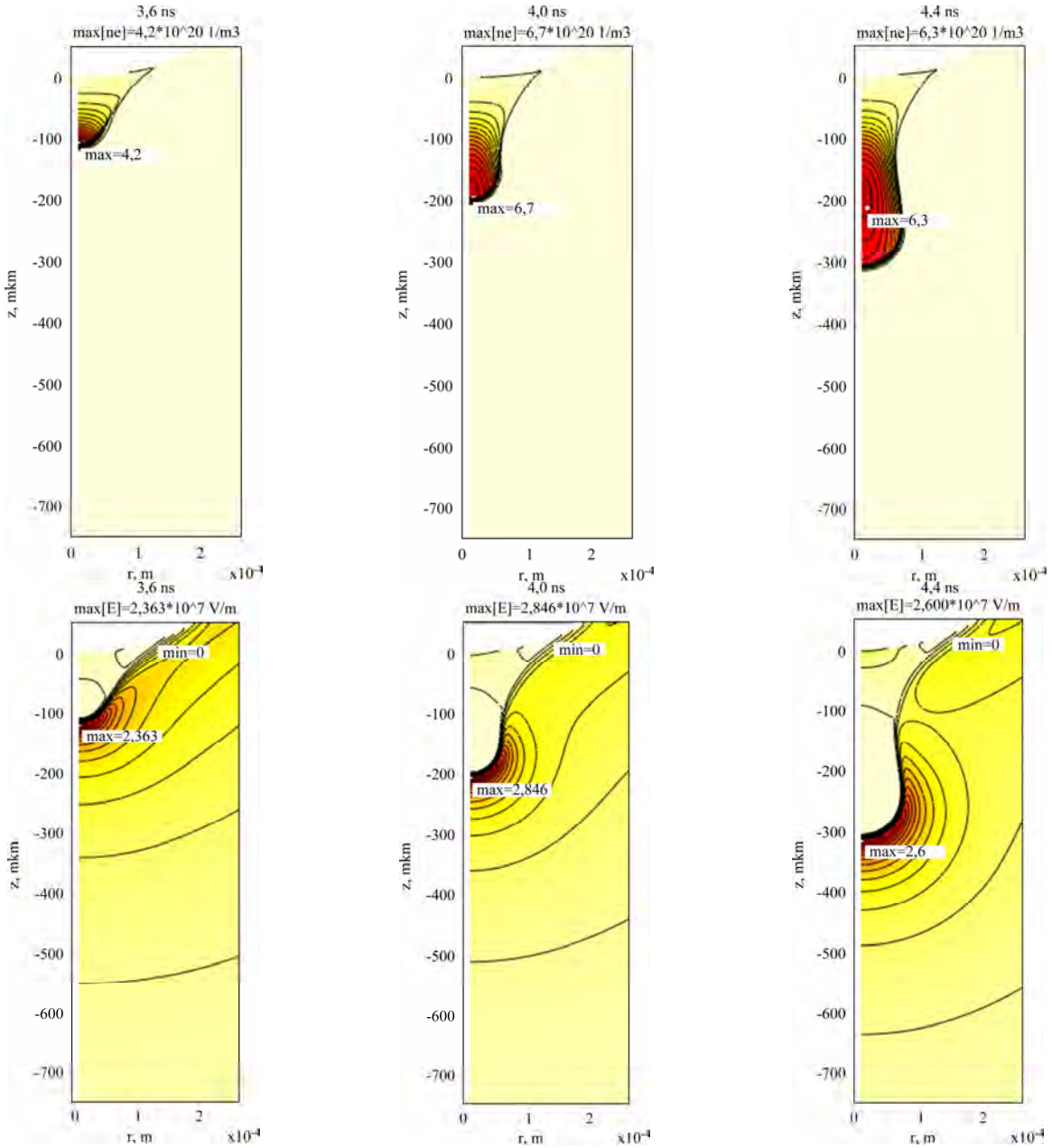


Рис. 3. Концентрация электронов (верхний ряд) и напряженность поля (нижний ряд) в период времени от 3,6 до 4,4 нс.

ДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТИ СТРИМЕРА

Для выявления причин ветвления проведем анализ движения поверхности стримера в дрейфово-диффузионной модели, сопоставляя полученные результаты с выводами, сделанными по упрощенной модели полуэллиптической головки. Под поверхностью стримера в дрейфово-диффузионной модели будем понимать тонкий слой поверхностного заряда, окаймляющий плазму стримера (рис. 5).

Головка стримера, полученного в дрейфово-диффузионной модели, не обладает в точности полуэллиптической формой. Чтобы сопоставить результаты с упрощенной моделью полуэллиптической головки, представленной выше, определим большую полуось ***b*** и характерные точки ***A***, ***B*** и ***C*** для стримера произвольной формы так, как показано на рис. 6.

На рис. 7 представлена зависимость модуля напряженности поля на поверхности стримера от ***z***-координаты в разные моменты времени. На начальном этапе распространения (примерно до 4,0 нс), пока головка стримера недалеко ушла от поверхности анода, напряженность поля быстро спадает в направлении от оси стримера. Быстрый спад обеспечивается тем, что поверхность стримера почти перпендикулярна поверхности анода, и в месте контакта стримера с электродом образуется минимум напряженности поля (см. рис. 3, ***t*** = 4,4 нс). В дальнейшем головка все дальше уходит от анода, и влияние активного электрода на напряженность у поверхности головки стримера ослабляется; зависимость напряженности от ***z***-координаты становится более пологой.

Влияние электрода на распределение поля по поверхности стримера хорошо прослеживается

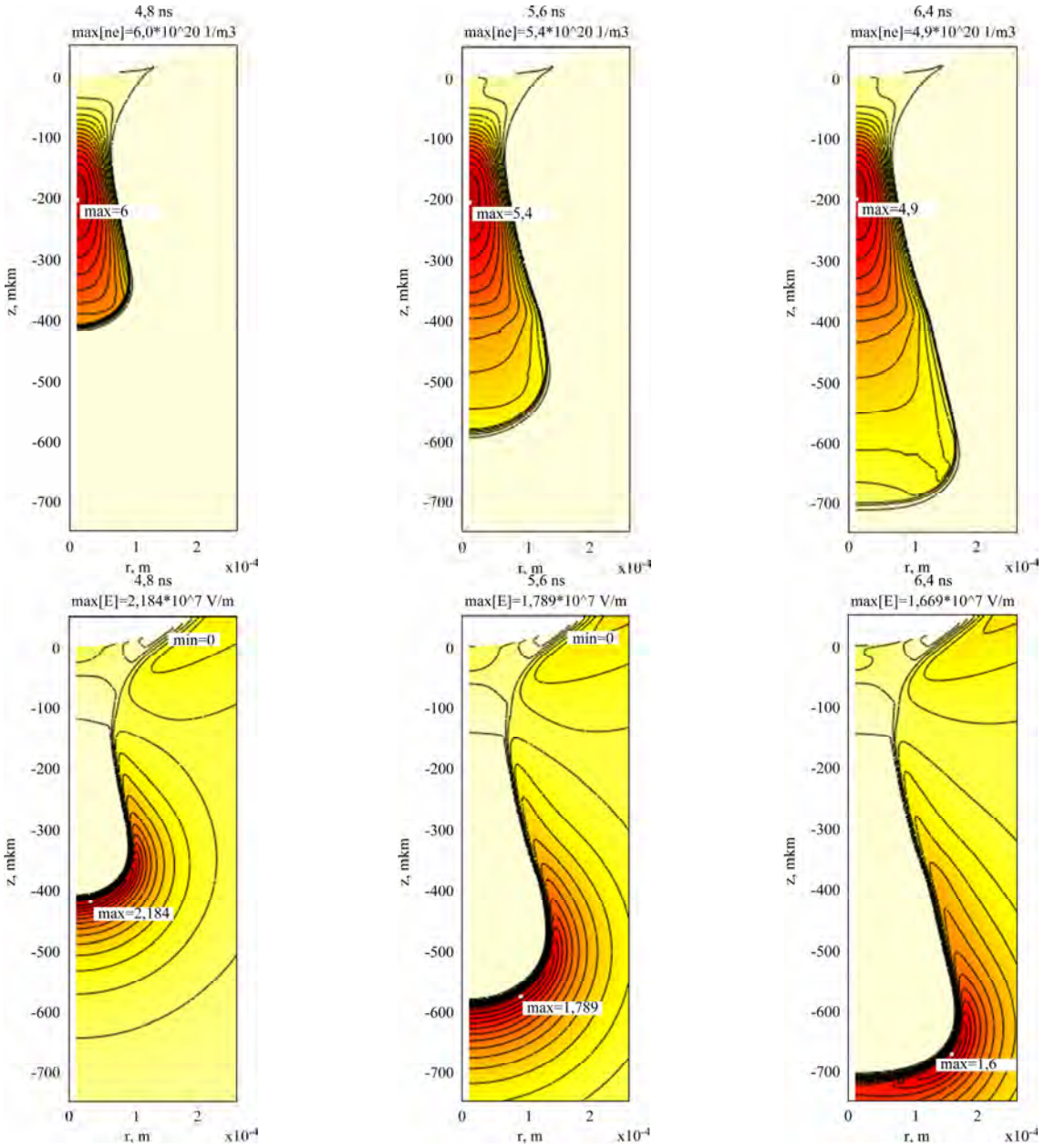


Рис. 4. Концентрация электронов (верхний ряд) и напряженность поля (нижний ряд) в период времени от 4,8 до 6,4 нс.

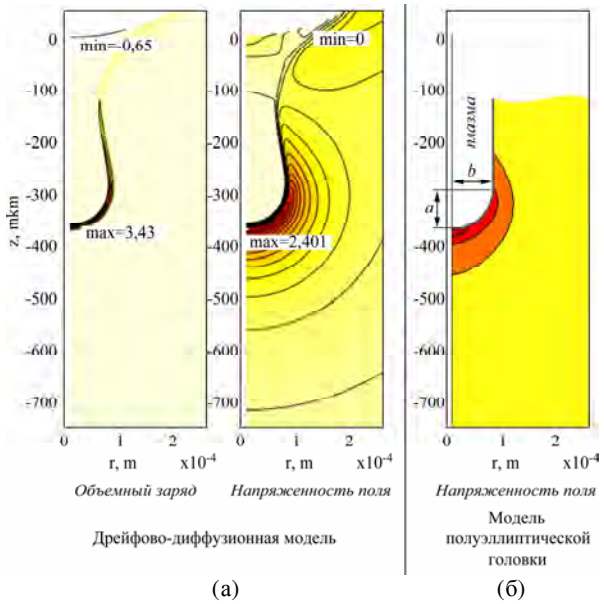


Рис. 5. Распределение напряженности поля и объемного заряда в момент времени t = 4,6 нс в дрейфово-диффузионной модели (а) и приближенное описание стримера в модели полуэллиптической головки (б).

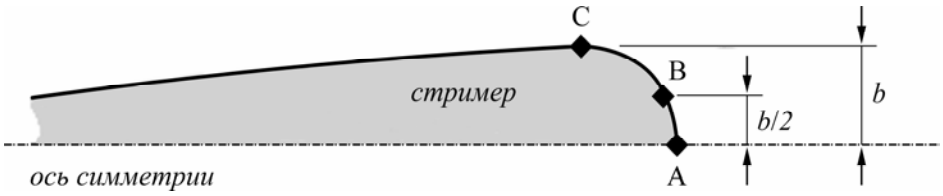


Рис. 6. Определение точек ***A***, ***B*** и ***C*** для осесимметричного стримера с произвольной формой головки.

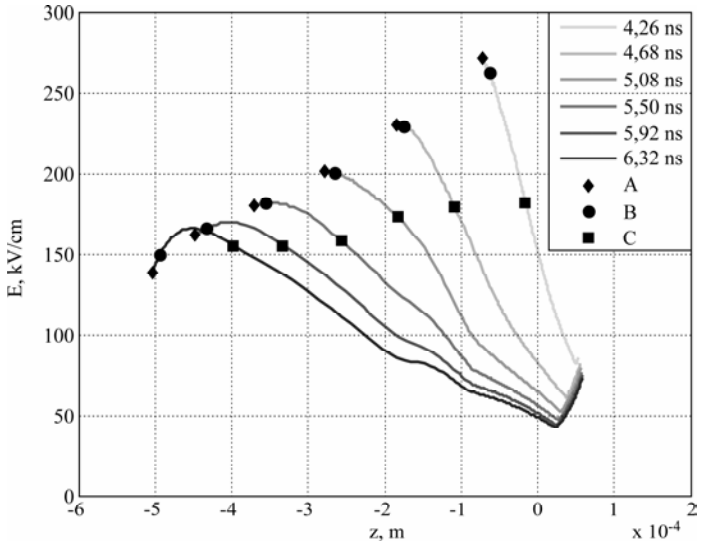


Рис. 7. Зависимость напряженности поля на поверхности стримера от аксиальной координаты в разные моменты времени. Отмечены характерные точки ***A***, ***B*** и ***C*** (см. рис. 6).

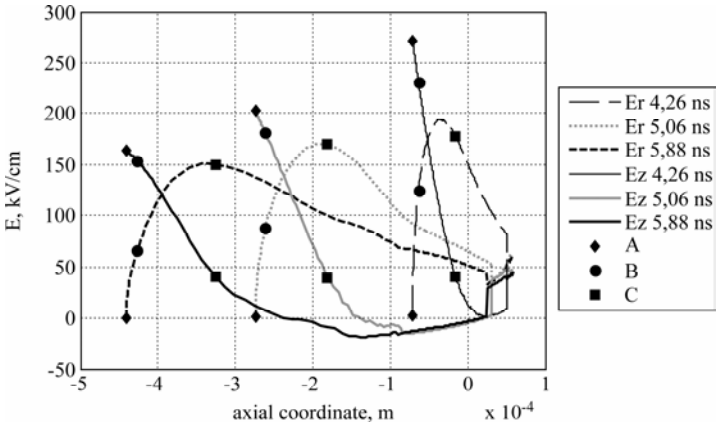


Рис. 8. Аксиальная ($\boldsymbol{E}_z$) и радиальная ($\boldsymbol{E}_r$) компоненты электрического поля на поверхности стримера в разные моменты времени.

на графике зависимости компонент напряженности поля на поверхности стримера от аксиальной координаты (рис. 8). На раннем этапе (момент времени 4,26 нс) максимум радиальной компоненты напряженности поля в 1,4 раза меньше максимума аксиальной компоненты, что способствует прорастанию стримера вдоль оси симметрии. Однако с течением времени разница между максимумами радиальной и аксиальной компонент сокращается – это вызвано удалением головки стримера от электрода и создает возможность для прорастания стримера вбок.

Количественно снижение влияния электрода на поле головки стримера приводит к тому, что отношение напряженностей $\boldsymbol{E}_B/\boldsymbol{E}_A$ в точках ***A*** и ***B*** возрастает (рис. 9). Как указывалось выше, скорость роста поверхности зависит в основном от напряженности поля в данной ее точке. И действительно, скорость роста поверхности ведет себя почти синхронно с напряженностью, но из-за нелинейной связи частоты ионизации с напряженностью поля связь непропорциональная (рис. 9).

Кривые на рис. 9 показывают, что вплоть до 6,0 нс $\boldsymbol{V}_A > \boldsymbol{V}_B$, то есть максимум скорости находится на полюсе головки, однако уже в 4,7 нс $\boldsymbol{E}_B$ достигает $\boldsymbol{E}_A$, то есть максимум напряженности смещается с полюса. Эта ситуация может показаться противоречивой, однако рассмотрение в рамках упрощенной модели полуэллиптической

головки, проведенное выше, показывает, что затупление стримера (в рамках модели полуэллиптической головки увеличение отношения ***b/a***), приводящее к смещению максимума, возможно и при $\boldsymbol{V}_A > \boldsymbol{V}_B$.

На рис. 10а приведены контуры границы стримера, восстановленные по распределениям объемного заряда. Видно, что поверхность стримера смещается лишь на его закругленной оконечности – головке. Боковая поверхность остается практически неподвижной, но при этом удлиняется. В этом смысле отмеченная на рис. 10 точка ***C***, формально определяемая как точка поверхности с максимальной радиальной координатой, разграничивает стримерную головку и стримерный канал. Скорость волны ионизации

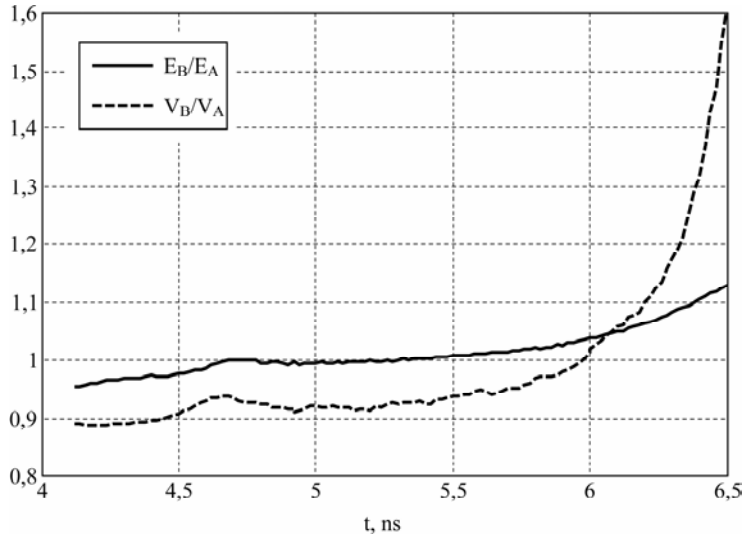


Рис. 9. Отношение параметров в точках ***A*** и ***B*** (см. рис. 6) на поверхности головки стримера в зависимости от времени. $\boldsymbol{E}_B/\boldsymbol{E}_A$ – отношение напряженностей поля; $\boldsymbol{V}_B/\boldsymbol{V}_A$ – отношение скоростей волны ионизации.

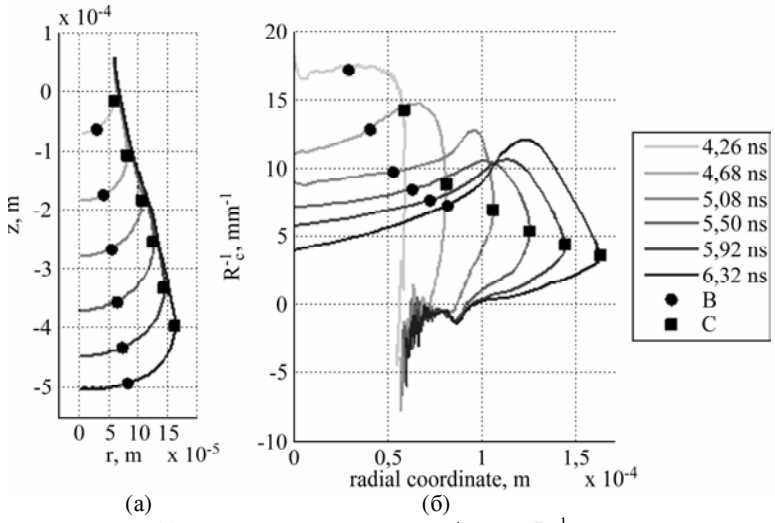


Рис. 10. Форма поверхности стримера (а) и зависимость кривизны фронта $\boldsymbol{R}_c^{-1}$ от радиальной координаты (б) в разные моменты времени. Отмечены характерные точки ***A***, ***B*** и ***C*** (см. рис. 6).

вблизи этой точки резко падает.

Уже по контурам стримерной поверхности (рис. 10а) заметно затупление стримерной головки. Однако для анализа необходимо количественно описать этот процесс. Покажем, что затупление головки действительно происходит, причем на раннем этапе развития стримера, за некоторое время до смещения максимума напряженности. В качестве показателя заостренности либо затупленности поверхности головки можно использовать радиус кривизны поверхности или обратную к нему величину – кривизну. Полусферическая головка имела бы однородное распределение кривизны, у заостренной головки на оси симметрии имеется локальный максимум кривизны, у затупленной, напротив, локальный максимум смещен с оси симметрии.

На рис. 10б приведено распределение кривизны поверхности стримера в разные моменты времени. Видно, что на начальных этапах развития (до $\boldsymbol{t}$ = 4,26 нс) распределение кривизны еще практически однородное (то есть головка почти полусферическая), а на боковой поверхности стримера кривизна быстро падает. С течением

времени кривизна головки медленно падает, так как последняя расширяется и медленно сплющивается. Подобная динамика развития должна привести к смещению максимума кривизны с оси симметрии, и в момент времени $\boldsymbol{t} \approx 4{,}4$ нс локальный максимум кривизны появляется у боковой границы стримера. При этом максимум напряженности все еще находится на оси симметрии и $\boldsymbol{E}_B/\boldsymbol{E}_A = 0{,}97<1$. Смещение максимума напряженности с полюса головки происходит примерно при $\boldsymbol{t} \approx 4{,}6$ нс (см. рис. 3–4), то есть позже, чем смещение максимума кривизны.

Итак, затупление головки начинается еще до смещения максимума напряженности с оси симметрии, как и предсказывается моделью полуэллиптической головки, рассмотренной выше. Значение $\boldsymbol{V}_B/\boldsymbol{V}_A = 0{,}9$ в момент смещения максимума кривизны с оси симметрии соответствует вычисленному в рамках модели полуэллиптической головки пороговому значению $\boldsymbol{V}_B/\boldsymbol{V}_A = 0{,}9$, при котором заострение головки сменяется ее затуплением.

В рамках предложенного объяснения стример прорастает не ветвясь, пока напряженность поля на его поверхности спадает от полюса (центра головки) достаточно резко. В рассмотренном случае быстрый спад обеспечивался влиянием активного электрода-иглы. Ветвление инициировалось, если бы стример отошел от электрода на расстояние 300 мкм – порядка радиуса иглы (400 мкм), – когда влияние активного электрода на распределение поля на поверхности головки стримера ослабло. Предложенная гипотеза, таким образом, объясняет экспериментально выявленную закономерность – длина начального неразветвленного участка стримера (так называемого “стебля”) примерно равна радиусу активного электрода [2].

ВЫВОДЫ

Проанализирован этап инициирования ветвления стримера в неоднородном электрическом поле в системе электродов игла-плоскость в осесимметричной модели в дрейфово-диффузионном приближении. В силу сложности анализа непосредственно этого решения цепь причинно-следственных связей, приводящих к ветвлению, проанализирована в рамках значительно упрощенной модели полуэллиптической идеально проводящей головки.

Показано, что затупление головки может происходить, даже если максимум напряженности поля находится в центре (“полюсе”) головки, если этот максимум не сильно выражен. Затупление головки – предвестник ветвления, на этом этапе максимумы напряженности поля и скорости волны ионизации еще находятся в полюсе головки, но максимум кривизны смещается из “полюса”. Затем из “полюса” смещается максимум напряженности поля, далее – максимум скорости, и стример начинает прорастать не только вдоль оси симметрии, но и под углом к ней. Как показано в [6], такое осесимметричное решение неустойчиво, при переходе в такое состояние осевая симметрия теряется, и происходит ветвление.

Распределение напряженности поля на головке стримера зависит как от потенциала и формы головки, так и от близлежащих заряженных объектов, в частности активного электрода. Показано, что благодаря образованию минимума напряженности поля в месте контакта стримера и активного электрода максимум напряженности поля на полюсе головки стримера становится резким. При удалении головки стримера от активного электрода влияние электрода спадает, максимум напряженности становится менее выраженным, и в некоторый момент начинается ветвление.

Таким образом, установлено, что в определенных условиях стример способен ветвиться даже в рамках полностью детерминированной модели, не учитывающей флуктуации концентраций заряженных частиц и ионизующего излучения.

Предложенная схема объясняет связь длины неразветвленного участка канала с радиусом активного электрода и рост интенсивности ветвления с ростом неоднородности поля [13].

ЛИТЕРАТУРА

1. Базелян Э.М., Райзер Ю.П. *Физика молнии и молниезащиты*. М.: Физматлит, 2001.
2. Базелян Э.М., Райзер Ю.П. *Искровой разряд*. М.: Изд-во МФТИ, 1997.
3. Райзер Ю.П. *Физика газового разряда*. Долгопрудный: Интеллект, 2009. 736 с.
4. Ebert U., Montijn C., Briels T.M.P., Hundsdorfer W., Meulenbroek B., Rocco A., van Veldhuizen E.M. The Multiscale Nature of Streamers. ***Plasma Sources Science and Technology***. 2006, **15**, 118–129.
5. Montijn C., Ebert U., Hundsdorfer W. Numerical Convergence of the Branching Time of Negative Streamers. ***Physical Review E***. 2006, **73,** 065401.
6. Chao Li, Ute Ebert, Willem Hundsdorfer Spatially Hybrid Computations for Streamer Discharges with Generic Features of Pulled Fronts: I. Planar Fronts. ***Journal of Computational Physics***. 2010, **229**(1), 200–220.
7. Пек Б.Э., Самусенко А.В., Стишков Ю.К. Моделирование катодонаправленного стримера в неоднородном электрическом поле. *Вестник СПбГУ. Серия **4:** физика, химия*. 2010, (4), 24–34.
8. Alejandro Luque, Ute Ebert, Carolynne Montijn, Willem Hundsdorfer Photoionization in Negative Strea-

mers: Fast Computations and Two Propagation Modes. ***Applied Physics Letters***. 2007, **90**, 081501.

9. Gallagher J.W., Beaty E.C., Dutton J., Pitchford L.C. An Annotated Compilationa and Appraisal of Electron Swarm Data in Electronegative Gases. ***J. Phys. Chem. Ref. Data***. 1983, **12**(1), 133.
10. Королев Ю.Д., Месяц Г.А. *Физика импульсного пробоя газов*. М.: Наука, 1991.
11. Dutton J. A Survey of Electron Swarm Data. ***J. Phys. Chem. Ref. Data***. 1975, **4**(3), 577–856.
12. Luque Alejandro, Ratushnaya Valeria and Ebert Ute. Positive and Negative Streamers in Ambient ar: Modelling Evolution and Velocities. ***J. Phys. D: Appl. Phys***. 2008, **41**, 234005.
13. Stishkov Yu.K., Samusenko A.V., Subbotskii A.S. and Kovalev A.N. Experimental Study of Pulsed Corona Discharge in Air. ***Technical physics***. 2010, **55**(11), 1569–1576.

Поступила ***11.03.12***

Summary

A stage of streamer branching initiation in non-uniform electric field (the point-plane electrodes system) is analyzed in the drift-diffusion approximation. A chain of cause-and-effect relations is analyzed using a sufficiently simplified model of a semi-ellipsoidal ideally conductive streamer head. It is revealed that bluntness of the head may occur even if the maximum of electric field intensity is located in the center of the head (on the “pole”) if the maximum is feebly marked. The electric field distribution on the streamer head depends on the potential and form of the head, as well as on the adjacent charged objects, in particular, on the active electrode. The electric field minimum in the area of the electrode-streamer contact makes the maximum of the field intensity on the head to be sharper and prevents branching. When the streamer head moves away from the active electrode, the maximum of the field intensity gets less sharp. It makes the head blunter; due to this the maximum of the electric field shifts from the pole and branching starts. Thus, it is revealed that under certain conditions a streamer can branche even in an entirely determinated model where all fluctuations are neglected.

Волны в стратифицированной по плотности двухслойной жидкости конечной толщины с заряженной границей раздела

А. И. Григорьев, М. С. Фёдоров

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

В аналитической асимптотической процедуре первого порядка малости исследованы закономерности реализации волнового движения в двухслойной стратифицированной по физико-химическим свойствам жидкости со свободной поверхностью и твёрдым дном. Показано, что наличие твердого дна усиливает эффект.

УДК 532.5

Феномен «мертвой воды», феномен передачи импульса между волнами, порождаемыми в многослойной стратифицированной по физико-химическим свойствам жидкости различными поверхностями, исследовался только для бесконечно глубокой жидкости [1]. Физическая суть этого эффекта заключается в том, что в стратифицированной жидкости амплитуды волнового движения, возникающего на границе стратификации, могут существенно превышать амплитуды волн на свободной поверхности [1–2], и энергия, например винтов судна, идёт на раскачку волн на границе стратификации, тогда как на поверхности волнение остаётся малозначительным, а судно «вмерзает» в поверхность спокойной воды. В естественных условиях феномен для гравитационных волн наблюдается в северных морях при таянии льдов, когда на поверхности солёной воды образуется лужа не смешивающейся с ней более лёгкой пресной. Этот феномен вызывает интерес [3–6] в связи с предсказанием существования аналогичного эффекта в диапазоне капиллярных волн. Наличие на одной из границ электрического заряда приводит к смещению области реализации эффекта в сторону реальных значений коэффициента поверхностного натяжения [3, 7]. Влияние на эффект наличия твёрдого дна, хотя физически и очевидно, до сих пор не исследовано.

1. ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Пусть имеются два слоя идеальных несжимаемых несмешиваемых жидкостей, из них верхний – диэлектрик с диэлектрической проницаемостью ε, характеризуется плотностью ρ_1 и толщиной $\boldsymbol{h}_1$, а аналогичные характеристики нижнего идеального проводника, лежащего на твёрдом дне слоя, – ρ_2, $\boldsymbol{h}_2$, причем $\rho_2 > \rho_1$. Введём декартову систему координат, ось OZ которой направлена вверх против силы тяжести ($\mathbf{g} \parallel -\mathbf{e}_z$, а $\mathbf{e}_z$ – орт декартовой системы координат), а плоскость $\boldsymbol{z} = 0$ совпадает с границей раздела слоёв в невозмущённом состоянии. При этом поверхность дна описывается уравнением $\boldsymbol{z} = -\boldsymbol{h}_2$; верхний слой занимает пространство $0 \le \boldsymbol{z} \le \boldsymbol{h}_1$, а нижний – $\boldsymbol{h}_2 \le \boldsymbol{z} \le 0$. На границе раздела жидкостей равномерно распределен электрический заряд, создающий в области пространства $\boldsymbol{z} > 0$ электрическое поле с напряженностью $\boldsymbol{E}_*$.

Проанализируем взаимодействие капиллярно-гравитационных волн, существующих в описанной системе на свободной поверхности и границе раздела сред, которые характеризуются коэффициентами поверхностного натяжения σ_1 и σ_2 соответственно.

Уравнения, описывающие форму возмущённых волновым движением свободной поверхности верхней жидкости и границы раздела слоёв, запишем в виде

$$\boldsymbol{F}_1(\boldsymbol{x},\boldsymbol{z},\boldsymbol{t}) \equiv \boldsymbol{z} - \boldsymbol{h}_1 - \xi_1(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t}) = 0;$$
$$\boldsymbol{F}_2(\boldsymbol{x},\boldsymbol{z},\boldsymbol{t}) \equiv \boldsymbol{z} - \xi_2(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t}) = 0,$$

где $\xi_1(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{t})$ и $\xi_2(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{t})$ – малые отклонения от невозмущённых уровней $\boldsymbol{z} = \boldsymbol{h}_1$ и $\boldsymbol{z} = 0$ соответственно ($|\xi_1| << \boldsymbol{h}_1$, $|\xi_2| << \boldsymbol{h}_2$), амплитуда которых ($|\xi_1| \sim |\xi_2|$) принимается в качестве малого параметра задачи.

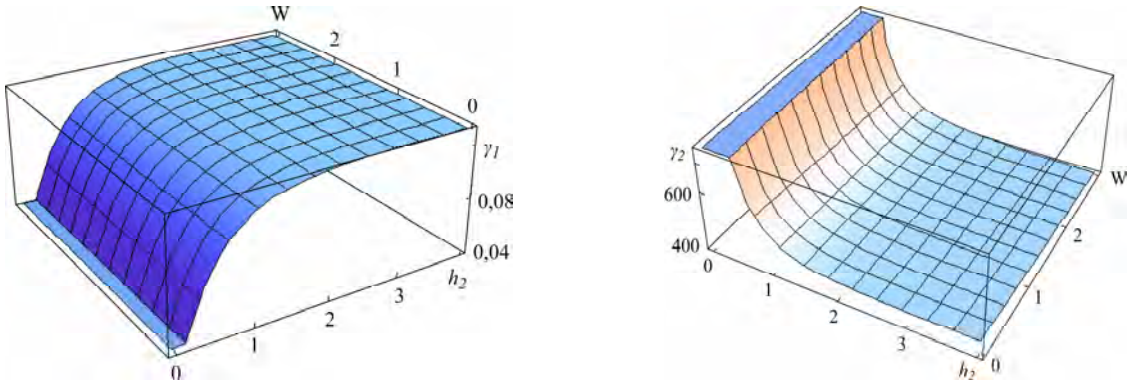
Математическая формулировка линеаризованной задачи имеет вид

$$\frac{\partial \boldsymbol{\upsilon}_j}{\partial \boldsymbol{t}} = -\nabla\left(\frac{\boldsymbol{P}_j}{\rho_j}\right) + \frac{\mathbf{g}}{\rho_j}; \quad \boldsymbol{div}\boldsymbol{\upsilon}_j = 0; \quad (\boldsymbol{j} = 1; 2); \ \Delta\Phi = 0;$$

$$\boldsymbol{z} = -\boldsymbol{h}_2: \ (\mathbf{n}_2, \boldsymbol{\upsilon}_2) = 0;$$

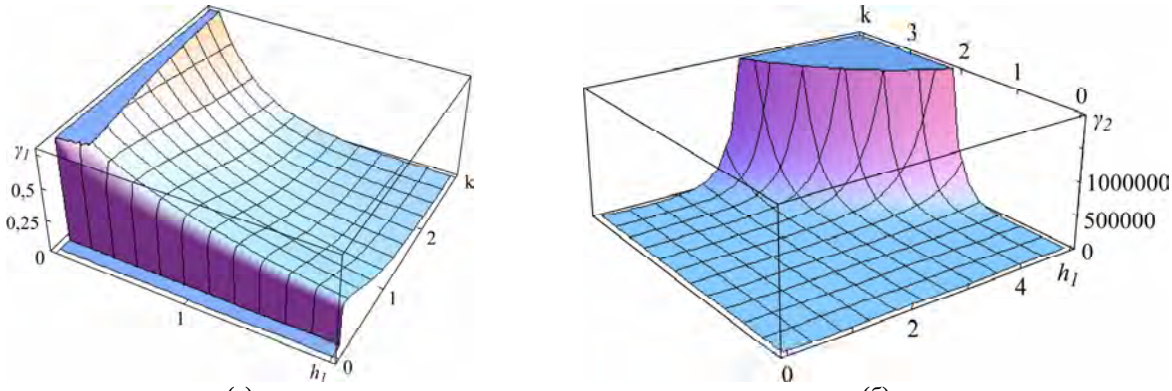
$$\boldsymbol{z} = \boldsymbol{h}_1 + \xi_1(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{t}): \quad \frac{\partial \boldsymbol{F}_1}{\partial \boldsymbol{t}} + (\boldsymbol{\upsilon}_1, \nabla)\boldsymbol{F}_1 = 0; \quad \boldsymbol{P}_1 - \boldsymbol{P}_a - \boldsymbol{P}_{\sigma_1} + \boldsymbol{P}_{1_E} = 0;$$

© Григорьев А.И., Фёдоров М.С., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(2), 48–51.

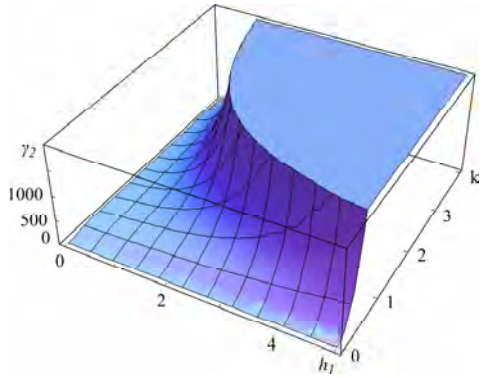


(а) (б)

Рис. 1. Зависимости отношения амплитуд γ_j от толщины нижнего слоя $\boldsymbol{h}_2$ и электрического параметра $\boldsymbol{W}$: (а) – для первого корня дисперсионного уравнения (для которого реализуется режим «однородной» жидкости); (б) – для второго корня дисперсионного уравнения (для которого реализуется режим «мертвой воды»), рассчитанные при $\rho_1 = 1$; $\rho_2 = 1{,}02$; $\boldsymbol{g} = 1$; $\sigma_1 = 60$; $\sigma_2 = 1$; $\boldsymbol{h}_1 = 1$; $\boldsymbol{k} = 2$; $\varepsilon = 80$.

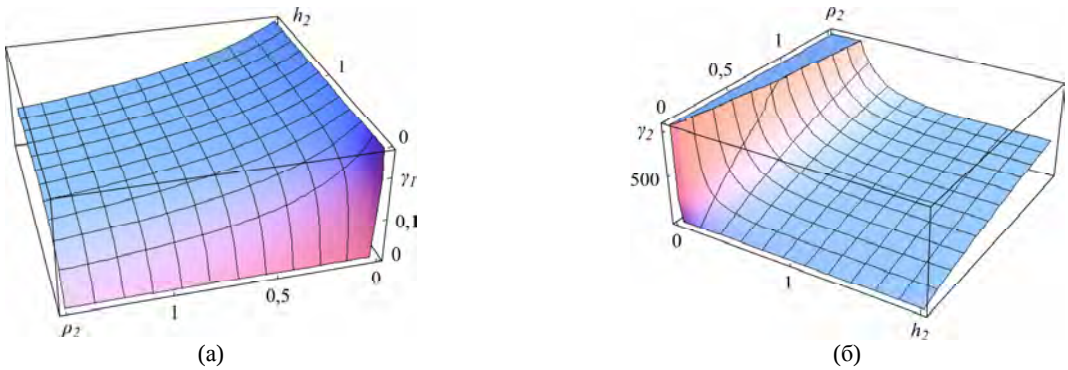


(а) (б)



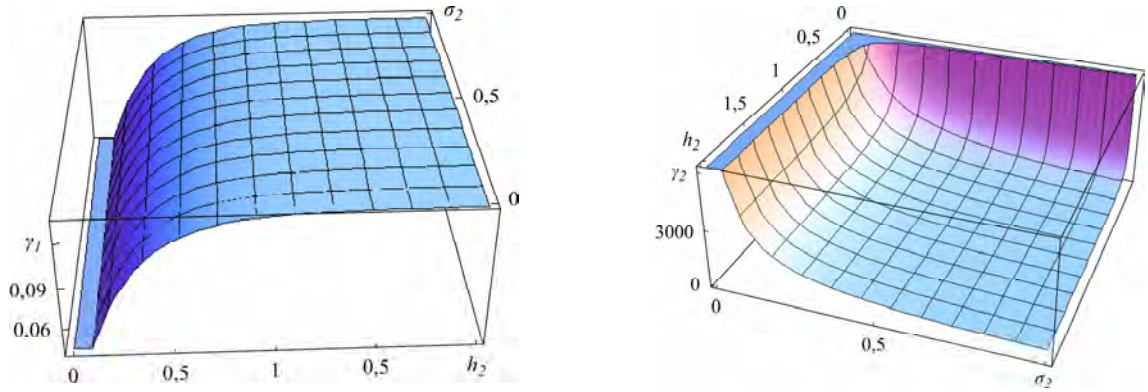
(в)

Рис. 2. Зависимости отношения амплитуд γ_j от волнового числа $\boldsymbol{k}$ и толщины верхнего слоя жидкости $\boldsymbol{h}_1$: (а) – для первого корня дисперсионного уравнения (для которого реализуется режим «однородной» жидкости); (б) – для второго корня дисперсионного уравнения (для которого реализуется режим «мертвой воды»); (в) – то же, что на рис. 2б, но приведенное в большем масштабе, рассчитанные при $\rho_1 = 1$; $\rho_2 = 1{,}02$; $\boldsymbol{g} = 1$; $\sigma_1 = 60$; $\sigma_2 = 1$; $\boldsymbol{h}_2 = 1$; $\boldsymbol{W} = 3$; $\varepsilon = 80$.



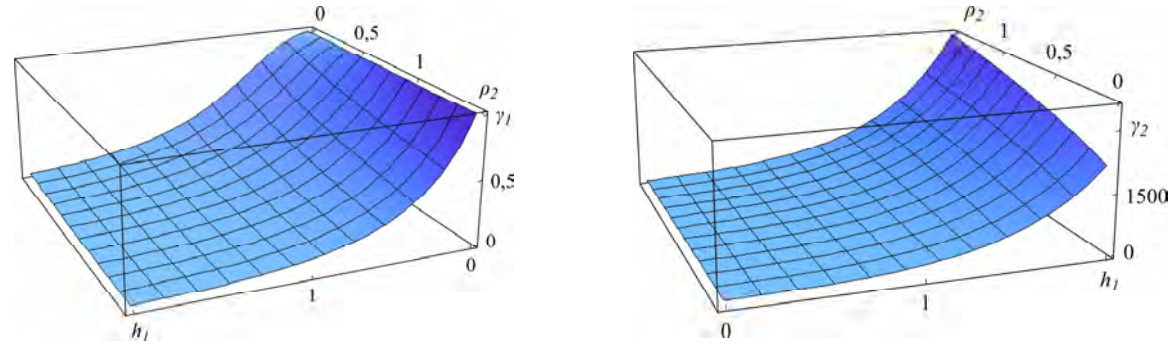
(а) (б)

Рис. 3. Зависимости отношения амплитуд γ_j от плотности нижней жидкости ρ_2 и её толщины $\boldsymbol{h}_2$: (а) – для первого корня дисперсионного уравнения (для которого реализуется режим «однородной» жидкости); (б) – для второго корня дисперсионного уравнения (для которого реализуется режим «мертвой воды»), рассчитанные при $\rho_1 = 1$; $\boldsymbol{g} = 1$; $\sigma_1 = 60$; $\sigma_2 = 1$; $\boldsymbol{h}_1 = 1$; $\boldsymbol{k} = 2$; $\boldsymbol{W} = 3$; $\varepsilon = 80$.



(а) (б)

Рис. 4. Зависимости отношения амплитуд γ_j от величины коэффициента поверхностного натяжения границы раздела жидкостей σ_2 и толщины нижнего слоя жидкости $\boldsymbol{h}_2$: (а) – для первого корня дисперсионного уравнения (для которого реализуется режим «однородной» жидкости); (б) – для второго корня дисперсионного уравнения (для которого реализуется режим «мертвой воды»), рассчитанные при $\rho_1 = 1$; $\rho_2 = 1{,}02$; $\boldsymbol{g} = 1$; $\sigma_1 = 60$; $\boldsymbol{h}_1 = 1$; $\boldsymbol{k} = 2$; $\boldsymbol{W} = 3$; $\varepsilon = 80$.



(а) (б)

Рис. 5. Зависимости отношения амплитуд γ_j от плотности нижней жидкости ρ_2 и толщины слоя верхней жидкости $\boldsymbol{h}_1$: (а) – для первого корня дисперсионного уравнения (для которого реализуется режим «однородной» жидкости); (б) – для второго корня дисперсионного уравнения (для которого реализуется режим «мертвой воды»), рассчитанные при $\rho_1 = 1$; $\boldsymbol{g} = 1$; $\sigma_1 = 60$; $\sigma_2 = 1$; $\boldsymbol{h}_2 = 1$; $\boldsymbol{k} = 2$; $\boldsymbol{W} = 3$; $\varepsilon = 80$.

$$z = \xi_2:\ \frac{\partial \boldsymbol{F}_2}{\partial \boldsymbol{t}} + (\boldsymbol{\upsilon}_2, \nabla)\boldsymbol{F}_2 = 0;\ (\mathbf{n}_1, \boldsymbol{\upsilon}_1) = -(\mathbf{n}_1, \boldsymbol{\upsilon}_2);$$

$$\boldsymbol{P}_2 - \boldsymbol{P}_1 - \boldsymbol{P}_{\sigma_2} + \boldsymbol{P}_{2_E} = 0;\ \Phi = \mathrm{Const};\ \boldsymbol{z} \to \infty:$$

$$\nabla\Phi \to -\mathbf{E}_*;\quad \boldsymbol{t} = 0:$$

$$\xi_1(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{t}) = \zeta_1 \cos(\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{x});\quad \partial_t\xi_1(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{t}) = 0;$$

$$\xi_2(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{t}) = \xi_2 \cos(\boldsymbol{k}_2\boldsymbol{x});\ \partial_t\xi_2(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{t}) = 0,$$

где $\boldsymbol{\upsilon}_j$ – поля скоростей в верхней и нижней жидкостях; Φ – электрический потенциал; $\mathbf{n}_j$ – вектора нормали к границам раздела; $\boldsymbol{P}_j$ – гидродинамические давления в слое верхней и нижней жидкости; $\boldsymbol{P}_a$ – давление атмосферное; $\boldsymbol{P}_{j_E}$ – давление электрического поля; $\boldsymbol{P}_{\sigma_j} = \sigma_j \cdot \boldsymbol{div}\mathbf{n}_j$ – капиллярные давления на свободной поверхности и границе раздела сред соответственно.

2. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Решение сформулированной задачи в первом порядке малости по безразмерной амплитуде не представляет трудностей и может быть найдено по аналогии с [3–6]. Выражения для возмущений ξ_i запишем в виде

$$\xi_1 = \delta(\boldsymbol{t})\exp(\boldsymbol{ikx}) + (\boldsymbol{k.c.});\ \xi_2 = \eta(\boldsymbol{t})\exp(\boldsymbol{ikx}) + (\boldsymbol{k.c.}).$$

Здесь и далее аббревиатура (**k.c.**) обозначает слагаемые, комплексно сопряжённые к выписанным. Подстановка в систему проекта решения в виде $\delta(\boldsymbol{t}) = \boldsymbol{d}\cdot\exp(\boldsymbol{i\omega t})$, $\eta(\boldsymbol{t}) = \boldsymbol{c}\cdot\exp(\boldsymbol{i\omega t})$ позволяет получить выражение для отношения амплитуд волн на различных поверхностях раздела:

$$\frac{\eta(\boldsymbol{t})}{\delta(\boldsymbol{t})} \equiv \gamma_{\boldsymbol{j}}(\omega_{\boldsymbol{j}}) \equiv -\frac{\left(\dfrac{\boldsymbol{kW}(\varepsilon-1)^2}{\varepsilon\left[\varepsilon+\mathrm{th}(\boldsymbol{kh}_1)\right]} + \boldsymbol{g}\rho_1 - \boldsymbol{k}^2\sigma_1 - \dfrac{\rho_1}{\boldsymbol{k}\,\mathrm{th}(\boldsymbol{kh}_1)}\omega_{\boldsymbol{j}}^2\right)}{\left(\dfrac{\rho_1}{\boldsymbol{k}\,\mathrm{sh}(\boldsymbol{kh}_1)}\omega_{\boldsymbol{j}}^2 + \dfrac{\boldsymbol{kW}(\varepsilon-1)}{\varepsilon\left[\varepsilon+\mathrm{th}(\boldsymbol{kh}_1)\right]\mathrm{ch}(\boldsymbol{kh}_1)}\right)};$$

$$(\boldsymbol{j} = 1;\ 2);$$

$$\boldsymbol{W} \equiv \varepsilon\boldsymbol{E}_*^2 / 4\pi,$$

где индекс $\boldsymbol{j}$ нумерует корни дисперсионного уравнения, которое имеет биквадратный вид:

$$\omega^4 + \frac{\boldsymbol{A}_2}{\boldsymbol{A}_1}\cdot\omega^2 + \frac{\boldsymbol{A}_3}{\boldsymbol{A}_1} = 0;$$

$$\boldsymbol{A}_1 = -\frac{\rho_1^2}{\boldsymbol{k}^2\mathrm{sh}(\boldsymbol{kh}_1)} + \frac{\rho_1}{\boldsymbol{k}\,\mathrm{th}(\boldsymbol{kh}_1)}\left(\frac{\rho_1}{\boldsymbol{k}\,\mathrm{th}(\boldsymbol{kh}_1)} + \frac{\rho_2}{\boldsymbol{k}\,\mathrm{th}(\boldsymbol{kh}_2)}\right);$$

$$\boldsymbol{A}_2 = -\left(\boldsymbol{gk}\rho_1 + \boldsymbol{k}^3\sigma_1 - \frac{\boldsymbol{k}^2\boldsymbol{W}(\varepsilon-1)^2}{\varepsilon\left[\varepsilon+\mathrm{th}(\boldsymbol{kh}_1)\right]}\right)\left(\frac{\rho_1}{\mathrm{th}(\boldsymbol{kh}_1)} + \frac{\rho_2}{\mathrm{th}(\boldsymbol{kh}_2)}\right) +$$

$$+\frac{\rho_1}{\mathrm{th}(\boldsymbol{kh}_1)}\left(\boldsymbol{gk}(\rho_1-\rho_2) - \boldsymbol{k}^3\sigma_2 + \frac{\boldsymbol{k}^2\boldsymbol{W}\left[1+\varepsilon\,\mathrm{th}(\boldsymbol{kh}_1)\right]}{\varepsilon\left[\varepsilon+\mathrm{th}(\boldsymbol{kh}_1)\right]}\right);$$

$$A_3 = -\left(gk\rho_1 - k^3\sigma_1 + \frac{k^2 W(\varepsilon-1)^2}{\varepsilon\left[\varepsilon + \mathrm{th}(kh_1)\right]} \right)$$
$$\left(gk(\rho_1-\rho_2) - k^3\sigma_2 + \frac{k^2 W\left[1+\varepsilon\,\mathrm{th}(kh_1)\right]}{\varepsilon\left[\varepsilon + \mathrm{th}(kh_1)\right]} \right) +$$
$$+\left(\frac{k^2 W(\varepsilon-1)}{\varepsilon\left[\varepsilon + \mathrm{th}(kh_1)\right]\mathrm{ch}(kh_1)} \right)^2 .$$

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЁТОВ

В рассматриваемой системе могут реализовываться два режима волновых движений, соответствующих двум корням – $\omega_1^2(k)$ и $\omega_2^2(k)$ биквадратного дисперсионного уравнения:

$$\omega_1^2 = -\frac{1}{2A_1}\left(A_2 + \sqrt{A_2^2 - 4A_1A_3} \right);$$
$$\omega_1^2 = -\frac{1}{2A_1}\left(A_2 - \sqrt{A_2^2 - 4A_1A_3} \right).$$

В одном из режимов амплитуда внутренней волны (волны на границе стратификации) $\eta(t)$ меньше амплитуды $\delta(t)$ внешней волны (на свободной поверхности) примерно в $\exp(-kh_1)$ раз, то есть волновое возмущение экспоненциально затухает по мере увеличения глубины, как в однородной жидкости. Второй режим, при котором амплитуда внутренней волны $\eta(t)$ существенно превышает амплитуду внешней $\delta(t)$, характерен именно для стратифицированной жидкости. Волновое движение в этом режиме и получило название эффекта «мёртвой воды».

На рис. 1а и б приведены зависимости отношения амплитуд γ_j от глубины нижнего слоя жидкости h_2 и параметра W в двух описанных режимах волнового движения. Видно, что как в режиме «мёртвой воды», так и в режиме «однородной» жидкости отношение амплитуд заметно зависит от глубины h_2 только при малых h_2, и эта зависимость приходится на длинные волны (малые значения волнового числа). От параметра W отношение амплитуд γ_j практически не зависит.

Из рис. 2, на котором приведена зависимость отношения амплитуд γ_j от толщины верхнего слоя h_1 и волнового числа k, видно, что в режиме «однородной» жидкости заметно зависит от h_1 и k только при малых их величинах, а в режиме «мёртвой воды» сильная зависимость от h_1 и k имеет место при больших h_1 и k. На рис. 2в приведена та же зависимость, что и на рис. 2б, но в более крупном масштабе.

Из рис. 3 видно, что отношение амплитуд γ_j убывает с ростом плотности нижней среды ρ_2 в режиме «однородной» жидкости и увеличивается в режиме «мёртвой воды».

На рис. 4 приведены зависимости отношения амплитуд волн γ_j от толщины нижнего слоя h_2 и коэффициента поверхностного натяжения поверхности раздела σ_2. Несложно видеть, что в режиме «однородной» жидкости зависимость от σ_2 отсутствует, а с уменьшением толщины h_2 отношение амплитуд уменьшается. В режиме «мёртвой воды» отношение амплитуд растет с уменьшением и h_2, и σ_2.

На рис. 5 приведены зависимости отношения амплитуд волн γ_j от толщины верхнего слоя h_1 и плотности нижней жидкости ρ_2. Зависимости от плотности жидкости оказываются слабыми в обоих случаях, а зависимости от толщины слоя верхней жидкости – противоположными.

Расчеты показывают, что наличие твердого дна усиливает проявление эффекта «мёртвой воды».

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № **09-01-00084** .*

ЛИТЕРАТУРА

1. Сретенский Л.Н. О волнах на поверхности раздела двух жидкостей с применением к явлению «мертвой воды». *Журнал геофизики*. 1934, **4**(3), 332–367.
2. Сретенский Л.Н. *Теория волновых движений жидкости*. М.: Наука, 1977. 815 с.
3. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Федоров М.С. Капиллярный аналог эффекта «мертвой воды» в стратифицированной жидкости с заряженной границей раздела сред. *ЖТФ*. 2010, **80**(7), 8–17.
4. Григорьев А.И., Федоров М.С., Ширяева С.О. Волновое движение в поле силы тяжести на свободной поверхности и на границе стратификации слоисто-неоднородной жидкости. Нелинейный анализ. *Изв. РАН. МЖГ*. 2010, **74**(5), 130–140.
5. Ширяева С.О., Григорьев А.И., Фёдоров М.С. Взаимодействие гравитационных волн, бегущих по различным поверхностям раздела в слоисто-неоднородной жидкости. *Электронный журнал «Исследовано в России»*. 2010, (20), 260–268. ***http://zhurnal.ape.relarn.ru/ articles/2010/020.pdf.***
6. Григорьев А.И., Фёдоров М.С., Ширяева С.О. Нелинейный анализ особенностей взаимодействия капиллярных волн конечной амплитуды в слоисто-неоднородной жидкости. *ЖТФ*. 2011, **81**(11), 31–39.
7. Григорьев А.И., Фёдоров М.С., Ширяева С.О. Влияние электрического поля на капиллярный эффект «мёртвой воды». *ЖТФ*. 2012, **82**(6), 9–19.

*Поступила **12.03.12***

Summary

In analytical asymptotical procedure of first power of smallness the regulations of realization of a waves motion are studied in twolayered liquids stratified with regard to their physico-chemical properties with a free surface and hard bottom. It is shown that existence of hard bottom enhances the effect.

Экспериментальные исследования заряженных менисков

А. И. Жакин, П. А. Белов

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

Приводятся экспериментальные данные по формам и электрическим характеристикам заряженных менисков воды, этилового спирта, глицерина и касторового масла в зависимости от прикладываемого внешнего высоковольтного напряжения. Показано, что воздействие поля на мениск определяется не только проводимостью жидкости, ее вязкостью и поверхностным натяжением, но и распределением поля и объемного заряда в воздухе.

УДК 537.58

ВВЕДЕНИЕ

Электродиспергирование лежит в основе принципа действия разнообразных прецизионных научных приборов и устройств, является неотъемлемой частью многих технологических процессов: получение порошков тугоплавких металлов [1], распыление ядохимикатов и лакокрасочных материалов [2–4], сжигание горючего в автомобильных и реактивных двигателях [5–7], электрокаплеструйной печати [8] и др. Помимо технического применения, электродиспегрование представляет большой интерес как инструмент для научного исследования, например разработка новых средств масс-спектрометрического анализа нелетучих и термически нестабильных жидкостей [9]. Способность электроспрея неоднократно генерировать малые и равномерные объемы жидкости превращает его в один из важных инструментов нанотехнологии, например получение микрокапсул и нанотрубок (см. обзор [10] и ссылки там).

В данной работе излагаются экспериментальные результаты по воздействию электрического поля на вертикально ориентированные мениски, расположенные на конце капилляра диаметром 1 мм, при плавном изменении напряжения от нуля до момента начала диспергирования жидкости. Исследуемые жидкости выбирались так, чтобы охватить широкий диапазон проводимостей σ, диэлектрических восприимчивостей ε, вязкостей η, поверхностных натяжений α, а также в целях безопасности требованием нетоксичности. Характеристики исследуемых жидкостей представлены в таблице, в которой последний столбец определяет время релаксации заряда $\tau_e = \varepsilon\varepsilon_0/\sigma$. Выводы нашего анализа не только дополняют результаты предыдущих исследований [11–14], но и во многом изменяют сложившиеся представления (например, [3]), их мы укажем по ходу изложения результатов исследования.

Характеристики исследуемых жидкостей

Жидкость	ρ, г/см^3	α, дн/см	η, Пз	ε	σ, См/м	τ_e, сек
Водопроводная вода	1	72	0,01	81	10^{-5}	$7\cdot10^{-5}$
Глицерин	1,26	59,4	14	56	10^{-5}	$5\cdot10^{-5}$
Спирт этиловый	0,79	28,5	0,012	28	10^{-6}	$2\cdot10^{-3}$
Касторовое масло	0,9	36	10	2,1	10^{-10}	0,19

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Данные режимы под действием электрического поля исследовались на установке, представленной на рис. 1. В качестве катода выступал тонкостенный медный капилляр (с жидкостью) *2* диаметром d = 1 мм, а анодом служило медное кольцо *1* с диаметром D = 13,5 мм, изготовленное из проволоки диаметром 2,3 мм. Расстояние между верхним краем капилляра и плоскостью кольца H составляло 15 мм. Подъём капли в верхней части капилляра осуществлялся под действием малого изменения давления воздуха колбы *11*, производимого за счёт нагрева регулируемым тепловым потоком осветителя *12*. Электрическое поле между капилляром и кольцом создавалось высоковольтным источником *5*, а разрядный ток контролировался цифровым микроамперметром *6*. Для защиты от пробоя микроамперметр подключался к ограничительному сопротивлению *7* и искровому разряднику *8*. Видеоизображения струй производились высокоскоростной цифровой камерой *10* (скорость съемки – до 1000 кадров в секунду) с использованием осветителя *4* и увеличительной оптической системы *9*. Покадровая развертка осуществлялась с помощью программы Media Player Classic (устанавливается программой klmcodec505.exe), имеющей встроенные опции покадрового изображения, захват кадра и таймер.

© Жакин А.И., Белов П.А., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(2), 52–58.

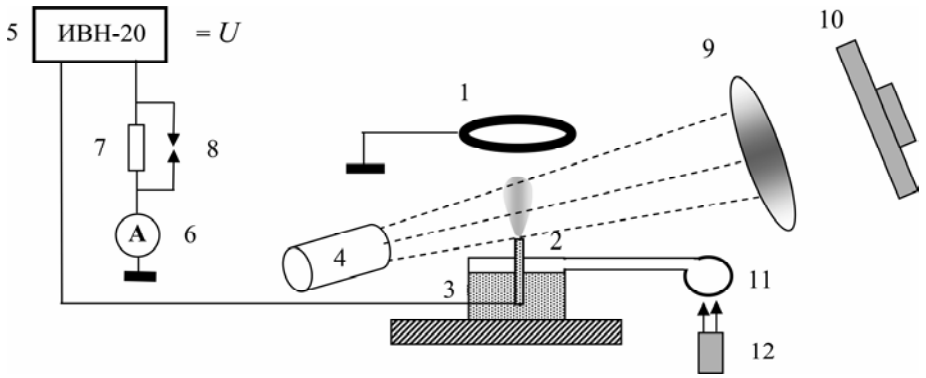


Рис. 1. Установка по исследованию электродиспергирования жидкостей.

2. ВОДНЫЕ МЕНИСКИ

2.1. Отрицательная полярность мениска

Исследования показали, что в зависимости от прикладываемого напряжения можно выделить следующие закономерности. При $U < U_1$ мениск вытягивается вдоль направления электрического поля (рис. 2а,б). Далее при $U_1 < U < U_2$ наблюдаются низкочастотные (порядка нескольких сот герц) пульсации микроконуса, сопровождающиеся коронным свечением (рис. 2в). С ростом поля частота пульсаций ν возрастает, например, при U = 11 кВ имеем ν = 250 Гц, а при U = 13 кВ частота ν = 340 Гц (рис. 3). С ростом напряженности поля микроконус вытягивается в тонкую струйку, от которой в зависимости от размера мениска могут отрываться как одиночные микрокапли, так и микрокапли за счет распада микроструйки (рис. 4а). При распадах микроструек ближайшие к мениску капли иногда возвращаются на мениск, что обусловливается их перезарядкой. Эти результаты показывают, что поверхность мениска окружена облаком зарядов противоположного знака его полярности. Наконец, при $U_3 < U < U_4$ отрываются макрокапли либо струйки (рис. 4б) размером порядка радиуса капилляра. При $U > U_4$ наблюдается пробой.

С уменьшением радиуса капилляра частота выбросов макрокапель резко возрастает и достигает значений до $4{\cdot}10^4$ капель/с для водных растворов при диаметрах капилляров 60–300 мкм, и именно в этом режиме диспергирования работают электрокаплеструйные принтеры [8]. При этом отрываемые капли могут распадаться за счет развития ЭГД неустойчивости. Данные наблюдения существенно отличаются от сложившихся представлений [3], которые основаны на статическом анализе сил, не учитывающих процессы неустойчивости.

2.2. Положительная полярность мениска

При мгновенном включении высокого напряжения вначале происходят пульсации мениска как целого, то есть в отличие от отрицательной полярности пульсирующий микроконус не образуется (рис. 5а). При повышении напряжения или по истечении долей секунды (при U = 10 кВ примерно 10^{-2} с) пульсации сопровождаются выбросом микроструек, которые вначале не распадаются на микрокапли (рис. 5б), а затем выбросы микроструек сопровождаются их распадом на микрокапли (рис. 5в). В силу того, что мениск изменяет свою форму (теряет симметричность), выброс микроструек происходит по разным направлениям (рис. 5б,в). Отличие в поведении мениска при разных полярностях можно объяснить разными ионизационными процессами на границе вода-воздух: при отрицательной полярности поверхность взаимодействует с положительными ионами, при положительной – с электронами и отрицательными ионами. Обратим внимание на то, что при отрицательном мениске выбросы микроструек начинаются при более высоком напряжении U ~ 15 кВ (рис. 4), тогда как при положительном мениске при U ~ 10 кВ, то есть в этом случае ионизационные процессы на поверхности мениска идут более интенсивно. Этот эффект можно объяснить тем, что при положительном мениске ионизация поверхности происходит за счет ее бомбардировки электронами, обладающими высокой кинетической энергией. Этот вывод подтверждается тем, что переход по напряжению от слабых пульсаций к выбросам микроструек происходит скачкообразно с полной аналогией развития коронного разряда.

3. ГЛИЦЕРИНОВЫЕ МЕНИСКИ

Роль вязкости жидкости при быстрой релаксации зарядов можно проследить на примере глицериновых менисков. Так же, как и в случае водных менисков, наблюдаются пульсации микроконуса (рис. 6а). Однако в этом случае пульсации сопровождаются зажиганием коронного разряда (рис. 6б). Частота пульсаций примерно на порядок меньше, чем в случае водных менисков.

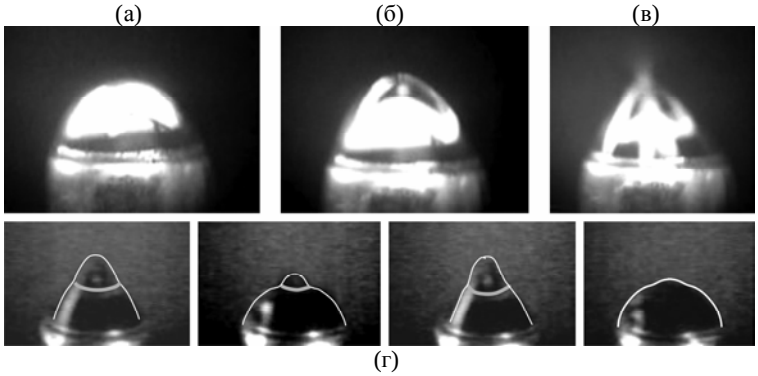


Рис. 2. (а) – вытягивание мениска воды вдоль поля при $U < U_1$; (б) – начало колебаний микроконуса при U_1 = 10 кВ/см, частота которых возрастает с ростом напряжения с последующим зажиганием коронного; (в) – зажигание коронного разряда на кончике микроконуса; (г) – последовательные кадры колебания микроконуса, частота – 420 кадров/с.

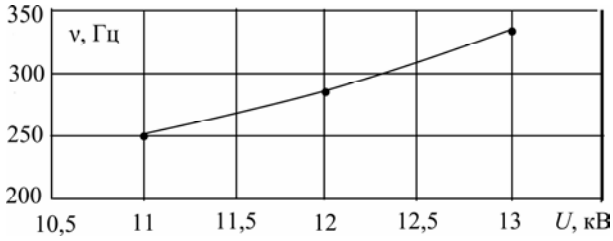


Рис. 3. Зависимость частоты пульсаций микроконуса от прикладываемого напряжения в случае водных менисков.

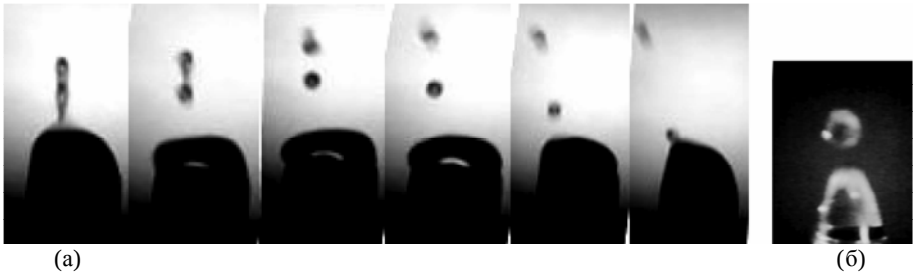


Рис. 4. Режимы диспергирования вертикально ориентированного мениска в системе водопроводная вода-воздух: (а) – последовательные кадры отрыва микроструи с последующим ее распадом на микрокапли (U ~ 15 кВ, частота – 1000 кадров/с); (б) – отрыв макрокапли ($U \geq 17$ кВ).

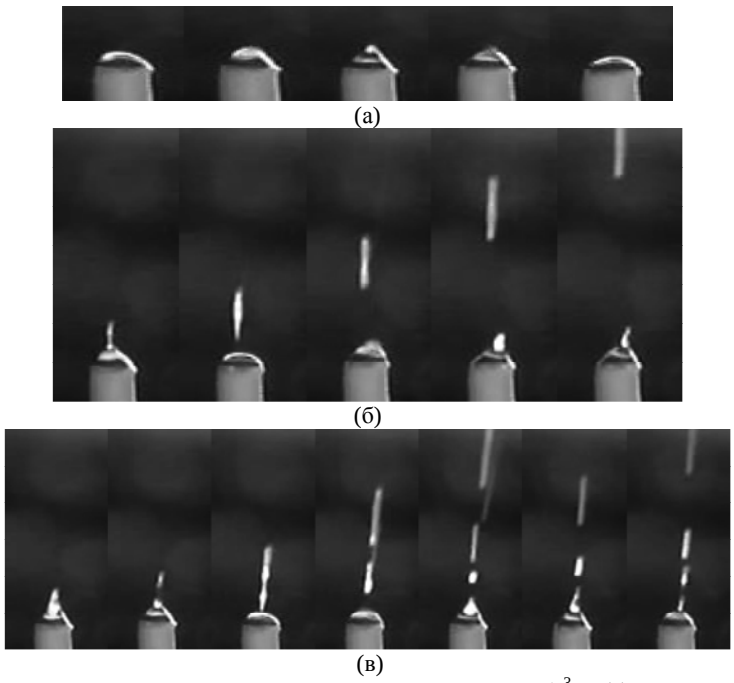
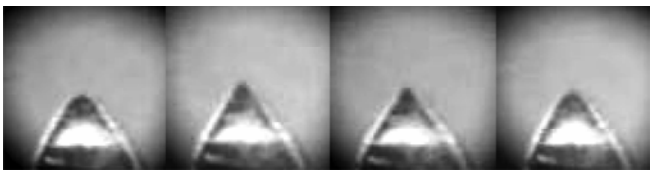
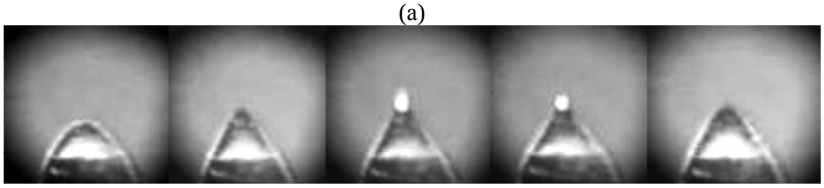


Рис. 5. Положительный мениск воды; последовательные кадры с интервалом 10^{-3} с: (а) – пульсации при U = 9 кВ; (б) – выброс микроструи без распада на капли; (в) – выброс микроструи с последующим распадом на капли, в обоих случаях при U = 10 кВ.

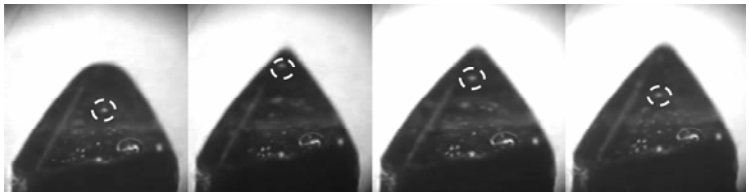


(а)

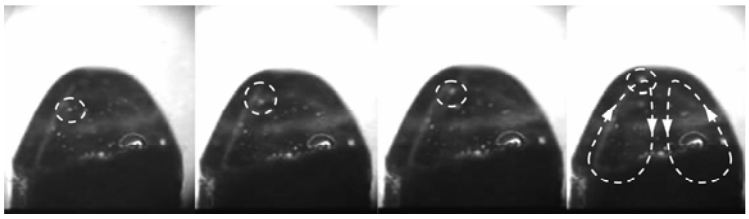


(б)

Рис. 6. Пульсации глицеринового микроконуса без зажигания (а) и с зажиганием (б) коронного разряда; (а) – кадры сняты с интервалом Δt = 0,02 с, U = 10 кВ; (б) – Δt = 0,01 с, U = 13 кВ.

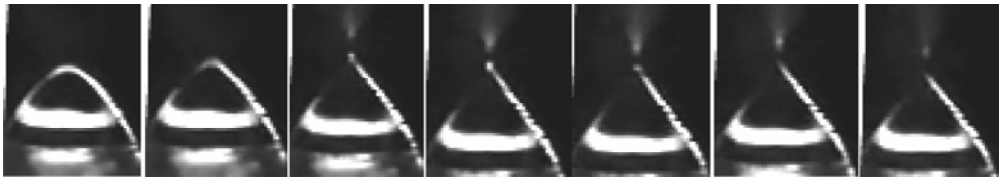


(а)



(б)

Рис. 7. Движение микропузырей как от острия конуса Тейлора (а), так и к острию (б); кадры сняты с интервалом Δt = 0,02 с при U = 10 кВ.



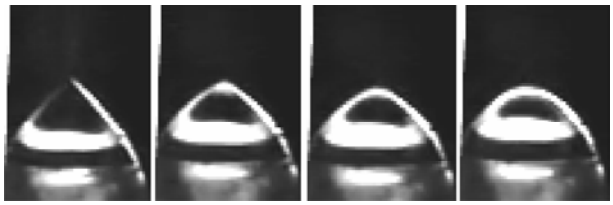
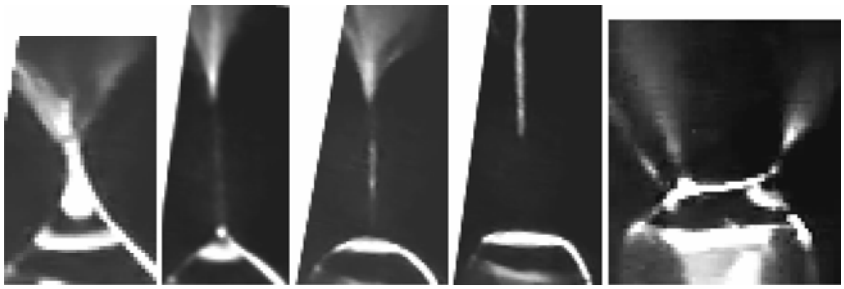
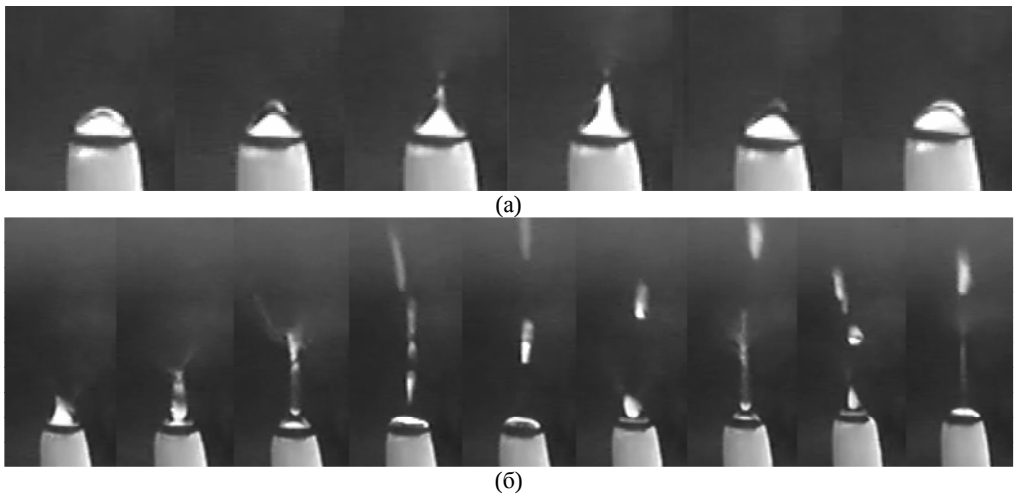


Рис. 8. Последовательные кадры формирования конуса Тейлора мениска этилового спирта; кадры сняты с интервалом $\Delta t = 10^{-3}$ с при U = 10 кВ.



(а) (б) (в) (г) (д)

Рис. 9. (а–г) – формирование выброса плазменной струи, $\Delta t = 10^{-3}$ с, U = 12 кВ; (д) – полиструйное диспергирование, U = 15 кВ.

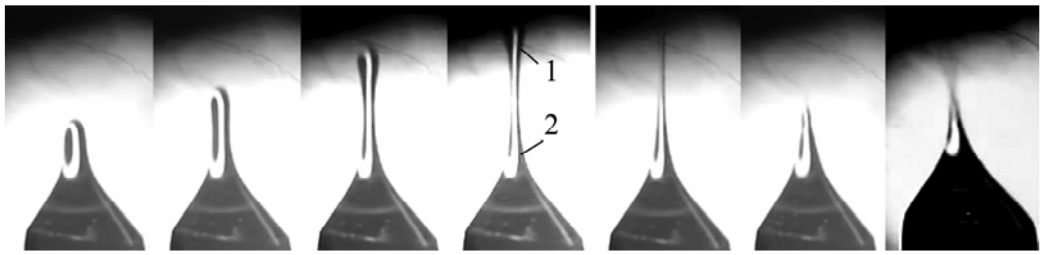


(а)

(б)

Рис. 10. Положительный спиртовой мениск: (а) – последовательные кадры с интервалом $\Delta t = 8 \cdot 10^{-3}$ с при U = 8 кВ; (б) – выбросы плазменных струй, которые распадаются на плазменные капли, $\Delta t = 3*10^{-3}$ с, U = 11 кВ.

Рис. 11. Пульсации микроконуса касторового масла; кадры сняты с интервалом Δt = 0,02 с, U = 10 кВ.



(а) (б) (в) (г) (д) (е) (ж)

Рис. 12. Диспергирование касторового масла в виде макрокапель: (а–е) – последовательные кадры Δt = 0,02 с, U = 14 кВ; (ж) – распыление микроструйки при U = 15 кВ.

Введение микропузырей в глицерин позволило установить, что при пульсациях микроконуса происходят своеобразные течения внутри мениска. При этом часть пузырьков движется от вершины в глубь жидкости, вдоль оси симметрии конуса Тейлора (рис. 7а), а пузырьки, находящиеся вблизи поверхности, – к вершине конуса Тейлора (рис. 7б). Эти данные показывают, что внутри мениска имеет место вихревое течение, линии тока которого схематично показаны на рис. 7б штриховыми линиями.

4. МЕНИСКИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА

4.1. Отрицательная полярность мениска

В экспериментах использовался 96% раствор медицинского спирта, который, как и водные растворы, относится к жидкостям с быстрой релаксацией зарядов (см. таблицу). Отличие заключается в том, что у спирта коэффициент поверхностного натяжений значительно меньше, чем у воды (примерно в 2,5 раза). Поэтому эти эксперименты позволяют проследить влияние поверхностного натяжения на истечение заряженных струй с быстрой релаксацией зарядов.

Исследования выявили следующие закономерности.

1. Формирование микроконуса (U ~ 10 кВ) сопровождается зажиганием коронного разряда (рис. 8). Этот эффект ожидаем, так как при малых поверхностных натяжениях угол заострения микроконуса увеличивается, что влечет усиление напряженности поля и, как следствие, зажигание короны.

2. С повышением напряженности поля (U ~ 12 кВ) из кончика микроконуса вырывается микроструйка, кончик которой распыляется на микрокапли в виде конуса (рис. 9а–в). Съемка в инфракрасном спектре показала, что микроструйка и малые капли излучают (рис. 9г), что

может свидетельствовать о том, что это плазменные образования.

3. В достаточно сильных полях (U ~ 15 кВ) формируется полиструйное распыление жидкости (рис. 9д). Количество микроструек, в зависимости от напряженности поля, изменяется от одной и более, а сами микроструйки перемещаются вдоль поверхности, так что этот режим является нестационарным.

4.2. Положительная полярность мениска

При положительной полярности наблюдаются колебания мениска как целого, сопровождаемые зажиганием короны. При этом, как и при водных менисках (рис. 5а), напряжения электрического поля значительно меньше, чем при отрицательном мениске (рис. 10а). С повышением напряжения до U = 10 кВ происходит выброс плазменных микроструек, которые, как правило, распадаются на микрокапли. Механизм подобного поведения мениска, на наш взгляд, аналогичен тому, который имеет место при водных менисках. В силу того, что у этилового спирта поверхностное натяжение значительно меньше, чем у воды (см. таблицу), возникают отличия в поведении микроструек, в частности они практически всегда распадаются на микрокапли. Обратим внимание на то, что поведение как водных, так и спиртовых менисков существенно определяется ионизационными процессами на поверхности жидкость-воздух.

5. МЕНИСКИ КАСТОРОВОГО МАСЛА

Касторовое масло является жидкостью с малым временем релаксации зарядов (см. таблицу) и поверхностным натяжением в 2 раза меньшим, чем у воды.

Эксперименты показали, что при U ~ 10 кВ образуется пульсирующий микроконус на вершине конуса Тейлора (рис. 11), частота пульсаций которого приблизительно совпадает с частотой ν глицеринового микроконуса, что обусловливается тем, что они сильно вязкие жидкости (см. таблицу). Однако, в отличие от глицерина, размеры микроконуса значительно меньше. Этот эффект можно объяснить малой проводимостью касторового масла, что влечет уменьшение поверхностной кулоновской силы, формирующей микроконус.

С дальнейшим увеличением напряжения (U ~ 14 кВ) из микроконуса вырывается микроструйка, которая делится пополам, так что верхняя часть *1* в виде капли отрывается от струи (рис. 12г), а вторая часть *2* под действием поверхностного натяжения возвращается в исходное состояние (рис. 12е). Наконец, при высоком напряжении ($U \geq 15$ кВ) происходит распыление жидкости на микрокапли (рис. 12ж).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. В жидкостях с быстрой релаксацией зарядов (вода, этиловый спирт и глицерин) обнаружены существенные различия в динамике менисков, обусловленные различными значениями коэффициентов вязкости и поверхностного натяжения.

2. В воде, обладающей высоким поверхностным натяжением, на вершине конуса Тейлора образуется устойчивый пульсирующий микроконус, частота пульсаций которого увеличивается с ростом поля (рис. 3) в диапазоне полей $U_1 \leq U \leq U_2$ (U_1 ~ 10 кВ, U_1 ~ 13 кВ).

3. С ростом поля микроконус в воде трансформируется в микроструйку, которая неустойчива и распадается на микрокапли (рис. 4а).

4. В сильных полях от мениска отрываются макрокапли (рис. 4б).

5. По динамике микрокапель воды обнаружено, что воздушная область вблизи водного мениска заряжена, причем вблизи поверхности мениска образуются гомозаряды, а вдали – гетерозаряды (рис. 4а).

6. В глицериновом мениске на вершине конуса Тейлора образуется микроконус, частота колебаний которого примерно на порядок меньше, чем частота пульсаций водного мениска, причем в диапазоне пульсаций $U_1 \leq U \leq U_2$, как правило, наблюдается зажигание коронного разряда (рис. 5б).

7. В глицериновом мениске обнаружены вихревые течения (рис. 6).

8. Колебания спиртовых микроконусов, образующихся в вершине конуса Тейлора, как правило, сопровождаются коронным свечением (рис. 7).

9. Диспергирование спиртовых менисков, обладающих малым поверхностным натяжением, сопровождается ионизацией микроструек и микрокапель (рис. 8).

10. В сильных полях в спиртовом мениске наблюдается полиструйное распыление на микрокапли (рис. 9д).

11. На примере воды и этилового спирта обнаружено влияние полярности менисков на их поведение. Это свидетельствует о том, что динамика менисков неразрывно связана с процессами ионизации на границе жидкость-газ. В частности, при положительном мениске ионизационные процессы идут более интенсивно, что способствует более интенсивному диспергированию жидкости по сравнению с отрицательным мениском.

12. Мениски касторового масла, обладающего малым временем релаксации зарядов, имеют

форму конусов Тейлора. Их кончики имеют форму пульсирующих микроконусов, размеры последних значительно меньше, чем в воде и глицерине. Частота пульсаций примерно такая же, как и в глицерине.

13. При малом времени релаксации зарядов наблюдается струйное истечение с кончика конуса Тейлора (рис. 12а–е), а при больших полях – моноструйное распыление на микрокапли (рис. 12ж).

14. Проведенные исследования показывают, что поведение заряженных менисков не укладывается в простейшие модели [2, 3, 7, 10–13], основанные на упрощенных моделях взаимодействия заряженных поверхностей с электрическим полем (см., например, [14–16]), и требует более детального анализа в рамках, например моделей [17]. В частности, использовать уравнение баланса поверхностных зарядов в виде

$$\partial n_{si}/\partial t + \mathrm{div}_s\,(\boldsymbol{i}^*_{si} + n_{si}\boldsymbol{V}_t) - 2Hn_{si}V_n = -[i^*_{in}] + \dot{\xi}_{si},$$

$$\boldsymbol{i}^*_i = -D_{si}\nabla_s n_{si} + (\mathrm{sign}\, e_i) b_{si} n_{si} \boldsymbol{E}_t,$$

где n_{si} – поверхностная концентрация зарядов i-го сорта; $\boldsymbol{i}^*_{si}$, $\boldsymbol{i}^*_i$ – миграционные поверхностный и объемный потоки; $\dot{\xi}_{si}$ – источник поверхностной генерации зарядов; $\boldsymbol{V}_t$ – тангенциальная компонента скорости на поверхности; H – средняя кривизна поверхности; V_n, i_{in} – нормальные компоненты векторов $\boldsymbol{V}$, $\boldsymbol{i}_i$; D_{si}, b_{si} – поверхностные коэффициенты диффузии и подвижности; $\boldsymbol{E}_t$ – тангенциальная компонента поля; ∇_s – поверхностный градиент. Суммарный поверхностный заряд при этом выражается как $q_s = \sum_i e_i n_{si}$, где e_i – заряд i-го компонента, а суммирование происходит по всем компонентам. На этом пути можно провести согласование гидродинамических процессов на поверхности мениска с ионизационными процессами в газе и на поверхности раздела жидкость-газ.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (ГК П913).

ЛИТЕРАТУРА

1. Габович М.Д. Жидкометаллические источники ионов (обзор). *УФН*. 1983, **140**(1), 137–151.
2. Герценштейн Я., Мусабеков П.М., Рудницкий А.Я., Уразов Ш.Н. Неустойчивость и распад наэлектризованных капиллярных струй. *ДАН СССР*. 1989, **306**(5), 1073–1077.
3. Верещагин И.П. и др. *Основы электрогазодинамики дисперсных систем*. М.: Энергия, 1974. 480 с.
4. Коженков В.И., Фукс Н.А. Электрогидродинамическое распыление жидкости (обзор). *Успехи химии*. 1976, **45**(12), 2274–2284.
5. Петров Г.И., Калинин Т.Д. Применение метода малых колебаний к исследованию распада струй топлива в воздухе. *Тех. записки МАП*. 1947, **4**, 15–23.
6. Питерсон Р. Характеристики простого генератора капель с большим числом Рейндольса для исследования горения. *Приборы для научных исследований*. 1988, (6), 146-153.
7. Аметистов Е.В., Блаженков В.В., Городов А.К., Дмитриев А.С., Клименко А.В. *Монодиспергирование вещества: принципы и применение*. М.: Энергоатомиздат, 1991. 331 с.
8. Безруков В.И. *Основы электрокаплеструйных технологий*. С.-Петербург: Судостроение, 2001. 488 с.
9. Fenn J.B., Mann M., Meng CK. et al. Electrospray Ionization for Mass Spectrometry of Large Bimolecular (rev.). *Science*. 1989, **246**(4926), 64–71.
10. Barrero A., Loscerttales I.G. Micro- and Nanoparticles via Capillary Flows? *Annual. Rev. Fluid Mech.* 2007, **39**, 89–106.
11. Higuera F.J. Liquid Flow Induced by Ion Evaporation in en Electrified Meniscus. *Phys. Rev*. 2004, **E69**, 266–301.
12. Higuera F.J. Flow Rate and Electric Current Emitted by a Taylor Cone. *J. Fluid Mech*. 2003, **484**, 303–327.
13. Higuera F.J. Current Flow-rate Characteristics of an Electrospray with a Small Meniscus. *J. Fluid Mech*. 2004, **513**, 239–246.
14. Gamero-Castano M., Hruby V. Electric Measurements of Charged Sprays Emitted by Cone-jets. *J. Fluid Mech*. 2002, **459,** 245–276.
15. Мелчер Дж., Тейлор Дж. Электрогидродинамика: обзор роли межфазных тангенциальных напряжений. *Механика, периодический сборник иностранных статей*. М.: Мир, 1971. 5, 129, с. 66–99.
16. Мелчер Дж. Электрогидродинамика. *Магнитная гидродинамика*. 1974, (2), 3–30.
17. Castellanos A., Zhakin A.I., Atten P., Watson K., Chang J.-S. *Electrohydrodynamics. CISM Courses and Lectures*. No. 380, Ed. A. Castellanos, Wien: Springer, 1998. 363 p.

Поступила 23.03.12
После доработки 03.04.12

Summary

The experimental data on forms and electrical characteristics of charged water, ethanol, glycerol and castor oil meniscuses depending on the applied high voltage are presented. It is shown that the field influence on charged meniscuses depends on liquid conduction, viscosity, surface tension and space charge distribution in the air around the meniscus.

Электроискровой процесс формирования шарика при термозвуковой микросварке в электронике

В. Л. Ланин, И. Б. Петухов

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, г. Минск, 220013, Республика Беларусь, e-mail: vlanin@bsuir.by
Конструкторское бюро точного электронного машиностроения (УП «КБТЭМ-СО»), Партизанский пр-т, 2, г. Минск, 220763, Республика Беларусь, e-mail: petuchov@kbtem.by

Процесс формирования шарика электроискровым разрядом при отрицательной полярности на электроде разрядника дает наилучшую его форму при стабилизации тока разряда в пределах 25–30 мА. Оптимизация процесса формирования шарика заключается в сокращении времени разряда до 2 мс и увеличении разрядного тока.

УДК 621.396.6

ВВЕДЕНИЕ

Термозвуковая микросварка методом «шарик-клин» в настоящее время – самый быстродействующий процесс присоединения проволочных выводов к контактным площадкам интегральных схем. Приблизительно в 95% изготавливаемых микросхем в мире применяют золотую проволоку для обеспечения надежных соединений между кристаллом и выводной рамкой. Первым этапом этого процесса является формирование шарика на конце золотой проволоки, выступающей из рабочего торца капилляра. Стабильность диаметра и симметрия образуемых шариков определяют качество получаемых сварных соединений «встык» на кристалле [1].

Золотая проволока была и остается на сегодняшний день основным материалом, обеспечивающим надежность процесса термозвуковой сварки за счет уникальных характеристик золота. В настоящее время электроискровой способ получения шарика на конце золотой проволоки позволяет эффективно контролировать процесс. Стабильность диаметра образуемых шариков может стать решающим фактором при сборке приборов с большим числом выводов, так как контактные площадки кристаллов таких приборов имеют малые размеры и незначительное расстояние между ними. Проволока из других материалов, таких как медь или алюминий, при присоединении методом «шарик-клин» создает трудности для образования шарика на конце проволоки из этих материалов по причине их высокой окисляемости. Защитная атмосфера в зоне образования шарика позволяет использовать медную проволоку, но ее повышенная микротвердость ограничивает широкое применение в производстве [2].

Растущий интерес к использованию медной проволоки как альтернативы золотой объясняется прежде всего ее меньшей стоимостью, которая приближается к стоимости алюминиевой проволоки. Это дает возможность снизить стоимость приборов и повысить их конкурентоспособность.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В современных установках микросварки методом «шарик-клин» для формирования шарика используются специальные устройства электроискрового разряда (EFO и NEFO, что означает Electric Flame-Off и Negative Electric Flame-Off соответственно). До середины 80-х годов формирователи высоковольтного импульса состояли из устройства зарядки высоковольтного конденсатора и тиристорной ключевой схемы разрядки заряженного конденсатора при запуске устройства через токоограничительную резистивную цепь и воздушный промежуток проволока-электрод разрядника. Подобные формирователи успешно эксплуатировались в установках с присоединяемой проволокой диаметром в диапазоне 25–40 мкм и контактными площадками не менее 100x100 мкм. При этом на электрод разрядника, как правило, подавался высоковольтный импульс положительной полярности по отношению к проволоке (которая обычно конструктивно заземлена), так как при обратной полярности требовались ток большей амплитуды и прецизионная схема управления разрядом. Быстрое развитие технологии сверхбольших интегральных схем (СБИС) и уменьшение размеров контактных площадок потребовали использование проводников диаметром менее 20 мкм и соответственно высокой воспроизводимости образуемых шариков.

Установлено, что при подаче отрицательной полярности высоковольтного импульса на электрод по отношению к проволоке можно получать шарики стабильного диаметра на проволоке малых диаметров [3]. Обнаружены дополнительные преимущества: увеличение срока службы рабо-

© Ланин В.Л., Петухов И.Б., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(2), 59–62.

чего инструмента, уменьшение нагарообразования и отсутствие переноса посторонних частиц на шарик со стороны электрода.

В процессе формирования шарика на электрод разрядника, входящий в состав сварочной головки, подается высоковольтный импульс положительной или отрицательной полярности длительностью от 2,5 до 15 мс в зависимости от диаметра проволоки. В момент подачи высоковольтного импульса наконечник электрода находится от конца проволоки на расстоянии 1,0–1,5 мм. Это обеспечивается за счет фиксации электрода в сварочной головке или с помощью механизма подвода электрода. Для электрического пробоя такого воздушного промежутка требуется напряжение порядка 3,5–4,5 кВ. Возникающий разряд разогревает газ между электродом и проволокой до температуры, необходимой для расплавления конца проволоки. Под действием сил поверхностного натяжения расплав формируется в шар. При образовании шарика важно минимизировать отжиг проволоки над шариком, так называемую HAZ (Heat Affected Zone) зону.

При положительной полярности на электроде плазменная оболочка разряда распространяется на часть проволоки выше формируемого шарика, что приводит к увеличению HAZ-зоны (рис. 1а). Отожженная зона является ослабленным местом проволочного соединения при сварке «шарик-клин» и сильно влияет на формообразование петли. Второй недостаток заключается в том, что при коротком «хвосте» проволоки под инструментом плазменная оболочка может достигать торца капилляра, чем сокращается его срок службы. При отрицательной полярности (рис. 1б) разряд локализуется практически под кончиком проволоки, что минимизирует отжиг проволоки, но полностью не исключает. При тесте на прочность микросварных межсоединений обрыв происходит чаще всего у места перехода шарика в проволоку, что подтверждает ослабленность места перехода.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки тепловых затрат при оплавлении золотой проволоки ее выступающую часть под торцем капилляра рассматриваем как цилиндрическую, которая за время разряда оплавляется в шар. Диаметр образуемых шариков примем равным двум диаметрам проволоки, то есть 60 мкм, как наиболее используемый. Для определения минимальной длины проволоки, необходимой для формирования шарика заданного диаметра, приравниваем объем цилиндра проволоки к объему шарика:

$$\pi \cdot r_w^2 \cdot l_t = \frac{4}{3}\pi \cdot r_b^3, \qquad (1)$$

где r_w – радиус поперечного сечения проволоки; l_t –длина проволоки; r_b – радиус шарика.

При диаметре 30 мкм получаем длину проволоки, равную 160 мкм. Учитывая, что плазменное облако разряда распространяется над шариком до 0,5 мм (при положительной полярности на электроде), эту величину добавляем к длине для исключения воздействия высокой температуры на рабочий торец капилляра. Таким образом, длина проволоки под капилляром должна быть в пределах 0,7–0,75 мм.

Энергетические составляющие разряда, затрачиваемые на расплавление проволоки, можно представить следующим образом:

$$Q = Q_1+Q_2+Q_3+Q_4+Q_5, \qquad (2)$$

где Q_1 – количество тепла, передаваемого от разогретой плазменной оболочки к поверхности проволоки за счет теплопередачи:

$$Q_1 = k \cdot S_b \cdot t_u \cdot \Delta T, \qquad (3)$$

где k – коэффициент теплопередачи плазменной оболочки; S_b – площадь поверхности шарика; t_u – время разряда и ΔT – разность температур плазменной оболочки и проволоки; Q_2 – потери тепла за счет теплопроводности:

$$Q_2 = \frac{\lambda \cdot S_w \cdot t_u \cdot \Delta T}{l_t}, \qquad (4)$$

где λ – коэффициент теплопроводности; S_w – площадь поперечного сечения проволоки; Q_3 – тепловое излучение, определяемое по закону Стефана-Больцмана:

$$Q_3 = \sigma \cdot \varepsilon \cdot S_b \cdot (T_1^4 - T_2^4), \qquad (5)$$

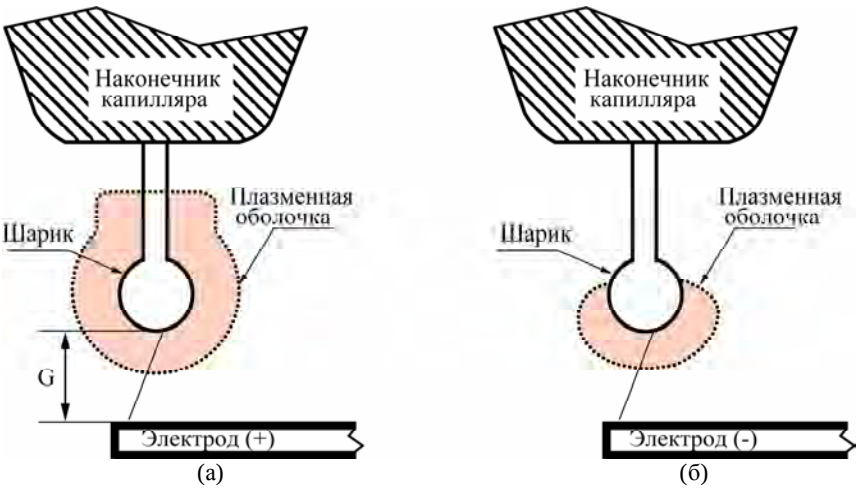
где σ – постоянная Стефана-Больцмана; ε – коэффициент излучательной способности; T_1 – температура плазменной оболочки; T_2 – температура расплавленного шарика; Q_4 – теплота нагрева проволоки до температуры плавления:

$$Q_4 = c \cdot \rho \cdot \frac{4}{3}\pi \cdot r_b^3 \cdot \Delta T, \qquad (6)$$

где c – удельная теплоемкость золота; ρ – плотность; ΔT – разность температур от начала разряда до начала расплава;

$$Q_5 = q \cdot m = q \cdot \frac{4}{3}\pi \cdot r_b^3 \cdot \rho, \qquad (7)$$

где q – скрытая теплота плавления; m – масса шарика.



(а) (б)

Рис. 1. Формирование шарика с использованием положительной (а) и отрицательной полярностей (б) на электроде.

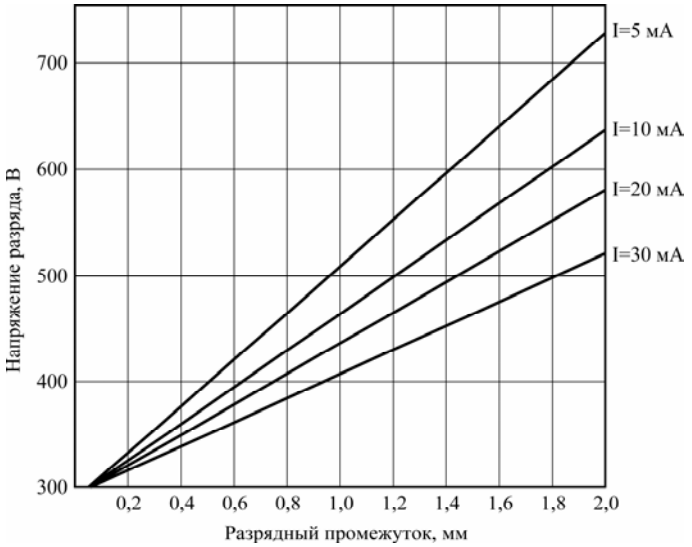


Рис. 2. Зависимости напряжения разряда от зазора и величины тока разряда.

Вычисление Q_2–Q_5 трудностей не вызывает в отличие от Q_1, поскольку сложно определить коэффициент теплопередачи k. Для оценки Q_1 воспользуемся соотношением для определения температуры поверхности, нагреваемой от точечного неподвижного источника дугового разряда:

$$T = \frac{p}{2 \cdot \pi \cdot \lambda \cdot \Delta g}, \qquad (8)$$

где T – температура плавления золота; p – мощность теплового источника; λ – коэффициент теплопроводности; Δg – расстояние от теплового источника до нагреваемой поверхности. Экспериментально установлено с помощью оптического микроскопа, что величина Δg находилась в пределах 30 мкм. Тогда Q_1 можно вычислить из следующего соотношения:

$$Q_1 = T \cdot 2\pi \cdot \lambda \cdot \Delta g \cdot t_m, \qquad (9)$$

где t_m – время от начала разряда до начала плавления конца проволоки.

Посредством скоростной видеосъемки цифровой камерой Motion Blitz Cube установлено, что время от начала разряда до начала расплавления составляет порядка 0,2 мс. Произведя вычисления по (9), получим значение Q_1 = 12,3 мДж. Сумма остальных членов уравнения (2) равна примерно 2,4 мДж. Таким образом, общая тепловая энергия для оплавления шарика на 30 мкм золотой проволоке достигает 14,7 мДж.

Из формулы (8) видно, что температура на поверхности проволоки прямо пропорциональна подводимой энергии искрового разряда и обратно пропорциональна теплопроводности и расстоянию от источника нагрева. Очевидно, что для образования шарика на медной проволоке того же диаметра, что и золотой, мощность разряда будет значительно выше вследствие более высокой теплопроводности.

При положительной полярности на электроде для получения шарика лучшие результаты получены при спадающей форме тока с начальной

амплитудой тока 7 мА и длительностью разряда 6 мС при постоянной времени разряда, равной 20,4 мс. Амплитуда стабилизированного тока разряда при отрицательной полярности составляла 25 мА, а длительность разряда – 2,1 мс. Экспериментально установлено, что напряжение разряда зависит от величины тока разряда и величины зазора между концом проволоки и разрядником (рис. 2).

Для типового зазора 1,2 мм напряжение для тока разряда 25 мА составляет порядка 450 В, а для тока 10 мА – 500 В. Необходимо отметить, что зазор между разрядником и концом проволоки определяется конструкцией сварочной головки, необходимостью подвода инертного газа и др. Современные устройства формирования шарика обычно имеют встроенную систему контроля изменения разрядного промежутка и соответственно автоматически компенсируют это [4].

Для случая отрицательной полярности на электроде подводимая электрическая энергия вычисляется как

$$E_1 = U \cdot I \cdot t = 450 \cdot 0{,}025 \cdot 0{,}0021 = 23{,}6 \text{ мДж}. \qquad (10)$$

При положительной полярности для спадающей по экспоненте форме тока с постоянной времени 20,4 мС:

$$E_2 = U \cdot I * t = \int_0^6 7 * e^{-t/RC} dt = \\ = \int_0^6 7 * e^{-t/20{,}4} dt = 500 \cdot 36{,}4 \cdot 10^{-6} = 18{,}2 \text{ мДж}. \qquad (11)$$

ВЫВОДЫ

С энергетической точки зрения процесс формирования шарика при положительной полярности на электроде предпочтителен, однако сложность формирования шарика на проволоке малого диаметра (менее 20 мкм) ограничивает его применение. При отрицательной полярности на электроде разрядника наилучшие результаты достигаются при стабилизации тока разряда в пределах 25–30 мА. При заданной длительности разряда воспроизводимость диаметра образуемых шариков значительно выше. Оптимизация процесса формирования шарика заключается в сокращении времени разряда до 2 мс (для уменьшения отжига) и увеличении разрядного тока. Формирование шарика на золотой проволоке диаметром более 75 мкм, например для контактных выступов для Flip-Chip технологии, предпочтительно с использованием электроискровых устройств положительной полярности из-за их относительной простоты и стоимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Емельянов В.А., Ланин В.Л., Ласточкина В.Ф. Термозвуковая разварка межсоединений золотой проволокой на медных рамках. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 1998, (2), 28–30. www.nbuv.gov.ua/portal/natural/tkea /texts /1998.../98 2_28-30.pdf .
2. Harmann G.G. *Wire Bonding in Microelectronics*. N.Y.: McGraw Hill, 2-d edition, 2010. pp. 23–69.
3. Prasad S.K. Advanced Wirebond Interconnection Technology. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004. pp. 107–109.
4. Ланин В.Л., Петухов И.Б., Шевцов В.В. Ультразвуковое оборудование для сварки микропроводников. *Компоненты и технологии*. 2009, (8), 124–128. www.kit-e.ru/assets/files/pdf/2009_08 _124.pdf .

Поступила 21.03.12

Summary

Ball formation process by the electrospark discharge at negative polarity on a discharge electrode gives the best form of a ball at stabilization of current within 25–30 mA. Optimization of a ball formation process consists in a reduction of a discharge time to 2 mc and an increase in the discharge current.

Особенности технологии лазерной обработки слоистых материалов

В. П. Котляров

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», пр. Победы, 37, корпус 19, г. Киев, 01056, Украина, e-mail: kotlyarovv@ukr.net

Рассмотрены проблемы качества лазерной обработки изделий из слоистых материалов натурального и искусственного происхождения (слюда, термопласты, реактопласты, фольгированные листы и композиционные материалы). К основным недостаткам операций лазерной обработки (контурного вырезания и прошивки отверстий) относятся расслоение материала у обработанных кромок изделий, его оплавление и деструкция. Причины их возникновения связаны с неоптимальными условиями облучения и режимами обработки, выбранным механизмом разрушения материала заготовки в применяемых схемах технологических операций. Теоретические и экспериментальные исследования процесса обработки разнообразных слоистых материалов позволили сформулировать и реализовать принципы их качественной обработки. Приведены режимы и результаты размерной обработки изделий из слюды, фольгированного стеклотекстолита и гибридного композиционного материала.

УДК 621.375.826:621

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в различных отраслях науки и техники, в частности в радиоэлектронике, в полиграфии, широко применяются слоистые материалы (природные и искусственные) для изготовления элементов конструкций, в том числе печатных форм, а также в качестве диэлектрических, изоляционных и материалов с гибридными свойствами. Их перечень постоянно расширяется, так как они упрощают и облегчают конструкцию изделия, удешевляют изготовление и повышают его эксплуатационные характеристики и долговечность.

Класс природных (натуральных) слоистых материалов наиболее полно представляет слюда: некоторые детали волноводных устройств (нагрузки фазовращателей, поглотители) изготавливаются из тонколистовой слюды толщиной 0,01–0,08 мм, в то же время в качестве окон высокотемпературных вакуумных камер для напыления пленок применяют заготовки толщиной > 0,5 мм. Существующие методы вырезки изделий из листовой слюды (в основном механообработкой: штамповкой на беззазорных штампах, резкой на гильотинных ножницах, а также лезвием безопасной бритвы зажатых между шаблонами заготовок) характеризуются низкой производительностью, большим количеством бракованных изделий (до 90%) и недостаточной стойкостью режущего инструмента (лезвийного и штампового). Основной причиной брака является расслоение слюды у кромок реза (краев изделия) из-за возникающих при разрезании тангенциальных напряжений между слоями заготовки, а это приводит к существенному утолщению изделия (в десятки раз), что недопустимо в радиотехнических устройствах, или к потере прозрачности вырезанных окон вдоль их периметра. [1]. При контурном вырезании изделий пучком лазерного излучения несколько сокращается протяженность дефектной зоны, однако последняя не устраняется полностью при традиционных схемах вырезания даже в результате оптимизации режима облучения. Подобные сложности встречаются при лазерной обработке других природных слоистых материалов с подобной формой непрочной связи между слоями – диффузией и хрупкостью их материала.

В классе искусственных слоистых материалов [2] последние более разнообразны по свойствам. В качестве конструкционных и изоляционных материалов применяют слоистую термореактивную пластмассу (реактопласт) – композиционные материалы (КМ) на основе полимерного связующего с послойным расположением армирующего наполнителя. Связующими являются синтетические смолы, кремнийорганические полимеры, полиимиды, полиамиды, фторопласт, полисульфон и др. Наполнителями служат: бумага и картон из целлюлозных (гетинакс), синтетических (органопластика), асбестовых (асбопластики) и других волокон; ткани из хлопчатобумажных, стеклянных, асбестовых (текстолиты), углеродных (углепластики), синтетических и других волокон. Широко применяются гибридные КМ, например алюминий-бор. В последнем алюминий выступает в качестве связующего (рис. 1), а волокна бора – армирующего наполнителя (диаметр волокон – 0,2 мм). Причем матрица (Al) составляет 55%, а наполнитель – 45%. Для изготовления печатных плат радиотехниче-

© Котляров В. П., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(2), 63–72.

ских и электронных изделий листы из пластмассы покрываются фольгой из меди (с одной, обеих сторон) или ею перемежают слои для формирования многослойных систем. К этому классу материалов относится также двухслойная термопластичная пластмасса в виде интерьерных плит GRAVOPL, METALLEX, плит для гравирования GRAVOGRAPH, которые изготавливаются методом экструзии из оргстекла (акрила) марки ″AKRYLON XT″ или полистирола со слоями разного цвета. Конкурирующими методами изготовления изделий из этих материалов являются механическая обработка (фрезерование – для операций контурной вырезки изделий и их поверхностной обработки в режиме гравирования) и лазерная контурная обработка в тех же операциях. При использовании каждого из методов необходимо решать проблемы, вызванные анизотропностью механических и теплофизических свойств слоистых материалов из-за композиционного строения и различием свойств их составляющих (связующих и наполнителей или слоев). На качество результатов технологической операции также оказывают влияние вид и свойства связи между составляющими материалами, а для лазерной обработки – их оптические свойства (плотность и спектр поглощения) и порядок расположения.

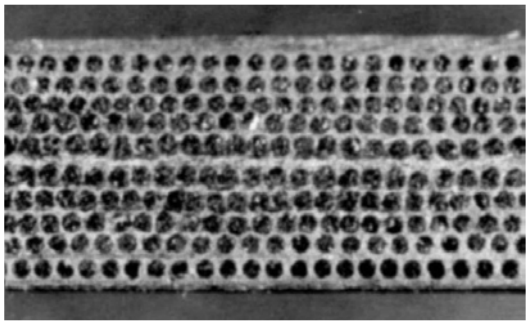


Рис. 1. Поперечное сечение гибридного КМ Al-B толщиной 3,15 мм (диаметр волокон бора 0,2 мм, Al – 55%, B – 45%).

Для оптимизации операций лазерной обработки слоистых материалов на основе анализа процесса взаимодействия лазерного излучения с материалом необходимо:

- выбрать механизм разрушения составляющих компонентов;
- установить необходимый режим подачи лучистой энергии;
- разработать алгоритм проектирования технологической операции, включая схему облучения и режимы обработки, а также дополнительные методы воздействия на материал для достижения заданных технологических показателей (в случае необходимости);
- подобрать технологический лазер по длине волны излучения, энергетическим, временным и пространственным характеристикам пучка;
- скомпоновать технологический модуль для реализации разработанной операции;
- разработать средства дополнительного совершенствования операции (в случае необходимости).

Анализ обрабатываемости слоистых материалов пучком лазерного излучения

В технологии контурной лазерной резки применяют один из двух механизмов разрушения материала в зоне облучения: испарение с самоудалением продуктов разрушения повышенным давлением паровой фракции и плавление с удалением продуктов разрушения дополнительным технологическим инструментом – струей газа, подаваемой в зону облучения соосно с лазерным лучом или под углом. Последний механизм, используемый при сквозном разрезании заготовки, эффективен и характеризуется умеренным расходом энергии, так как удельная энергия плавления существенно ниже энтальпии кипения. Причем медленный темп нагревания материала вызывает растекание тепла за пределы зоны облучения, что отрицательно сказывается на характеристиках реза – ширине и ее стабильности, его поперечной форме. Поэтому такой механизм разрушения обычно применяется в заготовительных операциях, например для вырезки изделий из листовой заготовки. Однако в последнее время механизм “плавление-вымывание” получил неожиданное развитие в операциях прошивки сверхглубоких отверстий ($l/d > 20$) [3], что основано на возможности обеспечения на дне обрабатываемого отверстия уровня интенсивности излучения, достаточной для плавления материала [4]:

$$I_p \geq W_p^{\text{пл}} / A = kT_{\text{пл}} / 2A\sqrt{a\tau} \qquad (1)$$

(где $W_p^{\text{пл}}$ – плотность мощности теплового источника, созданного в результате лазерного облучения; A – коэффициент поглощения поверхности заготовки; $T_{\text{пл}}$ – температура плавления; k – теплопроводность; a – коэффициент температуропроводности ее материала) – практически на неограниченной глубине за счет зеркального отражения пучка излучения от стенок отверстия и удаления расплава с его дна соосной подачей струи газа давлением более 2 МПа. Рассмотренный механизм разрушения материала можно применять для обработки термопластичных пластмасс, слюды, некоторых композиционных материалов (КМ), у которых теплофизические свойства связки и наполнителя мало различаются. В этом случае исключается одна из причин расслоения материала изделия – высокое давле-

ние в зоне облучения при создании предпосылок для оплавления кромки изделия, что предупреждает их расслоение при дальнейшей эксплуатации.

Обработка с длительным импульсным воздействием излучения на слюду ($\tau \approx$ 0,5–1 мс) или при непрерывном облучении может повысить влияние бокового теплоотвода, в результате чего поверхность стенок реза оплавится, искажая форму реза, вдоль последнего образуется валик переплава, увеличивающий толщину изделия. Последнее не допускается для изделий из слюды, выполняющих функции изоляторов в радиоизмерительных приборах, однако может быть разрешено для смотровых люков.

Для размерной обработки щелей, пазов, вырезки карманов, окон чаще применяют испарительный механизм разрушения материала, который достигается при временно́й и пространственной локализации зоны облучения для создания в ее пределах необходимого уровня интенсивности, что в соответствии с (1) возможно при существенном сокращении длительности облучения (длительности импульса τ). Это условие также способствует уменьшению ширины зоны термического влияния ($z_{\text{тв}} \approx 4\sqrt{a\tau}$), следовательно, протяженности измененной структуры и состава материала. Такой режим облучения должен поддерживаться в течение всей операции как вдоль вырезаемого контура изделия, так и по его толщине. Для заготовок со слоями, имеющими сходные теплофизические и оптические свойства, например из акрила или полистирола разных цветов, но одной оптической плотности, последнее условие обеспечивается стабильностью режима облучения и скорости относительного перемещения. Разнородные по составу заготовки, особенно из материалов с анизотропными свойствами, такие как фольгированный стеклотекстолит, гетинакс, углепластик, КМ, например гибридный КМ Al-B, не могут быть обработаны достаточно качественно в этом режиме по традиционным технологическим схемам из-за сложности зависимого управления интенсивностью в зоне облучения. Поэтому при режиме, рассчитанном для материала наиболее “стойкой” составляющей компоненты, например наполнителя, избыточная концентрация энергии за его пределами приведет к взрывообразному разрушению остальных составляющих с образованием скачков уплотнения за пределами зоны облучения и деструкции соседних слоев: отслоению фольги, расслоению пластика, инициации экзотермических реакций. В однородных по составу, но анизотропных по свойствам материалах, таких как упоминавшиеся слюда, сланцы, при избыточном уровне интенсивности в зоне облучения интенсифицируется процесс испарения, и высокое давление паров (до 10–15 МПа) может спровоцировать формирование термоупругих напряжений, которые даже за пределами зоны термического влияния могут превысить допустимый предел касательных напряжений по плоскостям спайности и привести к расслоению слюды, а значит, к многократному увеличению ее толщины и потере прозрачности.

Результаты экспериментальных исследований процесса лазерной обработки слоистых материалов

Цель экспериментов – проверка высказанных предположений, а также определение фактических границ режимов обработки с учетом реальных свойств обрабатываемых материалов. К последним относятся, например, такие их послойные свойства, как однородность, коэффициент поглощения, оптическая плотность, спектр поглощения, которые сложно учесть в вычислительных экспериментах.

Так как в задачи эксперимента также входила процедура оптимизации процесса лазерной обработки на основе его математического моделирования, были использованы традиционная для целей исследований однофакторная организация эксперимента и многофакторные планы с соответствующими методиками [5].

В технологическом оборудовании экспериментов предусматривалось применение разнообразных по своим характеристикам, но общедоступных излучателей – на YAG: Nd^{+3}, Al_2O_3: Cr^{+3}, CO_2 и N_2. Их объединяет импульсный режим генерации с широким диапазоном вариации частоты следования импульсов ν (от 100 Гц до 25 кГц) и возможностью достижения в зоне облучения достаточного для испарительного механизма разрушения уровня интенсивности излучения (до 10^8 Вт/см^2).

Экспериментальная проверка возможностей “мягкого” (и экономного) режима разделения слоистого материала за счет его плавления в зоне облучения лазерным лучом и выдувания из полости реза струей газа показала, что при существенных различиях в теплофизических свойствах слоев текстолита, меди и гетинакса или составляющих и наполнителя в КМ, например Al (k = 221,5 Вт/(м·град)) и B (k = 1,26 Вт/(м·град)), уровень интенсивности, достаточный для плавления первого компонента, приводит к перегреву (вплоть до испарения) на значительную глубину бора и других составляющих, их выгоранию или перераспределению в плоскости реза. При этом возникают недостатки, которые видны на рис. 2, где показана стенка реза гибридного КМ Al-B,

выполненного в газолазерном режиме с кислородом [6]: расплав связки – алюминия – цепляется за перерезанные волокна бора, что снижает качество обработки.

Рис. 2. Вид стенки реза КМ Al-B после лазерного разрезания в газолазерном режиме (толщина заготовки 1,15 мм, λ = 1,06 мкм, P = 300 Вт, p = 0,3 МПа, V = 1,7 мм/с).

На примере контурной вырезки изделий из материала, слои которого имеют одинаковые свойства, например из телевизионной слюды СТА (мусковит с плотностью ρ = =2,69–2,87·10^{-3} кг/м^3, теплопроводностью k = =0,43–0,48 Вт/(м·град), температурой испарения T_k = 1530–1595°С и пределом прочности при растяжении σ_b = 180–350 МПа), была оценена возможность и проанализированы результаты использования режима “плавление-вымывание”. Этот режим достигается:

– при интенсивности в зоне облучения I_p = 4,2×10^5 Вт/см^2, необходимой для нагрева поверхности заготовки до $T \le T_k$;

– для длительности воздействия, достаточной для того, чтобы расплавить заготовку на глубину, равную ее толщине δ (δ = 0,3 мм), $t \ge \tau$ = 1, 5·10^{-4} с;

– при поверхностном поглощении излучения, что для λ = 1,06 мкм достигается окраской поверхности флексографическими чернилами (A = 0,6);

– с продувкой полости реза струей воздуха при его давлении $p \approx$ 0,2 МПа.

Как известно, слюда характеризуется анизотропностью теплофизических свойств в направлении и поперек слоев. Это обстоятельство вызывает асимметричность тепловой задачи, что снижает точность ее решения, однако ею можно пренебречь при оценочных расчетах. При реализации расчетного режима облучения возникающие в прогретой области вокруг зоны обработки тангенциальные напряжения не превышают их предельных уровней по плоскостям спайности слоев слюды, несмотря на анизотропность механических свойств, а значит, не приводят к расслоению материала в ней, а кромка реза оплавляется, предохраняя ее от расслоения в будущем (рис. 3).

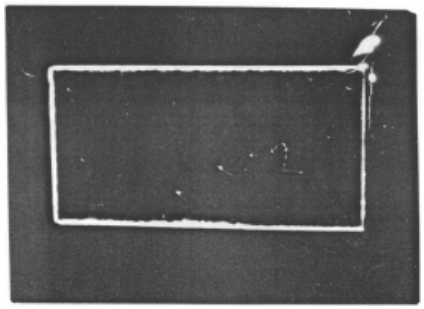


Рис. 3. Смотровой люк (10×20 мм) с оплавленной кромкой.

Для обработки слоистых реактопластов можно использовать только испарительный механизм их разрушения. При попытках лазерной размерной обработки отверстий связи диаметром 0,3–0,5 мм в заготовках плат печатного монтажа, вырезаемых из листового стеклотекстолита марки СТЭФ толщиной 1,55 мм, имеющего двухстороннее покрытие из меди толщиной 0,04 мм, были получены отрицательные результаты. В эксперименте применялась лазерная технологическая установка (ЛТУ) со следующими эксплуатационными характеристиками излучателя на YAG: Nd^{+3}:

– размеры активной среды $d \times l$ = 6×70 мм;

– импульсная энергия излучения $E \in$ $\in$ 0,1÷10 Дж;

– длительность импульса $\tau \in$ 50÷1500 мкс;

– угол расходимости пучка $\theta \in$ $\in$ 0,003÷0,006 рад;

– частота следования импульсов $\nu \in$ $\in$ 0,1÷100 Гц;

– телескоп (афокальный) – увеличение Γ = 2 и 4 раза;

– линза преобразующая с фокусным расстоянием F = 25, 50, 75 и 100 мм.

Технологический режим операции лазерной прошивки отверстий был рассчитан по теплофизическим свойствам меди как наиболее труднообрабатываемого материала (E = 3,4 Дж, τ = 240 мкс, θ = 0,005 рад, F = 50 мм (d_0 = 0,25 мм), n = 3 имп., ν = 10 Гц), что обеспечило интенсивность в зоне обработки I_p = =2,9×10^7 Вт/см^2 или плотность мощности теплового источника W_p = 1,15×10^7 Вт/см^2 при A_{Cu} = 0,4. Результаты обработки:

– диаметр отверстия в фольге 0,32 мм;

– диаметр отверстия в стеклотекстолите 0,34 мм, конусообразность 0,14 мм;

– фольга отслоилась от диэлектрика в зоне диаметром 0,6 мм;

– поверхность стенки отверстия покрыта сажей, материал расслоен, толщина заготовки в месте расположения отверстия увеличена на 0,4 мм;

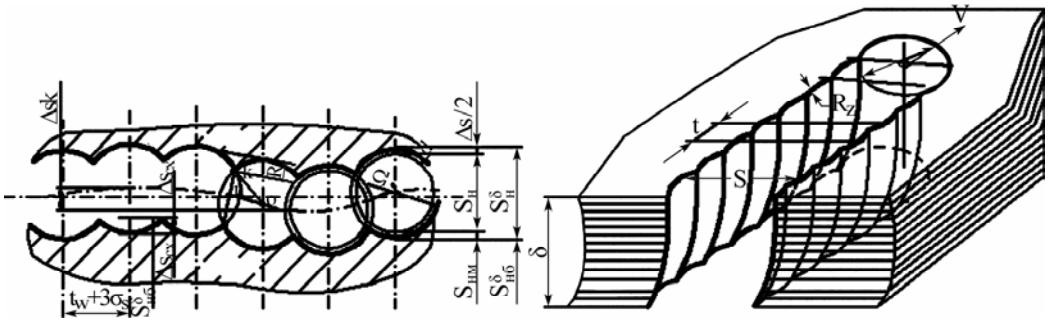


Рис. 4. Схема формирования реза при импульсном облучении.

– общее качество отверстия неприемлемо для формирования проводящей точки между слоями меди, а в отверстии не может быть расположена ножка элемента схемы.

При вырезании изделия из слюды толщиной 0,3 мм в режиме интенсивного испарения излучением YAG–лазера импульсная энергия E = 0,10–0,15 Дж, τ = 100–120 мкс, размер зоны облучения d_0 = 0,1 мм, что при интенсивности в зоне облучения $I_р = 1{,}27\times10^7$ Вт/см^2 и уровне поглощения A = 0,6 позволяет создать тепловой источник с плотностью мощности $W_р$ = = $7{,}64\times10^6$ Вт/см^2. При нормированной шероховатости кромки реза R_z < 3,2 мкм (рис. 4) скорость резки ограничивается величиной V = = 0,035 v мм/с при сквозной прошивке за один импульс, что следует из зависимости (2):

$$V \le \nu d\left[1-\left(1-\frac{2R_z}{d}\right)^2\right]^{1/2}. \qquad (2)$$

На рис. 5 показаны элементарные резы, выполненные в слюде при их сквозном формировании одним импульсом (V = 12 мм/с). Видно, что протяженность дефектной зоны (расслоения) в несколько раз превосходит ширину реза, поэтому такой режим нельзя применять для вырезания как смотровых люков, так и изоляционных прокладок.

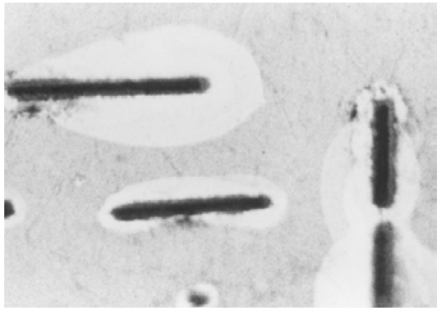


Рис. 5. Примеры сквозных резов слюды (вид в плане), выполненных за один проход при импульсном облучении (толщина 0,3 мм, S = 0,1 мм, λ = 1,06 мкм, $P_{ср}$ = 25 Вт, τ = 100 мкс, V = 12 мм/с).

Таким образом, ни один из рассмотренных механизмов разрушения материала лазерным излучением в известном исполнении технологических операций не может обеспечить желаемый уровень комплекса их показателей.

Оптимизацией режима лазерной обработки можно несколько улучшить качественные и количественные показатели технологической операции. Ее возможности были оценены на примере проектирования оптимальных режимов лазерного разрезания пластины толщиной 2,15 мм из гибридного КМ Al-B [6] с помощью экспериментального метода оптимизации по многофакторной методике. В качестве управляемых факторов выбраны параметры, наиболее сильно влияющие на комплекс качественных и количественных показателей процесса обработки: ширина реза на верхней поверхности заготовки $S_{верх}$, его клиновидность (ширина реза на нижней поверхности $S_{низ}$) и шероховатость стенок R_z. Это линейная скорость резания V, условия облучения ΔF (положение заготовки в каустике пучка излучения), давление технологического газа p (экспериментально установлено, что предпочтительно использовать неактивные газы, например CO_2, Ar и др.) и угол между направлением скорости резания и расположения армирующих волокон β. Остальные параметры на время эксперимента фиксируются на определенных уровнях, причем это сохраняется и для реализации найденного режима в технологической операции.

Для моделирования малоисследованных объектов рекомендуется использовать композиционные квази-D оптимальные планы (табл. 5.14 [5]), например план Хартли на сфере в дробной постановке ядра плана 2^{4-1} с определяющим контрастом 1 = $x_1x_2x_3$. Совместимость уровней (с точки зрения достижения главного технологического эффекта – сквозного разрезания заготовки) проверялась на проблемной границе факторного пространства (V (x_1) $\in$ 5÷25 мм/с; ΔF (x_2) $\in$ $\in$ -0,2÷-1,0 мм; p (x_{3NN}) $\in$ 0,2÷0,4 МПа; β (x_4) $\in$ $\in$ 0÷90°). Установленные в результате эксперимента проверки его предпосылок и статистической обработки полученных данных количественные связи между показателями технологической операции и ее параметрами позволили оце-

нить степень влияния каждого из них, а также парных взаимодействий на показатели качества. С помощью одного из известных методов косвенной оптимизации (неопределенных множителей Лагранжа) была решена многокритериальная задача оптимизации, то есть найдены такие режимы лазерного разрезания, когда минимизируются ширина реза S и его клиновидность ($S_{верх} - S_{низ} = 0$), ее зависимость от направления резания по отношению к направлению расположения волокон бора при достижении максимальной производительности (максимальной скорости разрезания V). На рис. 6 показан фрагмент реза на одном из оптимальных режимов.

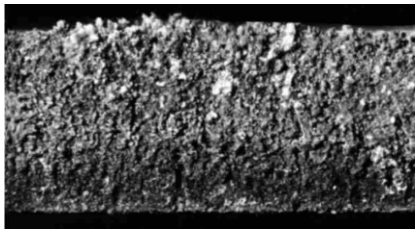


Рис. 6. Фрагмент стенки реза заготовки толщиной 2,15 мм из КМ Al-B.

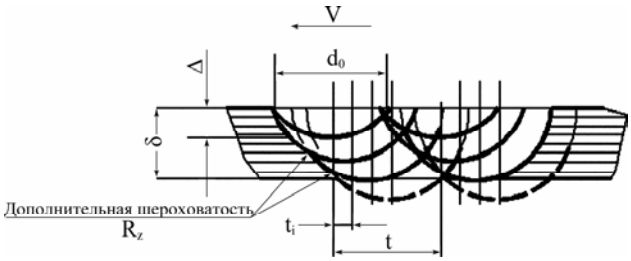


Рис. 7. Схема формирования сквозного реза несколькими импульсами.

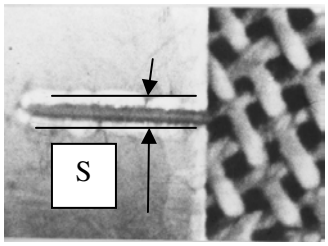


Рис. 8. Пример сквозного разрезания слюды после оптимизации режима обработки (толщина 0,3 мм, S = 0,1 мм, λ = 1,06 мкм, $P_{ср}$ = 15 Вт, τ = 80 мкс; $V_{мио} = V\Delta/\delta = V/n$ = = 4 мм/с).

Подобная процедура оптимизации режима вырезания изделий из листовой слюды толщиной 0,01÷0,08 мм позволила минимизировать ширину зоны расслоения материала за счет сокращения длительности импульсов излучения, импульсной энергии и повышения частоты их следования, что привело к схеме многоимпульсной прошивки толщины заготовки $\delta = \Delta n$ (рис. 7). Однако не удалось полностью устранить расслоение (рис. 8), хотя ширина зоны сократилась вследствие уменьшения плотности энергии в зоне облучения и, следовательно, интенсивности парообразования и давления продуктов разрушения. Кроме того, использование излучения с λ = 1,06 мкм, для которого слюда прозрачна, а поглощающее покрытие наносится лишь на поверхность заготовки (то есть работает только с первым импульсом), а энергия остальных поглощается в толщине заготовки (вероятнее, на плоскостях спайности, где находится контраст оптической плотности), приводит к созданию объемного теплового источника с взрывообразным характером разрушения материала, что расслаивает материал заготовки.

Технологические приемы повышения качества лазерной обработки

Как видно из результатов экспериментальных исследований, не все проблемные технологические операции лазерной обработки слоистых материалов можно усовершенствовать оптимизацией режима обработки. Это объясняется тем, что применяемые схемы операций предназначены для лазерной обработки (резки, прошивки отверстий, прорезания пазов) изотропных материалов, тогда как слоистые структуры создают определенные технологические трудности, связанные со слабой межслойной связью и анизотропностью теплофизических свойств материала вдоль и поперек слоев. В этих условиях представляется недопустимым формирование объемных тепловых источников, разрушающих материал взрывообразно при больших уровнях давления в зоне обработки, что способствует его расслоению. Еще более критичны к выбору схемы обработки слоистые материалы с контрастными по механическим, теплофизическим и оптическим свойствам слоями, такие как фольгированные медью (плакированные) диэлектрики (термореактивные пластмассы слоистой структуры) или КМ, особенно гибридные, например Al-B (k_{Al} = = 221,5 Вт/(м·град), k_B = 1,26 Вт/(м·град)). Проблема в данном случае возникает уже на уровне выбора режима облучения: каждая из составляющих слоистого материала (связка и наполнители) должна разрушаться в предпочтительном виде (испарении, например), однако одновременно обеспечить этот механизм для разнообразных компонентов невозможно. На основании этого можно утверждать, что для дальнейшего совершенствования технологической операции лазерной обработки слоистых материалов необходимо руководствоваться следующими принципами ее организации:

- для достижения заданного качества результатов лазерной обработки изделия из слоистого материала (как с контрастными, так и схожими

по свойствам материалами слоев) необходимо применять послойное удаление его составляющих;

• для исключения взрывообразного разрушения слоев нужно при облучении каждого из них обеспечить формирование поверхностного теплового источника;

• режимы и условия облучения должны устанавливаться в зависимости от выбранного вида разрушения и удаления материала слоя на основании его соответствующих свойств;

• для реализации рекомендуемой многопроходной схемы операции контурной вырезки (изделий, отверстий в них) затруднено использование нескольких излучателей, каждый из которых оптимален по характеристикам для соответствующей компоненты заготовки, поэтому должны быть предусмотрены технологические мероприятия по обеспечению выполнения перечисленных выше принципов с применением лишь одного лазера;

• при выборе методики оперативного изменения режимов обработки от одного перехода операции к следующему необходимо предусмотреть неизменность размеров и формы инструмента в зоне облучения;

• желательно использовать методы и средства дополнительного, не режимного воздействия на операцию для получения заданного результата операции.

На этом основании в упоминавшуюся выше операцию лазерной прошивки отверстий в плате печатного монтажа необходимо внести следующие изменения:

– использовать лазер с длиной волны излучения, которое поглощается поверхностно медным проводящим слоем и диэлектриком (коэффициент Бугера-Ламберта $\alpha > 10^3$ см$^{-1}$) с достаточной эффективностью (коэффициент поглощения $A \geq 0{,}6$);

– для послойного разрушения материала платы в операции прошивки отверстий ∅ 0,3 мм необходимо использовать метод трепанации вдоль их контура на режимах, достаточных для испарения меди ($I_р > 10^7$ Вт/см^2), и деструкции диэлектрика как за счет разрушения химических связей, так и сублимации ($I_р \in 10^4 \div 10^5$ Вт/см^2), что у последнего “охлаждает” стенки реза, предотвращая обугливание связующего вещества;

– необходимость многократного обхода контура вырезаемого отверстия при неизменном размере пучка излучения на поверхности заготовки определяет метод управления интенсивностью облучения – используя ее зависимость от скорости относительного перемещения пучка излучения и заготовки:

$$V_i = \left[W_E\right]^u d_0 \Big/ \rho_i L_u \delta_i , \qquad (3)$$

где $\left[W_E\right]_i^u$ – критическая по испарению плотность энергии теплового источника ($\left[W_E\right]_{Cu}^u \approx 4$ Дж/см^2 и $\left[W_E\right]_{СТЭФ}^u \approx 0{,}1$ Дж/см^2), δ_i – толщина слоя материала, удаляемого за один проход (δ_{Cu} = 25 мкм, $\delta_{СТЭФ}$ = 0,25 мм), ρ_i – плотность (ρ_{Cu} = 8,92 г/см^3 и $\rho_{СТЭФ}$ = 1,8 г/см^3) и L_i – удельная теплота испарения ($L_{иCu}$ = 4,8 кДж/г и $L_{иСТЭФ}$ = 0,59 кДж/г).

Наиболее приемлемым для этой операции можно считать газовый лазер на азоте (N_2), излучение которого имеет длину волны λ = 0,337 мкм (УФ область спектра), поглощается поверхностно медью (α = 10^4 см$^{-1}$) и стеклотекстолитом СТЭФ ($\alpha \approx 10^3$ см$^{-1}$), причем с достаточной эффективностью ($A_{Cu} \approx 0{,}6$ и $A_{СТЭФ} \approx 0{,}7$). Его дополнительным преимуществом можно считать работу на самоограниченных переходах с достижимой мощностью 1 МВт в пичках длительностью 10 нс, частота следования которых достигает 100 кГц, то есть при средней мощности $P_{ср} > 0{,}5$ кВт.

Таким образом, режимы послойного разрушения материала печатной платы при таком управлении интенсивностью в зоне облучения будут отличаться лишь скоростью перемещения луча вдоль контура отверстия (3):

$$V_{Cu} = \frac{4 \times 0{,}003 \times 15000}{8{,}92 \times 4793{,}4 \times 0{,}0025} = 1{,}684 \text{ см/с};$$

$$V_{СТЭФ} = \frac{4 \times 0{,}003 \times 15000}{1{,}8 \times 593 \times 0{,}025} = 6{,}75 \text{ см/с}.$$

При диаметре отверстия связи ∅ 0,3 мм, толщине слоя меди 0,025 мм с каждой стороны листа стеклотекстолита и толщине последнего δ = 1,5 мм время обработки одного отверстия

$$t_{маш} = 2t_{Cu} + \frac{\delta}{\delta_{СТЭФ}} t_{СТЭФ} =$$
$$= \pi d (2/V_{Cu} + \delta/(\delta_{СТЭФ} V_{СТЭФ})) = 0{,}2c,$$

что при соответствующем технологическом обеспечении позволит обрабатывать до 30 отверстий в секунду. Разработанный метод обработки отверстий в платах печатного монтажа [7] успешно реализуется лазерными технологическими установками (ЛТУ) фирмы LPKF [8], LPKF ProtoLaser и LPKF Laser Drill. На рис. 9 показан профиль отверстия, обработанного на одном из них.

Несущественным отличием является то, что рабочим излучением УФ диапазона служила тре-

тья гармоника излучения лазера на YAG: Nd^{+3} (λ = 0,355 мкм), для выделения которой используется нелинейная оптика с достаточно высокими потерями мощности.

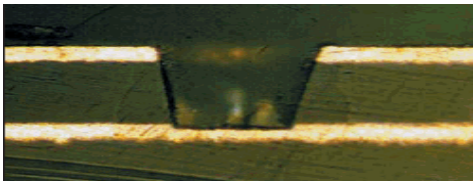


Рис. 9. Профиль отверстия в заготовке печатной платы с послойным разрушением ее слоев.

Режимными средствами также не удалось устранить основной недостаток лазерного вырезания изделий из слюды – ее расслоение по контуру обработки. В соответствии с приведенной концепцией организации операции лазерной обработки слюдяных изделий необходимо, во-первых, избавиться от неуправляемого вида поглощения материалом заготовки лазерного излучения, то есть по границам его слоев. Слюда достаточно прозрачна в диапазоне длин волн излучения от 0,35 до 9,60 мкм, поэтому для устранения формирования объемного теплового источника в теле заготовки необходимо использовать в ЛТУ излучатели УФ или дальнего ИК-диапазона. Из двух типов излучателей, подходящих для операции лазерного вырезания (достаточный уровень мощности, импульсный режим работы с достаточной частотой следования импульсов (более 10 кГц)), а именно лазера на CO_2 модели ЛГИ-50-3 (λ = 10,6 мкм, $P_{ср}$ = 10 Вт, $\nu \in$ 0,1÷15 кГц) и N_2 – лазера ЛГИ-505 (λ = 0,337 мкм, $P_{ср}$ = 20 Вт, $\nu \in$ 0,1÷100 кГц), предпочтительнее последний из-за самостоятельной организации импульсного характера генерации (лазер на самоограниченных переходах), лучших пространственных характеристик пучка излучения, что позволяет острее концентрировать его энергию, и большей фотонной энергии, что позволяет уменьшить удельный вклад энергии и ограничить размер дефектной зоны.

Однако выполнение и этого условия не приводит к полному устранению дефектной зоны за счет существенного снижения производительности операции в связи с тем, что послойное разрушение слюды реализовать практически невозможно из-за неопределенности расположения границ слоев (см. рис. 7) и вынужденного увеличения по этой причине количества проходов. Для устранения этой неопределенности и зависимости результатов операции от случайных факторов разработан и исследован способ контурного разрезания диэлектрических материалов, имеющих слоистое строение, в предварительно обжатом состоянии. С этой целью ранее предпринимались попытки обжима заготовки перед ее обработкой, в том числе лазерным лучом, например накладками с двух ее сторон или обдувом струями газа. Однако эти приемы загромождают рабочую зону, затрудняют доступ пучка излучения к обрабатываемой поверхности и малоэффективны, так как напрягают структуру заготовки вне зоны воздействия инструмента. В предлагаемом способе контурного разрезания диэлектрических материалов [9], имеющих слоистое строение, заготовку *1* перед установкой в позицию II для облучения пучком излучения *2* (рис. 10), сфокусированным линзой *3*, электризуют с поверхности на I позиции, располагая через диэлектрическую прокладку *9* (например, пленка из фторопласта) на подложке *4* с полированной поверхностью (R_z < 1 мкм) из теплопроводного, хорошо отражающего излучение материала (медь, алюминий, серебро и пр.). Для нанесения заряда можно использовать источник коронного разряда. Тогда изолированный стол ЛТУ с подложкой *4* подключают к отрицательной клемме источника тока *8*, с которой также соединяется корпус *5* разрядника. Центральный его электрод *6* несет положительный заряд, который переносится на поверхность заготовки, перемещающейся под разрядником со скоростью *V* перед установкой в позицию II.

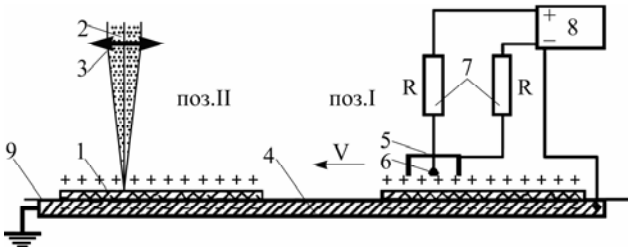


Рис. 10. Схема способа лазерной резки слюды с предварительным ее обжимом.

Для материала с высокими диэлектрическими свойствами, находящегося в слабоионизированном воздухе, время удержания заряда достигает нескольких часов, поэтому при перемещении заготовки на II позицию силы обжатия сохраняются. При испарении материала эти силы препятствуют его расслоению, что позволяет получать изделия повышенного качества. Попутно в таком устройстве решена задача установки и закрепления заготовки во время ее обработки, поэтому подложка должна иметь высокое качество поверхности и хорошо отражать излучение. Применение прокладки *9* из диэлектрического материала, который не разрушается пучком излучения (фторопласт при нагревании просветляется до прозрачного состояния), предотвращает стекание разряда с поверхности у кромки изделия и исчезновение сжимающей силы. При по-

вышенной шероховатости поверхности между нижней поверхностью заготовки и поверхностью подложки образуется зазор, равный R_z, который пробивается ввиду малости диэлектрической проницаемости воздуха по сравнению с диэлектриком и с переносом заряда «-» на нижнюю сторону заготовки. При этом сила сжатия слоев увеличивается, так как уменьшается на величину зазора расстояние между противоположными зарядами, однако снимается сила прижима заготовки к подложке, что недопустимо.

Практическая реализация этого метода обработки была осуществлена при лазерном раскрое слюды ($E_{пр} = 2 \cdot 10^8$ В/м; $\varepsilon_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; $\varepsilon = 7$) толщиной 50 мкм излучением CO_2-лазера ЛГИ-50-3 (λ = 10,6 мкм, P = 15 Вт). Расчетное значение силы обжима для приведенных выше величин F_i = 240 Н/см^2 ≈ 24 кГ/см^2. При таких усилиях прижима удалось получить качественные резы (без расслоения кромок) за один проход со скоростью раскроя V = 2 м/мин (рис. 11). Разработанная технология является единственным промышленным способом резки слюды.

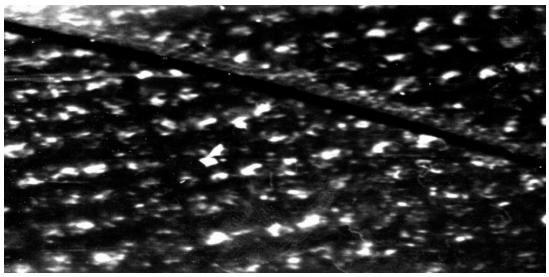


Рис. 11. Рез в заготовке из слюды (δ = 0,05 мм) после лазерной обработки в обжатом состоянии.

Обсуждение и заключение

При размерной обработке слоистых материалов (сверление, вырезание окон, контуров) натурального и искусственного происхождения возникают определенные трудности получения качественных результатов из-за анизотропности их структуры и свойств как в пределах каждого слоя, так и в пределах толщины заготовки. К недостаткам лазерной обработки можно отнести оплавление стенок реза, формирование дросса и грата, расслоение материала. Гибкость лазерного луча как инструмента позволяет добиться некоторого улучшения результатов технологической операции за счет оптимизации режима обработки, основанной на оперативном его изменении в соответствии со свойствами компонентов слоистого или композиционного материала. Однако кардинальное улучшение результатов обработки достигается за счет оптимизации технологической схемы операции, что подразумевает не только выбор порядка, количества и содержания ее переходов, но и обоснованного, и рационального подбора излучателя по длине волны излучателя и режима его работы. Принципиальным при этом является соответствие длины волны выбранному механизму разрушения каждого компонента материала, например послойному или взрывообразному его испарению. При первом варианте разрушения и удаления материала создается возможность приспособления режима обработки каждого слоя к его свойствам, однако инертность реакции излучателя на управление режимом генерации, а также необходимость поддержания неизменными пространственные характеристики пучка излучения могут быть преодолены воздействием на режим облучения, например скоростью относительного перемещения инструмента и заготовки. Определенным резервом повышения качества технологической операции являются приемы и средства не режимного воздействия на процесс обработки, в том числе привлечение дополнительных видов энергии, препятствующих проявлению тех или иных деструктивных факторов.

На основании полученных результатов, умозаключительных и экспериментальных, можно сделать следующие выводы.

1. Слоистые материалы, включая композиционные структуры, могут успешно обрабатываться (разрезаться, фрезероваться и сверлиться) пучком лазерного излучения путем испарения, плавления или хрупкого разрушения благодаря природной гибкости инструмента и оптимальной организации технологических операций.

2. Экспериментальные исследования показали, что достаточное качество обработки достигается при определенных принципах организации операций, главными из которых являются:

- послойное разрушение материала на режимах, соответствующих свойствам каждого слоя;
- исключение объемного механизма разрушения подбором соответствующего типа инструмента (длины волны излучения) или воздействием на поглощающие свойства поверхности заготовки (и ее слоев);
- управление режимом обработки в каждом переходе технологической операции рекомендуется выполнять без воздействия на режим генерации лазера, чтобы сохранить неизменными размеры пучка излучения в зоне обработки и обеспечить оперативность изменения режима обработки.

3. Эффективные средства достижения требуемого качества лазерной обработки слоистых материалов основаны либо на исключении источника их нежелательной деструкции (обычно вдоль плоскостей спайности слоев), например заменой режима испарительного вида разруше-

ния на режим плавления, либо на применении средств, препятствующих вредному воздействию продуктов испарения на обрабатываемое изделие.

ЛИТЕРАТУРА

1. Котляров В.П., Бобылев А.Г., Анякин Н.И., Иващенко А.Н. О возможности лазерной резки слюды. *Сб.: Лазерная технология.* Вильнюс: Институт физики АН Лат.ССР. 1988, (5), 65–70.
2. http://plastics.ua/viscom/products/plast/akp/
3. *Welding, cutting and drilling with light. LASAG industrial-lasers*. Thun Switzerland, 2007.
4. Введенов А.А., Гладуш Г.Г. *Физические принципы при лазерной обработке материалов*. М: Энергоиздат, 1985. 208 с.
5. Котляров В.П. *Технологія лазерної обробки (операції розмірної обробки).* Ніжин: НДУ ім. М. Гоголя, 2010. С. 53.
6. Анякін М.І. *Основи розробки технологічних засобів підвищення ефективності лазерної обробки.* Автореф. дис. докт. техн. наук. Київ, 2010.
7. SU 1125872 B23K 26/00 1983.02.13, Котляров В.П., Анякин Н.И. Способ лазерной пробивки отверстий.
8. Петров М. Лазерная обработка материалов в электронике. *Сб.: Компоненты и технологии.* 2000, (10), 35–42.
9. UA 67157 B23K 2012.02.10, Котляров В.П., Гніліцький Я. *Метод лазерної обробки шаруватих діелектриків.*

Поступила 11.03.12

Summary

The article deals with the problems on quality of laser machinig of workpieces from the laminates of natural and artificial origin (micas, thermoplastics and thermosetting plastics, foiled sheets and composite). The basic disadvantages of laser machining operations (contour excision and sewing of openings) are material delamination at the edges of treated workpieces, melting and destruction of the latter. Reasons for their occurrence are nonoptimal conditions of irradiation and modes of machining, the selected mechanism of destruction of the workpiece material in the applied technological schemes of operations. Theoretical and experimental studies of the machining process of various laminates allowed us to formulate and realize high-quality machining principles. The modes and results of machining of work pieces from mica, foiled sheets and composites are described.

Corrosion protection of electrodeposited multilayer nanocomposite Zn-Ni-SiO_2 coatings

Yathish Ullal, A. Chitharanjan Hegde

Electrochemistry Research Laboratory, Department of Chemistry,
National Institute of Technology Karnataka, Surathkal, Srinivasnagar-575 025, India,
e-mail: hegdeac@rediffmail.com

Multilayer nanocomposite coatings of Zn-Ni-SiO_2 were deposited galvanostatically on mild steel (MS) from Zn-Ni bath, having Zn^{+2} and Ni^{+2} ions and uniformly dispersed nano-SiO_2 particles. The corrosion characteristics and properties of multilayered nanocomposite (MNC) coatings were evaluated by electrochemical polarization and impedance methods. Such deposition conditions as, bath composition, cyclic cathode current densities (CCCD's) and number of layers were optimized for peak performance of coatings against corrosion. A significant improvement in the corrosion performance of MNC coatings was observed when a coating was changed from a monolayer to multilayer type. Corrosion rate (CR) of MNC coating decreased progressively with number of layers up to an optimal level, and then started increasing. The increase of CR at a higher degree of layering is attributed to diffusion of layers due to a very short deposition time, failing to give the enhanced corrosion protection. The formation of layers, inclusion of silica particle in MNC coating matrix were confirmed by SEM and XRD study. At optimal current densities, i.e. at 3.0–5.0 A/cm^2, the Zn-Ni-SiO_2 coating having 300 layers, represented as $(Zn\text{-}Ni\text{-}SiO_2)_{3.0/5.0/300}$ is found to be about 107 times more corrosion resistant than a monolayer Zn-Ni-SiO_2 coating, developed from the same bath for the same time. The reasons responsible for the extended corrosion protection of MNC Zn-Ni-SiO_2 coatings, compared to corresponding monolayer Zn-Ni and (Zn-Ni-SiO_2) coatings were analyzed, and results were discussed.

УДК 541.13

INTRODUCTION

Electrochemical deposition of metals and alloys is an integral process for the obtaining of nanosized features. Electrodeposition, electroless deposition, and displacement reactions used to deposit metals, alloys, and metal-matrix composite materials are controlled by electrochemical reactions. Electrochemically prepared nanomaterials are characterized by at least one dimension in the nanometer range, include nanostrutured thin-film multilayers, nanowires, nanowires with nanometric layers, nanotubes, nanosize particles embedded into metal matrices. Owing to the nanometric nature of the structure, the physical properties of nanomaterials can be significantly different from bulk materials having the same composition. Electrodeposition relates to the reduction of metal ions with an impressed current (or potential). In contrast, electroless and displacement processes occur without an impressed current (or potential). Magnetic compositionally modulated multilayered thin films and nanowires are typical examples of electrodeposited nanostructured materials [1]. Electrochemical deposition has appeared not only as a cost-effective alternative to vapor-deposition methods for thin films, but also as an atvantageous method for nanotechnology to deposit nanostructured layers onto irregular substrates and into deep recesses, enabling unique materials such as nanotubes and wires to be manufactured.

A new type of coating systems, the so-called compositionally modulated multilayer (CMM) alloy coatings, or alternatively, cyclic multilayer alloy (CMA) coatings has gradually became of interest amongst researchers, because these layered-structure coatings possess improved properties or novel phenomenon such as increased mechanical strength, micro-hardness, giant magneto resistance and corrosion resistance. CMM coatings consist of a large number of thin laminar deposits of metal/alloy layers, and each layer has its own distinctive role in achieving the preferred parameters. These multilayered or layer-by-layer deposits have attracted the attention of both the scientific and engineering communities due to their widespread applications. One of the first examples of CMMs was demonstrated by Blum in 1921, when alternate Cu and Ni layers, tens of microns thick, were deposited from two different electrolytes. The resulting Cu/Ni multilayer improved the tensile strength of the electrodeposits compared to elemental copper deposits [2]. Today, CMM materials that are of interest in other systems include not only mechanical properties [3–4] (e.g., fracture and tensile strength, hardness) but also magnetic and corrosion properties [5–7]. Among the various methods for producing metallic nanocomposite coatings, electrodeposition technique seems to be the most convenient, and today it meets the requirements of many new materials with improved properties. Further, the process design of

© Yathish Ullal, A. Chitharanjan Hegde, Электронная обработка материалов, 2013, **49**(2), 73–79.

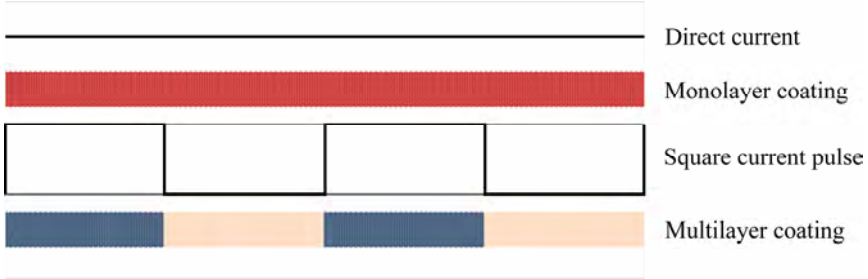


Fig. 1. Current pulses used for deposition of monolayer (direct current) and multilayer (pulsed current) coatings.

electrodeposition is guided by end applications and its corrosion protection behavior.

Generally, the corrosion resistant coatings on mild steel are represented by zinc based coatings. Although zinc coatings provide excellent corrosion protection, there is an increasing necessity for its improvement. Several methods are tested and proven to enhance the corrosion protection of normal Zn coating, like alloying with Ni. Fe, Co, Mn metals [6–8]. The corrosion performance of monolayer Zn-M (where M = Fe, Ni, Co and less commonly Mn) coatings have been improved substantially by CMA coating technique. Several reports are available for CMA Zn-M alloy coatings [6–9]. Fei et.al. have deposited CMA Zn-Fe coatings galvanostatically, and observed that they exhibit better corrosion protection than corresponding monolayer alloys. Venkatakrishna et.al, have reported the improved corrosion performance of CMA Zn-Co coatings compared to monolayer coatings. Chawa et.al. [10] reported the corrosion resistance of Zn-Co CMA coatings from zinc sulphate and nickel sulphamate baths demonstrating its better corrosion resistance, compared to monolithic Zn-Co coatings of similar thickness. Recently, Liao et al. [11–13] have studied both CMA coatings of Zn/Zn-Fe and only Zn-Fe systems. Kirilova et al. [14–15] reported CMA coatings of Zn-Co from single bath technique (SBT). Thangaraj et al. optimized a chloride bath for the production of Zn-Fe CMA coatings over MS, and showed that coating were found to have ~ 45 times better corrosion resistant than monolithic Zn-Fe coatings of the same thickness [9].

Deposition of many Zn-based composite coatings, such as Zn–TiO_2, Zn–Al_2O_3, Zn–yttria-stabilized zirconia, Zn–Ni–SiC, Zn–SiO_2 has been reported and their corrosion resistance was evaluated and results were found to be encouraging [16–17]. Experimental studies revealed that these coatings offer improved corrosion resistance in comparison with pure zinc coating. Though improvement in corrosion resistance of CMA coatings of Zn-M alloys were widely reported, very little was done with regard to optimization of the deposition condition of multilayered composite coatings. In the light of development of Zn-based composite coatings and multilayer coatings of Zn-Ni alloys, it has been tried to develop multilayer composite coatings of Zn-Ni. i.e. Zn-Ni-SiO_2 composite, by addition of nanosized SiO_2 particles into the electrolytic bath of Zn-Ni. Deposition conditions and bath compositions were optimized for production of MNC on MS for peak performance against corrosion. Experimental studies have been used to optimize the deposition conditions for peak performance of the coating against corrosion, and to analyze the factors responsible for enhanced corrosion protection. Electroplates were examined using SEM and XRD, and results were discussed.

1. EXPERIMENTAL METHODS

A Zn-Ni alloy bath was prepared using analytical grade reagents and deionized water. The composition of the bath used in the present study is: $NiSO_4.6H_2O$ 100g/L, $ZnSO_4.7H_2O$ 100g/L, sodium acetate trihydrate 75g/L, citric acid 2g/L and thiamine hydrochloride 0.5g/L. The bath pH was maintained at 3.0 ± 0.05 and adjusted using dil. H_2SO_4 and dil. NaOH. All depositions were accomplished over MS panels over known active surface area (25 mm × 30 mm). The optimization of plating parameters for deposition of CMA Zn-Ni coatings was reached by the method reported in [7–9]. The computer controlled DC Power Analyzer (N6705, Agilent Technologies) was used as a power source to develop the multilayer coating from single electrolytic bath. The compositional modulation in alternate layers was affected by pulsing the current. The present study is aimed at modulation in composition using square current pulses, shown in Fig. 1. The Zn-based composite coatings were electrodeposited by adding a fixed quantity (5 g/L) of commercial grade SiO_2 nanopowder (Sigma Aldrich). Zn-Ni bath after stirring with silica powder for 24 h (for homogenization) was used for electroplating. Later, depositions were carried out under steady conditions of agitation, using a circulation pump to avoid settling down of the composite particles due to gravity. The composition and deposition conditions were optimized by conventional Hull cell method [18].

Monolayer Zn-Ni-SiO2 coatings were developed at different c.d.'s and their corrosion resistances were evaluated in 5% NaCl solution, as a typical corrosion medium. All coatings were plated onto

polished MS during 10 min (~ 20 µm thickness), for comparative purposes. After air drying the electroplated coatings were subjected to electrochemical corrosion tests using potentiostat/galvanostat (VersaStat-3, Princeton Applied Research). All potentials expressed in this work are measured with referring to saturated calomel electrode (SCE). The formation of MNC coatings was confirmed using Scanning Electron Microscopy (SEM, JEOL 6380 LA). The X-ray diffraction (XRD) study was used to analyze the phase structure of the deposits in alternate layers of nanocomposite coatings. MNC coatings with alternate layers of alloys having different composition are represented conveniently as: $(Zn\text{-}Ni\text{-}SiO_2)_{1/2/n}$ (where 1 and 2 indicate the cyclic cathode current density (CCCD's) and 'n' is the number of layers formed during total plating time. i.e. 10 min).

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1 Deposition of monolayer Zn-Ni coatings

Monolayer Zn-Ni alloy coatings were electrodeposited from the optimized bath using direct current (DC) without pulsating the cathode current. i.e., between c.d. 1.0 to 5.0 A/dm^2. The deposits were found to be bright and uniform and their corrosion characteristics were studied, It was observed that at c.d. = 3.0 A/dm^2, the monolayer Zn-Ni alloy was found to be more resistant to corrosion.

2.2 Deposition of monolayer Zn-Ni-SiO$_2$ coatings

A known quantity of SiO_2 (5 g/L) is dispersed into the optimized Zn-Ni bath. Similarly, monolayer Zn-Ni-SiO_2 composite coatings were developed from the bath at different c.d.'s using DC without modulation in composition over wide range of c.d.; and their corrosion behaviors were evaluated. The composite coatings were also studied for their composition, hardness and corrosion behavior, and are reported in Table 1. It shows the wt. % Ni in the composite coatings developed at different c.d.'s, in comparison with that in the monolayer Zn-Ni alloy coating (given in the parenthesis). It may be observed that monolayer coatings are harder than the corresponding binary alloy coating. It occurs due to the added mechanical strength to the coatings, caused by the embedded SiO_2 nanoparticles into the metal matrix. Further, the corrosion resistance of monolayer nanocomposite coatings is found to be slightly higher than that of Zn-Ni alloy. The improved corrosion resistance of the monolayer composite coatings may be attributed to the combined effect of its increased nickel content and presence of silica particles. [20] The silica particles are considered to act as the barriers for electron movement in corrosion process.

2.3 Deposition of multilayer nano-composite Zn-Ni-SiO$_2$ coatings

It is well known that in the case of electrodeposited Zn-Ni alloys a small change in the Ni content results in significant changes in properties, due to the change in phase structure, and many experimental investigations has supported this behavior [6–8]. Precise control of CCCD's, allows the development of layered coating with different compositions. It eventually leads to coatings with improved functional properties. Accordingly, to begin with, multilayer nanocomposite (MNC) Zn-Ni-SiO_2 coatings with 10 layers (5 sets each) at different CCCD's were developed and their corrosion protection efficiency was evaluated. A total of 10 layers have been arbitrarily taken for the comparison purpose. MNC Zn-Ni-SiO_2 coatings at different CCCD's combinations were developed, i.e. at 2.0/5.0 and 3.0/5.0 A/dm^2.

2.3.1 Optimization of CCCD's for nano-composite Zn-Ni-SiO$_2$ coatings

Among many combinations of CCCD's tried, the coatings developed with difference of 3.0 A/dm^2 and 2.0 A/dm^2 between C.D's were found to be more encouraging. In an effort to increase further the protection efficiency of MNC coatings multilayer coatings have been made in the range of 2.0–5.0 A/dm^2 and 3.0–5.0 A/dm^2 as CCCD's.

2.3.2 Optimization of the number of layers in multilayer coatings

Generally, improvement in the properties of electrodeposited multilayer coating depends upon a variety of factors, such as a choice of electrolyte, bilayer number and thickness of each layer. Accordingly, the corrosion performance of multilayer coatings can also be increased substantially by increasing the number of layers (usually up to an optimal limit), with no loss in demarcation between each layers. Therefore by selecting 2.0/5.0A/cm^2 and 3.0/5.0A/cm^2 as two sets of CCCD's, CMA Zn-Ni alloy and MNC Zn-Ni-SiO_2 coatings were developed with different number of layers. i.e. 20, 60,120,300 and 600 layers, for the comparative purposes. Tafel's extrapolation methods were used for determination of the corrosion potential, corrosion current density, i_c and corrosion rate, and are reported in Table 2.

It may be observed that the CR's of the coatings decreased progressively up to 300 layers in each set of CCCD's, and then started increasing to a higher number of layers. i.e. to 600 layers. The MNC coatings having $(Zn\text{-}Ni\text{-}SiO_2)_{3/5/300}$ configuration exhibited the least CR and has been taken as optimal con-

Table 1. Corrosion data and deposit characters of monolayer Zn-Ni-SiO_2 coatings at different current densities

Current density A/dm^2	Wt. % of Ni	Vickers hardness V_{200}	E_0 vs. SCE (volts)	i_c (μA/cm^2)	CR × 10^{-2} (mmy^{-1})
2.0	1.8 (1.1)	155	-1.015	9.69	14.34
3.0	2.3 (1.6)	170	-1.030	7.35	11.83
4.0	2.9 (2.1)	200	-1.038	8.74	13.93
5.0	3.5 (2.4)	210	-1.039	10.44	15.44

Table 2. Relative account of CR's of monolayer and multilayer coatings under different conditions of layering

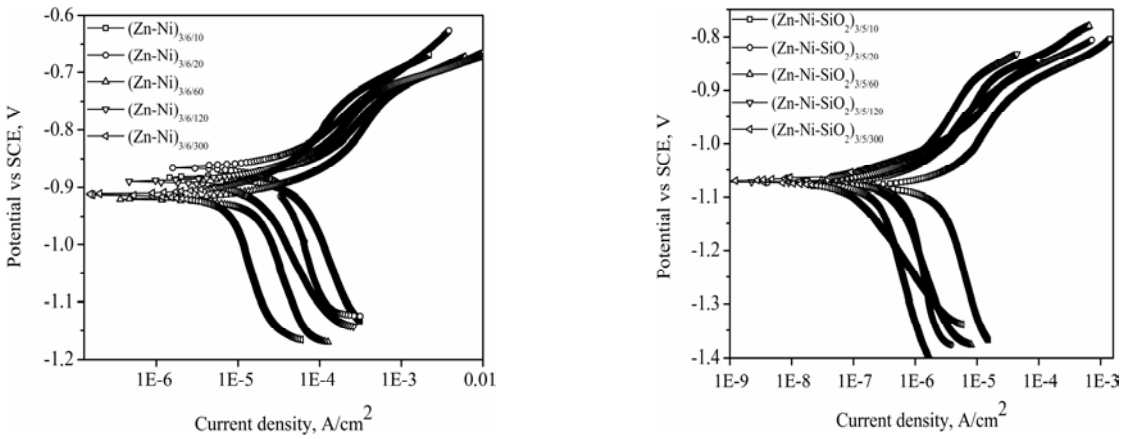
Coating configuration	Number of layers	E_0 vs. SCE (volts)	i_c (μA/cm^2)	CR × 10^{-2} (mmy^{-1})
Monolayer (Zn-Ni) alloy	–	-1.005	12.23	18.08
Monolayer (Zn-Ni-SiO_2) alloy	–	-1.030	7.35	11.83
CMA $(Zn\text{-}Ni)_{2/5}$	10	-0.881	10.2	13.6
	20	-0.864	9.46	12.6
	60	-0.919	7.42	9.88
	120	-0.889	4.97	6.62
	300	-0.911	0.92	1.22
	600	-0.919	8.87	11.8
MNC$(Zn\text{-}Ni\text{-}SiO_2)_{2/5}$	10	-1.048	3.744	5.53
	20	-1.050	2.019	2.98
	60	-1.053	1.646	2.43
	120	-1.049	1.148	1.69
	300	**-1.049**	**0.256**	**0.37**
	600	-1.030	7.371	10.89
MNC $(Zn\text{-}Ni\text{-}SiO_2)_{3/5}$	10	-1.081	3.061	4.53
	20	-1.073	1.495	2.20
	60	-1.072	1.251	1.84
	120	-1.072	0.419	0.62
	300	**-1.072**	**0.071**	**0.11**
	600	-1.082	6.490	9.60

figuration. It may also be noted even in CMA $(Zn\text{-}Ni)_{2/5}$ coatings, the CR decreased with an increase in a number of layers and reached its optimal value of 300 layers, shown in Table 2. The decrease CR at a higher degree of layering may be attributed to very short relaxation time for metal ions to set free from the effect of c.d., failing to bring clear demarcation between the layers [19]. Potentiodynamic polarization behavior of multilayer Zn-Ni alloy and MNC (Zn-Ni-SiO_2) coatings is given in Fig. 2a & 2b, respectively. The corrosion data given in Table 2 reveals that $(Zn\text{-}Ni\text{-}SiO_2)_{2/3/300}$ with 300 layers shows about 107 times higher corrosion resistance than a monolayer (Zn-Ni-SiO_2) coating, and it is 11 times higher corrosion resistant than even CMA (Zn-Ni) alloy coating.

The corrosion data on a monolayer and multilayer Zn-Ni-SiO_2 coatings in comparison with the data on the monolayer and multilayer Zn-based alloy coatings are given in Table 2. The potentiodynamic polarization behaviors of the monolayer and multilayer Zn-Ni-SiO_2 coatings are shown in Fig. 3a. The shift in i_{corr} value towards lower c.d. side indicates that the corrosion protection efficiency increases as coating changes from a monolayer to multilayer type. Decrease in corrosion rate at higher degree of layering may be explained through the electrochemical impedance study, using AC signal of small amplitude (±10 mV). The corresponding Nyquist diagrams, shown in Fig. 3b reveal that the polarization resistance of the coatings increases in the order of $(Zn\text{-}Ni\text{-}SiO_2)_{3/5/300}$ > $(Zn\text{-}Ni\text{-}SiO_2)_3$ > $(Zn\text{-}Ni)_3$. The impedance data points corresponding to MNC $(Zn\text{-}Ni\text{-}SiO_2)_{3/5/300}$ coating is modeled into an equivalent electrical circuit using $Z_{simpwin}$ software (interfaced with the instrument) and is shown in Fig. 4. It may be observed that circuit elements like solution resistance (R_s), electrical double layer capacitor (C_{dl}) and charge transfer resistance, R_{ct} follows almost *Randles circuit* with an additional constant phase element (CPE), may be owing to an additional capacitor due to layering.

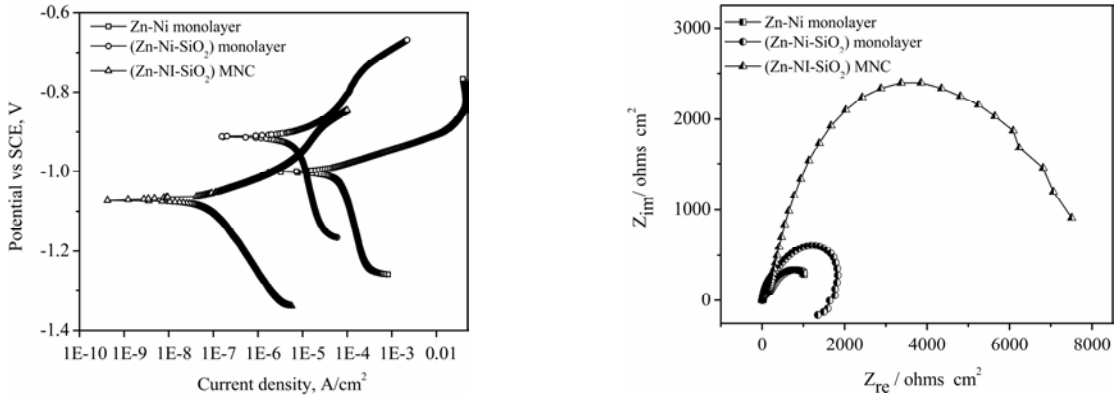
2.4 X-ray Diffraction Study

X-ray diffraction patterns of Zn-Ni alloy coatings developed at different c.d.'s used to produce their multilayer coatings are shown in Fig. 5a. At 2.0 A/dm^2 and 3.0 A/dm^2, γ-phase of the alloy and Zn_{101} peaks is predominant. In the case of deposits obtained at 5.0 A/dm^2 and 6.0 A/dm^2, a clear sup-



(a) (b)

Fig. 2. Potentiodynamic polarization curves of (a) CMA Zn-Ni alloys and (b) MNC (Zn-Ni-SiO_2) at different degree of layering.



(a) (b)

Fig. 3. Comparison of potentiodynamic polarization behaviors (a), and Nyqiust behaviors (b), of monolayer (Zn-Ni), (Zn-Ni-SiO_2) and MNC (Zn-Ni-SiO_2) coatings (all under optimal conditions).

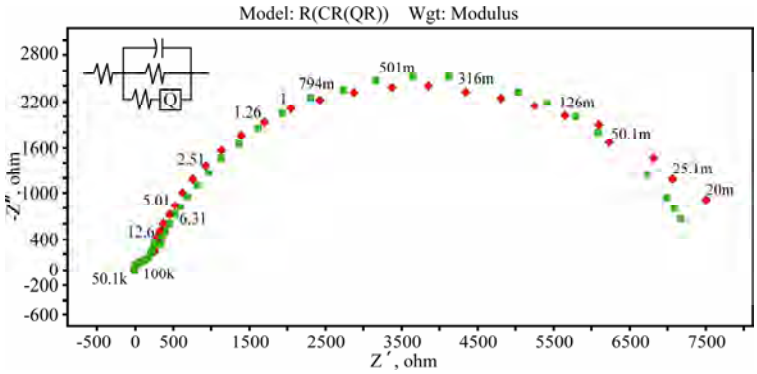
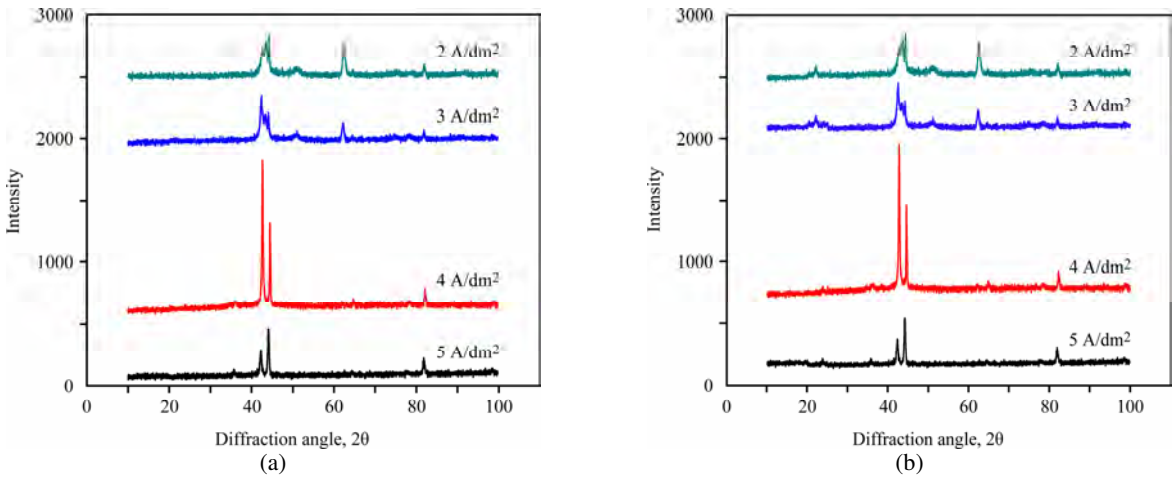
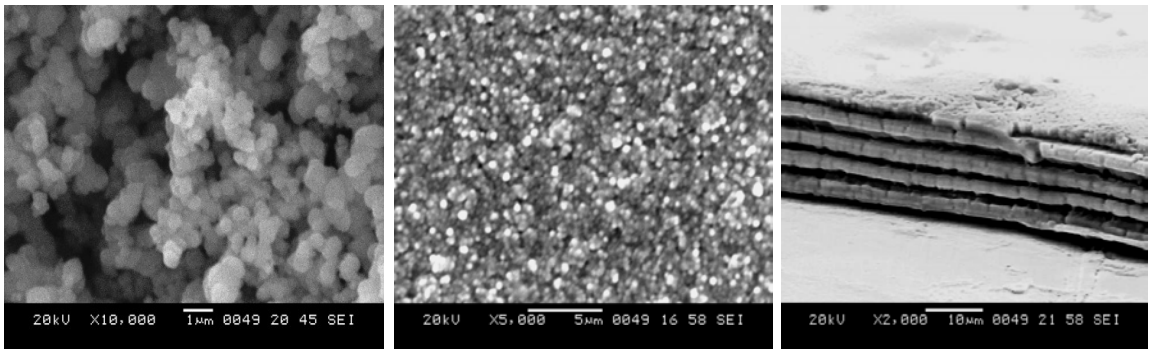


Fig. 4. Equivalent circuit modeling for Nyquist plot of MNC Zn-Ni-SiO_2 coating using $Z_{simpwin}$ software.



(a) (b)

Fig. 5. Powder X-ray diffraction patterns of (a) monolayer Zn-Ni alloy and (b) monolayer Zn-Ni-SiO_2 composite coating.



(a) (b) (c)

Fig. 6. SEM images of (a) SiO_2 nano powder; (b) surface morphology (Zn-Ni-SiO_2) showing SiO_2 particles and (c) cross section of MNC coatings of (Zn-Ni-SiO_2) having 10 layers.

pression of γ-phase may be observed, with appearance of two new $Zn_3Ni_{22\ (006)}$ and Zn_{102} phases. This evidences to the influence of the c.d., and hence the nickel content of the alloy on a phase structure of the alloy in the individual layers.

The deposition of an alloy coating with an individual layer thickness in nano/micrometric level is responsible for the improved corrosion resistance. In the case of Zn-Ni-SiO_2 nanocomposite coatings, as shown in Fig. 5b, the presence of SiO_2 in the coating matrix is indicated by low intensity peak that appeared at a reflection angle, 2θ in the range of 20–25º, irrespective of the c.d. at which they are deposited. Hence, it may be inferred that the phase structure of the nanocomposite coating remains unaltered with c.d. It indicates that the phase structure of the MNC caused only by silica is not altered by deposition parameters like c.d., and concentration. Further, the improved hardness and corrosion behavior of the MNC coatings is due to the inclusion of silica partials in the layered structures of the coatings [20].

2.5 Scanning Electron Microscopy Study

The surface morphology and cross sectional view of electrodeposited MNC coatings of (Zn-Ni-SiO_2), as examined under SEM is shown in Fig. 6. Spherically shaped particles in Fig. 6a show nano/submicron size of the silica particles used in the present study. Fig. 6b is the surface morphology of electroplated monolayer (Zn-Ni-SiO_2) coating, demonstrating the occlusion of silica particles into the coating. In Fig. 6c, the cross section SEM image of MNC (Zn-Ni-SiO_2) with 10 layers coated on mild steel is shown. The layers with different composition/phase have appeared with clear contrast. The bright regions represent layers of one composition and the dark regions represent another set of layers.

CONCLUSIONS

• An electrolytic bath has been optimized for the deposition of Zn-based alloy composite coating on MS in terms of its bath composition and operating parameters.

• Zn-Ni-SiO_2 can be electroplated successfully onto MS by dispersing SiO_2 particles into Zn-Ni bath using proper bath ingredients.

• The corrosion resistance of the monolayer Zn-Ni-SiO_2 composite coatings can be improved with multilayered coating technique by optimizing CCCD's and number of layers.

• The analysis of electroplates confirmed the incorporation of SiO_2 nanoparticles in the coating matrix, supported by SEM and XRD studies.

• Under optimal conditions, the MNC Zn-Ni-SiO_2 coatings are found to be about 107 times higher corrosion resistant than the monolayer Zn-Ni-SiO_2 coatings, which are about 1.5 times higher corrosion resistant than the monolayer Zn-Ni alloy coatings.

• Decrease in CR at higher degree of layering is attributed to less relaxation time for redistribution of metal ions in the diffusion layer during plating.

• The constant low intensity peaks corresponding to SiO_2, observed in each c.d.'s confirm that its phase structure is not altered by deposition parameters like c.d., concentration. Hence, the improved hardness and corrosion behavior of the MNC coatings are due to the inclusion of silica partials in the lattice structure.

ACKNOWLEDGEMENTS

The first author thanks the National Institute of Technology Karnataka (NITK), Surathkal, India for the financial support in the form of Research Fellowship for carrying out this research.

REFERENCES

1. Bicelli L.P., Bozzini B., Mele C. and D'Urzo L. A Review of Nanostructural Aspects of Metal Electrodeposition. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2008, **3**, 356–408.
2. Blum W. The Structure and Properties of Alternately Deposited Metals. *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 1921, **40**, 307–320.
3. Foecke T. and Lashmore D. Mechanical-behavior of Compositionally Modulated alloys. *SCR. Metall. Mater.* 1992, **27**, 651–656.
4. Menezes S. and Anderson D. Wavelength-property Correlation in Electrodeposited Ultrastructured

Cu-Ni multilayers, *J. Electrochem. Soc*. 1990, **137**, 440–444.
5. Schwarzacher W. and Lashmore D.S. Giant Magnetoresistance in Electrodeposited Films. *IEEE Trans. Magn*. 1996, **32**, 3133–3153.
6. Fei Jing-yin and Wilcox G.D. Electrodeposition of Zinc–nickel Compositionally Modulated Multilayer Coatings and their Corrosion Behaviours. *Surf. Coat. Technol.* 2006, **200**, 3533–3539.
7. Kirilova I and Ivanov I. Corrosion Behaviour of Zn–Co Compositionally Modulated Multilayers Electrodeposited from Single and Dual Baths. *J. Appl. Electrochem.* 1999, **29**, 1133–1137.
8. Venkatakrishna K. and A. Chitharanjan Hegde. Electrolytic Preparation of Cyclic Multilayer Zn–Ni Alloy Coating Using Switching Cathode Current Densities. *J. Appl. Electrochem.* 2010, **40**, 2051–2059
9. Thangaraj V., Ravishankar K., A. Chitharanjan Hegde. Surface Modification by Compositionally Modulated Multilayered Zn–Fe Alloy Coatings. *Chin. J. Chem*. 2008, **26**, 1–10.
10. Chawa G., Wilcox G.D. and Gabe D.R. Compositionally Modulated Zinc Alloy Coatings for Corrosion Protection. *Trans. Inst. Met. Finish*. 1998, **76**, 117–120.
11. Liao, Y., Gabe, D.R. and Wilcox, G.D. A Study of Zinc-iron Alloy Electrodeposition Using a Rotating Cylinder Hull Cell. *Plat. Surf. Finish*. 1998, **85**(3): 60–66.
12. Liao Y., Gabe D.R. and Wilcox G.D. Microstructural Morphology of Zn-Fe Alloy Electrodeposited Coatings. *Plat. Surf. Finish*. 1998, **85**(8), 62–66.
13. Liao Y., Gabe D.R. and Wilcox G.D. Multilayer Composition-modulated Deposits of Zn-Fe Alloy. *Plat. Surf. Finish*. 1998, **85**(9), 88–91.
14. Kirilova I., Ivanov I. and Rashkov St. Anodic Behaviour of One and Two-layercoatings of Zn and Co Electrodeposited from Single and Dual Baths. *J. Appl. Electrochem*., 1998, **28**(6), 637–643.
15. Kirilova I., Ivanov I. and Rashkov St. Anodic Behaviour of Composition Modulated Zn-Co Multilayers Electrodeposited from Single and Dual Baths. *J. Appl. Electrochem*. 1998, **28**, 1359–1363.
16. Boshkova N., Tsvetkova N., Petrov P., Koleva D., Petrov K., Avdeev G., Tsvetanov Ch., Raichevsky G., Raicheff R. Corrosion Behavior and Protective Ability of Zn and Zn–Co Electrodeposits with Embedded Polymeric Nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 2008, **254**: 5618.
17. Khan T.R., Erbe A., Auinger M., Marlow F. and Rohwerder M. Electrodeposition of Zinc–silica Composite Coatings: Challenges in Incorporating Functionalized Silica Particles into a Zinc Matrix. *Sci. Technol. Adv. Mater*. 2011, **12**, 55005.
18. Parthasaradhy N.V. *Practical Electroplating Handbook*. New Jersey, Simon and Schuster Englewood Cliffs 1989.
19. Nasser Kanani. *Electroplating: Basic Principles, Processes and Practice*. Berlin, Elsevier Ltd, Germany, 2006.
20. Huan-Yu Z., M. Zhong An. Electrodeposition of Zn–Ni–Al_2O_3 Nanocomposite Coatings under Ultrasound Conditions. *J. Alloy Compd.* 2008, **459**, 548.

Received 19.03.12
Accepted 09.04.12

Реферат

Многослойные нанокомпозитные покрытия из Zn-Ni-SiO_2 осаждались гальваностатическим методом на низкоуглеродистую сталь (НС) из ванны с Zn-Ni в присутствии $Zn^{+2}Ni^{+2}$ ионов и равномерно диспергированных нано-SiO_2 частиц. Коррозионные характеристики и свойства многослойных нанокомпозитных (МНК) покрытий оценивались электрохимической поляризацией и методом импедансов. Условия осаждения такие, как состав ванны, циклическая плотность катодных токов (ЦПКТ) и количество слоев были оптимизированы с целью получения максимально коррозионностойких покрытий. Значительное улучшение антикоррозийных свойств многослойных нанокомпозитных покрытий наблюдалось при замене монослойных покрытий на многослойные. Скорость корродирования (СК) МНК покрытий уменьшалась поступательно в соответствии с количеством слоев до оптимального уровня, а затем начинала увеличиваться. Увеличение СК на более высоком уровне наслаивания связано с диффузией слоев из-за короткого времени осаждения и невозможности создания антикоррозийной защиты. Формирование слоев, включения силиконовых частиц в матрице МНК покрытий было подтверждено с помощью SEM и XRD анализов. При оптимальных значениях плотности тока, то есть 3,05–5,0 А/см^2, покрытие из Zn-Ni-SiO_2 состоящее из 300 слоев, обозначенных как (Zn-Ni-SiO_2)$_{3.0/5.0/300}$, в 107 раз превосходит по антикоррозийности монослойное покрытие из Zn-Ni-SiO_2, образованное в той же самой ванне и за то же время. Причины увеличенной защиты от коррозии МНК покрытий из Zn-Ni-SiO_2 по сравнению с соответствующими монослойными покрытиями из Zn-Ni и (Zn-Ni-SiO_2) проанализированы и результаты описаны.

Effects of electrochemical boriding process parameters on the formation of titanium borides

A. Kilic, G. Kartal, M. Urgen, S. Timur

Istanbul Technical University,
Department of Metallurgical and Materials Engineering,
34469 Maslak-Istanbul, Turkey, e-mail: timur@itu.edu.tr

In this study, the boriding of titanium via molten salt electrolysis was investigated in borax based electrolyte at various current densities (50–700 mA/cm^2), temperatures (900–1200°C) and process durations (1 min to 4 h). Thin film XRD results revealed that two main titanium boride phases TiB_2 and TiB was formed even after 1 minute of process time. Scanning electron microscopy (SEM) images conducted on the cross–sections demonstrated a bilayer boride structure composed of a continuous uniform TiB_2 phase and TiB whiskers that grew below the TiB_2 layer toward the substrate. Dependence of boride layer thickness and morphology on the process parameters was evaluated. The results of the study showed that temperature of boriding was the most critical parameter both on boriding rate and morphology of the boride layer. It was possible to grow 8 μm thick TiB_2 layer on titanium in 30 minutes of boriding at 1200°C.

УДК 541.13

INTRODUCTION

The demand for the development of new methods and alternative materials have been increasing in parallel to the industrial development and ever increasing concerns on energy and environment. Titanium and titanium alloys with their exceptional strength-to-weight ratios (even at high temperatures), high stiffness, toughness, and excellent biocompatibility [1–4] became one of the most important structural materials for a variety of demanding applications. However, poor friction and wear behavior of titanium and its alloys limits their usage for tribological applications [5–9]. Different surface treatments have been applied to titanium for improving their tribological behavior including thermo diffusion processes such as nitriding and pack boriding. Pack boriding has been applied to iron and steel parts for a long time resulting in very positive contributions on the working efficiency and service life [10, 11]. Since transition metal borides have attractive properties such as high melting points and high hardness at elevated temperatures, researches for the boriding of transition metals have been accelerated in last decade; particularly for the applications in cutting tools, automotive, casting, textile, food, and ceramic industries that friction dependent huge energy losses and intensive corrosion and wear occurs [12, 13]. At the moment pack boriding which uses solid precursors in the form of powder or paste, is the most widely used industrial boriding technique. However, this process is not as extensively used as other thermo diffusion processes because of the limitations (generation of significant amounts of solid wastes and toxic gaseous emissions and long duration) of the technique mainly because of its long duration of pack boriding extending to 40 hours of pack boriding process [10, 11, 14, 15]. Basically, boriding is a thermal diffusion process in which boron atoms diffuse into the work piece to form a range of metal boride phases [10, 11, 14–18].

Another alternative for boriding is electrochemical boriding, which provides a considerably fast growth rate for the formation of boride layers in an environmentally clean way without any ecological issues as experienced in the conventional pack boriding [16–22]. Potential of this technique has been clearly demonstrated with previous studies conducted by our research group [16, 19–22].

A previous study conducted in our research group on electrochemical boriding of titanium has shown that the growth rate of titanium boride layers on titanium substrate is higher than conventional pack boriding [19]. In this study, the effects of the other critical parameters such as current density and electrolyte temperature were examined in a systematic manner for evaluating their effects on the chemistry, morphology and thickness of boride layers. The knowledge gained with this work may offer a different perspective on the unexplored part of the electrochemical boriding of titanium.

1. MATERIAL AND METHODS

1.1. Experimental procedure

Mirror polished CP-Ti Grade 2 plates (size 10×50×1 mm) are used as a substrate material. Prior

© Kilic A., Kartal G., Urgen M., Timur S., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(2), 80–86.

to the electrochemical boriding experiments, they were ultrasonically cleaned in acetone.

Electrochemical boriding experiments were carried out at current densities ranging between 50–700 mA/cm^2, at electrolyte temperatures between 900–1200°C and for electrolysis durations of 1 min. to 4 h in a borax based electrolyte composed of 15% sodium carbonate (Na_2CO_3) and 85% borax ($Na_2B_4O_7$). A high frequency induction furnace (180 kHz, 5 kW, 7 A) was employed to heat electrochemical cell consisting of graphite crucible acting as an anode where the titanium substrate was polarized as a cathode (Fig. 1). During electrolysis, the temperature of the molten electrolyte was both measured by a Pt-PtRh13 thermocouple and an IR pyrometer.

Once electrochemical boriding was completed, the Ti samples were drawn out of the electrolyte and left in air to cool down then washed with boiling water to dissolve the solidified electrolyte on them.

1.2. Boride layer characterization

After the boriding treatment, titanium samples were sectioned and polished metallographically then etched by Kroll's solution to reveal the microstructure. The cross sectional morphology, thickness and chemical analyses of boride layers were inspected with SEM and EDS investigations (JSM-7000F Model Field Emission SEM and Oxford instrument INCA x-sight EDS unit capable of analyzing light elements).

The phase composition of the boride layer was characterized by the thin film X-ray diffraction analysis using CuKα radiation and with the grazing angle of 2º (XRD-Philips Model PW3710, 40 kV–40 mA).

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1 Effect of current density

Contrary to conventional boriding processes in which reduction of boron oxides is achieved through chemical reducing agents, in our case the reduction of boron oxides to atomic boron is realized through electrons produced during cathodic polarization of the substrate [10, 11, 22]. In electrochemical systems, in which reaction rate is controlled with charge transfer step, the magnitude of applied current is the major parameter for determining the thickness of the coated or modified layer. According to Faraday's first law, the amount of electrochemical decomposition is proportional to the quantity of electricity passed in electrolytic processes; hence the amount of reduced boron, and consequently the thickness of boride layer should be the function of the applied current. Within this perspective, current density experiments were conducted at various current densities (50–700 mA/cm^2) at a constant temperature (1000°C) and time (30 min.) in order to investigate the effect of current density on the structure and thickness of titanium borides.

The cross sectional SEM images of borided titanium at various current densities revealed the uniformly thick TiB_2 layer formations at all applied current densities (Fig. 2). A relatively low current density of 50 mA/cm^2 was sufficient to grow a compact TiB_2 layer. As observed in previous studies [19, 23–25] a whisker like growth of TiB phase took place below the TiB_2 layer. The magnitude of the applied current did not alter the appearance of TiB whiskers. Accordingly, the morphology of TiB exhibited the same needle structure at all current densities used in this study.

The current density dependent thickness variations of titanium boride layers (Fig. 3) showed that the applied current did not lead to a noteworthy alteration in the thickness beyond 100 mA/cm^2. The reason of the unremarkable influence of current density on thickness higher than 100 mA/cm^2 could be explained by the limiting effect of boron diffusion into the structure. Even though we increased the amount of reduced boron on the substrate surface with increasing current density, only limited amount of boron atoms was able to diffuse into the structure that was controlled by kinetics of boron diffusion into the TiB_2 layer.

The results of thin film XRD analysis of the borided surfaces at different current densities were given in Fig. 4. Only TiB_2 peaks were detected at all applied current densities due to the low penetration depth of X-rays with a glancing angle 2°.

As expected, the cell potential, thus the energy consumption of electrochemical cell, was getting higher with rising current densities (Fig. 5).

Overall, it could be deduced that the increase in the current densities did not trigger any major modifications in both the thickness and the morphology of boride layers, TiB_2-TiB.

2.2 Effect of electrolyte temperature

Boriding process temperature was investigated in a systematic manner to explore its effects on the growth of titanium boride layers. Since boriding is a diffusion based process, the temperature of boriding is one of the significant parameter to be considered. Temperature dependent experiments were carried out for a constant duration of 30 minutes, a current density of 300 mA/cm^2 and at temperatures ranging between 900–1200 °C.

The cross sectional SEM images of borided titanium substrates at various process temperatures showed that the boriding temperature caused considerable effects in the thickness of TiB_2 layer and the

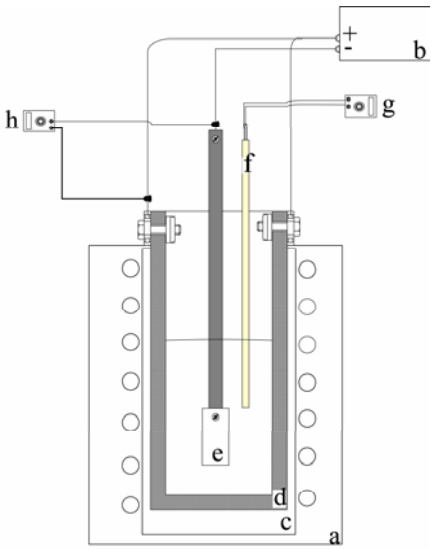


Fig. 1. Schematic drawing of the electrochemical boriding setup. *a* – High frequency furnace; *b* – Direct current source (±0.001mA); *c* – Alumina protector crucible; *d* – Graphite crucible acting as an anode; *e* – Cathode; *f* –Thermocouple in alumina protection tube; *g* – Multimeter (for temperature measurement); *h* – Multimeter (for cell potential measurement).

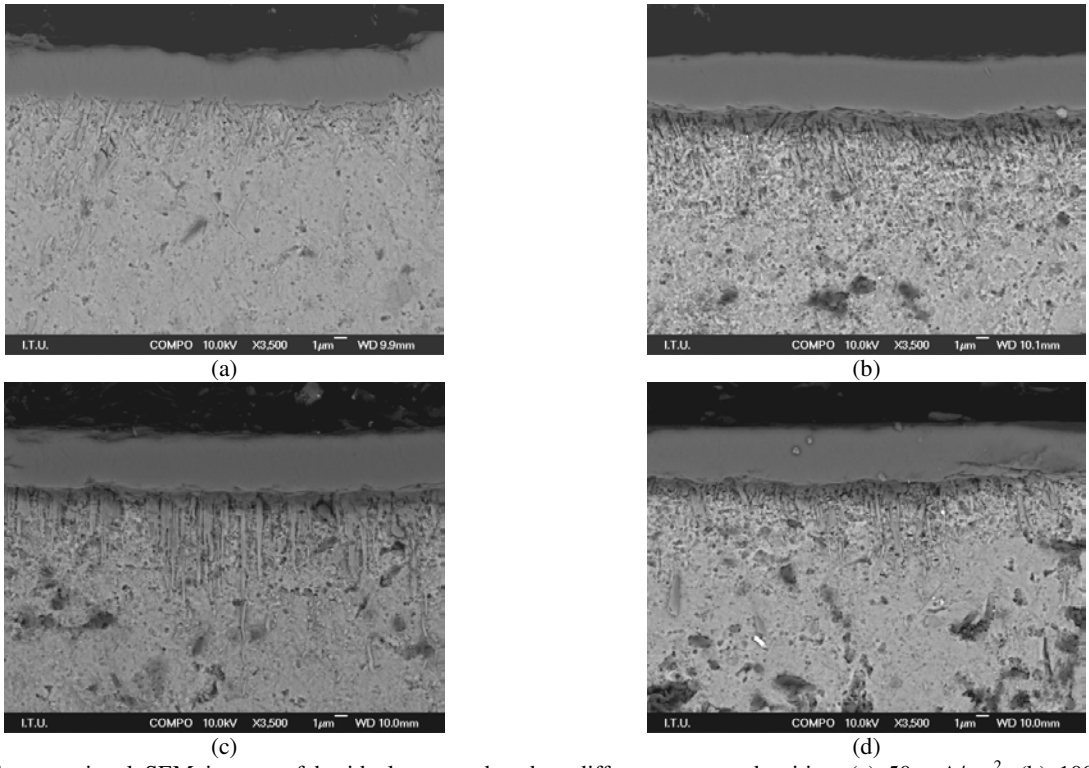


Fig. 2. Cross-sectional SEM images of boride layer produced at different current densities: (a) 50 mA/cm^2, (b) 100 mA/cm^2, (c) 200 mA/cm^2, (d) 700 mA/cm^2, [15% Na_2CO_3 and 85% $Na_2B_4O_7$, 1000°C, 30 min.].

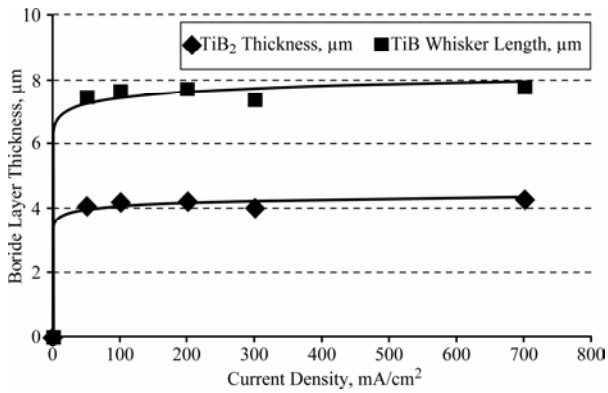


Fig. 3. Thickness variations of boride layers as a function of applied current densities [15% Na_2CO_3 and 85% $Na_2B_4O_7$, 1000°C, 30 min.].

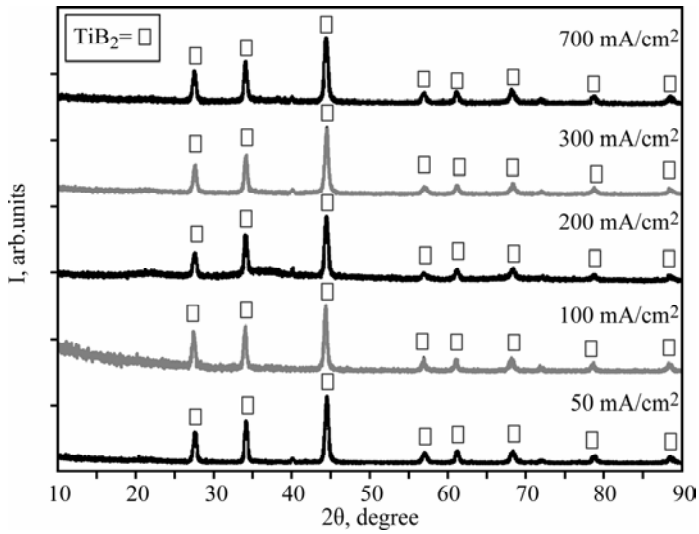


Fig. 4. XRD diffraction pattern of boride layers obtained at different current densities [15% Na_2CO_3 and 85% $Na_2B_4O_7$, 1000°C, 30 min.].

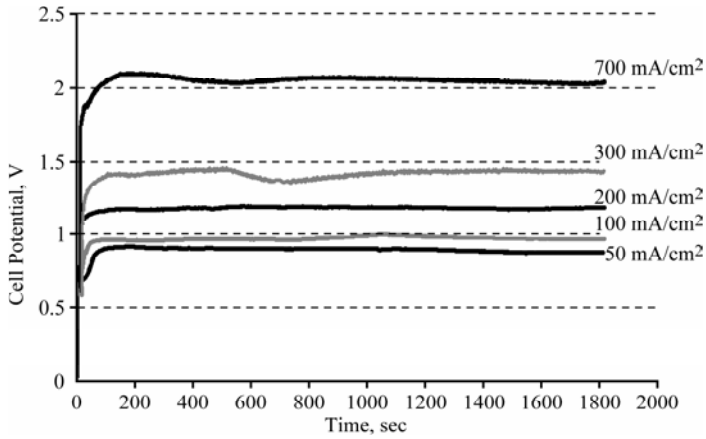


Fig. 5. Variation of cell potential at different current densities [15% Na_2CO_3 and 85% $Na_2B_4O_7$, 1000°C, 30 min.].

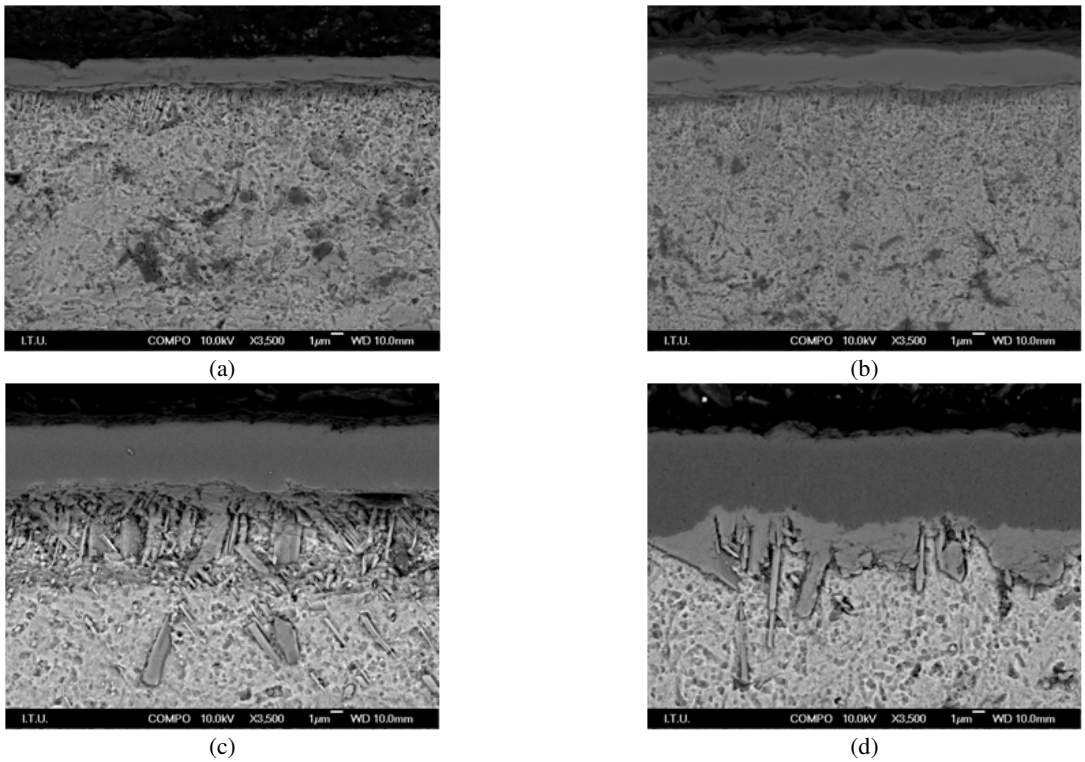
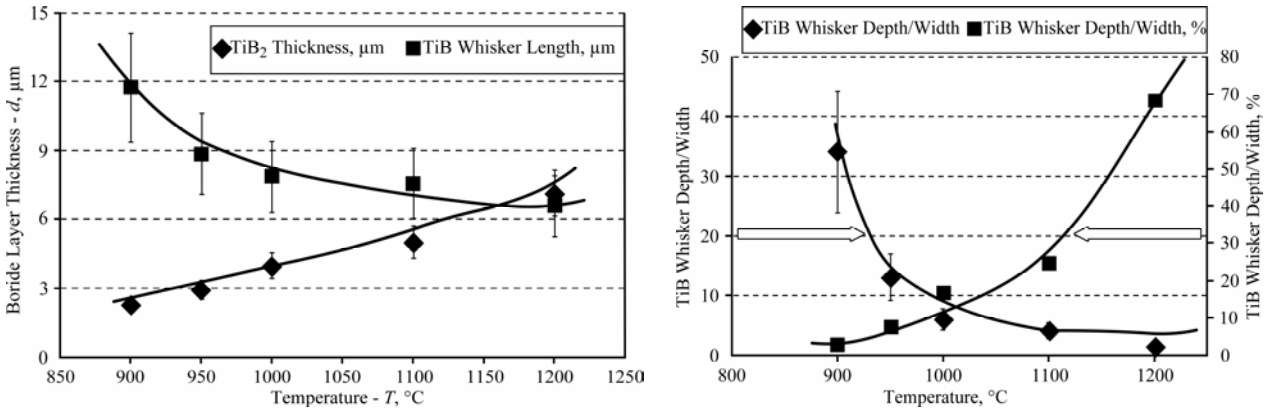


Fig. 6. Cross-sectional SEM images of boride layer formed on titanium substrate at different process temperature: (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C, (d) 1200°C [15% Na_2CO_3 and 85% $Na_2B_4O_7$, 200 mA/cm^2, 30 min.].



(a) (b)

Fig. 7. (a) – variations of boride layers thicknesses with respect to boriding process temperature; (b) – the ratio of depth to width of TiB whiskers as a function of temperature [15% Na_2CO_3 and 85% $Na_2B_4O_7$, 200 mA/cm^2, 30 min.].

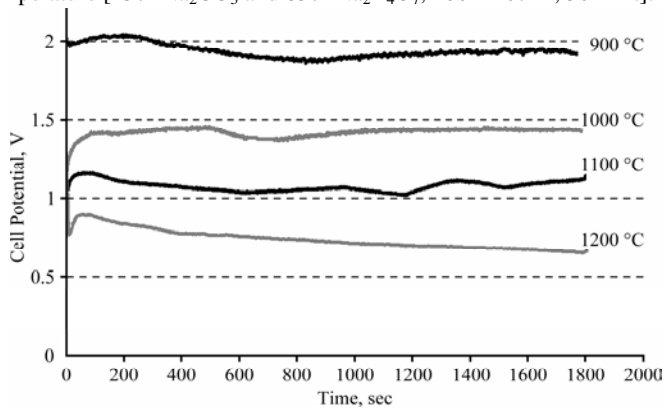
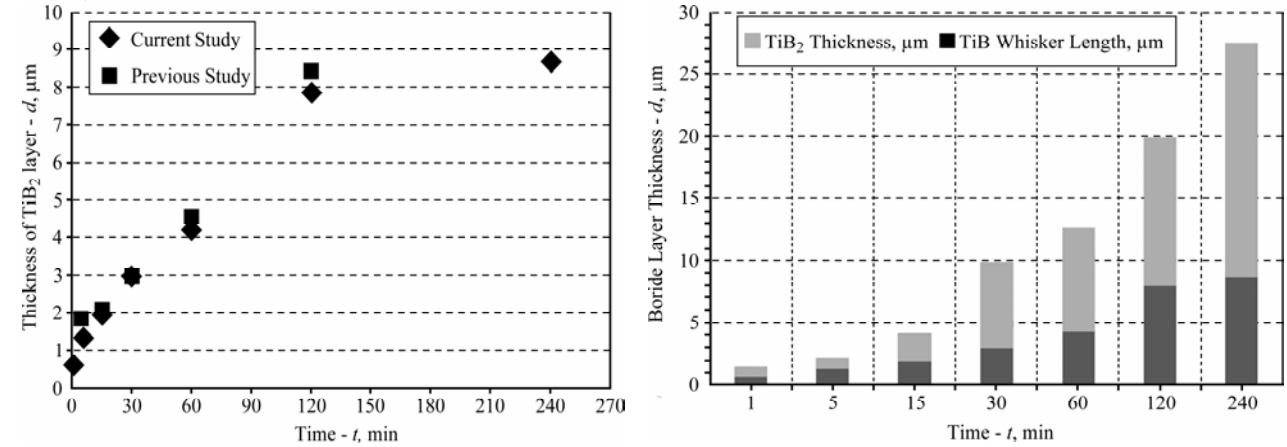
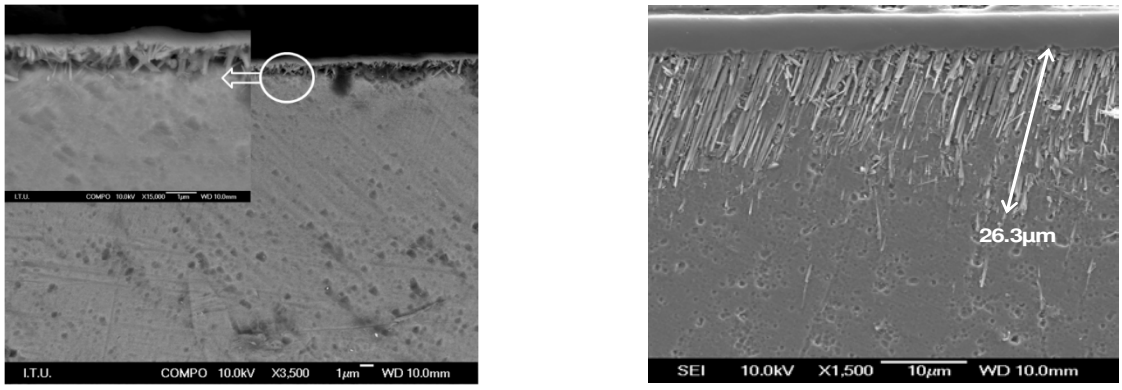


Fig. 8. Variation of cell potential at different process temperature during a 30 min long boriding experiment [15% Na_2CO_3 and 85% $Na_2B_4O_7$, 200 mA/cm^2, 30 min.].



(a) (b)

Fig. 9. (a) – comparison of TiB_2 thickness values obtained from the current study and the previous study; (b) – variations of boride layers thickness [µm] with time [min] [15% Na_2CO_3 and 85% $Na_2B_4O_7$, 200 mA/cm^2, 950°C].



(a) (b)

Fig. 10. Cross-sectional SEM images of borided titanium sample in 1 min. (a) and 4 h (b) [15% Na_2CO_3 and 85% $Na_2B_4O_7$, 200 mA/cm^2, 950°C].

morphology of TiB structure. The growth of TiB_2 was promoted with the increase of temperature as expected. Increasing boriding temperature from 900°C to 1200°C resulted in 5 µm increase in the thickness of TiB_2 layer (Fig. 6).

The thickness variation of TiB_2 layers and the penetration depth of TiB whiskers as a function of electrolyte temperatures revealed that there was a linear correlation between the thickness of TiB_2 and process temperature (Fig. 7a) which is an expected outcome of diffusion controlled processes [11, 16, 26].

Moreover, the boriding temperature also showed an appreciable influence on the morphology of TiB whiskers. The tiny-hairy TiB whiskers formed at 900°C started to thicken at 1100°C and eventually the needle structure of TiB was converted into an almost continuous layer at 1200°C (see Fig. 6a-d). This remarkable tendency observed in the structure of TiB was presented in Fig. 7b. The average depth to width ratios (d/w ratio) of TiB whiskers gradually decreased with the increase in boriding temperature. It is known that the dendritic-whisker like growth of mono-boride form of titanium (TiB) is related to the preferential diffusion of boron in [010] direction in the crystal lattice of titanium [23, 24, 27], which means that the activation energy for boron diffusion into interstitial lattice sites is low in this direction. By the increase of boriding temperature, energy supplied to the system, it is possible to reach the activation energy levels required for diffusion in other directions in the titanium lattice. Hence the loose of directionality and broadening of TiB whiskers can be attributed to the increase of activation energy for diffusion in other directions in the lattice leading to a 3 dimensional growth of the TiB phase.

In order to investigate the cell potential variation depending on boriding temperature, cell potentials at different boriding temperatures were recorded (Fig. 8). As expected, cell potential decreased with increasing temperature. This effect could be explained by the increase in the conductivity of the electrolyte and the decrease in the activation energy of ionic sodium reduction.

Although an increase in boriding temperature provides positive contributions on the thickness of TiB_2 layers, the high temperature corrosion of metallic parts in the cell assembly starts to become a serious problem above 1000°C. Thus for practical purposes boriding at elevated temperatures may not be preferred.

2.3 Effect of electrolysis duration

The effect of electrochemical processing time on boriding of titanium was previously studied in our research group [19]. In this work, the same experiments were repeated with the addition of two new durations (1 min and 4 hours). Other than TiB_2 thickness, the penetration depth of TiB was also inspected for all boriding durations. The previous and current results are consistent with each other (Fig. 9a), which further verified the repeatability of the experiments.

The time dependent variation of the total boride layers were given with height bars where the thicknesses of TiB_2 and penetration depth of TiB were represented separately (Fig. 9b). The duration of boriding had a positive contribution on the growth of both TiB_2 and TiB. After 4 hours of boriding, 8.7 µm thick TiB_2 layer was achieved, whereas the length of TiB whiskers reached to 30 µm.

At the beginning of the boriding treatment, the formation rate of TiB_2 was very fast, and exhibited an almost linear correlation with electrolyses time until 1 hour. However, beyond one hour, the growth rate started to follow a parabolic relation as in other diffusion controlled processes due to the thickening of TiB_2 (Fig. 9c). The parabolic dependence of the boride layer thickness on time also revealed that the boron adsorption of the surface is the actual limiting stage of boron diffusion into the substrate or else the growth of boride layer.

The cross sectional SEM image of one minute borided titanium sample revealed that even such a short time was enough to grow a continuous and homogenous TiB_2 layer and whiskers of TiB underneath (Fig. 10a). The increase in process durations caused a thicker and denser TiB_2 on top and TiB whiskers growing deeper into the core of the titanium substrate. The length of TiB needle was reached to 30 µm after a 4 hour of process time (Fig. 10b).

3. CONCLUSIONS

The main objective of the study was to systematically investigate the electrochemical boriding parameters (time, electrolyte temperature and current density) on the thickness, morphology and phase composition of boride layers formed on the titanium substrate.

It was found that only the time and temperature of boriding process provide a major influence on the growth rate of titanium boride phases, TiB and TiB_2. The temperature of boriding media was the most critical parameter among the others to control the thickness and morphology of both titanium borides. It is observed for the first time that the whisker like growth of TiB gradually converted into a layer type 3D structure with the increase of boriding temperature. The magnitude of applied current density did not alter morphology of boride layers beyond a current density of 100 mA/cm^2.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by State Planning Organization of Turkey through the “Advanced Tech-

nologies in Engineering". The authors would like to thank Prof. Dr. Gultekin Goller and Talat Alpak for their contributions on SEM-EDS analysis. We would like to thank Sevgin Türkeli for her help during thin film XRD analysis.

REFERENCES

1. Boyer R., Welsch G., Collings E.W. *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*. ASM International, Ohio, 1994. pp. 1169–1176.
2. Sha W., Malinov S. *Titanium alloys: Modelling of microstructure, properties and applications*. Wood-head Publishing Limited, Cambridge, 2009. pp. 413–496.
3. Oshida Y. *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials*. Elsevier, Oxford, 2007.
4. Lutjering G., Williams J.C. *Titanium: Engineering Materials and Processes*. New York, Springer, 2007.
5. Zhecheva A., Sha W., Malinov S., Long A. Enhancing the Microstructure and Properties of Titanium Alloys Through Nitriding and other Surface Engineering Methods. Surf. Coat. Technol. 2005, **200**, 2192–2207.
6. Wilson A., Leyland A., Matthews A. A Comparative Study of the Influence of Plasma Treatments, PVD Coatings and Ion Implantation on the Tribological Performance of Ti-6Al-4V. Surf. Coat. Technol. 1999, **114**, 70–80.
7. Fei C., Hai Z., Chen C., Yangjian X. Study on the Tribological Performance of Ceramic Coatings on Titanium Alloy Surfaces Obtained Through Microarc Oxidation. *Prog. Org. Coat*. 2009, **64**, 264–267.
8. Itoh Y., Itoh A., Azuma H., Hioki T. Improving the Tribological Properties of Ti-6Al-4V Alloy by Nitrogenion Implantation. Surf. Coat. Technol. 1999, **111**, 172–176.
9. Liu L., Ernst F., Michal G.M., Heuer A.H. Surface Hardening of Ti Alloys by Gas-phase Nitridation: Kinetic Control of the Nitrogen Surface Activity. *Metall. Mater. Trans*. A. 2005, **36A**, 2429–2434.
10. Matuschka A.G. Boronizing. Philadelphia, Heyden and Son Inc., 1980.
11. Sinha A.K. *Heat Treating: boriding (boronizing) of steels*. fourth ed., ASM Handbook, USA, 1991.
12. Эпик А.П. Борирование тугоплавких переходных металлов. Порошковая металлургия. 1963, **17**(5), 21–27.
13. Kaptay G., Kuznetsov S.A. Electrochemical Synthesis of Refractory Borides from Molten Salts. *Plasmas & Ions*. 1999, **2**, 45–56.
14. Spence T.W., Makhlouf M.M. Characterization of the Operative Mechanism in Potassium Fluoborate Activated Pack Boriding of Steels. *J. Mater. Process. Technol*. 2005, **168**, 127–136.
15. Jain V., Sundararajan G. Influence of the Pack Thickness of the Boronizing Mixture on the Boriding of Steel. *Surf. Coat. Technol*. 2002, **149**, 21–26.
16. Kartal G., Timur S., Eryilmaz O.L., Erdemir A. Influence of Process Duration on Structure and Chemistry of Borided Low Carbon Steel. *Surf. Coat. Technol*. 2010, **205**, 1578–1583.
17. Segers L., Fontana A., Winand R. Electrochemical Boriding of Iron in Molten Salts. *Electrochim. Acta*. 1991, **36**, 41–47.
18. Matiasovský K., Chrenková-Paucírová M., Fellner P., Makyta M. Electrochemical and Thermochemical Boriding in Molten Salts. *Surf. Coat. Technol*. 1988, **35**, 133–149.
19. Kartal G., Timur S., Urgen M., Erdemir A. Electrochemical Boriding of Titanium for Improved Mechanical Properties. *Surf. Coat. Technol*. 2010, **204**, 3935–3939.
20. Kartal G., Eryilmaz O.L., Krumdick G., Erdemir A., Timur S. Kinetics of Electrochemical Boriding of Low Carbon Steel. *App. Surf. Sci*. 2011, **257**, 6928–6934.
21. Kartal G., Timur S., Sista V., Eryilmaz O.L., Erdemir A. The Growth of Single Fe_2B Phase on Low Carbon Steel via Phase Homogenization in Electrochemical Boriding (PHEB). *Surf. Coat. Technol*. 2011, **206**, 2005–2011.
22. Kartal G., Timur S., Arslan C. Effect of Process Current Density and Temperature on Electrochemical Boriding of Steel in Molten Salts. *J. Electron. Mater*. 2005, **34**, 1538–1542.
23. Tikekar N.M., Chandran K.S.R., Sanders A. Nature of Growth of Dual Titanium Boride Layers with Nanostructured Titanium Whiskers on the Surface of Titanium. *Scr. Mater*. 2007, **57**, 273–276.
24. Aich S., Chandran K.S. Ravi. TiB Whisker Coating on Titanium Surfaces by Solid-state Diffusion: Synthesis, Microstructure, and Mechanical Properties. *Metall. Mater. Trans*. 2002, **33A**, 3489–3498.
25. Sanders A.P., Tikekar N., Lee C., Chandran K.S.R. Surface Hardening of Titanium Articles with Titanium Boride Layers and its Effect on Substrate Shape and Surface Texture. *J. Manuf. Sci. Eng*. 2010, 131, 031001-1-8.
26. Sen U. Kinetics of Titanium Nitride Coatings Deposited by Thermo-reactive Deposition. *Vacuum*. 2004, **75**, 339–345.
27. Fan Z., Guo Z.X., Cantor B. The Kinetics and Mec-hanism of Interfacial Reaction in Sigma Fibre-inforced Ti MMCs. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 1997, **28A**, 131–140.

Received 29.03.12
Accepted 29.05.12

Реферат

В работе исследовался процесс борирования титана путём электролиза солевого расплава в электролите на основе бора при разных плотностях тока (50–700 мА/см^2), температурах (900–1200°C) и длительности процесса (от 1 мин до 4 ч). Результаты XRD-анализа тонких пленок показали, что две основные фазы борида титана (TiB_2 и TiB) образовались уже спустя 1 мин после начала процесса. Анализ сечений с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) показал двухслойную структуру борида, состоящую из сплошной однородной фазы TiB_2 и нитевидных кристаллов TiB, которые формировались под слоем TiB_2 по направлению к подложке. Была оценена зависимость толщины и морфологии слоя борида от параметров процесса. Результаты исследования показали, что температура процесса является наиболее критическим параметром, влияющим как на скорость борирования, так и на морфологию слоя борида. Слой TiB_2 толщиной 8 μm на титане был получен за 30 мин борирования при температуре 1200°C.

Диэлектрические свойства и особенности радиотермолюминесценции высоконаполненных композиций полипропилен/α-Al_2O_3

Д. Ф. Рустамова, А. М. Магеррамов, Х. В. Багирбеков, М. А. Нуриев

Институт радиационных проблем НАН Азербайджана,
ул. Б. Вахабзаде, 9, г. Баку, AZ-1143, Азербайджанская Республика, e-mail: arifm50@yandex.ru

Исследованы высокочастотные диэлектрические (ε и tgδ) свойства и релаксационные α-, β- и γ′-процессы в композитах полипропилена (ПП) с наполнителем α-Al_2O_3. Показано, что экспериментальные и расчетные значения (ε и tgδ) композиции ПП/α-Al_2O_3 при содержании наполнителя до 20–25 об.% и высоконаполненные (при более 30–40 об.%) композиты описываются разными моделями. Установлено, что введение α-Al_2O_3 в ПП приводит к значительному изменению формы и положения β и α′ максимумов. Релаксационная природа пиков свечения РТЛ спектров в областях β- и α′-релаксаций позволяет считать, что высоконаполненные до 40 об.% композиты ПП/α-Al_2O_3 могут быть использованы в качестве γ-дозиметрического материала в областях дозы до 50 кГр.

УДК 541(64+15):537.7

ВВЕДЕНИЕ

Высоконаполненные полимерные диэлектрики для СВЧ техники, наряду со стабильными диэлектрическими параметрами (ε и tgδ), должны обладать также высокой радиационной устойчивостью. Важное значение при этом имеют ударопрочность и морозостойкость высоконаполненных полимерных композитов при экстремальных режимах их эксплуатаций, а также изучение межфазных взаимодействий. Особую роль играют оксидные наполнители типа α-Al_2O_3, ZnO_2, TiO_2, MgO, наночастицы Fe_2O_3, Fe_3O_4, CdS, аэросил SiO_2, белая сажа, порошковые шунгиты, тальк и т.д., придающие полимерным композитам различие физико-механических, люминесцентных, электроактивных, магнитных свойств [1–5]. Модифицированный путем прокаливания при 800^0C (А800) оксид алюминия α-Al_2O_3 является эффективным сорбентом фтора [6, 15, 16] и отличается высокой радиационной устойчивостью (ширина запрещенной зоны 7,6 эВ) [7].

Предложен высокотемпературный – 400–650^0C – дозиметрический материал на основе аниондефектного корунда α-Al_2O_3:C для ионизирующих излучений [8]. Эти образцы Al_2O_3 оказались высокочувствительными также к УФ- и рентгеновскому излучениям. Некоторые оксиды, например SiO_2, при добавке в ПЭ высокого давления способствуют появлению в ИК-спектрах ряда новых полос поглощения, связанных с образованием химической связи полимер-наполнитель [9]. Эффективность влияний мелкодисперсных наполнителей указанных оксидных металлов на полипропилен (ПП) или на другие полиолефины существенно зависит также от условий их переработки, кристаллизации расплава и типа связности [2, 5, 6]. Вместе с тем малоизученным является влияние оксидных наполнителей на структурной α-, β-, γ-, γ′-релаксации на температурные зависимости диэлектрических потерь и влагостойкость полиолефинов при высоких частотах [17, 20].

Цель настоящей работы – исследования диэлектрических, релаксационных особенностей высоконаполненных (до 40 об.%) композитов на основе полипропилена и порошкообразного α-Al_2O_3.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Образцы композитов из порошков изотактического ПП марки 04П и порошкообразного наполнителя типа алунд – α-Al_2O_3 смешивали на шаровой мельнице в течение 30 мин, затем горячим прессованием при 480 К в режиме быстрой закалки (скорость охлаждения расплава составляла 1800–2000 град/мин) получали пленки. Ряд образцов были закристаллизованы путем медленной кристаллизации расплава со скоростью 2 град/мин.

Диэлектрические измерения проводились с помощью моста Е7-8 при 10^3 Гц и Е7-20 – при 10^6 Гц. Температурные зависимости tgδ(T) и ε(T) получены при плавном поднятии температуры со скоростью 2 град/мин. Параметры ε и tgδ при СВЧ полях определялись по ГОСТу 12723-77.

Радиотермолюминесцентные (РТЛ) исследования осуществлялись на приборе ТЛГ-69М. Для этого образцы композитов облучались до доз

© Рустамова Д.Ф., Магеррамов А.М., Багирбеков Х.В., Нуриев М.А., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(2), 87–90.

10 кГр при 77К в предварительно вакуумированных ампулах в течение 30–40 мин при $1{,}3\cdot10^{-3}$Па.

Образцы от источника Co^{60} облучали на установке РХМ-γ-25. По температурному положению структурных α-, β-, β′-процессов на кривых РТЛ оценивали их релаксационную природу. Энергию активацию E_a структурных переходов вычисляли методом начальных скоростей [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диэлектрические характеристики при СВЧ полях различных образцов композиций ПП/α-Al_2O_3 приведены в табл. 1.

Из таблицы видно, что с увеличением содержания наполнителя уменьшается ρ_v, возрастают ε и tgδ. Значительное возрастание диэлектрических потерь наблюдается при частоте 10^{10} Гц и при содержании α-Al_2O_3 в ПП 30÷35 об.%. Чистый корунд [12, 13] в виде α-Al_2O_3 имеет tgδ=(3÷5) $\cdot10^{-4}$ (при 300К) и ε = 10,5. Надо отметить, что значения ε и tgδ (при 10^3 Гц) для образцов типа алунд составляли 8 и $4\cdot10^{-4}$.

Наблюдаемые незначительные отклонения значений ε и tgδ исследуемых образцов α-Al_2O_3 типа алунд и соответствующих значений для чистого α-Al_2O_3 типа корунд могут быть связаны как с дефектностью, так, по-видимому, и с некоторым наличием другой γ-Al_2O_3 модификации.

Сравнение значений ε и tgδ исходных образцов со значениями, приведенными в табл. 1, позволяет провести расчеты этих величин для композитных образцов по формулам

– Оделевского [2]:

$$\varepsilon = \varepsilon_2\left[1+\frac{\nu_1}{(1-\nu_1)/3+\varepsilon_2/(\varepsilon_1-\varepsilon_2)}\right], \qquad (1)$$

– по [2, с.177]:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1\cdot\varepsilon_2}{y_1\varepsilon_1+y_2\varepsilon_2}, \qquad (2)$$

– по Тарееву [19]:

$$\varepsilon = y_1\varepsilon_1+y_2\varepsilon_2. \qquad (3)$$

Результаты расчетов ε на основе различных моделей приведены в табл. 2. Из сравнения данных, приведенных в табл. 1 и 2, следует, что при низких содержаниях (до 10–15 об.% Al_2O_3 в ПП) наблюдается удовлетворительное согласие с экспериментальными значениями ε. При высоких содержаниях Al_2O_3 в композиции, по-видимому, следует использовать другие расчетные формулы [2]. Надо отметить, что ранее нами [7] и другими авторами [2, 5] показано, что в зависимости от содержания, дисперсности и природы наполнителя их модифицирующие действия зависят также от условий кристаллизации полимера.

Эффективным структурным параметром, характеризующим молекулярную подвижность полимера, является температура стеклования T_c (β-релаксация), которая хорошо прослеживается методами РТЛ и ТСД (термостимулированная деполяризация) [7–10]. Для ПП на кривой РТЛ наблюдаются максимумы при 125, 190±2 (γ-процесс), 273К (β-процесс) и 334±2К (α-процесс) соответственно. Пики в областях реализации β- и α-процессов имеют релаксационную природу, и при введении наполнителей существенно изменяются их интенсивность и температурное положение. При введении наполнителя α-Al_2O_3 значительные изменения претерпевают α- и β–процессы (изменяется характер расстеклования) в ПП. Высокотемпературные пики свечения при $T>T_\alpha$ возрастают по интенсивности при увеличении доли Al_2O_3 в композите и являются весьма чувствительными (при T = 456К) к поглощенной дозе γ-облучения.

Характерная кривая свечения РТЛ образцов α-Al_2O_3, полученная при аналогичных режимах облучения, приведена на рисунке (кривая *2*). Видно, что данный спектр РТЛ отличается множественными пиками при температурах 160–185К, 235К, 268К, 310К и высокотемпературными пиками при 384–400К и 456±2К соответственно.

Относительно природы этих пиков свечения в настоящее время отсутствует единое мнение. Низкотемпературные пики могут быть обусловлены мелкомасштабными примесями, хемосорбированными O_2 и ОН-группами, а пики при 235К – наличием дырок в виде O^-, а пик при 310К – автолокализованными экситонами, по-видимому, связан с рекомбинационными процессами при перестройке структуры α-Al_2O_3.

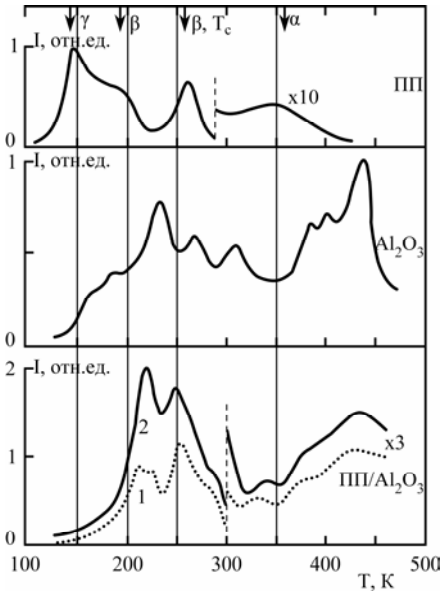
Более интересным является дозиметрический пик при 450К для α-Al_2O_3. При этой температуре наблюдается тушение свечений, связанных с наличием F-центров. Как считают авторы [11, 18, 19], глубокие ловушки имеют электронную природу, их заполнение происходит в результате фотоионизации F-центров и сопровождается конверсией $F\rightarrow F^+$-центров. Свечение при 456±2К с энергией активации E_a = 1,41эВ, т.н. дозиметрический пик в полимерных композитах, является более чувствительным к воздействию γ-излучения в интервале доз до $5\cdot10^4$ Гр. Эти выводы находятся в соответствии с данными работ [10–12], в которых наличие высокотемпературных дозиметрических пиков РТЛ связывают со

Таблица 1. Диэлектрические характеристики (ρ_v, ε и tgδ·10^4) композиций ПП/α-Al_2O_3 при различных частотах

Содержание наполнителя, об.%	$\rho_v \cdot 10^{16}$, Ом·м	Частота, Гц							
			10^3		10^6		$5 \cdot 10^8$		10^{10}
		ε	tgδ	ε	tgδ	ε	tgδ	ε	tgδ
0	1,2	2,2	2,5	2,3	2,5	2,3	2,6	2,2	2,6
15	16,1	2,5	4,0	2,5	4,0	2,5	4,0	2,4	4,0
30	10,7	2,8	3,9	2,6	4,6	2,6	5,6	2,6	3,8
40	8,2	2,9	3,9	2,8	4,2	2,9	5,5	2,8	3,9
45	6,2	3,1	4,2	2,9	4,1	2,9	5,3	3,0	3,9

Таблица 2. Расчетные значения диэлектрической проницаемости при $6 \cdot 10^3$ Гц двухкомпонентной смеси ПП/α-Al_2O_3 на основе различных моделей (1), (2) и (3)

Содержание Al_2O_3, об.%	Расчетные формулы ε для наполненных полимеров		
	(1)	(2)	(3)
15	8,92	9,25	2,50
20	8,4	8,84	2,61
30	7,45	8,01	2,88
40	6,51	7,18	3,22
45	6,09	6,67	3,41



Кривые свечения РТЛ исходного ПП, α-Al_2O_3 и образцов композитов ПП/ α-Al_2O_3, облученных при аналогичных режимах: 1 – 20 об. % α-Al_2O_3; 2 – 40 об. % α-Al_2O_3.

сложными комплексными радиационными дефектами в Al_2O_3 .

Следует отметить, что наблюдаемые множественные пики РТЛ свидетельствуют о том, что исследуемые образцы являются смесью двух модификаций оксида алюминия – α-Al_2O_3 и β-Al_2O_3 с разнообразными примесными элементами. По данным анализа химического состава, в оксидах алюминия содержатся примеси ионов Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Ti, а содержание ионов хрома составляет ~$2{,}5 \cdot 10^{-3}$ вес.% [11–14]. Пики при 168, 310, 384–400К связаны с примесями Mg, Ti. Наличие зависимости интенсивности пика РТЛ при 456±2К от дозы γ-облучения в композитных образцах на основе ПП/α-Al_2O_3 позволяет рекомендовать эти материалы для γ-дозиметрии. Из ри-

сунка (кривые *1* и *2*) видно, что с увеличением содержания α-Al_2O_3 в композитах на основе ПП интенсивность дозиметрического пика возрастает. Сравнительный анализ кривых свечения РТЛ образцов ПП/α-Al_2O_3 показывает, что интенсивность «дозиметрического» пика при 456К пропорционально возрастает с увеличением доли Al_2O_3 в композите (см. рисунок).

Таким образом, высоконаполненные (30–40 об.%) композиты ПП/α-Al_2O_3 могут быть использованы в качестве γ-дозиметрического материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванюков Д.В., Фридман М.Л. *Полипропилен*. М.: Химия, 1974. С. 124–165.
2. Сажин Б.И., Лобанов А.М., Романовская О.С. и др. *Электрические свойства полимеров*. Под. ред. Б.И. Сажина. Л.: Химия, 1986. С. 80–127.
3. Садовничий Д.Н., Тютнев А.П., Милехин Ю.М., Хатипов С.А. Радиационная электропроводность полимерных композиций, наполненных дисперсными оксидами. *Химия высоких энергий*. 2003, **37**(6), 436–441.
4. Гороховатский Ю.А., Анискина Л.Б., Бура В.В. и др. О природе электретного состояния в композитных пленках полиэтилена высокого давления с нанодисперсными наполнителями SiO_2. *Изв. Рос. гос. пед. университета им. Герцена*. 2009, (9), 63–77.
5. Дубникова И.Л., Кедрина Л.Ф., Соловьев А.Б. и др. Влияние природы наполнителя на кристаллизацию и механические свойства наполненного полипропилена. *Высокомолек. соед. сер. А*. 2003, **45**(3), 4687–475.
6. Мильман И.И., Моисейкин Е.В., Никифиров С.В. и др. Патент РФ № 2346296. *Способ измерения дозы в твердотельных детекторах ионизирующих излучений на основе Al_2O_3, накопленной при повышенной температуре*.
7. Магеррамов А.М., Нуриев М.А., Ахмедов Ф.И., Исмаилов И.М. Радиотермолюминесценция γ-облученных композиций полипропилена с дисперсными оксидами. *Электронная обработка материалов*. 2009, **45**(5), 105–108.
8. Соловьев С.В., Мильман И.И., Моисейкин Е.В., Сюрдо А.И. Термолучевая обработка твердотельного детектора ионизирующих излучений на основе оксида алюминия. *Тез. докл. 8-й межд. конф. ″Ядерная и радиационная физика″*. Алма-Аты, 2011. С. 247–248.
9. Чистофорова Н.В., Раджабов Е.А., Яровой П.Н., Елкина И.М. Сравнительные характеристики фото- и рентгенолюминесценции оксидных носителей и катализаторов. *Сборник докладов межд. конф. ″Физико-химические процессы в неорганич. материалах″. (ФХП-9)*. Кемерово, Кузбассвузиздат, КемГУ, 2004. Т. 2, с. 90–92.
10. Кулешов И.В., Никольский В.Г. *Радиотермолюминесценция полимеров*. М.: Химия, 1991. 128 с.
11. Кортов В.С., Мильман И.И., Никифиров С.В., Пеленев В.Е. Механизм люминесценции F-центров в анион-дефектных монокристаллах оксида алюминия. *ФТТ*. 2003, **46**(7), 1202–1208.
12. Гаджиева Н.Н. Особенности радиотермолюминесценции γ-оксида алюминия. *Тез. докл. межд. конф. Физика конденс. сост. вещества при низких температурах*. Харьков, 2006. С. 49–50.
13. Кортов В.С., Мильман И.И. Термостимулированная люминесценция дозиметрических кристаллов α-Al_2O_3. *Изв. вузов. Физика*. 1996, **39**(11), 145–161.
14. Aluker N.L., Kryssanova O.L. Photoluminescence of Thermoluminescent Dosimetric Materials on the Basis of Aluminum and Silica Oxides. *Abst. 8-th Intern. conf. “Solid state physics”*. Almaty, 2004. p. 244–245.
15. Дацко Т.Я., Зеленцов В.И. Зависимость поверхностного заряда и адсорбции фтора γ-окисью алюминия от температуры раствора. *Электр. обр. материалов*. 2009, **45**(5), 65–73.
16. Шварц К.К., Экманис Ю.А. *Диэлектрические материалы: Радиационные процессы и радиационная стойкость*. Рига: Зинатне, 1989. 187 с.
17. Гордиенко В.Л. *Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов*. Киев: Наукова думка, 1985. 176 с.
18. Кортов В.С., Ермаков А.Е., Зацепин А.Ф. и др. Особенности люминесцентных свойств наноструктурного оксида алюминия. *ФТТ*. 2008, **50**(5), 916–920.
19. Тареев Б.М. *Физика диэлектрических материалов*. М.: Энергоиздат, 1982. С. 165–195.
20. Магеррамов А.М., Лобанов А.М. и др. Влияние влаги на диэлектрические свойства при СВЧ полях высоконаполненных композитов на основе полипропилена. *Пластические массы*. 1993, (5), 19–21.

Поступила 11.03.12
После доработки 13.07.12

Summary

High-frequency dielectric (ε and tgδ) properties and relaxation α-, β-, and γ-processes in polypropylene composites with α-Al_2O_3 filler have been studied. It is shown that, experimental and calculated values (ε and tgδ) of the composition PP/α-Al_2O_3 within filler content to 20–25% and highly-filled above 30–40% composites are described using different modes. Shown that, insertion of α-Al_2O_3 into PP, results in significant change in the form and position of β and $\acute{\alpha}$ maxima. Relaxation nature of glow peaks of RTL spectra in β- and $\acute{\alpha}$-relaxation fields allows to assume that, up to 40% highly-filled composites PP/α-Al_2O_3 can be used as γ-dosimetric material within the dose up to 50 kGr.

Ионная электропроводность слабопроводящей органической жидкости в поле инжектирующих электродов

И. И. Берил[a], М. К. Бологa[b]

[a]*Приднестровский госуниверситет им. Т. Г. Шевченко, ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь*
[b]*Институт прикладной физики АНМ, ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD–2028, Республика Молдова,* mbologa@phys.asm.md

Приведена формула для ионной электропроводности слабопроводящей органической жидкости с некоторой корректировкой известной формулы Френкеля для жидкостей со сложными молекулами. Оценены силы межкластерного и внутрикластерного взаимодействия атомов. Показано, что межкластерное взаимодействие значительно меньше, чем внутрикластерное. Оценен минимальный размер кластера, который для подсолнечного масла составляет ~ 10^{-7} см.

УДК 537.33

Ионная электропроводность слабопроводящих жидкостей, таких как нефтяные и растительные масла, рассматривалась в многочисленных работах, основные из которых [1–5]. В них углеводородные жидкости классифицируются по типу электропроводности как слабые электролиты с ионной электропроводностью. Электронная электропроводность в слабопроводящих жидкостях отрицалась. Вместе с тем в ряде работ [6–8] экспериментальными исследованиями показано, что слабопроводящие жидкости, полученные путем плавления твердых полупроводниковых материалов, в жидком состоянии имеют полупроводниковый характер электропроводности. Диапазон электропроводности рассматриваемых жидкостей – 10^{-8} Ом$^{-1}$·м$^{-1}$÷10^{-17} Ом$^{-1}$·м$^{-1}$. Для разрешения возникшего противоречия был выполнен цикл работ [9–14], в которых доказывается, что слабопроводящие органические жидкости являются полупроводниками и имеют: полупроводниковый характер температурной зависимости электропроводности [9]; трансляционную симметрию примесных атомов [15]; нелинейность вольт-амперных зависимостей, характерную для полупроводников; полупроводниковый характер зависимостей коэффициентов пропускания и поглощения света от длины волны [11].

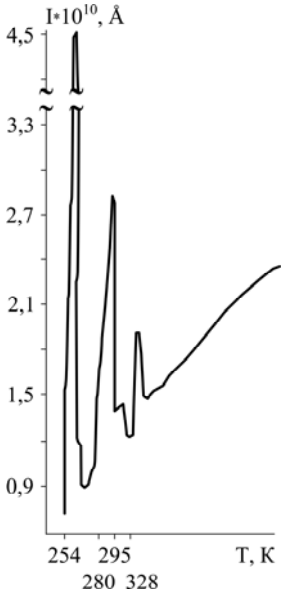
При измерении электропроводности слабопроводящей жидкости ее помещают в стандартную ячейку с охранным электродом. В плоскопараллельной ячейке концентрация электронов в приэлектродной области составляет 10^{11}–10^{12} см$^{-3}$. Действительно, на поверхности металлического электрода концентрация электронов составляет ~ 10^{15} см$^{-3}$ [16], и если учесть распределение Ферми для плотности состояний электронов по энергиям, то, зная работу выхода электронов из металла в среду (~ 4 эВ), получим n ~ 10^{11} см$^{-3}$. Кроме того, средняя плотность объемного заряда в жидкости ρ ~ 10^{-2} Кл/м^3 [15] и концентрация электронов n ~ 10^{-2} Кл/м^3/e = = 0,625·10^{11} см$^{-3}$. В системе с игольчатыми электродами (с высоким уровнем инжекции электронов) концентрация электронов возле игольчатых электродов отрицательной полярности выше, что создает пространственный заряд, ограничивающий рост тока. Образующийся запорный слой становится причиной нелинейности в вольт-амперной характеристике. Вместе с тем в слабопроводящих жидкостях ионная электропроводность по величине сопоставима с электронной, поэтому цель настоящей работы – уточнить формулу для ионной электропроводности в рамках кластерно-кристалической модели жидкости.

Методом термостимулированного разряда (ТСР) на примере подсолнечного масла с растворенным в нем минеральным воском определены вклады ионной и электронной составляющих в общий ток жидкости. На рисунке представлена зависимость тока разрядки заряженной инжекцией жидкости при повышении температуры с постоянным равномерным темпом нагрева [14]. Отношение площади под ионным пиком (первый на рисунке) к площади под двумя электронными пиками (второй и третий) на термотограмме составляет 0,8, то есть электронных носителей заряда на 20% больше, чем ионных [13].

Так как темп нагрева постоянен, то, выделив под каждым пиком площадь, граничащую с осью абсцисс, найдем произведение тока на время для ионной и электронной составляющих заряда. Установлено, что электронные пики наблюдаются при постоянных температурах [15], в то время

© Берил И.И., Болога М.К., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(2), 91–93.

как ионный пик – при различных температурах в разных опытах, так как электронные пики происходят вследствие захвата инжектированных с электродов электронов примесными центрами с последующей их термической ионизацией при строгих температурах. Измерение указанных площадей показывает, что площадь под 1-м пиком (ионным) относится к сумме площадей под 2-м и 3-м пиками (электронными) как 0,8.



Термотокограмма ТСР заряженной суспензии воск-подсолнечное масло (φ = 0,01).

Электропроводность ионной составляющей для простых жидкостей, содержащих небольшое количество атомов в молекуле, может быть записана в виде [17]:

$$\sigma_и = \frac{ne^2\delta^2}{6\kappa T\tau_0} e^{-U/\kappa T}, \qquad (1)$$

где n – концентрация примесных ионов; e – заряд электрона; δ – среднее расстояние между соседними положениями устойчивого равновесия; τ_0 – период колебаний иона; κ – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; U – энергия вязкого трения.

В случае органических жидкостей, таких как растительные масла или углеводородные жидкости, молекула имеет сложный вид, и примесный атом находится в одном из узлов кристаллического кластера, минимальный размер которого – одна молекула (~ 10^{-7} см), то есть $\delta \sim 10^{-7}$ см.

Концентрация ионных носителей тока, исходя из плотности ионного заряда $\rho_и \sim 1{,}6\cdot10^{-2}$ Кл/м^3 [15], составляет ~ 10^{17} м$^{-3}$, $\tau_0 \sim 10^{-13}$с; $\sigma_и \sim 0{,}64\cdot10^{-9}$ Ом$^{-1}\cdot$м$^{-1}$ [12].

Оценивая энергию вязкого трения по (1), используя приведенные данные, находим $U \sim 0{,}8$ эВ. Из полученного значения для U несложно оценить минимальный размер кластера. Внутрикластерное взаимодействие атомов значительно больше, чем межкластерное, определяемое энергией вязкого трения. Примесные ионы дрейфуют по направлению поля вместе с кластерами.

Примесные атомы 1-й и 2-й групп периодической системы, например натрий, медь, магний, внедренные в подсолнечное масло [10, 11], располагаются в строго определенные узлы кристаллической решетки кластера. Реагируя со свободными жирными кислотами, входящими в состав подсолнечного масла, Na, Cu, Mg образуют соли жирных кислот, которые не всегда выпадают в осадок.

Растворение органических соединений, содержащих металлы, дает устойчивые во времени полупроводники. Растворение хлорофилла, содержащего атом Mg, в подсолнечном масле образует устойчивый полупроводник *p*-типа.

Атомы хлорофилла распределяются в строго отведенные для них узлы в кристаллической решетке в соответствии с минимумом энергии для каждого атома.

Оценим энергию диполь–дипольного притяжения между двумя ближайшими одинаковыми атомами в кластере подсолнечного масла по формуле [18]:

$$U_{д.д.} = \frac{q^2 l^2 \left(3R^2 - l^2\right)}{2\pi\varepsilon_0\varepsilon R\left(R^2 - l^2\right)^2}, \qquad (2)$$

где $q = Ze$ – заряд диполя; l – его размер; R – расстояние между атомами; ε_0 – диэлектрическая постоянная; ε – диэлектрическая проницаемость.

При $Z = 1$; $R = 2\cdot10^{-10}$ м, $e = 1{,}6\cdot10^{-19}$ Кл для двух одинаковых атомов водорода получим $U_{д.д} \approx 17{,}5$ эВ.

Если учитывать взаимодействие между атомами углерода и углерода с водородом и другими атомами, то получим, что внутрикластерная энергия притяжения значительно больше (на один порядок), чем энергия взаимодействия между кластерами. Это исключает “прыжки″ примесных атомов внутри кластера при невысоких температурах.

Если в (2) R – расстояние от центрального атома в кластере до границы кластера, то $U_{д.д} = 0{,}8$ эВ $\approx \dfrac{3q^2l^2}{2\pi\varepsilon_0\varepsilon R_{\min}^3}$, так как $R >> l$.

Определив $R_{\min}$, получим, что минимальный размер кластера составляет ~ 10^{-7} см и соответствует размеру молекулы подсолнечного масла.

Таким образом, ионная электропроводность в слабопроводящих органических жидкостях описывается формулой (1) с той лишь разницей, что δ – размер кластера; τ_0 – время “прыжка” кластера из одного положения в другое; U – энергия

вязкого трения между кластерами. Примесные ионы перемещаются в жидкости вместе с кластерами в направлении сил поля и при достижении электрода удаляются из кластера за счет возникающих сил между ионом и электродом значительно больших, чем внутрикластерные силы.

Энергия взаимодействия иона с электродом $W = \frac{q_1 \cdot \sigma \cdot 1\text{м}^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r} \sim 10^2$ эВ больше на порядок внутрикластерного взаимодействия. Здесь $q_1 = e$ – заряд иона; $\sigma = \varepsilon\varepsilon_0 E$ – плотность заряда плоского металлического электрода; $E \sim 10^3$ В/см – напряженность поля, $r \sim 10^{-7}$ см.

ЛИТЕРАТУРА

1. Остроумов Г.А. *Взаимодействие электрических и гидродинамических полей*. М.: Наука, 1979. 319 с.
2. Остроумов Г.А., Петриченко Н.А. Изолирующие жидкости как ионные проводники электричества. *Электронная обработка материалов*. 1974, (1), 40–44.
3. Остроумов Г.А., Стишков Ю.К. Распределение потенциала и концентраций ионов в плоскопараллельной электролитической ячейке в условиях окислительно-восстановительных процессов на нейтральных электродах при протекании постоянного тока. *Электронная обработка материалов*. 1970, (1), 36–39.
4. Жевелюк М.Ю. Зависимость удельной электропроводности неметаллических жидкостей от температуры. *Электронная обработка материалов*. 1968, (4), 39–45.
5. Толчинская О.Е., Казацкая Л.С., Солодовниченко И.М. Токи насыщения в некоторых органических жидкостях, ограниченных пространственным зарядом. *Электронная обработка материалов*. 1973, (3), 45–48.
6. Регель А.Р., Глазов В.М. *Физические свойства электронных расплавов*. М.: Наука, 1980. 296 с.
7. Алексеев В.А., Андреев А.А., Садовский М.В. Переход полупроводник–металл в жидких полупроводниках. *Успехи физических наук*. 1980, **132**(В.1), 47–85.
8. Мицкевич П.К., Большакова М.И. Исследование электропроводности органических полупроводников при плавлении. *Известия вузов*. 1965, (4), 151–155.
9. Берил И.И., Бологa М.К. Температурная зависимость электропроводности слабопроводящих органических жидкостей. *Электронная обработка материалов*. 2010, **46**(3), 43–44.
10. Берил И.И., Бологa М.К. Полупроводниковый характер слабопроводящих органических жидкостей. *Тезисы докладов конференции физиков*. Кишинев, 2009. С. 126.
11. Берил И.И., Бологa М.К. Пропускание света жидкими органическими слабопроводящими полупроводниками. *Тезисы докладов конференции MSCMP-2010* (к 100-летию рождения Б.Р. Лазаренко). Кишинев, 2010. С. 300.
12. Берил И.И., Бологa М.К., Берил С.И. К теории электропроводности диэлектрической жидкости в поле инжектирующих электродов (концентрационная зависимость). *Электронная обработка материалов*. 2008, (4), 55–59.
13. Берил И.И., Бологa М.К., Берил С.И. К теории электропроводности диэлектрической жидкости в поле инжектирующих электродов (зависимость подвижности). *Электронная обработка материалов*. 2008, (5), 37–41.
14. Бологa М.К., Берил И.И. *Рафинация подсолнечного масла в электрическом поле*. Кишинев: Штиинца, 2004. 216 с.
15. Бологa М.К., Берил И.И., Цуляну К.И., Циуляну И.И. Термостимулированный разряд в суспензии слабопроводящей жидкости. *Электронная обработка материалов*. 1991, (6), 47–49.
16. Стильбанс Л.С. *Физика полупроводников*. М.: Советское радио, 1967. 451 с.
17. Френкель Я.И. Собрание избранных трудов. Изд-во АН СССР. М., 1955, т. 2. 460 с.
18. Бессонов Л.А. Теоретические основы электротехники. М.: Высшая школа, 1973. 750 с.

Поступила 14.03.12

Summary

In this paper a formula for the ionic conductivity of a low-conducting organic liquid, with some modification of a well-known formula of Frankel for liquids with complex molecules, is presented. The strength values of intercluster and intracluster interactions of atoms are estimated. It is shown that the intercluster interaction is much smaller than the intracluster one. The minimum size of a cluster is estimated. It is around 10^{-7} cm for sunflower oil.

Изменение электрофизических характеристик высоковольтных импульсных конденсаторов при различных модификациях обкладок

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

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

Рассмотрены результаты теоретических расчетов и экспериментальных исследований изменения электрофизических характеристик (емкости, тангенса угла потерь, электрического сопротивления изоляции, кратковременной и длительной электрической прочности) высоковольтных импульсных конденсаторов с пленочным диэлектриком при различных вариантах конструкции обкладок.

УДК 621.319.4

ВВЕДЕНИЕ

Проведенные ранее исследования показали, что применение в конструкции высоковольтных импульсных конденсаторов (ВИК) пленочного диэлектрика, пропитанного неполярной маловязкой жидкостью, позволяет повысить по сравнению с бумажно-плёночным диэлектриком от 1,3 до 2 раз удельную запасаемую энергию конденсатора при одинаковом ресурсе [1]. Повышение удельной запасаемой энергии ВИК достигалось за счет увеличения рабочей напряженности электрического поля в диэлектрике конденсатора, так как пленочный диэлектрик обладает наиболее высокой электрической прочностью по сравнению с традиционно применяющимися в конденсаторостроении ВИК бумажным или комбинированным бумажно-пленочным диэлектриком. Вместе с тем, как показывает опыт работ, повышение удельной запасаемой энергии конденсаторов возможно и за счет уменьшения их массогабаритных показателей.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Одним из путей снижения массогабаритных показателей высоковольтных импульсных конденсаторов является использование в конструкции секции конденсатора металлизированных обкладок, представляющих собой напыленные на диэлектрик тонкие металлические слои алюминия или цинка, которые примерно от 400 до 600 раз тоньше применяемых в конструкции ВИК фольговых обкладок [2–4]. Как показал проведенный анализ научно-технической информации, наличие металлизированных обкладок в передовых конструкциях современных ВИК с пленочным диэлектриком позволяет поднять уровень рабочей напряжённости электрического поля в диэлектрике до 350 кВ/мм и достичь удельной запасаемой энергии конденсатора 0,9 Дж/г при ресурсе конденсатора 10^4 зарядов-разрядов или 1,6 Дж/г при ресурсе 10^3 зарядов-разрядов [5–7].

Кроме того, такой тип обкладок позволяет обеспечить возможность самовосстановления электрической прочности конденсатора, так как при локальном пробое диэлектрика в местах пониженного значения электрической прочности возникает большая величина плотности тока пробоя и выделяется энергия, достаточная для локального выгорания тонкой металлизированной обкладки вокруг канала пробоя. Образуемая таким образом зона деметаллизации изолирует место пробоя от остальной части обкладки, и конденсатор восстанавливает свою электрическую прочность.

Цель данной работы – оценить влияние введения в конструкцию секции металлизированных обкладок на электрофизические характеристики (емкость, тангенс угла потерь, электрическое сопротивление изоляции, кратковременную и длительную электрическую прочность) ВИК с пленочным диэлектриком.

АНАЛИЗ РАСЧЕТНЫХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВИК

Сравнительный анализ пленочных диэлектрических систем секций конденсаторов с обкладками из металлической фольги (рис. 1) и с металлизированными обкладками (рис. 2) показывает, что в пленочной диэлектрической системе секции с металлизированными обкладками на одну прослойку жидкого диэлектрика между плёнками и обкладками меньше, чем в диэлектрике с фольговыми обкладками. Проанализируем, к чему это приводит.

С учетом прослоек пропитывающей жидкости между слоями пленки фактическая толщина диэлектрика d при применении фольговых обкладок определяется по формуле [8]:

© Гунько В.И., Дмитришин А.Я., Онищенко Л.И., Топоров С.О., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(2), 94–101.

$$d = \frac{d_н}{K_з}, \qquad (1)$$

где $d_н$ – номинальная толщина диэлектрика, мкм; $K_з$ – коэффициент запрессовки диэлектрика.

Суммарная толщина прослоек жидкости в диэлектрике

$$d_ж = d – d_н. \qquad (2)$$

Толщина одной прослойки жидкости

$$d_{ж1} = \frac{d_ж}{n}, \qquad (3)$$

где n – число прослоек жидкости в диэлектрике.

Таким образом, фактическая толщина диэлектрика с металлизированными обкладками d' будет уменьшена:

$$d' = d - d_{ж1}. \qquad (4)$$

Уменьшение фактической толщины диэлектрика при неизменных номинальной толщине диэлектрика и толщине слоя жидкого диэлектрика приводит к увеличению коэффициента запрессовки $K'_з$ при металлизированных обкладках:

$$K'_з = \frac{d_н}{d'} = \frac{d_н}{d - d_ж}. \qquad (5)$$

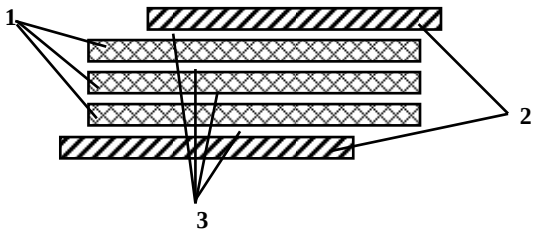


Рис. 1. Пленочная диэлектрическая система секции конденсатора с обкладками из металлической фольги. *1* – полимерная пленка; *2* – фольговая обкладка; *3* – слой жидкого диэлектрика.

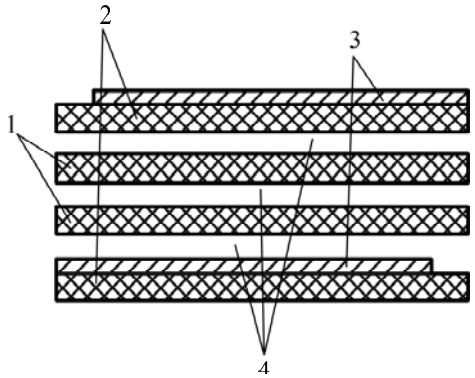


Рис. 2. Пленочная диэлектрическая система секции конденсатора с металлизированными обкладками. *1* – полимерная пленка; *2* – полимерная пленка со слоем металлизации; *3, 4* – слой жидкого диэлектрика.

В настоящее время в ИИПТ НАН Украины при создании высоковольтных импульсных конденсаторов на основе плёночных диэлектрических систем для обеспечения качественной пропитки выбран коэффициент запрессовки, равный 0,83. На основе указанных формул для применяемых в конструкциях создаваемых конденсаторов плёночных структур получено, что коэффициент запрессовки в случае металлизированных обкладок будет равен 0,87. По формулам, приведенным в [8], можно вычислить значения эквивалентной относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{экв}$ и эквивалентного тангенса угла потерь $tg\delta_{экв}$ диэлектрических систем с фольговыми и металлизированными обкладками с коэффициентами запрессовки 0,83 и 0,87 соответственно.

Значения эквивалентной относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь определялись по формулам:

$$\varepsilon_{экв} = \frac{d}{\frac{d_{н1}}{\varepsilon_1} + \frac{d_{н2}}{\varepsilon_2} + \frac{d_ж}{\varepsilon_ж}}, \qquad (6)$$

где $d_{н1}$, $d_{н2}$ – суммарная толщина первой и второй полимерных пленок соответственно, мкм; ε_1, ε_2 – относительная диэлектрическая проницаемость первой и второй полимерных пленок соответственно; $\varepsilon_ж$ – относительная диэлектрическая проницаемость пропитывающего диэлектрика;

$$tg\delta_{экв} = \frac{x \cdot \varepsilon_{экв}}{\varepsilon_1} \cdot tg\delta_1 + \frac{(1-x) \cdot \varepsilon_{экв}}{\varepsilon_2} \cdot tg\delta_2 + \frac{(1-K_з) \cdot \varepsilon_{экв}}{\varepsilon_ж} \cdot tg\delta_ж, \qquad (7)$$

где $tg\delta_1$, $tg\delta_2$ – тангенс угла потерь первой и второй полимерных пленок соответственно; $tg\delta_ж$ – тангенс угла потерь пропитывающего диэлектрика; x – относительное содержание одного типа пленки в твердом диэлектрике,

$$x = \frac{d_{н1}}{d_н}. \qquad (8)$$

Формулы (6) и (7) приведены для диэлектрика с фольговыми обкладками, для диэлектрика с металлизированными обкладками в формуле (6) d заменяется на d', $d_ж$ – на $d'_ж = d_ж - d_{ж1}$, а в формуле (7) $K_з$ – на $K'_з$ соответственно.

Результаты расчета по оценке влияния введенных металлизированных обкладок на электрофизические параметры диэлектрических систем ВИК, создаваемых ИИПТ, приведены в табл. 1.

При анализе данных, приведенных в таблице, видно, что при введении металлизированных об-

Таблица 1. Результаты расчета по оценке влияния введенных металлизированных обкладок на электрофизические параметры плёночных диэлектрических систем

Тип диэлектрика	$d_н$, мкм	Пропитка	Фольговые обкладки ($K_з$ = 0,83)		Металлизированные обкладки ($K'_з$ = 0,87)		$\Delta\varepsilon_{экв}$, %	$\Delta tg\delta_{экв}$, %
			$\varepsilon_{экв}$	tgδ	$\varepsilon'_{экв}$	tg′δ		
$П_1 12 П_2 6 П_1 12$	30	Т-1500	2,320	$9{,}369\cdot10^{-4}$	2,327	$9{,}28\cdot10^{-4}$	+0,3	-0,95
$П_1 12 П_2 10 П_1 12$	34		2,382	$1{,}291\cdot10^{-3}$	2,391	$1{,}284\cdot10^{-3}$	+0,38	-0,54
$П_1 12 П_2 15 П_1 12$	39		2,444	$1{,}652\cdot10^{-3}$	2,457	$1{,}649\cdot10^{-3}$	+0,53	-0,5
$П_1 12 П_2 6 П_1 12$	30	ПМС-20	2,386	$9{,}567\cdot10^{-4}$	2,377	$9{,}43\cdot10^{-4}$	-0,38	-1,43
$П_1 12 П_2 10 П_1 12$	34		2,451	$1{,}322\cdot10^{-3}$	2,444	$1{,}308\cdot10^{-3}$	-0,29	-1,06
$П_1 12 П_1 12 П_1 12$	36		2,259	$2{,}41\cdot10^{-4}$	2,245	$2{,}3\cdot10^{-4}$	-0,6	-4,5
$П_1 12 П_2 15 П_1 12$	39		2,517	$1{,}695\cdot10^{-3}$	2,513	$1{,}681\cdot10^{-3}$	-0,16	-0,83

Примечание. $П_1$, $П_2$ – плёнка полипропиленовая, полиэтилентерефталатная соответственно; цифра, стоящая после обозначения плёнки, – толщина одного листа плёнки в мкм; Т-1500 – трансформаторное масло; ПМС-20 – полиметилсилоксановая жидкость; $\Delta\varepsilon_{экв}$ – относительное изменение эквивалентной относительной диэлектрической проницаемости; $\Delta tg\delta_{экв}$ – относительное изменение эквивалентного тангенса угла потерь.

кладок параметры и характеристики диэлектрических систем изменяются незначительно.

При определении достижимого уровня повышения энергоемкости ВИК на основе пленочных диэлектрических систем за счет введения в конструкцию секции металлизированных обкладок в качестве функции отклика бралась емкость секции – какой станет емкость конденсатора, если в его секцию, при неизменной толщине последней, вместо двух фольговых обкладок толщиной 9 мкм каждая ввести две металлизированные обкладки с толщиной слоя металлизации по 0,014 мкм. Толщина слоя металлизации выбрана по рекомендациям работ [4, 5].

Снижение толщины обкладки секции с 9 до 0,014 мкм, то есть уменьшение толщины почти в 640 раз, приводит к значительному увеличению её активного сопротивления, а соответственно и самого конденсатора в целом, что накладывает определённые ограничения на режим его работы.

В результате проведенных авторами исследований установлено, что для ВИК, эксплуатирующихся в нормальных климатических условиях, с рабочим напряжением до 10 кВ, в конструкции которых задействовано большое количество параллельно соединенных секций, при частоте следования зарядов-разрядов до 0,1 Гц возрастание активного сопротивления не приводит к значительному перегреву конденсатора.

Для конденсаторов с номинальным напряжением выше 10 кВ, когда необходимо применять в его конструкции большое число последовательных соединений групп параллельно соединенных секций, обеспечение теплового баланса конденсатора достигается только при работе с низкой частотой следования зарядов-разрядов.

При создании конденсаторов с частотой следования зарядов-разрядов свыше 0,1 Гц целесообразно применять диэлектрические системы одновременно с фольговыми и металлизированными обкладками (рис. 3).

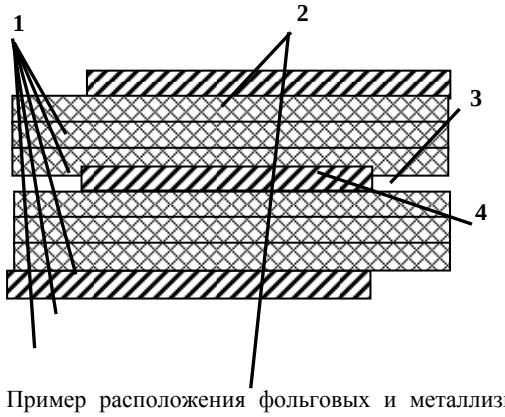


Рис. 3. Пример расположения фольговых и металлизированной обкладок в секциях конденсатора. *1* – полимерная пленка; *2* – фольговая обкладка; *3* – полимерная плёнка со слоем металлизации *4*.

При таком конструктивном решении металлизированная обкладка играет роль так называемой «плавающей» обкладки, позволяющей выравнивать электрическое поле на ее краю. В зависимости от количества «плавающих» обкладок, например одна или две, конденсаторная секция преобразуется в два или три последовательно соединенных емкостных элемента, и разрядный ток протекает только по фольговым обкладкам.

Результаты расчетов по определению запасаемой энергии высоковольтных импульсных

Таблица 2. Результаты расчета по определению запасаемой энергии ВИК, в конструкциях секций которых применены металлизированные обкладки, в сравнении с фольговыми

$d_н$, мкм	Тип диэлектрика	Пропитка	$U_н$, кВ	Тип обкладки							
				фольговые		металлизированные			фольговые и «плавающие»		
				$C_н$, мкФ	$W_к$, Дж	$C_н$, мкФ	$W_к$, Дж	ΔW, %	$C_н$, мкФ	$W_к$, Дж	ΔW, %
30	$П_1 12 П_2 6 П_1 12$	Т-1500	6	200,0	3600	280,0	5040,0	40,0	240,0	4320,0	20,0
34	$П_1 12 П_2 10 П_1 12$		25	5,0	1562	7,2	2263,0	44,8	6,1	1906,2	22,0
34	$П_1 12 П_2 10 П_1 12$	ПМС-20	30	1,2	540	1,6	733,5	35,8	1,4	630,0	16,7
39	$П_1 12 П_2 15 П_1 12$	Т-1500	50	1,0	1250	1,4	1736,5	38,9	1,22	1525,0	22,0
36	$П_1 12 П_1 12 П_1 12$	ПМС-20	50	0,5	625	0,7	850,0	36,0	0,59	737,5	18,0
36	$П_1 12 П_1 12 П_1 12$		100	0,1	500	0,14	745,0	40,0	0,12	600,0	20,0

Примечание. ΔW – относительное изменение запасаемой энергии конденсатора.

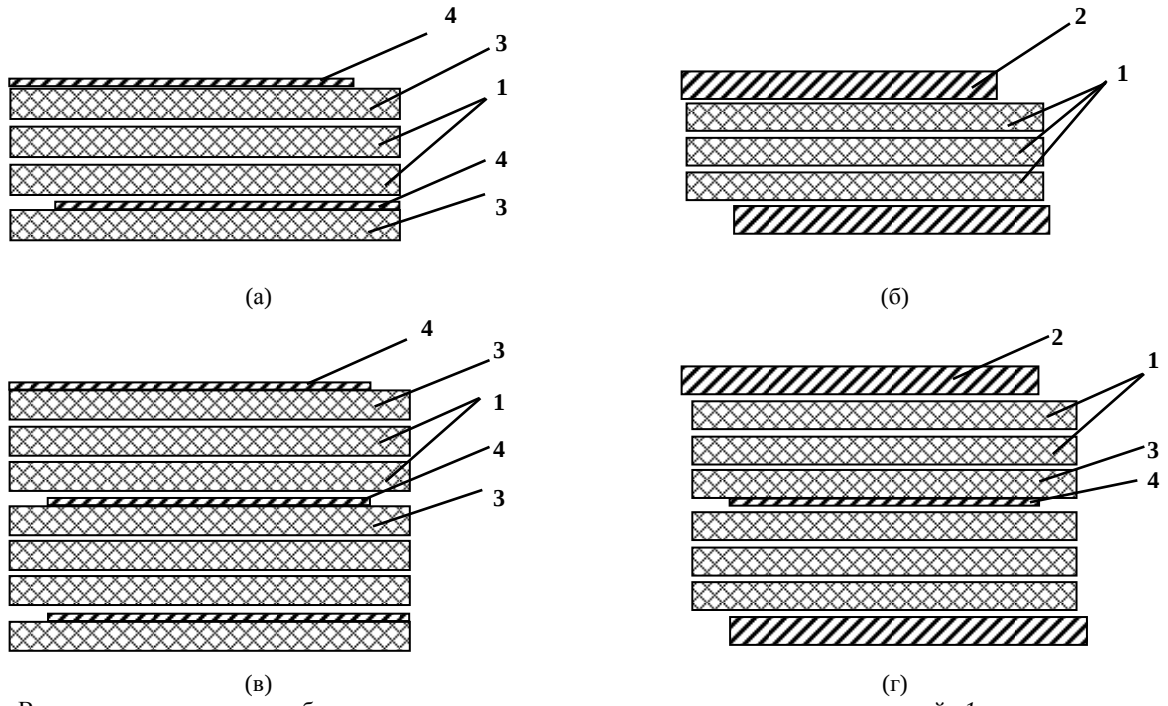


Рис. 4. Варианты расположения обкладок и слоев пленочного диэлектрика в макетах секций. *1* – полимерная пленка; *2* – фольговая обкладка; *3* – полипропиленовая пленка со слоем металлизации *4*.

конденсаторов, в конструкциях секций которых применены только металлизированные или одновременно фольговые и металлизированные обкладки, в сравнении с фольговыми, приведены в табл. 2.

При анализе данных таблицы видно, что применение в конструкции конденсаторов секций металлизированных обкладок приводит к повышению запасаемой энергии конденсатора в среднем на 40%, а с фольговой и «плавающей» металлизированной обкладками – в среднем на 20% по сравнению с конденсаторами на основе фольговых обкладок.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для проверки полученных теоретических результатов проводились экспериментальные исс-

Таблица 3. Данные по измерению емкости, тангенса угла потерь и электрического сопротивления изоляции макетов секций с различными вариантами расположения обкладок

Вариант	Тип обкладок	$C_с$, мкФ	$C_{ср}$, мкФ	$R_{из}$, МОм	tg δ	tg $\delta_{ср}$
1	Металлизированные (рис. 4а)	1,836	1,809	25000	0,0025	0,00256
		1,810			0,0026	
		1,800			0,0027	
		1,767			0,0025	
		1,830			0,0025	
2	Фольговые (рис. 4б)	1,292	1,290	12500	0,0027	0,00264
		1,271			0,0026	
		1,319			0,0026	
		1,327			0,0027	
		1,241			0,0026	
3	Металлизированные с «плавающей» металлизированной (рис. 4в)	0,448	0,479	25000	0,0026	0,00258
		0,531			0,0025	
		0,461			0,0026	
		0,504			0,0025	
		0,452			0,0027	
4	Фольговые с «плавающей» металлизированной (рис. 4г)	0,391	0,395	12500	0,0026	0,00268
		0,385			0,0028	
		0,411			0,0026	
		0,383			0,0026	
		0,404			0,0028	

Таблица 4. Данные по определению кратковременной электрической прочности макетов секций с различными модификациями обкладок

Вариант	Тип обкладок	Номер секции	$d_н$, мкм	$U_{пр}$, кВ	$U_{пр.\ ср.}$, кВ	$E_{пр.\ ср.}$, кВ/мм
1	Металлизированные (рис. 4а)	1	34	от 12,5 до 14,0	13,2	388,2
		2		от 12,0 до 14,5		
		3		от 12,0 до 14,0		
2	Фольговые (рис. 4б)	1		14,0	13,67	402,1
		2		13,5		
		3		13,5		
3	Металлизированные с «плавающей» металлизированной (рис. 4в)	1		от 20,0 до 24,0	21,75	319,8
		2		от 20,0 до 22,0		
		3		от 20,0 до 24,0		
4	Фольговые с «плавающей» металлизированной (рис. 4г)	1		22,5	22,67	333,4

Рис. 5. Характерные места пробоя секций с металлизированными обкладками.

(а)

(б)

Рис. 6. Характерные места пробоя секций с фольговыми обкладками: (а) – место пробоя по толщине диэлектрика; (б) – место пробоя на краю обкладки.

Таблица 5. Данные ресурсных испытаний макетов секций с разными модификациями обкладок

Вариант	Тип обкладок	Номер секции	$d_н$, мкм	$E_р$, кВ/мм	Наработка, зарядов-разрядов
1	Металлизированные (рис. 4а)	1	34	176,5	$0{,}9\cdot10^3$
		2			$1\cdot10^3$
		3			$1\cdot10^3$
		4			$1{,}1\cdot10^3$
		5			$1{,}2\cdot10^3$
2	Фольговые (рис. 4б)	1			$1{,}08\cdot10^5$
		2			$1{,}08\cdot10^5$
		3			$3{,}24\cdot10^5$
		4			$4{,}73\cdot10^5$
		5			$5{,}04\cdot10^5$
3	Металлизированные с «плавающей» металлизированной (рис. 4в)	1		147,1	$0{,}8\cdot10^3$
		2			$0{,}9\cdot10^3$
		3			$0{,}9\cdot10^3$
		4			$1\cdot10^3$
		5			$1{,}1\cdot10^3$
4	Фольговые с «плавающей» металлизированной (рис. 4г)	1			$5{,}58\cdot10^5$
		2			$6{,}28\cdot10^5$
		3			$7{,}2\cdot10^5$
		4			$8{,}43\cdot10^5$
		5			$9{,}36\cdot10^5$

Рис. 7. Деметаллизация в месте контакта металлизированной обкладки со слоем шоопировки.

Рис. 8. Электрический пробой диэлектрика на краю обкладок секций.

ледования макетов секций с разными модификациями обкладок. При этом были выбраны четыре варианта расположения обкладок и слоев пленочного диэлектрика (рис. 4), то есть для одной и той же диэлектрической системы брались как металлизированные (рис. 4а и в), так и фольговые обкладки (рис. 4б и г). Эти варианты исполнения обкладок секций конденсатора исследовались на макетах цилиндрических секций, которые наматывались одинаковым диаметром.

Данные по измерению емкости, тангенса угла потерь и электрического сопротивления изоляции макетов секций с различными вариантами расположения обкладок приведены в табл. 3.

Из таблицы видно, что у макетов секций, в конструкциях которых применены только металлизированные обкладки (вариант *1*), по сравнению с макетами секций с фольговыми обкладками (вариант *2*) емкость выше на 40,2 %, а тангенс угла потерь ниже на 3,1%. В случае основной и «плавающей» металлизированных обкладок (вариант *3*) по сравнению с применением основной фольговой и «плавающей» металлизированной обкладок (вариант *4*) емкость макетов секций выше на 21,3%, а тангенс угла потерь ниже на 3,8%. Электрическое сопротивление изоляции макетов секций с основными металлизированными обкладками выше в два раза, чем у макетов секций с основными фольговыми обкладками. Полученные величины вполне согласуются с данными проведенных теоретических расчётов.

При исследованиях по определению кратковременной электрической прочности макетов секций с металлизированными обкладками (варианты *1* и *3*) был зафиксирован эффект самовосстановления электрической прочности диэлектрика макетов секций. Эти макеты секций доводились до электрического пробоя 20 раз, после чего испытания прекращались, так как секции по-прежнему обеспечивали высокую электрическую прочность.

Причем пробои начинались с меньших величин электрической прочности, приведенных в табл. 4, и к концу проведения испытаний секции пробивались при более высоких значениях электрического напряжения. Данный факт позволяет сделать вывод, что вначале отбраковывались слабые места пленочного диэлектрика.

Кратковременная электрическая прочность макетов секций с фольговыми обкладками несколько выше электрической прочности макетов секций с металлизированными обкладками, так как при нанесении слоя металлизации на полимерную пленку снижается электрическая прочность самой пленки.

Дефектация макетов секций с металлизированными обкладками показала множественные места пробоев диэлектрика с деметаллизацией слоя обкладки вокруг места пробоя. При дефектации макетов секций выявлены места пробоя диэлектрика как на краю обкладки, так и по толщине диэлектрика на середине ширины обкладки, и не один из этих пробоев не был преобладающим.

Характерные места пробоя секций с металлизированными обкладками, где видна деметаллизация слоя обкладки вокруг места пробоя, приведены на рис. 5. Наиболее характерные места пробоев секций с фольговыми обкладками приведены на рис. 6.

Данные экспериментальных исследований по определению длительной электрической прочности (ресурсных испытаний) макетов секций с разными модификациями обкладок приведены в табл. 5.

При анализе результатов ресурсных испытаний видно, что все макеты секций с металлизированными обкладками (вариант *1*) вышли из строя, имея малую наработку – порядка 10^3 зарядов-разрядов. Проведенная дефектация показала, что причиной выхода макетов секций из строя явилась деметаллизация в месте контакта металлизированной обкладки со слоем шоопировки, причем электрическая прочность диэлектрика секций не была нарушена. Деметаллизация в месте контакта металлизированной обкладки со слоем шоопировки показана на рис. 7.

Макеты секций с фольговыми обкладками показали наработку от $1{,}08 \cdot 10^5$ до $5{,}04 \cdot 10^5$ зарядов-разрядов (вариант *2*) и от $5{,}58 \cdot 10^5$ до

$9{,}36 \cdot 10^5$ зарядов-разрядов (вариант *4*). Проведенная дефектация макетов секций показала, что характерной причиной выхода секций из строя являлся электрический пробой диэлектрика на краю обкладки секции, то есть в местах наибольшей неоднородности электрического поля в секции.

Электрический пробой диэлектрика на краю обкладок секций показан на рис. 8.

ВЫВОДЫ

По результатам проведенных исследований можно сделать выводы, что применение металлизированных обкладок в ВИК приводит к:

– увеличению емкости секций в среднем на 20% при применении «плавающей» обкладки и в среднем на 40% – при применении только металлизированных обкладок, что соответственно увеличивает запасаемую энергию ВИК при неизменных габаритах;

– незначительному изменению тангенса угла потерь;

– увеличению электрического сопротивления изоляции.

Эффект самовосстановления электрической прочности рабочего диэлектрика секций с металлизированными обкладками повышает надёжность конденсатора в целом.

Применение наряду с фольговыми обкладками «плавающей» металлизированной приводит к повышению ресурса ВИК.

Для исключения деметаллизации металлизированной обкладки в месте контактного перехода обкладка–контактная поверхность площадь контактной поверхности должна быть максимально возможной – такой, чтобы при этом не ухудшались условия пропитки диэлектрика секции, а край металлизированной обкладки в месте контакта должен быть выполнен с утолщением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гребенников И.Ю., Гунько В.И., Дмитришин А.Я., Михайлов И.Г., Онищенко Л.И., Фещук Т.А. Исследование зависимости ресурса высоковольтных импульсных конденсаторов с плёночным диэлектриком от режимов эксплуатации. *Электротехника*. 2006, **6**, 36–41.
2. Ренне В.Т. *Электрические конденсаторы*. Л.: Энергия, 1969. 592 с.
3. Ренне В.Т. *Плёночные конденсаторы с органическим синтетическим диэлектриком*. Л.: Энергия, 1971. 240 с.
4. Кучинский Г.С., Назаров Н.И. *Силовые электрические конденсаторы*. М.: Энергоатомиздат, 1992. 320 с.
5. Северюхин Д.Я., Коняхин В.Е., Кирьянов В.В. Токонесущая способность металлизированной обкладки импульсных энергоёмких конденсаторов. *Электротехника*. 1991, **7**, 7–10.
6. Емельянов О.А. Локальное разрушение тонких металлических плёнок при электродинамических нагрузках. *Журнал технической физики*. 2008, **78**(7), 48–55.
7. *General Atomics Energy Products*. *High voltage capacitors*. http://www.gaep.com/capacitors.html
8. Ренне В.Т., Багалей Ю.В., Фридберг И.Д. *Расчёт и конструирование конденсаторов*. К.: Техника. 1966. 328 с.

Поступила 09.04.12

Summary

The results of theoretical calculations and experimental researches of changing the electrophysical characteristics (capacity, loss tangent, resistance of insulation, short-time and long-time dielectric strength) in high-voltage pulse capacitors with a film dielectric applying different constructions of capacitor’s plates, are given.

Установка для измерения внутреннего трения в алюминиевых сплавах

Э. Д. Мухамедиев, С. Х. Шамирзаев, Ж. К. Зиёваддинов

Физико-технический институт АН РУз,
ул. Г. Мавлянова, 2Б, г. Ташкент, 700084, Республика Узбекистан, e-mail: jahongirziyo@mail.ru

Создана автоматизированная установка измерения внутреннего трения различных материалов, использующая резонансный принцип возбуждения и детектирования колебаний образца, но не в известном автогенераторном режиме, а в режиме сканирования по частоте возбуждающего тока в катушке. Установка дает возможность оценить реакцию воздействия на образцы различных факторов, таких как облучение, отжиг, механическое нагружение, воздействие жидких металлов и различных химических сред. На амплитудно-частотной характеристике (АЧХ) алюминиевого сплава В-95 диаметром D = 8 мм, длина которого L_1 = 460 мм, обнаружены два резонансных пика. При уменьшении длины этого образца до L_2 = 350 мм один из резонансных пиков пропадает. Взаимодействие дислокаций с атомами лития, цинка и другими примесями, вводимыми в алюминиевые сплавы, может быть изучено исходя из результатов измерения как амплитудной, так и температурной зависимости внутреннего трения.

УДК 538.915

ВВЕДЕНИЕ

В настоящие время разработаны пленочные датчики накопленной усталостной повреждаемости (ДНУП), которые могут широко применяться для обнаружения деформационной усталости различных объектов, в частности летательных конструкций, мостов, плотин и т.д. [1].

Такие пленочные датчики закрепляются на специально изготовленные несущие подложечные материалы. Для предварительного испытания ДНУП необходимо знать особенности внутреннего трения последних. Однако вопрос о создании метода измерения их внутреннего трения в настоящее время не изучен.

В данной работе нами рассматривались вопросы использования метода частотного сканирования для измерения внутреннего трения различных материалов, на которых базируются ДНУП. Для этих целей разрабатывается автоматизированная установка.

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ УСТАНОВКА

Известна установка для определения внутреннего трения образцов в процессе облучения, помещаемых в канал реактора [2, 3]. Она работает в автогенераторном режиме, а частота генерации определяется резонансной частотой образца. Детектирование его колебаний осуществляется частотно-модулированным (ЧМ) детектором с несущей частотой 100 MHz. Модуляция – конденсатором, образованным торцом образца и параллельной ему пластинкой, расположенной на расстоянии 0,025–0,05 мм от его торца. ЧМ приемник, принимающий частотно-модулированный сигнал от детектора, позволяет измерять частоту и амплитуду колебаний образца. Внутреннее трение вычисляется по изменению тока в катушке, возбуждающей колебания образца при стабилизации амплитуды.

В описанной системе не может быть получена форма резонансной кривой на АЧХ. Не обнаруживаются также и возможные дополнительные резонансные пики. Знание же формы кривой дает существенно больше информации о материале образца. Для получения такой информации создана автоматизированная система измерения внутреннего трения (рис. 1), использующая тот же принцип возбуждения и детектирования колебаний образца, но не в автогенераторном режиме, а в режиме сканирования по частоте возбуждающего тока в катушке. Основу сканирующей системы составляют программно-управляемые генератор синусоидального сигнала и усилитель мощности. Генератор позволяет перекрыть полосу частот от 25 Гц до 100 кГц двумя диапазонами (25 Гц–10 кГц и 500 Гц–100 кГц) с шагом по частоте 0,04 Гц и 0,4 Гц соответственно. При этом для точного измерения частоты используется частотомер с разрешением до 0,125 Гц. Это дает возможность устранить те неточности, которые возникают в результате временного и температурного дрейфа частоты генератора.

Программно-управляемый усилитель мощности задает и поддерживает требуемый ток в катушке возбуждения в широком диапазоне, что

© Мухамедиев Э.Д., Шамирзаев С.Х., Зиёваддинов Ж.К., Электронная обработка материалов, 2013, **49**(2), 102–105.

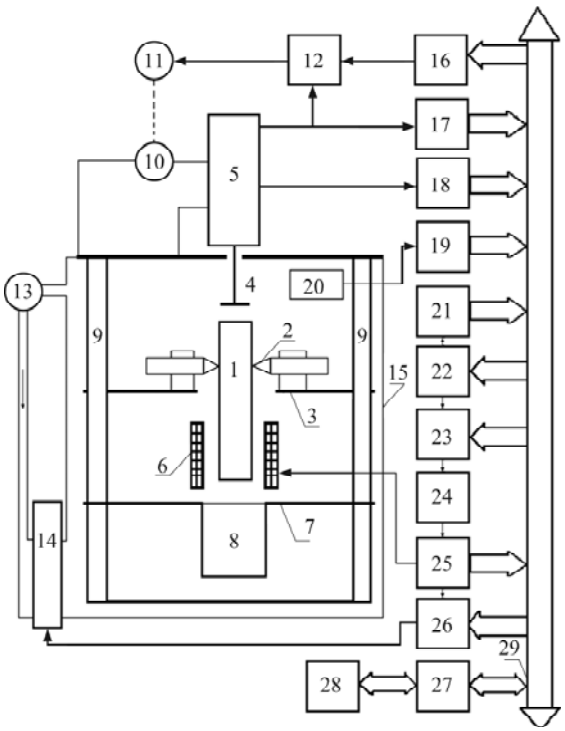


Рис. 1. Автоматизированная система измерения внутреннего трения различных материалов. *1* – образец; *2* – игла-держатель; *3* – пластина держателя; *4* – ёмкостный датчик; *5* – детектор; *6* – катушка возбуждения; *7* – пластина системы возбуждения; *8* – постоянный магнит; *9* – направляющие; *10* – механизм перемещения детектора; *11* – электродвигатель; *12* – система управления зазором; *13* – вентилятор; *14* – система стабилизации температуры; *15* – термостат; *16* и *26* – ЦАП; *17–19* и *25* – цифровые вольтметры или АЦП; *20* – термодатчик; *21* – частотомер; *22* – программно-управляемый генератор синусоидального сигнала; *23* – программно-управляемый усилитель; *24* – усилитель мощности; *27* – контроллер; *28* – управляющий компьютер; *29* – магистраль.

позволяет исследовать амплитудные зависимости внутреннего трения. Ток возбуждения измеряется цифровым вольтметром или аналогово-цифровым преобразователем (АЦП), а результаты измерения вводятся в управляющий компьютер.

Аналогично измеряются постоянная и переменная составляющие сигнала с ЧМ детектора. При этом переменная составляющая отражает амплитуду колебаний образца на заданной частоте, а постоянная – величину рабочего зазора детектора при данном диаметре образца. Постоянная составляющая используется в специальном устройстве механической компенсации изменения величины рабочего зазора ЧМ детектора как сигнал обратной связи. При этом появляется возможность задавать величину зазора со стороны управляющего компьютера через цифровой аналоговый преобразователь (ЦАП). Таким образом, достигаются точная автоматическая начальная установка требуемого зазора и поддержание его при проведении исследований температурных зависимостей внутреннего трения (ТЗВТ).

Весь процесс измерения и перехода на разные режимы, включая и температурные, полностью автоматизирован, документируется в файле на диске (формат Microsoft Excel) и отражается на экране монитора в графическом и цифровом виде.

Описываемая система имеет высокую чувствительность к изменениям температуры. Так, например, при измерениях на образце из алюминиевого сплава длиной 450 мм получен резонансный пик на частоте около 5600 Гц с полушириной 3 Гц. После прогрева образца на 5°С резонансная частота сместилась в сторону уменьшения на 1,5 Гц. Расчеты показали, что это смещение вызвано термическим удлинением образца. Чтобы избежать нежелательных температурных эффектов, датчик *4*, образец *1* с держателями и системой возбуждения, укрепленными на направляющих *9*, помещаются в термостат *15*. Внутри термостата обеспечивается принудительная циркуляция воздуха через внешний воздуховод с помощью вентилятора *13*. На воздуховоде смонтирован нагреватель системы стабилизации температуры *14*. Уровень температуры задается сигналом с ЦАП *26*, а реальное значение измеряется с помощью термодатчика *20* и АЦП *19*. Эта же система позволяет проводить исследование температурных зависимостей внутреннего трения.

Чтобы оценить частотные зависимости внутреннего трения, применяется следующая методика. Вначале устанавливается образец большой длины, и для него производятся необходимые измерения и вычисления. Затем образец укорачивается, что приводит к сдвигу его резонанса в

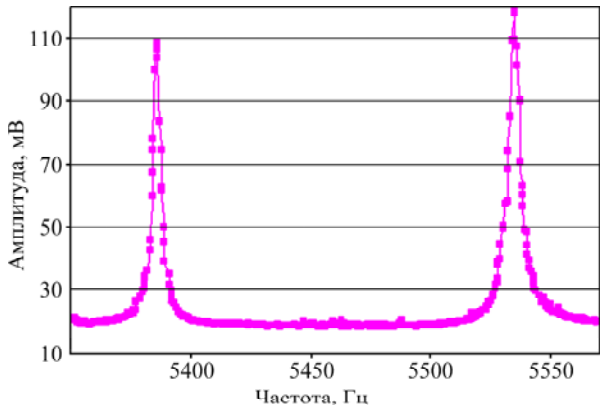


Рис. 2. Амплитудно-частотная характеристика подложечного образца на основе алюминиевого слава В-95 пч диаметром D = 8 мм, длиной L_1 = 460 мм.

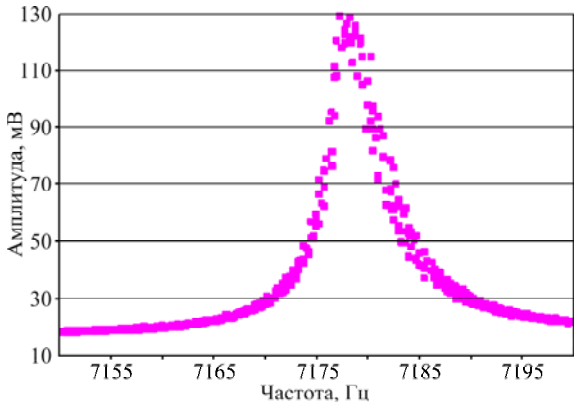


Рис. 3. Амплитудно-частотная характеристика подложечного образца на основе алюминиевого сплава В-95 пч диаметром D = 8 мм, длиной L_2 = 350 мм.

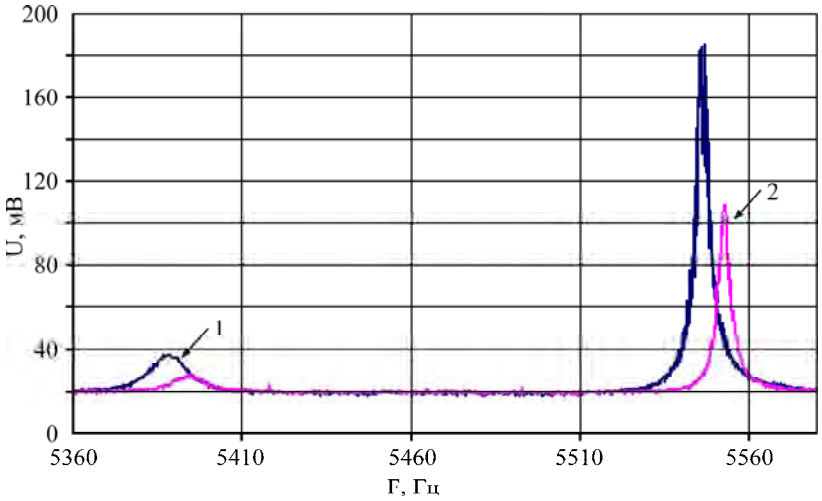


Рис. 4. Амплитудно-частотная характеристика высокопрочного образца на основе алюминиевого сплава В-95 пч диаметром D = 8 мм, длиной L_0 = 460 мм при различных I_0, мА: *1* – 1000; *2* – 600.

область более высоких частот. Снова производятся измерения для новой длины и частоты. При нескольких измерениях после укорачивания образца достигается возможность определения характера поведения внутреннего трения.

АМПЛИТУДНО-ЗАВИСИМОЕ ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ (АЗВТ)

При амплитудах относительной деформации 10^{-8}–10^{-5} в кристаллических материалах наблюдается амплитудная зависимость внутреннего трения и дефекта модуля Юнга. До настоящего времени вопрос о природе точечных дефектов, контролирующих движение дислокаций в гранецентрированных композиционных ГЦК металлах, не решён. Для решения проблемы необходима методика, которая позволяла бы непосредственно из экспериментальных данных получать сведения о силах связи и характере расположения стопоров вдоль линии дислокации. В работе [4] предлагается способ расчета абсолютных значений структурных и силовых параметров из экспериментов по АЗВТ в совокупности с результатами измерений предела текучести исследуемого материала. Решение задачи иллюстрируется на примере монокристалла алюминия.

Объектами исследования настоящей работы являются поликристаллические высокопрочные сплавы алюминия марки В-95 пч диаметром D = 8 мм и разной длины.

Измерения АЧХ, выполненные в прямом и обратном направлении (по частоте), не изменяют высот и положений двух резонансных пиков (рис. 2), наблюдаемых в исходном образце длиной L_1 = 460 мм. Это свидетельствует о том, что существование этих пиков не связано с процессами необратимой перестройки источников диссипации энергии в сплаве.

Время τ, в течение которого дислокация находится в состоянии движения за каждый полупериод изменения внешней силы, существенно зависит от амплитуды этой силы и определяется по формуле

$$\tau = (2/\omega) * \arccos\left\{ f^* / \left| f(r) \right| \right\},$$

где f^* – стартовая сила.

Следовательно, колебания дислокации не являются гармоническими. Ангармонизм вынужденных колебаний дислокаций обусловливает неупругое поведение материала и приводит к появлению АЗВТ и дефекта модуля Юнга (ДМЮ) [4].

При уменьшении длины образца до L_2 = 350 мм наблюдается исчезновение одного из максимумов (рис. 3), связанного, по нашему мнению, с наличием зернограничной релаксации. В работе [5] часть сложного движения границы зерна моделируется движением мембран под действием приложенного внешнего напряжения. Физической основой модели влияния колеблющейся мембраны на модуль упругости и внутреннее трение (ВТ) является периодическая деформация материала, содержащего структурные дефекты. При этом деформация отстает по фазе от напряжения, что приводит к диссипации энергии и возникновению ДМЮ и эффекта АЗВТ.

Из данной модели можно понять исчезновение зернограничного максимума при явлении адсорбции по границам второй фазы. Обсуждаемый механизм максимума связан с колебаниями границы зерен под действием приложенного осциллирующего напряжения. По-видимому, в процессе укорочения образца примеси, выпадая по границам зерен, закрепляют их.

Нами были проведены исследования затухания ультразвуковых колебаний (УЗ) на образцах различной длины, что дало возможность разделить общее измеренное затухание на фоновую составляющую Γ_{Φ} и истинное затухание $\Gamma_{и}$:

$$\Gamma_{\Phi} = \left[\Gamma_1 + \Gamma_2 - 2\Gamma_0 \bullet (L_1 + L_2)\right] / 2;$$

$$\Gamma_0 = (\Gamma_1 - \Gamma_2) / 2 \bullet (L_1 - L_2).$$

Здесь Γ_1 и Γ_2 – затухание ультразвука на образцах длиной L_1 и L_2 соответственно.

На рис. 4 приведены АЧХ для алюминиевого сплава В-95 пч (после 2-часового отжига при температуре 190°С), длина которого L_0 = 460 мм, а диаметр D = 8 мм, при различных амплитудах тока I_0 в катушке возбуждения.

Таким образом, следует отметить, что разработан метод измерения амплитудно-частотной характеристики образцов на основе высокопрочного алюминиевого сплава, позволяющий оценить последствия воздействия на образцы различных факторов, таких как облучение, отжиг, механическое нагружение, воздействие жидких металлов и различных химических сред.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shamirzaev S. The Modeling of Fatigue Imperfections in Construction Materials. *Int. J. Fatigue*. 2002, **24**(7), 777–782.
2. Thompson D.O., Glass F.M. Elastic Constant–internal Friction Spectrometer. *Rev. Sci. Instr*. 1958, **29**, 1034.
3. *Влияние дефектов на свойства твердых тел. Физическая акустика*. Под редакцией У. Мэзона. М.: Мир, 1969, том 3, часть А.
4. Наими Е.К. К теории пика амплитудно-зависимого внутреннего трения в кристаллах, обусловленного силами Пайерлса–Набарро. *Внутреннее трение в металлах и неорганических материалах*. М.: Наука, 1982. С. 7–11.
5. Криштал М.И. и др. Об одном механизме зернограничной релаксации. *Внутреннее трение в металлах и неорганических материалах*. М.: Наука, 1982. С. 25–28.

Поступила 28.03.12

Summary

The automated installation for measuring the internal friction of various materials which uses a resonant excitement principle and detecting of sample vibrations is created. It uses a scanning mode of coil exciting current frequency instead of the known auto generating mode. Installation gives the possibility to estimate the impact reaction of different factors to samples such as radiation, annealing, mechanical loading, the effect of liquid metals and various chemical environments. On the frequency – amplitude characteristic of aluminum alloy B-95 (with a diameter of 8 mm and the length of 460 mm), two resonant peaks are observed. One resonant peaks disappears when the length of this sample is reduced from 460 mm to 350 mm. Interaction of dislocations with lithium, zinc and other impurity atoms introduced into aluminum alloys can be studied based on measurement results both of amplitude and temperature dependences of internal frictions.

АКАДЕМИК ДЖУВАРЛЫ ЧИНГИЗ МЕХТИЕВИЧ

(К столетию со дня рождения)

1 мая сего года исполняется 100 лет со дня рождения основателя азербайджанской школы высоковольтников Чингиза Мехтиевича Джуварлы – выдающегося ученого, академика, доктора технических наук, профессора, заслуженного деятеля науки Азербайджанской Республики, почетного энергетика СССР, лауреата Государственных премий Азербайджана, Украины, СССР, премии им. П.Н. Яблочкова, лауреата ряда именных премий.

Академик Ч.М. Джуварлы особо известен своими работами в области перенапряжений, расчетов электромагнитных процессов в сложных электрических сетях, а также в электротехнологии – применении электрических полей и разрядов в технологических процессах в промышленности и сельском хозяйстве.

Диапазон научных исследований, проводимых учеными Азербайджана под руководством Ч.М. Джуварлы, широк: это перенапряжения, вызванные заземляющими дугами, математическое моделирование и численные методы расчета волновых процессов, разработка комплекса мероприятий по исключению феррорезонансных перенапряжений при коммутациях распредустройств вставки постоянного тока между энергосистемами, работающими на разных частотах.

Работы, связанные с направлением физико-технических проблем энергетики, включали такие вопросы, как физика газообразных, жидких и твердых диэлектриков, исследование электрических разрядов, взаимодействие сильных электрических полей и заряженных частиц в материалах, физико-химические процессы, происходящие на поверхности и в объеме диэлектрических и композиционных материалов под воздействием сильных электрических полей и разрядов, создание научно-технических методов, схем и устройств электроразрядного модифицирования материалов в эффективных и экологически чистых технологических процессах.

В электроотрицательных газах впервые экспериментально обнаружено явление несамостоятельной положительной короны, инициируемой и поддерживаемой за счет распада отрицательных ионов, определена область существования и изучены характеристики нового явления.

Разработаны методы интенсификации с помощью сильных электрических полей адсорбционных процессов. Эти методы оказались весьма перспективными для химической, в частности полимерной промышленности, поскольку чистота исходных продуктов-мономеров – определяющая для обеспечения качества конечного продукта.

Ч.М. Джуварлы – автор сотен научных статей, десятков монографий и методических указаний для ВУЗов, множества авторских свидетельств, ряда нормативных документов – директивных материалов Минэнерго СССР – ныне России, Украины, научно-популярных брошюр и т.д.

Под руководством и при содействии Ч.М. Джуварлы защищены десятки кандидатских и докторских диссертаций, в том числе учеными и специалистами ряда регионов бывшего СССР и других стран – Польши, Чехословакии, Китая, Турции и др.

Академик Ч.М. Джуварлы принимал активное участие в работе научных советов и комиссий, специализированных советов по защите диссертаций. Он стал основателем и первым главным редактором научного журнала «Проблемы энергетики» НАН Азербайджана.

Сегодня школа академика Ч.М. Джуварлы – его многочисленные ученики и последователи успешно продолжают важные фундаментальные и прикладные исследования в области физико-технических проблем энергетики.

Светлая память о выдающемся ученом и замечательном человеке Чингизе Мехтиевиче Джуварлы всегда будет жить в сердцах и умах людей, знавших его и работавших с ним.